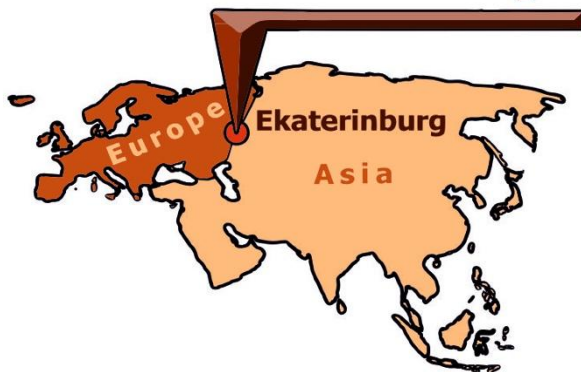


SPM-2017



International conference
SCANNING PROBE MICROSCOPY
August 28 – 30, 2017

Youth conference
**APPLICATION OF PROBE
MICROSCOPY IN RESEARCH
AND DEVELOPMENT**
August 27 – 30, 2017

ABSTRACT BOOK



Ural Center
for Shared Use
**MODERN
NANOTECHNOLOGIES**



**Ural Federal
University**

named after the first President
of Russia B.N.Yeltsin

УДК 538.9
ББК 22.37
С-423

Scanning Probe Microscopy. Abstract Book of International Conference
(Ekaterinburg, August 28-30, 2017) Ekaterinburg, Ural Federal University, 2017- 283 c.
ISBN 978-5-9500624-0-7

Organizers

School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University
named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU)
<http://www.urfu.ru>

Ural Center for Shared Use “Modern Nanotechnology” UrFU
<http://nanocenter.urfu.ru>

Labfer Ltd.
<http://www.labfer.com>

Ferroelectric Laboratory, INSM UrFU
<http://labfer.ins.urfu.ru>

Laboratory for Nanoscale Ferroelectric Materials, INSM UrFU

Conference chairmen

Prof. Vladimir Shur	Ekaterinburg, Russia
Prof. Viktor Mironov	Nizhny Novgorod, Russia

Program committee

Prof. A.A. Bukharaev	Kazan, Russia
Prof. V.A. Bykov	Zelenograd, Russia
Prof. S.A. Chizhik	Minsk, Belarus
Prof. A.L. Gruverman	Lincoln, USA
Prof. O.V. Kolosov	Lancaster, UK
Prof. A.L. Kholkin	Aveiro, Portugal
Prof. A.V. Latyshev	Novosibirsk, Russia
Prof. V.L. Mironov	Nizhny Novgorod, Russia
Prof. G.M. Mikhailov	Chernogolovka, Russia
Prof. A.A. Saranin	Vladivostok, Russia
Prof. V.Ya. Shur	Ekaterinburg, Russia
Dr. V.V. Shvartsman	Essen, Germany
Dr. A.P. Volodin	Leuven, Belgium
Prof. I.V. Yaminsky	Moscow, Russia

Local organizing committee

Prof. Vladimir Shur	Ekaterinburg, Russia
Mrs. Elena Pelegova	Ekaterinburg, Russia
Dr. Dmitry Pelegov	Ekaterinburg, Russia
Mrs. Alevtina Shur	Ekaterinburg, Russia
Mrs. Ekaterina Shishkina	Ekaterinburg, Russia
Ms. Victoria Pryakhina	Ekaterinburg, Russia
Ms. Olga Dyachuk	Ekaterinburg, Russia

ISBN 978-5-9500624-0-7



ББК 22.37

Ural Federal University
named after the first President
of Russia B.N. Yeltsin

SPM-2017 sponsors

Taylor and Francis Group
<http://www.taylorandfrancis.com>



Russian Foundation for Basic Research
<http://www.rfbr.ru/>



NT-MDT Spectrum Instruments
<http://www.ntmdt-si.com>



Melytec
<http://www.melytec.ru>



Promenergolab
<http://www.czl.ru>



Ostec ArtTool
<http://www.arttool.ru>



OPTEC
<http://www.optecgroup.com/>



INTERTECH Corporation
<http://www.intertech-corp.ru/>



ConeTech
<http://conetech.ru/>



IMC Systems
<http://imc-systems.ru/>



LECTURES



Зарождение, развитие и перспективы развития метрологической техники на базе МЭМС и НЭМС

В.А. БЫКОВ^{1, 2, 3}

¹*Группа компаний NT-MDT Spectrum Instruments, Москва, Зеленоград, 124460
vbykov@ntmdt-si.ru*

²*Кафедра микроэлектроники ФФКЭ МФТИ, Москва, Зеленоград, 124460*

³*Нанотехнологическое общество России, Москва, Зеленоград, 1246832*

В 2021 году исполнится 40 лет со времени официального открытия методов туннельной микроскопии. За это время метод прошел период мощного развития и сегодня сканирующая зондовая микроскопия/спектроскопия – это один из наиболее мощных методов исследования наноструктур в приложениях от молекулярной биологии до микроэлектроники и космической техники. В лекции будут представлены основные вехи и современные возможности методов СЗМ, а также рассмотрены возможности его дальнейшего развития.

Origin, development and prospects for development of metrological equipment based on MEMS and NEMS

V.A. Bykov^{1, 2, 3}

¹*NT-MDT Spectrum Instruments, Moscow, Zelenograd, 124460
vbykov@ntmdt-si.ru*

²*Chair of microelectronics, Moscow physico-technical institute, Moscow, Zelenograd, 124460*

³*Nanotechnological society of Russia, Moscow, Zelenograd, 1246832*

In 2021 it will be 40 years since the official opening of scanning tunneling microscopy. During this time the method has passed a period of powerful development and today Scanning Probe Microscopy / Spectroscopy is one of the most powerful methods of studying nanostructures in applications from molecular biology to microelectronics and space technology. The lecture will present the main milestones and modern capabilities of SPM methods, as well as the possibilities of its further development.

Исследование самоорганизации атомов и молекул на поверхности кремния и германия с помощью сканирующей туннельной микроскопии

А.А. Саранин

*Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, 690041
saranin@iacp.dvo.ru*

Среди различных подходов последние годы все большее внимание исследователей привлекает создания наноструктур из отдельных атомов и молекул (так называемая технология «снизу вверх») с использованием механизмов самоорганизации. В докладе будут представлены возможности сканирующей туннельной микроскопии для исследования топографии поверхности, ее состава, атомной и локальной электронной структуры. При этом основное внимание будет уделено количественным аспектам методов и точности измерений.

Study of the self-organization of atoms and molecules on the surface of silicon and germanium by means of scanning tunneling microscopy

A.A. Saranin

Institute of Automation and Control Processes FEB RAS, Vladivostok, 690041

Among the various approaches in recent years, much attention of researchers has been attracted to the creation of nanostructures from individual atoms and molecules (the so-called bottom-up technology) using self-organization mechanisms. The report will present the possibilities of scanning tunneling microscopy for studying the topography of a surface, its composition, atomic and local electronic structure. The main attention will be paid to the quantitative aspects of the methods and accuracy of measurements.

Основные принципы подхода «снизу вверх»: 1) формирование наноструктур проводится в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-10}$ Тор); 2) «строительной площадкой» для формирования наноструктур служат атомарно-чистые поверхности кристаллов; 3) в качестве материала для строительства наноструктур используются сверхтонкие слои адсорбатов толщиной от долей до единиц атомных слоев; 4) методом формирования наноструктур является атомная или молекулярная самосборка (самоорганизация).

Основой понимания процессов роста, атомного строения и взаимодействия атомов на поверхности твердого тела является физика поверхности, которая в ее современном понимании родилась в 1960-х годах. Свойства поверхности твердого тела задаются несколькими верхними слоями атомов, поэтому задача определения их атомного строения, электронной структуры, химического состава и элементарных процессов на поверхности очень важна для контролируемого создания заданных структур.

В физике поверхности существует целый арсенал аналитических методов. Однако, подавляющее большинство этих методов, основанных на явлениях дифракции или рассеяния, дают информацию, усредненную по значительной области поверхности, 1 мкм – 1 мм, что в значительной степени затрудняет контроль формирования наноструктур с атомной точностью. Ситуация заметно улучшилась с начала 1990-х годов, благодаря усилиям Герда Биннига и Генриха Рорера, которые привели к созданию сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). Этот прибор позволяет рассматривать одиночные атомы вещества и обладает уникальными возможностями для анализа наноструктур.

Изображение, полученное с помощью СТМ, является результатом взаимодействия иглы и поверхности образца, и характеризует не столько положение атомов, сколько локальную плотность электронных состояний. В связи с этим для интерпретации экспериментальных данных оказывается крайне полезным использование теоретических расчетов из первых принципов. СТМ предоставляет уникальные возможности для исследования элементарных процессов на поверхности твердого тела.

Исследование доменной структуры в сегнетоэлектриках с помощью сканирующей зондовой микроскопии

В.Я. Шур

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия
vladimir.shur@urfu.ru*

Будет систематически изложено каким образом различные методы сканирующей зондовой микроскопии используются для визуализации сегнетоэлектрических доменов с высоким пространственным разрешением, исследования доменной структуры, локального переключения и создания микро- и нанодоменных конфигураций.

Study of ferroelectric domain structure by scanning probe microscopy

V.Ya. Shur

School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia

Application of various methods of the scanning probe microscopy for visualization of the ferroelectric domains with high spatial resolution, investigation of the domain structure, local switching and creation of the micro- and nanodomain patterns will be presented systematically.

Будет представлен краткий обзор различных методов визуализации доменной структуры в сегнетоэлектриках, в том числе оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии (Scanning Probe Microscopy - SPM). Особое внимание будет уделено достоинствам и недостаткам SPM. Будут представлены первые успешные наблюдения доменной структуры с помощью атомно-силовой микроскопии (Atomic Force Microscopy – AFM) с помощью измерения рельефа поверхности сегнетоэлектрика как естественного, так и выявленного с помощью селективного травления. Будет рассмотрен принцип и основные преимущества наиболее популярного метода - микроскопии сил пьезоэлектрического отклика (Piezoresponse Force Microscopy - PFM), а также такие современные моды как Spectroscopy, Dual AC Resonance Tracking (DART) и Band Excitation (BE).

Будут представлены многочисленные примеры успешного использования локального переключения поляризации (local switching) с помощью проводящего зонда SPM и PFM визуализации (Scanning Probe Microscopy tip-induced ferroelectric domain switching) для проведения исследований с высоким пространственным разрешением для получения важных результатов.

1) Новый механизм прямого прорастания доменов в полярном направлении (forward growth) на основании результатов локального переключения поляризации на неполярном срезе одноосного сегнетоэлектрика ниобата лития [1,2].

2) Взаимодействие изолированных доменов, приводящее к эффекту перемежаемости (intermittency) и формированию квазипериодических и хаотических структур на полярном срезе ниобата лития [3].

3) Распад поляризованного состояния (самопроизвольное обратное переключение) [4] и формирование нанодоменных структур при переключении поляризации в однородном поле [5] в монокристаллах релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция SBN.

4) Роль внешнего экранирования при самопроизвольном обратном переключении поляризации после выключения внешнего поля на неполярном срезе ниобата лития [6].

5) Влияние адсорбированного поверхностного слоя и повышенной влажности на рост доменов при локальном переключении поляризации в ниобате лития [7,8].

6) Доменная структура и особенности локального переключения поляризации в одиночном зерне в бесвинцовых керамиках [9-12]

7) Влияние заряженных доменных стенок на диэлектрическую релаксацию в бесвинцовой керамике (K,Na)NbO₃ [13]

8) Сегнетоэлектрические домены в микротрубках дифенилаланина [14].

9) Типы исходной доменной структуры и особенности роста доменов при локальном переключении на неполярном срезе в органических кристаллах глицина [15].

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

1. A.V. Ievlev, A.N. Morozovska, V.Ya. Shur, S.V. Kalinin, *Phys. Rev. B*, **91**, 214109 (2015)
2. D.O. Alikin, A.V. Ievlev, A.P. Turygin, A.I. Lobov, S.V. Kalinin, V.Ya. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 182902 (2015).
3. A.V. Ievlev, S. Jesse, A.N. Morozovska, E. Strelcov, E.A. Eliseev, Y.V. Pershin, A. Kumar, V.Ya. Shur, S.V. Kalinin, *Nature Physics* **10**, 59 (2014).
4. V.Ya. Shur, V.A. Shikhova, D.O. Alikin, *et.al.*, *Scientific Reports* **7**, Article # 125 (2017)
5. V. Shur, V. Shikhova, A. Ievlev, *et.al.*, *J. Appl. Phys.* **112**, 064117 (2012).
6. A.V. Ievlev, D.O. Alikin, A.N. Morozovska, O.V. Varenyk, E.A. Eliseev, A.L. Kholkin, V.Ya. Shur, S.V. Kalinin, *ACS Nano* **9**, 769 (2015).
7. V.Ya. Shur, A.V. Ievlev, E.V. Nikolaeva, *et.al.*, *J. Appl. Phys.* **110**, 052017 (2011).
8. A.V. Ievlev, A.N. Morozovska, V.Ya. Shur, S.V. Kalinin, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 092908 (2014).
9. D. Alikin, A.P. Turygin, J. Walker, A. Bencan, B. Malic, T. Rojac, V.Ya. Shur, A. Kholkin, *Acta Materialia* **125**, 265 (2017).
10. A.P. Turygin, M.M. Neradovskiy, N.A. Naumova, D.V. Zayats, I. Coondoo, A.L. Kholkin, V.Ya. Shur, *J. Appl. Phys.* **118**, 072002 (2015).
11. A.P. Turygin, D.O. Alikin, A.S. Abramov, J. Hreščak, J. Walker, A. Bencan, T. Rojac, B. Malic, A.L. Kholkin, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **508**, 77 (2017).
12. D. Alikin, A. Turygin, A. Kholkin, V. Shur, *Materials* **10**(1), Article No. 47, 1 (2017).
13. A. Esin, D.O. Alikin, A.P. Turygin, A.S. Abramov, J. Hreščak, J. Walker, T. Rojac, A. Bencan, B. Malic, A. Kholkin, V.Ya. Shur, *J. Appl. Phys.* **121**, 074101 (2017).
14. A. Esin, I.S. Baturin, T. Nikitin, S. Vasilev, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 142902 (2016).
15. E. Seyedhosseini, I. Bdikin, M. Ivanov, D. Vasileva, *et.al.*, *J. Appl. Phys.* **118**, 072008 (2015).

Создание и исследование магнитных структур методами сканирующей зондовой микроскопии

А.А. Бухараев^{1,2}, Д.А. Бизяев¹

¹*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, 420029, Казань, Россия*
a_bukharaev@mail.ru

²*Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, Россия*

Лекция посвящена применению одного и того же прибора – сканирующего зондового микроскопа в режимах сканирующего зондового литографа, атомно-силового микроскопа и магнитно-силового микроскопа для создания и исследования магнитных микро- и наноструктур.

Formation and study of magnetic structures by scanning probe microscope

A.A. Bukharaev^{1,2} D. A. Bizyaev¹,

¹*The Kazan E. K. Zavoisky Physical-Technical Institute RAS, 420029, Kazan, Russia*
a_bukharaev@mail.ru

²*Kazan Federal University, 420008 Kazan, Russia*

The lecture is devoted to the use of the same device - the scanning probe microscope in the modes of scanning probe lithography, atomic force microscopy and magnetic force microscopy for formation and investigation of magnetic micro- and nanostructures.

В лекции на ряде конкретных примеров рассматривается уникальная возможность сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) как создавать, так и исследовать различные микро- и наноструктуры. При этом можно использовать один и тот же прибор, работающий в режимах сканирующего зондового литографа, атомно-силового микроскопа или магнитно-силового микроскопа. Универсальность СЗМ позволяет широкому кругу исследователей, включая студентов и аспирантов, не имеющих в своем распоряжении дорогостоящего оборудования, самим создавать и исследовать различные наноструктуры. Например, с помощью недорогого СЗМ Solver P47 фирмы НТ-МДТ в режиме нанолитографии были изготовлены микрочастицы пермаллоя с разным аспектным соотношением; металлические нанопроволоки никеля как отдельно расположенные, так и с массивными контактами из одного или разных металлов [1-3]; сформированы локализованные зарядовые области в манганитах [4]. При этом контролировать размеры и качество полученных структур можно было с помощью СЗМ Solver P47 в режимах атомно-силовой микроскопии или кельвин-микроскопии. В режиме магнитно-силовой микроскопии с помощью этого микроскопа были исследованы: процессы перемагничивания частиц пермаллоя при различных температурах [1]; перестройка намагниченности в магнитных нанопроволоках при пропускании через них импульсного тока высокой плотности [2]; трансформация доменной структуры микрочастиц пермаллоя при их механическом растяжении или сжатии [5]. Важно, что, используя современные методы компьютерного моделирования, исследователь может сравнивать свои экспериментальные СЗМ изображения с модельными, проверяя тем самым правильность интерпретации полученных результатов [1, 2, 5].

1. Н.И. Нургазизов, Т.Ф. Ханипов и др, *ФТТ* 56, 1756 (2014).
2. Н.И. Нургазизов, Д.А. Бизяев, А. А. Бухараев, *ФТТ* 58, 917 (2016).
3. Д.А. Бизяев, А.А. Бухараев, С.А. Зиганшина и др., *Микроэлектроника* 44, 437 (2015).
4. Р.Ф. Мамин, Д.А. Бизяев, Р.В. Юсупов и др., *Известия РАН, Серия физическая* 80, 1196 (2016).
5. Д.А. Бизяев, А.А. Бухараев и др, *Письма в ЖТФ*, 2016, 42, 24 (2016).

Магнитно-силовая резонансная микроскопия

В.Л. Миронов

*Институт физики микроструктур РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-105, РФ
mironov@ipmras.ru http://mrfm.ipmras.ru/*

В докладе представлен обзор методов диагностики наноструктур на основе резонансных методик магнитной зондовой микроскопии. Рассматриваются магнитно-силовая микроскопия (МСМ), микроскопия вихревых токов (МВТ) и магнитно-резонансная силовая микроскопия (МРСМ). Обсуждаются применения этих методов для анализа токопроводящих свойств, магнитной структуры, а также спектров и пространственных мод резонансных колебаний намагниченности широкого круга планарных наноструктур.

Magnetic force resonance microscopy

V.L. Mironov

Institute for physics of microstructures RAS, 603950, Nizhny Novgorod, GSP-105, Russia

We present review the methods for diagnostics of nanostructures based on resonant modes of magnetic probe microscopy. We consider magnetic force microscopy (MFM), eddy current microscopy (ECM) and magnetic resonance force microscopy (MRFM). The application of these methods for the analysis of conductive properties, magnetic structure, spectra and resonant spatial modes of magnetization oscillations for the wide range of nanostructures is discussed.

В магнитной зондовой микроскопии используется взаимодействие магнитного зонда с образцом. В магнитно-силовой микроскопии источником контраста является действующая на колеблющийся зонд сила, обусловленная неоднородностью магнитных полей рассеяния образца. В результате, регистрируя изменение амплитуды и фазы резонансных колебаний кантилевера, удается получать распределение МСМ контраста и анализировать доменную структуру намагниченности ферромагнетиков [1].

С другой стороны, колеблющийся магнитный зонд приводит к возникновению в исследуемом проводящем образце вихревых токов Фуко, которые, в свою очередь, создают магнитные поля, приводящие к демпфированию колебаний кантилевера. На этом принципе основана микроскопия вихревых токов. В качестве сигнала в МВТ регистрируется изменение амплитуды и добротности резонансных колебаний кантилевера над участками с различной проводимостью. Пространственное разрешение данного метода достигает 20 нм [2].

В последние годы получил развитие новый метод диагностики резонансных свойств ферромагнитных структур – магнитно-резонансная силовая микроскопия на основе явления ферромагнитного резонанса (ФМР). В МРСМ образец помещается в СВЧ поле, модулированное по амплитуде на частоте механического резонанса кантилевера. В результате амплитуда колебаний кантилевера становится пропорциональна амплитуде ФМР резонанса в образце. Данным методом удается регистрировать локальные спектры ФМР в магнитных наноструктурах и исследовать пространственные распределения резонансных колебаний намагниченности образцов [3].

Работы поддерживаются Российским Научным Фондом (проект № 16-12-10254).

1. D. Rugar, H.J. Mamin, P. Guethner, et al., *Journal of Applied Physics*, **68**, 1169 (1990).
2. S. Hirsekorn, U. Rabe, A. Boub, W. Arnold, *Surface and Interface Analysis*, **27**, 474 (1999).
3. O. Klein, G. de Loubens, V. V. Naletov, et al., *Physical Review B*, **78**, 144410 (2008).

**INVITED
PRESENTATIONS**



Сканирующая зондовая микроскопия и спектроскопия, состояние, тенденции развития и уровень разработок в России

В.А. БЫКОВ^{1,2,3}

¹*Группа компаний NT-MDT Spectrum Instruments, Москва, Зеленоград, 124460
vbykov@ntmdt-si.ru*

²*Кафедра микроэлектроники ФФКЭ МФТИ, Москва, Зеленоград, 124460*

³*Нанотехнологическое общество России, Москва, Зеленоград, 1246832*

Изложены основные этапы развития сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии нанометрового пространственного разрешения. Приводятся новые конструкции приборов, новые разработки микромеханических систем для СЗМ и тенденции их развития. Оценено состояние разработок в России в сравнении с лучшими мировыми достижениями.

Scanning probe microscopy and spectroscopy, state of the art, trends, and level of development in Russia

V.A. Bykov^{1,2,3}

¹*NT-MDT Spectrum Instruments, Moscow, Zelenograd, 124460*

²*Chair of microelectronics, Moscow physico-technical institute, Moscow, Zelenograd, 124460*

³*Nanotechnological society of Russia, Moscow, Zelenograd, 1246832*

The main stages of the development of scanning probe microscopy and nanoscale spatial resolution spectroscopy are described. New design of devices, new developments of micromechanical systems for SPM and trends of their development are presented. The state of developments in Russia is evaluated in comparison with the best world achievements.

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) зародилась в 1966 году в группе национального института стандартов США (Рассел Янг) и начала развиваться как один из основных методов исследования наноструктур первоначально группой исследователей швейцарского отделения компании IBM, нобелевских лауреатов 1986 года, Г. Биннига и Г. Рорера. Развитие метода стало возможным с появлением персональных компьютеров как систем управления приборами, сбора и обработки результатов.

Первой ключевой инновацией, предложенной группой Р. Янга, стало использование пьезоэлектрической керамики для осуществления взаимных перемещений острия и образца. Г. Бинниг и Г. Рорер показали, что прибор, названный ими сканирующим туннельным микроскопом, позволяет получать изображения проводящих поверхностей с атомарным разрешением. Для управления прибором и обработки результатов использовали персональные компьютеры. Прогресс в возможностях приборов и до сегодняшнего дня определяется мощностью используемых компьютеров. Для регистрации рельефа непроводящих поверхностей было предложено использовать гибкие балки с острой иглой на незакрепленном конце – кантилеверы, а приборы для регистрации рельефа были названы атомно-силовыми микроскопами (АСМ). В АСМ Биннига, Квайта и Гербера использовался туннельный датчик для регистрации нормального перемещения кантилевера, что крайне неудобно. Мощной инновацией, сделавшей АСМ реальностью, стало изобретение Аммера и Майера оптико-позиционной схемы для регистрации изменения углов наклона кантилевера, что при использовании в качестве регистрирующего элемента четырехсекционного фотодиода позволяет регистрировать как нормальные, так и латеральные силы взаимодействия зонда и исследуемой поверхности.

Инновация, предотвращающая действие капиллярного эффекта, была разработана группой Ducker W.A., Cook R.F., Clarke D.R. и интегрирована в первые промышленные АСМ Верджилом Элингом под названием «теппинг» или полуконтактной моды.

В конце 80х – начале 90х годов XX века была показана возможность регистрации методами СЗМ физических свойств поверхностей в условиях – от сверхвысокого вакуума – до исследований на границе раздела твердое тело-жидкость, модификации поверхности – т.н. СЗМ литографии, которые в настоящее время интегрированы в большинство СЗМ. Для минимизации влияния латеральных сил еще в 1993 году была предложена 'Jumping' мода, в которой измеряется зависимость силы от расстояния при циклическом подводе и отводе зонда к поверхности в процессе построчного сканирования при смещении зонда относительно образца при отведенном от поверхности зонде. Но вплоть до последнего времени регистрация силовой кривой в каждой точке сканирования занимало слишком много времени, и Jumping мода была не востребованной. Jumping мода была реализована после появления соответствующей элементной базы. Это «Peak Force» компании Брукер-НАНО, HybriD Mode™ (HD-AFM™) компании NT-MDT Spectrum Instruments (<http://www.ntmdt-si.ru/hybrid-mode-afm>) [1-3].

HD-AFM™ позволяет одновременно исследовать топографию, жесткость, распределение потенциала, адгезионных сил при строчной частоте сканирования 1-2 Гц, обычной для СЗМ. При этом существенно упрощается алгоритмизация измерений, делая возможность автоматизацию настройки необходимых параметров. Внедрение новой технологии существенно изменяет потребительские свойства приборов и придает им новое качество – приборов широкого пользования для количественной характеристики наноструктур. В приборах NT-MDT SI реализована новая мода HD PFM, позволяющая исследовать даже слабо связанные с поверхностью пьезоактивные частицы. Для реализации моды быстрого сканирования требуется использования высокочастотного сканера и высокочастотных кантилеверов с резонансными частотами более 1 МГц.

Для развития современных технологий исключительно важна подготовка специалистов со школьной скамьи. Возможности видеть и активно воздействовать на молекулярные структуры резко меняет и усиливает понимание физики, химии, биологии. Прибор НАНОЭДЬЮКАТОР, которым оборудованы десятки учебных классов России и мира, вошел в число лучших разработок мира по версии журнала Research & Developments в 2011 году (<http://www.rdmag.com/article/2011/06/2011-r-d-100-award-winners>).

Появление HD-моды и СЗМ-картриджей позволило значительно усилить и расширить возможности автоматизированных приборов, что привело к созданию приборов НЕКСТ-II (эконом версия), ТИТАНИУМ, ВЕГА. Дизайн приборов близок к СОЛВЕР-НЕКСТ, но внутренние конструктивные особенности, сделавшие возможным интеграцию картриджей и HD – моды в конструкцию прибора. Новая разработка – СЗМ ВЕГА позволяет работать с пластинами диаметром до 200 мм и получать атомарное разрешение, что обеспечивается превосходными резонансными характеристиками прибора в комбинации с мощной системой термостабилизации и акустозащиты [5].



Рис. 1. Комбайн сканирующего зондового микроскопа и спектрометра комбинационного рассеяния света и изображения и спектры чешуек графена на Si/SiO₂

Мощное развитие получили комбайны СЗМ и спектрометров, совмещающие методы высокоразрешающих измерений топографии и различных физических свойств поверхностных структур, так и получать информацию о качественном составе из спектральных данных люминесцентной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии высокого пространственного разрешения [4].

Развитие этих методов началось в 1998 г. с разработки сканирующего Рамановского спектрометра НАНОФАЙНДЕР (компании НТ-МДТ и Токио-Инструментс), вслед за которым появился прибор ИНТЕГРА-СПЕКТРА – комбайн СЗМ и Рамановского спектрометра. Новые режимы позволили реализовать и TERS в жидкостных ячейках.

Созданы первые варианты приборов безапертурной ИК ближнепольной микроскопии в комбинации с АСМ (Aperturless Scanning Near-Field Optical Microscopy, ASNOM) с разрешением до 10 нм. В качестве источника ИК излучения в настоящее время используется СО₂ лазер с интерферометром Майкельсона с возможностью перестройки по длине волны в диапазоне 10,3 - 10,8 мкм. Для инициации рассеяния используются зонды с проводящим покрытием. Система позволяет регистрировать неупругое рассеяние, обусловленное взаимодействием излучения при сближении зонда с образцом, модулированное частотой колебания зонда на фоне отраженного сигнала лазера. Использование таких систем позволяет регистрировать изменения диэлектрической проницаемости образцов, а также сигналы неупругого взаимодействия, обусловленные возбуждением колебательных мод молекул на поверхности образца. Дальнейшее развитие приборов, включающих возможности атомно-силовой микроскопии и спектроскопии предполагает объединение методов АСМ, люминесцентной и Рамановской спектроскопии и ASNOM с расширением спектрального диапазона последней с использованием каскадных лазеров, что позволит получать комплексную информацию как о топографии и физических свойствах поверхностей, так и о химическом составе поверхностных слоев.

Последовательное инновационное развитие СЗМ позволило перепозиционировать эти приборы, существенно снизить требования к пользователям от энтузиастов метода, до специалистов в зондовой микроскопии, а в настоящее время приборами последних разработок группы компаний NT-MDT Spectrum Instruments с успехом могут пользоваться и лаборанты, и инженеры для контроля технологических параметров процессов, и специалисты-материаловеды, цель которых получить хорошо интерпретируемую информацию о физических и физико-химических особенностях объекта.

1. Magonov S., Belikov S., Surtchev M., Leesment S., & Malovichko I. (2015). High-resolution Mapping of Quantitative Elastic Modulus of Polymers. *Microscopy and Microanalysis*, 21 (Suppl. 3), pp 2183-2184..
2. Montenegro, J., Vazquez-Vazquez, C., Kalinin, A., Geckeler, K. E., & Granja, J. R. (2014). Coupling of carbon and peptide nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*.
3. Alexander, J., Magonov, S. (2015). High-resolution imaging in different atomic force microscopy modes. NT-MDT Application note, Vol. 88. http://www.ntmdt.com/data/media/files/products/general/high-resolution_imaging_in_afm_an088_a4_full.pdf
4. A. V. Shelaev P. S. Dorozhkin, V. A. Bykov. Near-field optical lithography in application to plasmonic antennas characterization. *Instruments and Experimental Techniques*. November 2016, Volume 59, Issue 6, pp 837–841.
5. Быков В.А. Современные возможности сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии для исследования свойств новых материалов и пород. *Материалы V Международной конференции “NANOTECHNOLOGAS-2016”*, Москва, РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 22-23 ноября 2016 г., стр. 41-46.

Магнитно-силовая микроскопия модифицированных многослойных структур Co/Pt

О.Л. Ермолаева, Н.С. Гусев, В.Л. Миронов

*Институт физики микроструктур РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-105, РФ
mironov@ipmras.ru http://mrfm.ipmras.ru/*

В докладе представлены результаты МСМ исследований доменной структуры многослойных пленок Co/Pt с перпендикулярной анизотропией, модифицированных посредством осаждения на их поверхность дополнительного покрывающего слоя Co и посредством облучения ионами He⁺.

Magnetic force microscopy of modified multilayer structures Co/Pt

O.L. Ermolaeva, N.S. Gusev, V.L. Mironov

Institute for physics of microstructures RAS, 603950, Nizhny Novgorod, GSP-105, Russia

We present the results of MFM investigations of domain structure in the multilayer films Co/Pt with perpendicular anisotropy modified by deposition of additional covering Co layer and by the local irradiation with He⁺ beams.

Исходные структуры Co/Pt с перпендикулярной анизотропией состояли из восьми слоев Co (1 нм) и Pt (0,5 нм), выращенных на кремниевой подложке с подслоем Ta. Доменная структура образцов изучалась методами магнитно-силовой микроскопии (МСМ). Было показано, что выращивание на поверхности Co/Pt дополнительных слоев Co (толщиной 0.5 - 3 нм) с анизотропией легкая плоскость приводит к существенному изменению доменной структуры образцов (рис. 1).

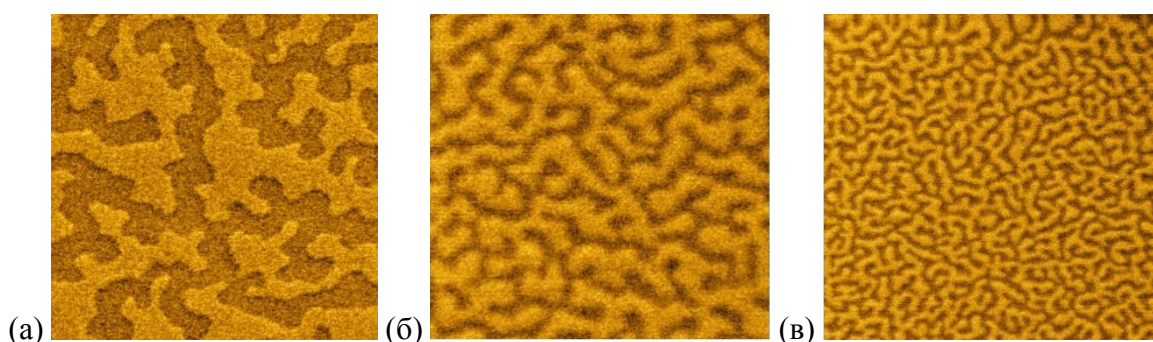


Рисунок 1. МСМ изображения образца CoPt без покрывающего слоя Co (а), с покрывающим слоем толщиной 1 нм (б) и 1,3 нм (в). Размер кадра 5 × 5 мкм.

Характерный латеральный масштаб доменной структуры Co/Pt без покрывающего слоя Co составляет ~1 мкм. Намагниченность многослойной структуры Co/Pt с покрывающим слоем Co толщиной 1 нм (рис. 1(б)) и 1,3 нм (рис. 1(в)) представляет собой доменную структуру с характерными средними латеральными масштабами 250 и 150 нм.

Локальная модификация пленок Co/Pt проводилась посредством осаждения на их поверхность тонких (толщиной 20 нм) дисков Co диаметром 2 мкм. Как видно из рис. 2, масштаб доменной структуры CoPt под дисками Co и в свободной области существенно отличается. Также отличаются поля перемангничивания этих областей.

Другой способ локальной модификации магнитных свойств пленок CoPt состоит в облучении сфокусированным пучком ионов He⁺ [1]. На рис. 3 представлена доменная структура на границе облученной и необлученной пленки. Размер засвеченного пятна в массиве составлял 100 нм, период решетки 200 нм. МСМ измерения показали, что в зависимости от дозы, в облученных областях реализуется либо вихревое либо скирмионное состояние намагниченности [1].

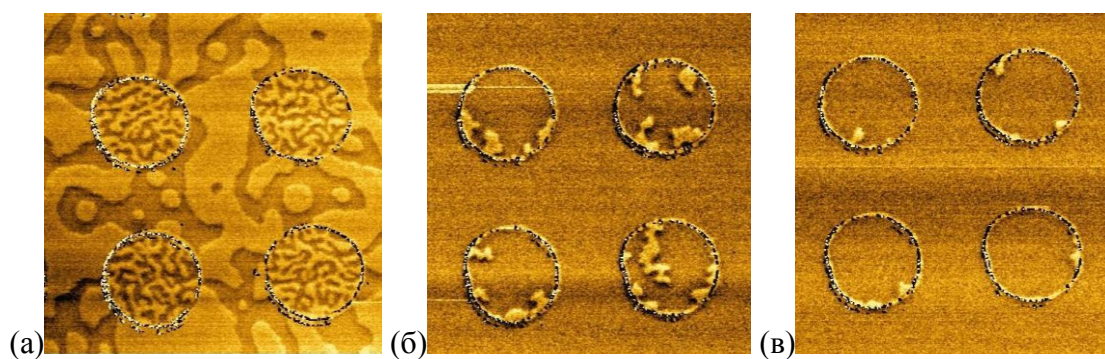


Рисунок 2. МСМ изображения пленки CoPt с дисками Co на поверхности.

- (а) – в размагниченном состоянии,
- (б) после намагничивания в поле 150 Э,
- (в) – в поле 200 Э. Размер кадра 7×7 мкм.

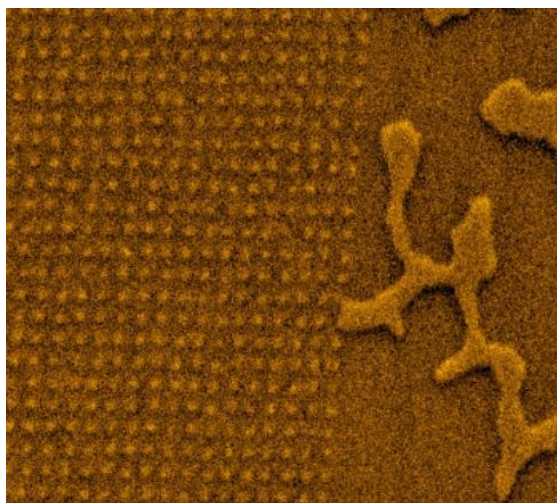


Рисунок 3. МСМ изображение пленки CoPt после облучения ионами He⁺.

Слева облученная область, справа необлученная. Размер кадра 5×5 мкм.

Работа поддерживается Российским Научным Фондом (проект № 16-12-10254).

1. M.V. Sapozhnikov, S.N. Vdovichev, O.L. Ermolaeva, N.S. Gusev, A.A. Fraerman, S.A. Gusev, Yu.V. Petrov, APL **109**, 042406 (2016).

Калибровка перемещений кончика зонда атомно-силового микроскопа по трем ортогональным направлениям

А.В. Анкудинов^{1,2}

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Россия

²Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия
alexander.ankudinov@mail.ioffe.ru

Латеральные и нормальные калибровочные коэффициенты для определения движений кончика зонда атомно-силового микроскопа в плоскости образца и по нормали к ней исследованы аналитически, с использованием тензора обратной жесткости для прямоугольного кантилевера, а также экспериментально, на горизонтальной (100) и вертикальной (011) гранях монокристаллических шайб GaAs, и на наклонных гранях тестовой решетки TGG1. Расчеты нормальных коэффициентов хорошо согласуются с измерениями на разных типах популярных кантилеверов. Латеральные коэффициенты удовлетворительно согласовывались только для мягких контактных кантилеверов. Для согласования расчетов с экспериментальными калибровками жестких кантилеверов рассмотрены вклады жесткости зонда (смоделированного, например, усеченным конусом), а также контактной жесткости. В заключение вынесено обсуждение оптимальных вариантов кантилеверов для актуальных в последнее время измерений латеральных и нормальных сигналов пьезоотклика от сегнетоэлектрических образцов.

AFM probe tip displacement calibrations along three orthogonal directions

A. V. Ankudinov^{1,2}

¹A.F.Ioffe Institute, 194021 Saint-Petersburg, Russia

²ITMO University, 197101 Saint-Petersburg, Russia

Lateral and normal calibration coefficients determining the motion of the very end of the probe of the atomic force microscope are studied both theoretically and experimentally. First we analyze the inverse stiffness tensor data for a set of popular rectangular cantilevers, to calculate the coefficient values. We present the results of calibration measurements conducted on horizontal (100) and vertical (011) faces of GaAs crystal samples, as well as on the tilted faces of the test sample TGG1. Calculations and measurements agree well for normal calibration coefficients. Measured lateral calibration coefficients correspond to the calculated ones only for soft contact cantilevers. The contributions due to probe (modeled, for example, by a truncated cone) and sample deformations to the calculated coefficients are taken into account. This helps to explain the measured low lateral coefficients for noncontact cantilevers. To conclude, we discuss the optimal cantilever parameters to improve the sensitivity of lateral and normal signals in piezoresponse force microscopy of ferroelectric samples.

Antiferroelectrics for energy storage application-perspectives for processing and characterization

Y. Zhang, Y. Z. Chen, X. Z. Song

*Beijing Key Laboratory of Fine Ceramics, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing,
Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, P R China
yzhang@tsinghua.edu.cn*

The effect of composition modifications on phase development, dielectric property and energy storage performance of $(\text{Pb}_{0.925-x}\text{La}_{0.05}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{0.52}\text{Sn}_{0.39}\text{Ti}_{0.09})\text{O}_3$ (PLBZST) antiferroelectric ceramics was investigated. The energy storage performance of the barium doped antiferroelectric ceramics was studied by measurements of polarization hysteresis loops and charge-discharge measurements. X-ray diffraction patterns and scanning electron microscopy micrographs illustrated that the pyrochlore phase was effectively suppressed by the introduction of barium in the antiferroelectric ceramics. The increase in maximum dielectric constant and the decrease in both transition temperature and switching field with increasing barium content were due to the decrease in the stability of antiferroelectric phase. In addition, with increasing titanium content, the tolerance factor was increased, resulting in the decreased stability of antiferroelectric phase in the ceramics. As the titanium content increased, the maximum dielectric constant increased and the temperature of the dielectric maximum shifted to lower temperatures. As a result of polarization-electric field hysteresis loops, both charged energy densities and discharged energy densities increased consistently with the increase of titanium content. From the charge-discharge measurements, released energy densities and power densities as a function of discharge time were determined over the investigated composition ranges.

Domain shape in uniaxial ferroelectrics

V.Ya. Shur

*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia
vladimir.shur@urfu.ru*

The variety of domains shapes appeared in uniaxial ferroelectrics will be presented, classified and described systematically. The obtained experimental results will be discussed using unified kinetic approach based on the analogy between domain structure evolution and growth of new phase during first-order phase transformations.

The classical theoretical approach predicted only the regular polygonal shape of isolated domains defined by crystal symmetry [1,2]. Nevertheless the unusual domain shapes, such as octagonal domains instead of squares in barium titanate BaTiO_3 [3,4] and triangular domains instead of hexagons in lead germanate $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (PGO) [5,6] have been obtained experimentally long ago. Recent systematic investigations of domain shapes with high spatial resolution allowed to reveal wide shapes variety, which can be divided into several groups: (i) circular shapes, (ii) regular polygons, (iii) irregular polygons, (iv) irregular shapes.

The kinetic approach to domain growth based on generation of steps (pair of kinks) and kink motion along the wall has been used for explanation of all obtained domain shapes [7,8]. According to this approach, the nucleation probabilities are determined by the local value of the sum of the external field produced by voltage applied to the electrodes, and partially screened (residual) depolarization field produced by bound charges. It is pointed out that the bulk screening allows stabilizing almost any metastable domain shape even with charged domain walls and complicated dendrite shapes.

The key role of the bulk screening retardation in formation of self-assembled nanodomain structures is demonstrated in various ferroelectrics [8]. The crucial role of screening ineffectiveness for domain shape complication was demonstrated both experimentally and by computer simulation [7]. It is shown how the highly non-equilibrium switching conditions has been realized. Two limiting variants of the step nucleation have been considered: (a) **stochastic** with equiprobable position of nucleation sites, and (b) **determined** with step generation at fixed points and anisotropic kink motion. For polygonal domains the nucleation sites are situated at the polygon vertexes [7,8].

Stochastic nucleation being the classical model of the domain wall motion leads to formation of the circular domain shapes [9]. **Determined nucleation** stimulated formation of the regular polygonal domain shapes depending on the crystal symmetry. The convex polygons with walls parallel to the main crystallographic axis appeared for effective screening: (a) *hexagons* for C_{3v} symmetry, such as lithium niobate LiNbO_3 , lithium tantalate LiTaO_3 and lead germanate $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (PGO) [6,10], (b) *squares* for C_4 symmetry, such as strontium-barium niobate $(\text{Sr},\text{Ba})\text{NbO}_3$, (c) *rectangles* for C_2 symmetry, such as potassium titanyl phosphate KTiOPO_4 (KTP) [11]. Screening retardation leads to changes of the domain shape caused by deceleration of the kink motion and formation of the irregular polygons and stars [12]. Creation of the artificial nucleation sites (scratches or electrode edges) allowed to decrease the number of polygon vertexes.

The fast restoration of the initial hexagon and rhombus shapes after domain merging (shape stability effect) demonstrated in KTP and LN crystals was attributed to formation of the short-lived superfast domain walls with high kink concentration [13]. The effect is obtained in LN and LT for switching at the temperature below 200°C .

The stochastic nucleation obtained at the elevated temperatures leads to lack of the domain shape stability effect and open the way to formation of the various complicated self-assembled (fractal) and dendrite domain shapes [14,15]. The dendrite domain structures (snowflakes) can be created by several mechanisms: (i) appearance of the isolated domains (discrete switching)

with subsequent merging, (ii) lack of the domain shape stability, (iii) domain shrinkage under the action of the pyroelectric field or spontaneous backswitching, (iv) domain growth at the elevated temperature in the crystals covered by artificial dielectric layer.

The obtained fundamental results allowed formulating the physical basis for rapidly developing modern fields of technology named micro- and nano-domain engineering and domain wall engineering [16,17]. The recent achievements and future trends in creation of the short-pitch domain patterns are reviewed.

The equipment of the Ural Center for Shared Use “Modern nanotechnology” UrFU was used. The research was made possible in part by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (state task 3.4993.2017/6.7).

1. V. Gopalan, V. Dierolf, D.A. Scrymgeour, *Annu. Rev. Mater. Res.* **37**, 449 (2007).
2. L. Tian, D.A. Scrymgeour, V. Gopalan, *J. Appl. Phys.* **97**, 114111 (2005).
3. R.C. Miller, A. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 294 (1959).
4. R.C. Miller, A. Savage, *Phys. Rev.* **115**, 1176 (1959).
5. V.Ya. Shur, V.V. Letuchev, E.L. Rumyantsev, et. al., *Sov. Phys. Solid State* **27**, 959 (1985).
6. V.Ya. Shur, A.L. Gruverman, V. Letuchev, et. al., *Ferroelectrics* **98**, 29 (1989).
7. V.Ya. Shur, *J. Mater. Sci.* **41**, 199 (2006).
8. V.Ya. Shur In: Schmelzer, J.W.P. (ed.) *Nucleation Theory Applications*, pp. 178–214. WILEY-VCH, Weinheim (2005).
9. R.C. Miller, G. Weinreich, *Phys. Rev.* **117**, 1460 (1960).
10. V.Ya. Shur, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin, et. al., *Ferroelectrics* **269**, 195 (2002).
11. V.Ya. Shur, E.M. Vaskina, E.V. Pelegova, et. al., *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 132901 (2016).
12. A.I. Lobov, V.Ya. Shur, I.S. Baturin, et. al., *Ferroelectrics*, **341**, 109 (2006).
13. V.Ya. Shur, A.I. Lobov, A.G. Shur, et. al., *Ferroelectrics*, **360**, 111 (2007).
14. V.Ya. Shur, D.S. Chezganov, M.S. Nebogatikov, et. al., *J. Appl. Phys.* **112**, 104113 (2012).
15. V.Ya. Shur, M.S. Kosobokov, E.A. Mingaliev, et. al., *J. Appl. Phys.* **119**, 144101 (2016).
16. V.Ya. Shur In: Ye, Z.-G. (ed.) *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials. Synthesis, Properties and Applications*, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge 622 (2008).
17. V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, R.G. Batchko, et. al., *Ferroelectrics* **221**, 157 (1999).

Влияние замещения Fe на Cr на сегнетоэлектрические и магнитные свойства мультиферроиков $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ и BiFeO_3

И.П. Раевский¹, С.П. Кубрин¹, А.В. Пушкарев², Н.М. Олехнович², Ю.В. Радюш²,
В.В. Титов¹, М.А. Малицкая¹, С.И. Раевская¹, В.В. Стащенко¹

¹НИИ физики и физический факультет Южного федерального университета, 344090,
г. Ростов-на-Дону, Россия

²Научно-практический центр материаловедения НАН Беларуси, 220072, Минск, Беларусь
igorraevsky@gmail.com

Проведены диэлектрические и мессбауэровские исследования сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов в твердых растворах $\text{PbFe}_{0.5-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{0.5-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$. Во всех этих системах замещение железа хромом разрушает как сегнетоэлектрический, так и магнитный дальний порядок.

The effect of Cr substitution for Fe on ferroelectric and magnetic properties of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ and BiFeO_3 multiferroics

I.P. Raevski¹, S.P. Kubrin¹, A.V. Pushkarev², N.M. Olekhnovich², Y.V. Radyush²,
V.V. Titov¹, M.A. Malitskaya¹, S.I. Raevskaya¹, V.V. Stashenko¹

¹Research Institute of Physics and Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090,
Rostov-on-Don, Russia

²Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 220072, Minsk, Belarus

Dielectric and Mössbauer studies of ferroelectric and magnetic phase transitions in $\text{PbFe}_{0.5-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{0.5-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ solid solutions have been carried out. In all the systems studied Cr substitution for Fe destroys both ferroelectric and magnetic long-range order.

Одним из возможных путей создания однофазных мультиферроидных материалов с высокой температурой магнитного фазового перехода является синтез твердых растворов, содержащих несколько различных магнитных ионов. В данной работе проведены диэлектрические и мессбауэровские исследования сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов в твердых растворах $\text{PbFe}_{0.5-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($x=0-0.3$), $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0-0.7$), $\text{PbFe}_{0.5-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ ($x=0-0.3$), синтезированных под высоким (6 ГПа) давлением. Установлено, что во всех этих системах замещение железа хромом разрушает как сегнетоэлектрический, так и магнитный дальний порядок. С ростом x температура антиферромагнитного фазового перехода понижается, а затем возникает состояние спинового стекла, что свидетельствует об отсутствии магнитного обмена между ионами Fe^{3+} и Cr^{3+} .

Мессбауэровский спектр $\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ представляет собой суперпозицию синглета, соответствующего областям с высокой степенью химического упорядочения ионов Fe^{3+} и Sb^{5+} и дублета, обусловленного областями, где степень такого упорядочения мала. С ростом x доля дублета в спектре увеличивается, что согласуется с данными рентгеноструктурных исследований.

В системе $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ изменения мессбауэровского спектра свидетельствуют о разрушении пространственно-модулированной магнитной структуры у составов с $x>0.2$.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 16-52-0072 Бел_а) и Белорусского Республиканского Фонда Фундаментальных Исследований (грант Т16R-079).

STM investigation of 2D alloys and compounds on Si(111) and Ge(111) surfaces

A.A. Saranin^{1,2}, D.V. Gruznev¹, L.V. Bondarenko¹, A.V. Matetskiy¹, A.Y. Tupchaya¹,
A.N. Mihalyuk^{1,2}, S.V. Ereemeev³, C.-R. Hsing⁴, C.-M. Wei⁴, S. Ichinokura⁵, R. Hobara⁵,
A. Takayama⁵, S. Hasegawa⁵, A.V. Zotov^{1,2,6}

¹ *Institute of Automation and Control Processes FEB RAS, 690041, Vladivostok, Russia*

² *Far Eastern Federal University, School of Natural Sciences, 690950, Vladivostok, Russia*

³ *Institute of Strength Physics and Materials Science, 634050, Tomsk, Russia*

⁴ *Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, 23-166, Taipei, Taiwan*

⁵ *Department of Physics, University of Tokyo, 113-0033, Tokyo, Japan*

⁶ *Dept. of Electronics, Vladivostok State Univ. of Econ. and Services., 690600, Vladivostok, Russia*

The Rashba spin splitting in the two-dimensional electron gas systems on semiconductors is considered to be the key concept for many promising spintronics applications. Unfortunately, the most of the metal/silicon systems with spin-split surface state bands are semiconducting. The only known exceptions are the Tl/Si(111)1×1 modified by adsorption of additional Tl [1] and Au/Si(111)√3×√3 modified by adsorption of In, Tl, Cs or Na [2]. In the present study, we propose a novel universal strategy for tailoring the spin-split metallic surface states [3]. The main concept resides in taking the surfaces with spin-split non-metallic surface-state bands and by alloying them with suitable metals to obtain dense reconstructions with spin-split metallic bands. Validity of the approach is demonstrated with Bi/Si(111)√3×√3 alloyed with Na and Tl/Si(111)1×1 alloyed with Pb. The later Si(111)√3×√3-(Tl, Pb) reconstruction consists of one monolayer of Tl with one-third monolayer of Pb displays 2D superconductivity [4]. Other Tl-based 2D compounds on Si(111) surface will be considered including one-atomic-layer-thick Tl_xBi_{1-x} which represents a quasi-periodic tiling structures that are built by a set of tiling elements as building blocks [5] and double layer sandwichlike structure of one monolayer of Tl and one monolayer of Sn [6] will be discussed.

The work was supported by the Russian Science Foundation (Grant 14-12-00479).

1. K. Sakamoto et al., Nature Commun. 4, 2073 (2013).
2. L.V. Bondarenko et al., Sci. Rep. 3, 1826, (2013).
3. D.V. Gruznev et al., Sci. Rep. 4, 4742, (2014).
4. A.V. Matetskiy et al., Phys. Rev. Lett. 115, 147003 (2015).
5. D.V. Gruznev et al., Sci. Rep. 5, 19446, (2015).
6. D.V. Gruznev et al., Phys. Rev. B, 91, 35421 (2015).

Point defects and anelasticity in pure and Gd-doped ceria

O. Kraynis¹, E. Wachtel¹, A. Frenkel², I. Lubomirsky¹

¹*Dept. of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel*

²*Dept. of Materials Science and Chemical Engineering, Stony Brook University, NY*
Igor.Lubomirsky@weizmann.ac.il

Gd-doped ceria (GDC), one of the most well-studied oxygen ion conductors, exhibits a number of unusual mechanical and electro-mechanical effects, including pronounced room-temperature anelasticity and non-classical electrostriction, the origins of which still require explanation. Although the XRD structure of 10mol% GDC displays fluorite symmetry, differential EXAFS measurements, performed with electric field modulation, reveal the presence of a small population of Ce-O bonds that are at least 4.6% shorter than the average. 3D-reconstruction of these local distortions, obtained *via* high-energy resolution fluorescence detection, indicated that the short bonds are randomly oriented and that their lengths show $\leq 10\%$ variability. These results suggest that the strong elastic dipoles ($E > 1$ eV), formed by oxygen – vacancy- induced lattice distortions, can nevertheless reorient and, most unusually, are energetically labile. Although such behavior has not been observed previously, it appears to provide a satisfactory explanation for a range of anelastic effects in GDC.

Domain structure and optical properties of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ relaxor ferroelectric single crystals

W. Zhao, Y. Zhao, X.n Fu, X. Wei, Z. Li, Z. Xu

*Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education & International Center for Dielectric Research, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China
slunker@icloud.com*

Relaxor ferroelectric single crystals, $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PIN-PMN-PT) is not only a kind of piezoelectric materials but also a kind of optical crystal. It is necessary to achieve single-domain state to ensure the uniformity of optical property. To avoid cracking, a method including annealing treatment with slow cooling and high-temperature poling are applied. Single-domain state is realized due to the release of strain of reversal of 90° domain structure. In addition, it is found that domain structure of unpoled crystal can be easily affected by mechanical stress. The single-domain crystal has an excellent transmission of 70% between 500 nm and 2.5 μm , and the optical absorption edge is about 400 nm. Besides, the refractive index was measured through Mach-Zehnder interferometer, and preliminary result indicates that refractive index is about 2.5~2.6, which is higher than most of optical crystal used in visible and near infrared wavelength. These results indicate that the crystal can be used in very wide region.

Магнитно-силовая микроскопия для исследования спин-поляризованных токовых эффектов в гетероэпитаксиальных ферромагнитных и антиферромагнитных структурах

Г.М. Михайлов, Л.А. Фомин, А.В. Черных

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432, Черногловка, Россия
mikhailo@iptm.ru

С помощью МСМ измерений были исследованы спин-поляризованные токовые эффекты в гетероэпитаксиальных ФМ и АФМ структурах.

Application of magnetic force microscopy for spin-polarized current effect investigation in heteroepitaxial ferro- and antiferromagnetic structures

G.M. Mikhailov, L.A. Fomin, A.V. Chernykh

Institute of microelectronics technology and high purity materials RAS, 142432, Chernogolovka, RF

The magnetic contrast and magnetoresistance of heteroepitaxial Fe(001)/Mo(001)/R-sapphire, Ni(111)/R-sapphire and Fe₅₀Mn₅₀/Fe/Mo/R-sapphire have been measured. Investigation has been made of the current and magnetic annealing effects on magnetic states of the structures supported by micromagnetic calculations.

Интерес к исследованию микроструктур из ферромагнитных (ФМ) и антиферромагнитных (АФМ) металлов связан с возможностью их применения в магнитоэлектронике, в частности, в качестве элементов магнитной памяти. В настоящее время большое внимание уделяется переключению магнитных состояний активных элементов в спиновых вентилях спин-поляризованным током. В надежде понизить уровень тока магнитного переключения в качестве активного элемента привлекает интерес использование АФМ [1]. Также привлекает внимание их использование для преобразования высокочастотных сигналов, а также в спин-инжекционных излучателях и приемниках электромагнитного излучения.

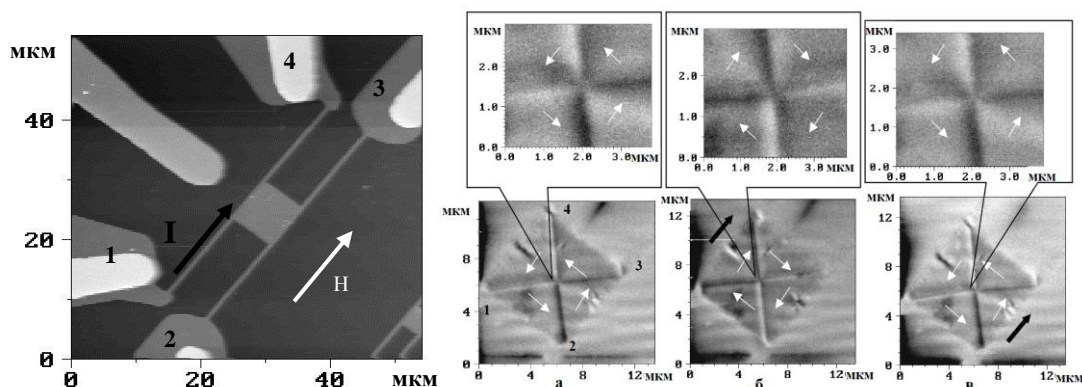


Рисунок 1. АСМ изображение микроструктуры Fe/R-sapphire с квадратом 8×8мкм (слева) и ее МСМ изображения (справа): а) начальное; б) после пропускания тока по контактам 1 - 4; в) после пропускания тока по контактам 2 - 3.

Нами были исследованы спин-поляризованные токовые эффекты в гетероэпитаксиальных ФМ и АФМ структурах. Впервые были изготовлены эпитаксиальные микроструктуры Fe/Mo/R-sapphire, Fe₅₀Mn₅₀/Fe/Mo/R-sapphire, а также метаматериалов, состоящих из неперкалрированных ФМ-островков Ni(111), покрытых сплошной АФМ-пленкой из FeMn. На Рис. 1 показан внешний вид и результаты МСМ измерений эпитаксиальной микроструктуры Fe (001), изготовленной из пленки, выращенной на R-плоскости сапфира с подслоем Mo, в форме квадрата с подводящими полосками из того же материала. Было обнаружено, что при пропускании через спин-

поляризованного тока плотностью больше или равной 10^8 А/см² во внешнем магнитном поле, направление намагниченности микроструктуры при выключении поля меняется на противоположное и определяется спиновой поляризацией и областью протекания тока.

Эпитаксиальные структуры с АФМ слоем Fe₅₀Mn₅₀/Fe/Mo/R-sapphire отжигались в вакууме при температуре, выше температуры Нееля во внешнем магнитном поле и затем охлаждались для формирования обменной анизотропии в АФМ, приводящей к эффекту обменного сдвига кривой гистерезиса. На Рис. 2 показаны МСМ изображения микроструктур из многослойной пленки FeMn/Fe/Mo/R-sapphire, а также зависимости сопротивления макромостика из этой пленки от приложенного магнитного поля перпендикулярном и параллельном мостику полях. МСМ измерения позволили интерпретировать магнитное состояние АФМ по магнитному контрасту ФМ. Они показали, что ось обменной анизотропии направлена вдоль магнитного поля, приложенного при отжиге структур. Значение обменного поля, найденное из измерений магнитосопротивления (Рис. 2в) составило около 25 Э, что близко к значению, полученному из МСМ измерений во внешнем магнитном поле. Микромагнитные расчеты качественно подтвердили модель нескомпенсированной по спине поверхности АФМ.

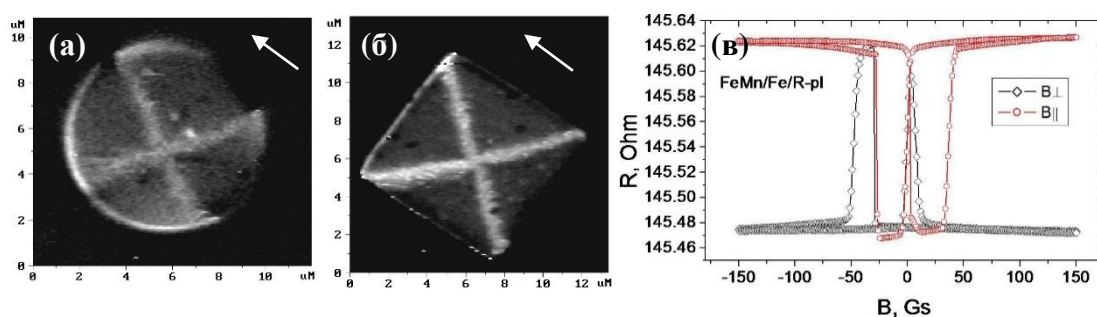


Рисунок 2. МСМ изображения микроструктур FeMn/Fe/Mo/R-sapphire (а), (б) и зависимости сопротивления макромостика FeMn/Fe/Mo/R-sapphire от приложенного магнитного поля в перпендикулярном и параллельном мостику полях (в).

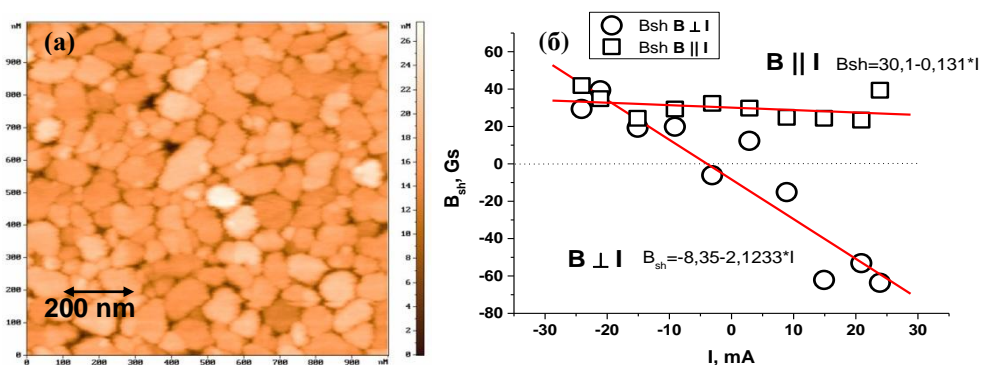


Рисунок 3. (а) АСМ изображение островкового метаматериала Ni/A-sapphire; (б) зависимость обменного сдвига от тока для поперечного и продольного магнитосопротивлений.

В микромостиках из метаматериалов Ni/FeMn обнаружены сильные токовые эффекты в анизотропном магнитосопротивлении по амплитуде и значениям полей перемагничивания. На Рис. 3 показаны АСМ изображение островков Ni(111) и зависимость обменного сдвига для метаматериала из этих островков, покрытых сплошной АФМ-пленкой из FeMn, от тока. Для продольного магнитосопротивления наблюдается близкая к постоянной зависимость обменного сдвига, а для поперечного - линейная зависимость от тока. Появление нечетной токовой зависимости может быть объяснено наведенного спин-поляризованным током встроенного обменного поля из-за передачи спиновой поляризации электронов проводимости магнитным подрешеткам АФМ.

1. А. Н. Macdonald, М. Tsoi, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **369**, 3098 (2011).

Возможности микромагнитного расчета для интерпретации магнитных состояний ферромагнитных структур

Л.А. Фомин, Г.М Михайлов

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432, Черноголовка, Россия
fomin@iptm.ru

Использование МСМ и микромагнитных расчетов позволило выявить типы магнитного строения эпитаксиальных ферромагнитных структур и предсказывать их в зависимости от размеров, формы и ориентации относительно кристаллографических осей.

Abilities of micromagnetic calculations for interpretation of magnetic states in ferromagnetic structures

L.A. Fomin, G.M Mikhailov

Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS, 142432, Chernogolovka, Russia

The use of MFM and micromagnetic calculations made it possible to identify the types of the magnetic structure of epitaxial ferromagnetic structures and to predict them depending on their size, shape, and orientation with respect to the crystallographic axes.

Микро- и наноструктуры из ферромагнитных металлов широко используются в спинтронике. Для исследования магнитного строения микро- и наноструктур наиболее широко используемым является метод магнитно-силовой микроскопии (МСМ). Однако, интерпретация МСМ изображений не всегда однозначна, и часто для расшифровки магнитного строения используются микромагнитные расчеты. С другой стороны, результат расчета сильно зависит от начальных условий, и спрогнозировать, какое магнитное строение реализуется у конкретного образца с использованием одних только расчетов бывает затруднительно.

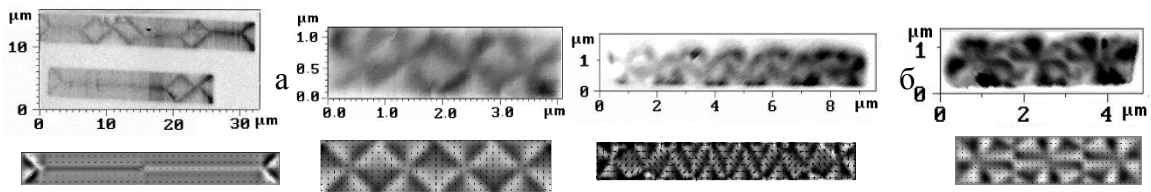


Рисунок 1. Экспериментальные и расчетные МСМ изображения микроструктур Fe (001), ориентированных вдоль ОЛН (а) и под углом 45° к ОЛН (б). Размеры структур: 4×24 мкм, 4×32 мкм и 1×4 мкм (а), а также 1×8 мкм и 1×4 мкм (б).

В нашей лаборатории был проведен цикл работ по изучению магнитного строения эпитаксиальных микро- и наноструктур Fe (001) и Fe (011) методом МСМ [1,2]. Для изготовления структур методом импульсного лазерного осаждения в сверхвысоком вакууме были эпитаксиально выращены пленки Fe (001) и Fe (011) на R- и A- плоскостях сапфира с подслоем Mo с одновременно улучшенными магнитными и электрон-транспортными свойствами. В частности, максимальное значение эффективной остаточной длины свободного пробега в пленках Fe (001) составило $l_{\text{eff}}=540$ нм, что близко к рекордным значениям.

Для интерпретации МСМ контраста применялись микромагнитные расчеты с использованием программы OOMMF [3]. С использованием МСМ и расчета были установлены типы микромагнитных состояний, реализующихся в эпитаксиальных микро- и наноструктурах Fe (001) (Рис. 1) и Fe (011) (Рис. 3, 4) и их трансформация в зависимости от размеров и ориентации относительно легкой и трудной осей намагничивания.

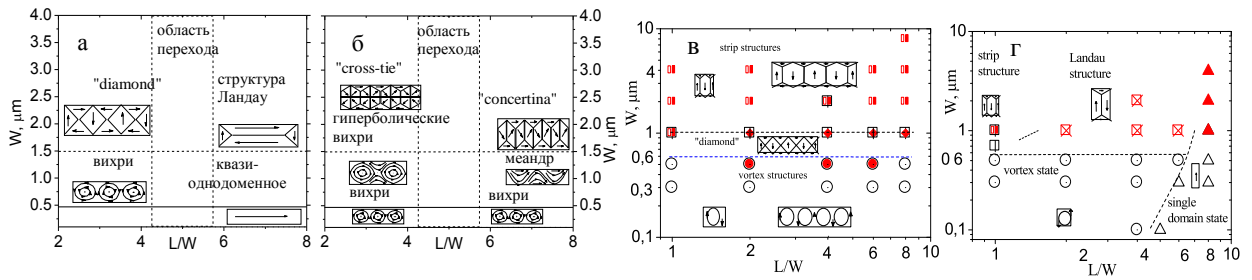


Рисунок 2. Диаграммы микромагнитных состояний для структур Fe (001) (а,б) и Fe (011) (в,г), ориентированных вдоль легкой (а,г) и трудной (б,в) осей намагничивания.

На основе выявленных закономерностей для прямоугольных микроструктур были построены диаграммы микромагнитных состояний (Рис. 2). Был интерпретирован МСМ контраст прямоугольных структур, ориентированных под углом к легкой оси и найдены микромагнитные состояния типа гиперболических вихрей, "гармошки" (Рис. 1б), "сороконожки" (Рис. 3 а,б). Эпитаксия обеспечила воспроизводимость всех найденных типов магнитного строения.

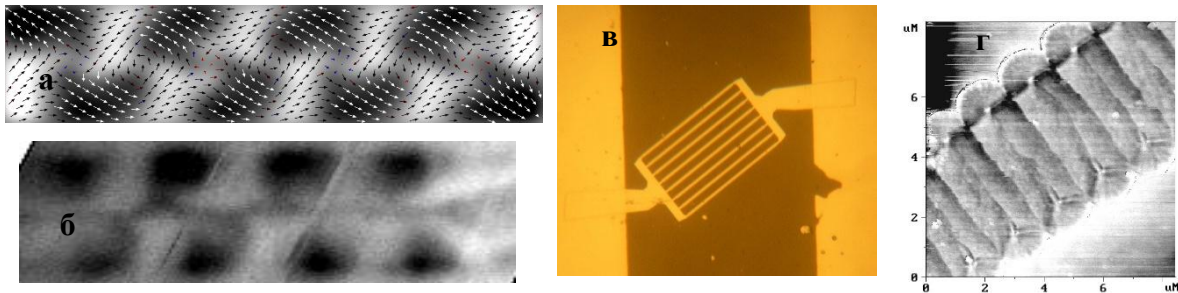


Рисунок 3. Расчетный (а) и экспериментальный (б) МСМ контрасты типа "сороконожка", у прямоугольных микроструктур Fe (011), ориентированных под углом 35° к легкой оси, а также общий вид (в) и МСМ изображение участка полоски Fe (011), "кружева".

Накопленный опыт позволяет предсказывать состояния для конкретных структур и проектировать их. Так были изготовлены наборы полосок с системой полуколец по бокам ("кружева", Рис. 3 в, г), в которых регулярно выстраиваются доменные стенки.

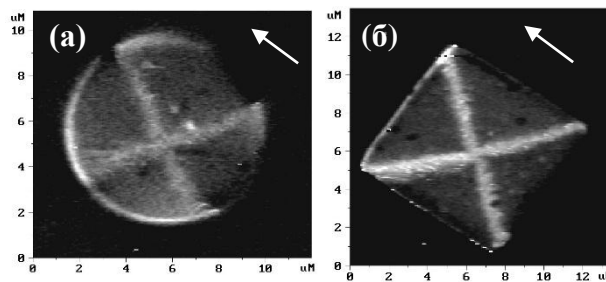


Рисунок 4. МСМ изображения микроструктур FeMn/Fe/Mo/R-sapphire

Были исследованы структуры из пленок антиферромагнетика на поверхности ферромагнетика, проявляющие эффект обменного сдвига. На Рисунке 4 показаны МСМ изображения микроструктур FeMn/Fe/Mo/R-sapphire. МСМ измерения показали, что ось обменной анизотропии направлена вдоль магнитного поля, приложенного при отжиге структур. Расчеты качественно подтвердили простую модель обменного сдвига.

1. L.A. Fomin, V.Yu. Vinnichenko, I.V. Malikov, G.M. Mikhailov, *J.Magn.Magn.Mater.* **330**, 6 (2013).
2. V.Yu. Vinnichenko, L.A. Fomin, I.V. Malikov, G.M. Mikhailov, *J.Magn.Magn.Mater.* **385**, 451 (2015).

Исследование изменения поля анизотропии пермаллоевых микрочастиц при их механическом напряжении методами МСМ

Н.И. Нургазизов^{1,2}, Д.А. Бизяев¹, А.А. Бухараев^{1,2}, А.П. Чукланов¹

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, 420029, Казань, Россия
niazn@mail.ru

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, Россия

Методами магнитно-силовой микроскопии исследовалось изменение процесса перемагничивания пермаллоевых частиц во внешнем магнитном поле и трансформация их доменной структуры под воздействием внешнего механического напряжения.

Investigation of changing of anisotropy field of permalloy microparticles under mechanical tension by MFM methods

N.I. Nurgazizov^{1,2}, D.A. Biziaev¹, A.A. Bukharaev^{1,2}, A.P. Chuklanov¹

¹Kazan E. K. Zavoisky Physical -Technical Institute, 420029, Kazan, Russia

²Kazan Federal University, 420008, Kazan, Russia

Processes of a magnetization reversal in external magnetic field and of a transformation of domain structure of the permalloy particle under mechanical tension were investigated by magnetic force microscopy methods.

Совместное воздействие внешнего магнитного поля и механического напряжения может существенно снизить энергию, необходимую для изменения магнитного состояния ферромагнитной микро- и наночастицы. Поэтому изучение эффекта Виллари (влияния механических напряжений на магнитные свойства) в микро- и нанодиапазоне вызывает повышенный интерес. Одним из методов, позволяющих исследовать магнитную структуру микрообъектов, является магнитно-силовая микроскопия. В данной работе с ее помощью исследовалось изменение магнитных свойств пермаллоевых (Рy) микрочастиц в зависимости от внешних механических напряжений.

Для проведения измерений были приготовлены образцы, которые представляли собой массив Рy частиц ($\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$), равномерно расположенных на поверхности кремниевой подложки. Для этого на поверхность подложки в условиях сверхвысокого вакуума методом распыления твердотельной мишени электронным лучом наносился слой Рy толщиной 30 нм. Напыление проводилось через металлическую маску с квадратными отверстиями с размером $7 \times 7 \text{ мкм}^2$ одновременно на два образца. При этом перед проведением напыления одна из подложек упруго изгибалась за счет установки в специальный держатель. Маска над образцом располагалась таким образом, чтобы направление изгиба подложки было параллельно одной из сторон квадратной маски. После напыления образец извлекался из держателя и, за счет того, что подложка распрямлялась, полученные Рy частицы сжимались вдоль одной из осей. Таким образом формировалось два одинаковых образца: один с напряженными, второй с ненапряженными частицами размером $7 \times 7 \times 0.03 \text{ мкм}^3$. Держатель для напыления был изготовлен таким образом, чтобы обеспечить равномерный изгиб подложки, поэтому все напряженные частицы имели одинаковую степень сжатия.

Измерения процесса перемагничивания частиц проводились при помощи СЗМ Solver P47, дополнительно оборудованного электрическим магнитом. Для этого использовались магнитные зонды марки N18/Co-Cr (MikroScience). Измерения были проведены при трех ориентациях внешнего магнитного поля относительно образца: вдоль оси сжатия частиц, перпендикулярно ей и вдоль диагонали частицы (которая является осью легкого намагничивания для ненапряженных частиц). В качестве измеряемого параметра выступала величина внешнего магнитного поля (H_a), при которой происходит

переход частицы из многодоменного состояния в однородно намагниченное в направлении действия внешнего поля (для однодоменной частицы эта величина равна величине поля анизотропии частицы в данном направлении). При этом на МСМ изображении на краях частицы появляется характерный черно-белый контраст (Рис. 1в). Сканирующее поле СЗМ позволяло одновременно регистрировать сигнал от 9 частиц. Измерения показали, что переход частиц в состояние с однородной намагниченностью происходит приблизительно при одном значении величины внешнего магнитного поля, что косвенно свидетельствует об одинаковой степени сжатия частиц.

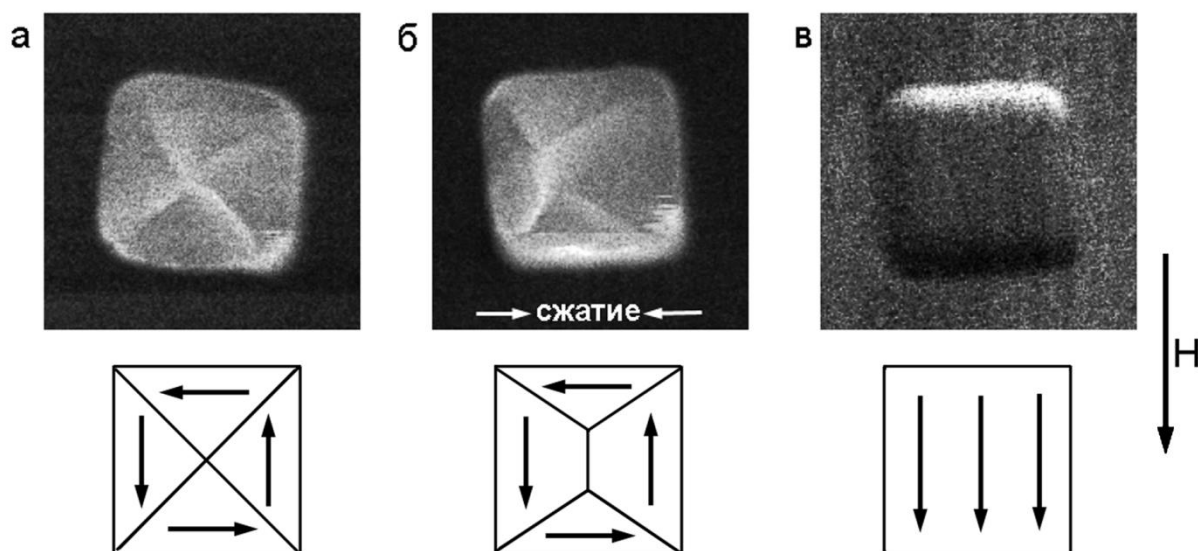


Рисунок 1. МСМ изображения Ru частиц (латеральные размеры частицы 7×7 мкм²) сверху и соответствующая этому изображению схема распределения локальных магнитных моментов (снизу). Ненапряженная частица (а) в нулевом внешнем магнитном поле. Напряженная частица (б) в нулевом внешнем магнитном поле. Однородно намагниченная во внешнем магнитном поле (направление поля обозначено стрелкой) Ru частица (в).

Распределение магнитных моментов в частице рассчитывалось при помощи программы OOMMF [1]. Затем на основе этого распределения в программе «Виртуальный магнитно-силовой микроскоп» [2] моделировалось МСМ изображение, которое сравнивалось с экспериментальным. Было показано, что несжатые Ru частицы имеют классическую четырехдоменную структуру, с доменами одинаковыми по размерам (Рис. 1а). При механическом сжатии происходит увеличение размера двух доменов с намагниченностью, направленной перпендикулярно оси сжатия, и между ними формируется характерная перемычка (Рис. 1б). Размер перемычки пропорционален степени сжатия частицы. Также было установлено, что происходит существенное уменьшение H_a частицы в направлении перпендикулярном направлению сжатия частиц. Также наблюдалось увеличение H_a частицы вдоль диагонали квадрата (ось легкого намагничивания Ru частицы в несжатом состоянии).

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 17-08-00915).

1. M.J. Donahue, D.G. Porter, (<http://math.nist.gov/oommf/>).
2. Д.В. Овчинников, А.А. Бухараев, *ЖТФ* **71**, 85 (2001).

Биомедицинские приложения сканирующей зондовой микроскопии

И.В. Яминский^{1,2}, А.И. Ахметова^{1,2}, Мешков Г.Б.^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия
yaminsky@nanoscopy.ru

²Центр перспективных технологий, 119311, Москва, Россия

Приведен обзор достижений сканирующей зондовой микроскопии в решении задач практической медицины. Среди активно развивающихся направлений – создание высокоэффективных методов для раннего обнаружения биологических мишеней (белков, антигенов и антител, вирусов, бактерий и др.), для молекулярно-клеточной и генетической диагностики.

Biomedical applications of scanning probe microscopy

I.V. Yaminsky^{1,2}, A.I. Akhmetova^{1,2}, Meshkov G.B.^{1,2}

¹Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia

²Advanced Technologies Center, 119311, Moscow, Russia

The review of the achievements of scanning probe microscopy in solving practical medicine problems is given. Among the actively developing areas is the creation of highly effective methods for the early detection of biological targets (proteins, antigens and antibodies, viruses, bacteria, etc.), for molecular-cell and genetic diagnostics.

Среди первостепенных задач медицинской сканирующей зондовой микроскопии можно отметить следующие направления:

- раннее обнаружение биологических агентов (вирусов и бактерий) и различных биологических мишеней на воздухе и биологических жидкостях;
- определение морфологии и качества клеток крови, разработка количественного метода экспресс-анализа;
- создание атласа бактериальных клеток по данным сканирующей зондовой микроскопии для диагностических целей;
- разработка методов обнаружения ДНК вирусов и патогенных бактерий методом прямого наблюдения актов гибридизации на поверхности биочипов с помощью сканирующей зондовой микроскопии;
- создание методов обнаружения вирусов и патогенных клеток с помощью аффинных поверхностей.

Сканирующий зондовый микроскоп ФемтоСкан является многофункциональным прибором для анализа морфологии и свойств образцов с нанометровым пространственным разрешением. Наблюдения можно проводить на воздухе и в жидкостях – естественных средах для биологических объектов. Высокое пространственное разрешение позволяет подробно изучить структуру поверхности, увидеть детали и особенности молекулярной организации с высоким качеством. Новые возможности для медицины открывает сканирующая капиллярная микроскопия. Использование многоканальных нанокapилляров позволяет осуществлять локальную доставку химических веществ (медицинских препаратов) в непосредственный контакт с клеткой. Такой нанокapилляр может также являться электрохимическим зондом для определения различных жизненно важных параметров, например, концентрации активных форм кислорода вблизи поверхности живой клетки, а также внутри её [1].

1. P. Actis, S. Tokar, et al. *ACS Nano* **8**(1), 875 (2014).

Novel supramolecular biomaterials for piezoelectric applications

A.L. Kholkin^{1,3}, F. Salehli², S. Kopyl¹, E. Seyedhosseini¹, P. Zelenovskiy³, A. Nuraeva³,
S. Vasilev³, D. Vasileva³, A. Esin³, V. Ya. Shur³

¹*Dept. of Physics & CICECO, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal*
kholkin@ua.pt

²*Department of Physics Engineering, Istanbul Technical University, Maslak 34469, Istanbul, Turkey*

³*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg 620000, Russia*

Novel supramolecular biomaterials that mimic the structural peculiarities of living organisms and have significant pyro-, piezo- and ferroelectric properties have recently emerged because of the range of novel applications. One of these materials, diphenylalanine (FF) is one of the self-assembling peptides which have recently become a focus of intensive research in the field of nanomaterials because they can spontaneously form fascinating discrete and well-ordered structures: nano- and microtubes, nanospheres, nanofibrils, and hydrogels [1]. FF peptide tubes (PTs) possess unique biological and physical properties such as inherent biocompatibility, high aspect ratio and remarkably rigid structure [1]. Strong piezoelectricity found recently in FF adds a new important functionality useful for the development of sensors, actuators and micromechanical systems [2]. Piezoeffect was found to be sufficiently stable being strongly dependent on the chemical modifications and synthesis conditions [3]. Thus, biocompatible, lightweight and highly mechanically stable FF PTs are an attractive material for the fabrication of future generation of resonance biosensors [4], energy harvesting elements, and other devices.

In this work, we report the results of our recent studies on the growth and characterization of FF PTs by piezoelectric, pyroelectric and dielectric methods [5-7]. A method of growth of large (mm size!) microtubes consisting of individual FF nanotubes was developed [5] and thus the tubes could be transferred and mounted on structured substrates. Piezoelectric properties were then evaluated either by the resonance method or by quantitative Piezoresponse Force Microscopy (PFM). We show that the entire piezoelectric matrix of diphenylalanine peptide microtubes could be measured if the proper arrangement of the tubes is constructed [6]. Piezoelectric coefficients were sufficiently high and comparable to those of ZnO and LiNbO₃. Also a significant pyroelectric effect was found in FF microtubes grown by this method [7]. Low temperature phase transitions were rigorously studied by dielectric spectroscopy. Several anomalies were found in the temperature range 100-350 K accompanied by the strong dielectric relaxation. Unusual behavior of the dielectric relaxation times observed in this work was attested to the relaxation of water molecules in FF PTs nanochannels. At low temperature two groups of water molecules coexist near the hydrophilic carboxyl groups and in the core of nanochannels having completely different dynamics leading to structural changes. A crucial role of nanoconfined water in emerging physical properties of FF peptide tubes will be discussed in this work.

The equipment of Ural Center for Shared Use “Modern Nanotechnology” UrFU has been used. This work was supported by the FCT project TUBITAK/0006/2014 (Portugal).

1. P. Zelenovskiy, I. Kornev, S. Vasilev, A.L. Kholkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 2968. (2016).
2. A.L. Kholkin, N. Amdursky, I. Bdikin, E. Gazit, G. Rosenman. *ACS Nano* 4, 610 (2010).
3. A. Heredia, I. Bdikin, S. Kopyl et al. *J. Phys. D: Fast Track Comm.* 43, 462001 (2010).
4. E.D. Bosne, A. Heredia, S. Kopyl et al. *Appl. Phys. Lett.* 102, 073504 (2013).
5. A. Nuraeva, S. Vasilev, D. Vasileva et al. *Cryst. Growth Des.* 16, 1472 (2016).
6. S. Vasilev, P. Zelenovskiy, D. Vasileva et al. *J. Phys. Chem. Sol.* 93, 68 (2016).
7. A. Esin, I. Baturin, T. Nikitin et al, *Appl. Phys. Lett.* 109, 142902 (2016).

ORAL PRESENTATIONS



Получение и контроль люминесцентных микрообластей с помощью Ntegra Spectra

С.В. Стецюра, Д.Н. Браташов

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», 410012, Саратов, Россия
stetsyurasv@mail.ru

Проведен лазерный отжиг и регистрация изменений топологии и спектров люминесценции тонких поликристаллических пленок твердых растворов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ с помощью установки Ntegra Spectra.

Obtaining and control of luminescent microregions with Ntegra Spectra

S.V. Stetsyura, D.N. Bratashov

Saratov State University, 410012, Saratov, Russia

Laser ablation was conducted and changes in luminescence spectra and surface morphology were registered with Ntegra Spectra device for thin polycrystalline films of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ solid solutions.

В настоящее время существует проблема управления свойствами полупроводников, на которых формируются субмикронные участки с заданными физико-химическими параметрами поверхности. Актуальность проблемы, в частности, определяется необходимостью создания биочипов, на поверхности которых в определенных местах располагаются различные функциональные группы. Одним из путей решения этой задачи является создание управляемого топологического и потенциального рельефа на поверхности полупроводника с помощью локального лазерного отжига. Установка типа Ntegra Spectra дает возможность проводить локальный отжиг встроенным лазером и регистрировать изменения морфологии и спектров фотолюминесценции (ФЛ) *in situ*.

Механизмы и последствия воздействия лазерного излучения высокой интенсивности на полупроводники изучаются достаточно давно [1], при этом результаты воздействия весьма различны и зависят от характеристик полупроводника и параметров лазерного облучения. В данной работе показана возможность создания микронных областей, возникающих в результате быстрых фазовых превращений под действием лазерного луча в пленках $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ толщиной до 1 мкм.

Исследуемые пленки были получены термическим испарением в вакууме из шихты, содержащей 45 вес. % CdS и 55 вес.% CdSe. В качестве подложки использовалось полированное стекло с собственной шероховатостью поверхности, не превышающей 12 nm. Эксперименты проводились на установке Ntegra Spectra (NT-MDT). Рельеф поверхности контролировали с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме при использовании кремниевого кантилевера NSG01 (NT-MDT). Отжиг проводился встроенным лазером с длиной волны $\lambda = 473$ nm. При диаметре 0,7 μm области фокуса объектива 100x/0.90 Mplan FL N микроскопа Olympus IX-71 для данного лазера максимальная плотность мощности падающего пучка составляла порядка 140 $\text{mW}/\mu\text{m}^2$ в непрерывном режиме облучения. Мощность облучения в процессе измерения регулировалась управляемым нейтральным светофильтром, с помощью которого устанавливались значения в диапазоне 35 μW – 35 mW. Одновременно с отжигом проводилась регистрация спектров ФЛ *in situ*. Регистрация спектров ФЛ проводилась спектрометром Solar-ТII, также являющимся частью установки Ntegra Spectra.

Последовательность измерения спектров ФЛ следующая: сначала измерялся спектр ФЛ при минимальной мощности лазера, далее мощность увеличивалась и при достижении скачкообразного изменения положения и интенсивности спектра мощность уменьшалась обратно до минимума. Время регистрации каждого спектра – 36 ms. Первоначально

максимум ФЛ был на $\lambda=612$ nm, что соответствует межзонным переходам в кубической модификации не отожжённого твердого раствора $\text{CdS}_{0,57}\text{Se}_{0,43}$. При увеличении мощности лазера выше 0,35 mW максимум ФЛ сдвигается в сторону больших λ пропорционально мощности излучения и сопровождается одновременным уширением всего спектра и снижением интенсивности ФЛ. Наибольший уход λ (до 690 nm), соответствующей пику ФЛ, был зарегистрирован при мощности облучения 35 mW. В течение долей секунды после установления значения мощности 35 mW был зарегистрирован скачкообразный необратимый сдвиг спектра ФЛ обратно в сторону более коротких длин волн (на 660 nm) и одновременное увеличение его интенсивности (более чем на порядок), что свидетельствует о протекании при этих условиях быстрого фазового перехода, имеющего пороговый характер. После фазового перехода λ , соответствующая пику ФЛ, перестаёт зависеть от интенсивности лазерного облучения, но растёт интенсивность пика ФЛ.

Оценка нагрева пленки до фазового перехода была проведена по формуле Варшни, которая описывает температурную зависимость эффективной запрещенной зоны объемного полупроводника. Расчет по формуле Варшни дает значение температуры 530°C для максимального сдвига пика ФЛ в коротковолновую область. Из [2,3] известно, что при такой температуре интенсивно происходит сенсбилизирующий отжиг $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ и переход структуры сфалерита в вюрцит. Поскольку используемая в эксперименте плотность мощности лазера способна приводить к гораздо большим изменениям температуры полупроводниковых мишеней [1], очевидно, что оставшаяся энергия затрачивается на фазовые превращения, последствия которых мы наблюдаем также на АСМ-изображениях (Рис. 1) и спектрах ФЛ.

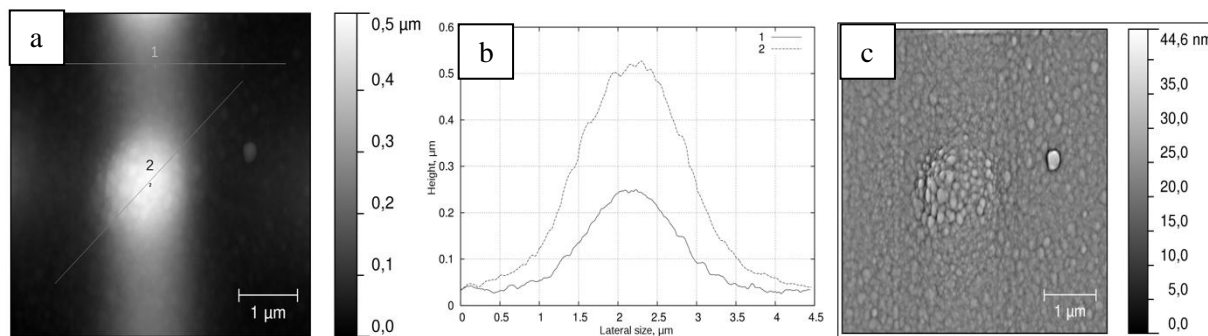


Рисунок 1. АСМ изображения поверхности $\text{CdS}_{0,57}\text{Se}_{0,43}$:

а – участок после воздействия лазером при 35 mW;

б – профили рельефа поверхности вдоль линий на рис. 1а;

с – изменение текстуры поверхности $\text{CdS}_{0,57}\text{Se}_{0,43}$ в результате лазерного воздействия (из рис. 1а с помощью ВЧ фильтра пространственных частот).

Таким образом, показано, что огромные скорости лазерного отжига, не достижимые при обычном тепловом нагреве, позволили стимулировать «мгновенный» фазовый переход. Надо отметить, что при обычном термическом отжиге на воздухе переход кубической модификации $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ в гексагональную происходит в диапазоне от 250°C до 700°C. Поскольку при температурах отжига $\geq 600^\circ\text{C}$ начинается интенсивное окисление пленок указанного состава [4], то отжиг в печи проводят при меньших температурах, не получая полного перехода структуры в гексагональную модификацию [5, 6].

Исследования проведены при поддержке РФФИ (проект № 16-08-00524_a).

1. С.А. Ахманов, В.П. Емельянов и др., *УФН*, **147** (4), 675-745 (1985).
2. А. Вехт, *Физика тонких пленок* (М: Мир), **3**, 173 (1968).
3. I.V. Malyar, S.V. Stetsyura, *Tech. Phys. Lett*, **45** (7), 888-893 (2011).
4. R.I. Dimitrov, N. Moldovanska, I.K. Bonev, *Thermochimica acta*, **385**, 41-49 (2002).
5. A.G. Rokakh, S.V. Stetsyura et.al., *Inorganic Materials*, **35** (5), 452- 454 (1999).
6. А.Г. Роках, С.В. Стецюра, *Неорганические материалы*, **33** (2). 198-200 (1997).

Использование сканирующей ближнепольной оптической микроскопии для исследования мощных полупроводниковых лазеров

Ю.С. Полубавкина¹, Н.В. Крыжановская¹, Э.И. Моисеев¹, Ф.И. Зубов¹, Н.Ю. Гордеев^{1,2},
А.С. Паюсов^{1,2}, Ю.М. Шерняков^{1,2}, С.А. Минтаиров^{1,2}, Н.А. Калюжный^{1,2},
М.М. Кулагина², М.В. Максимов¹, А.Е. Жуков¹

¹ СПбАУ РАН, 194021, Санкт-Петербург, Россия
polubavkina@mail.ru

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Россия

В данной работе были исследованы карты распределения ближнего поля InGaAs/GaAs/AlGaAs полосковых инжекционных лазеров при различных токах накачки. Было показано, что в структурах, состоящих из двух резонансно связанных волноводов, наблюдается подавление мод высоких порядков.

Near field scanning optical microscopy for investigation of high power semiconductor lasers

Yu.S. Polubavkina¹, N.V. Kryzhanovskaya¹, E.I. Moiseev¹, F.I. Zubov¹, N.Yu. Gordeev^{1,2},
A.S. Payusov^{1,2}, Yu.M. Shernyakov^{1,2}, S.A. Mintairov², N.A. Kalyuzhnyy², M.M. Kulagina²,
M.V. Maximov¹, A.E. Zhukov¹

¹ St Petersburg Academic University of RAS, 194021, St Petersburg, Russia

² Ioffe Institute, 194021, St Petersburg, Russia

Near field intensity distributions of InGaAs/GaAs/AlGaAs lasers including broadened waveguides based on coupled large optical cavity (CLOC) structures were investigated. It was demonstrated that scanning near field optical microscopy gives direct proof of suppressing the transverse high-order mode lasing.

Существует большое количество применений мощных полупроводниковых лазеров, требующих высокую мощность излучения и высокое качество луча [1]. Одной из проблем, ограничивающих максимальную выходную мощность, является катастрофическое оптическое разрушение зеркал. Эффективным способом уменьшения оптической плотности мощности является увеличение эффективного размера моды в вертикальном и латеральном направлениях, простейшим из которых является увеличение геометрического размера волновода [2]. Такое расширение, однако, ограничено переходом в пространственно-многомодовый режим генерации [3]. Для анализа состава мод важно определить картину ближнего поля на излучающей грани лазера с субволновым разрешением. Весьма удобным инструментом, в этой связи, оказывается сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия (СБОМ) с апертурным кантилевером, позволяющая также получать одновременно рельеф выходного зеркала лазера (Рис. 1).

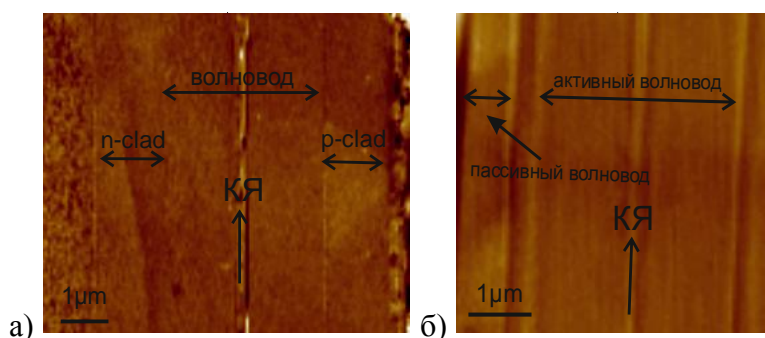


Рисунок 1. АСМ изображения поверхности зеркала лазера: (а) с одним широким активным волноводом и (б) с CLOC волноводом.

В данной работе исследовались картины распределения ближнего поля двух лазерных структур, имеющих уширенный волновод. Обе гетероструктуры были выращены методом металлоорганической газофазной эпитаксии (МОГФЭ) на *n*-легированных подложках GaAs (100). Первая структура имеет широкий GaAs волновод толщиной 2,5 мкм с активной областью, располагающейся в центре и состоящей из двух InGaAs квантовых ям, излучающих на длине волны примерно 1040 нм. Как было сказано выше, такая конструкция волновода обеспечивает переход в пространственно-многомодовый режим генерации, поэтому был предложен простой и эффективный способ подавления мод высоких порядков, основанный на структуре со связанными волноводами [4] (CLOC волновод). Концепция использует эффект резонансного туннелирования [5] между двумя параллельными волноводами, расположенными в непосредственной близости друг к другу, поэтому вторая исследованная структура имела дополнительный узкий пассивный волновод толщиной 610 нм, отстоящий от широкого волновода на расстоянии 250 нм.

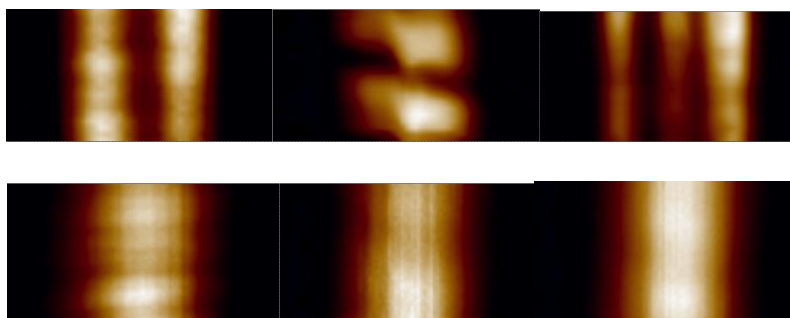


Рисунок 2. Картины распределения ближнего поля для первой структуры (верхний ряд) и для CLOC структуры (нижний ряд) при $I=1$ А, 2 А и 3 А (слева направо).

Для того чтобы определить модовый состав двух данных лазеров, были исследованы картины распределения ближнего поля при различных токах накачки. Чтобы предотвратить нагрев лазера, накачка осуществлялась в импульсном режиме с частотой 1 кГц и длиной импульса 600 нс. В данной работе был использован зондовый микроскоп Интегра Спектра от компании НТ-МДТ. Сбор сигнала осуществлялся стократным объективом Mitutoyo с $NA=0.5$ через кантилеверный зонд с апертурой около 100 нм. Из картин распределения ближнего поля было определено, что в первой структуре, имеющей один широкий волновод, электромагнитное поле распределено соответственно моде первого порядка, и с увеличением тока накачки начинается конкуренция между модами более высоких порядков (Рис. 2). В лазере же, имеющем связанные волноводы, генерация при любых токах накачки происходит при участии только фундаментальной моды.

Полученный результат имеет важное практическое значение для применений мощных полупроводниковых лазеров. Использование сканирующего зондового микроскопа как инструмента для исследования лазерных структур дает большое количество полезной информации о работающем приборе.

Работа выполнена при поддержке РФФ (соглашение № 14-42-00006-П)

1. H.G. Treusch and R. Pandey, *High Power Laser Handbook* (2011)
2. A. Pietrzak, P. Crump, H. Wenzel, G. Erbert, F. Bugge, and G. Trankle, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron*, **17**, 1715 (2011).
3. А.Е. Жуков, *Основы физики и технологии полупроводниковых лазеров*. (СПб.: Академ. Унта), 364 (2016)
4. N.Yu. Gordeev et al., *Optics Letters*, **40**, 21502152 (2015)
5. B.E. Little and W.P. Huang, *Prog. Electromagn. Res.*, **10**, 217 (1995)

Конфокально-зондовая магнитно-резонансная спектроскопия с использованием спиновых центров в карбиде кремния и алмазе

А.Н. Анисимов¹, А.В. Анкудинов^{1,2}, В.А. Солтамов¹, П. Г. Баранов¹

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Россия

² Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Россия
aan0100@gmail.com

Рассмотрен метод оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР), совмещенный с конфокальной оптической и зондовой микроскопией, открывающий интересные возможности исследования структуры и свойств живых и неживых объектов по отклику спиновых центров в карбиде кремния и в алмазе на слабые вариации магнитных полей и температур.

Confocal-probe magnetic resonance spectroscopy using spin centers in silicon carbide and diamond

A.N. Anisimov¹, A.V. Ankudinov^{1,2}, V.A. Soltamov¹, P.G. Baranov¹

¹ Ioffe institution, Saint-Petersburg, 194021, Russia

² ITMO University, Saint-Petersburg, 194101, Russia

The method of optically detectable magnetic resonance (ODMR) combined with confocal optical and probe microscopy is considered, which opens interesting possibilities for studying the structure and properties of living and nonliving objects from the response of spin centers in silicon carbide and in diamond to weak variations of magnetic fields and temperatures.

Развитие методов диагностики распределений магнитных и температурных полей с нанометровым пространственным разрешением имеет большую актуальность, в частности, в биологических исследованиях. Например, изменение температуры окружения структуры белка проявляется по взаимодействию с парамагнитными центрами в алмазе [1], нейрон при возбуждении создает вокруг себя меняющиеся электрические и магнитные поля. Все это можно регистрировать по изменению сигнала ОДМР в спиновой метке [2].

Нанометровое пространственное разрешение в измерениях распределений магнитных и температурных полей обеспечивается методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Чувствительность СЗМ, однако, все еще недостаточно высока. Для регистрации слабых магнитных и температурных полей весьма перспективным может оказаться метод оптически детектируемой магнитно-резонансной спектроскопии, совмещенной с атомно-силовой микроскопией. С его помощью можно детектировать магнитные поля с чувствительностью ~ 100 нТл, что открывает доступ к информации о наличии неспаренных электронных спинов (радикалов, оборванных связей, парамагнитных примесей и т.д.) в изучаемых объектах. На текущий момент имеется много свидетельств о продуктивности метода при использовании NV-центров в алмазе [3].

Альтернативный подход состоит в эксплуатации аналогичных центров в карбиде кремния (SiC), которые, по сравнению с NV-центрами, обладают рядом преимуществ [4,5], возбуждение и люминесценция центров в SiC лежит в области прозрачности волоконной оптики и большинства биологических объектов (800-1000 нм). Политипизм кристаллической структуры SiC позволяет манипулировать свойствами центров. В одной кристаллической матрице сосуществуют центры с параметрами, не зависящими от температуры, актуальные для магнитометрии, так и температурно-чувствительные центры, которые можно использовать для термометрии [5]. На рисунке слева приведена

схема эксперимента. На рисунке справа приведен снимок кантилевера с нанесенными на него наночастицами карбида кремния.

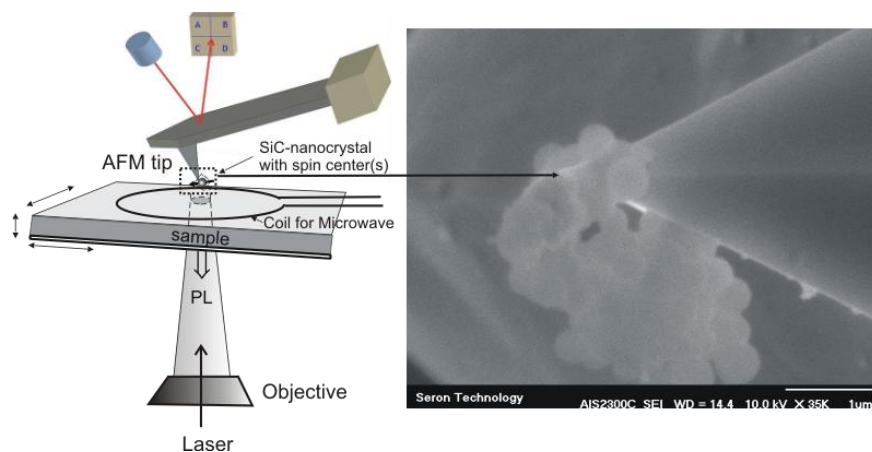


Рисунок 1. Слева – схема эксперимента. Справа – снимок кантилевера с нанесенными на него наночастицами карбида кремния.

Авторы выражают благодарность за возможность участия на конференции и проведения исследований мегагранту № 14.Z50.31.0021.

1. L.T. Hall et al., *Nature Scientific Reports*, Vol. 2, 401, 2012.
2. J.F. Barry et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 113, no. 49, 2016.
3. L.P. McGuinness et al., *Nature Nanotechnology*, Vol. 6, p. 358-363, 2011.
4. D. Simin et al., *Phys. Rev. X*, Vol. 6, 031014, 2016.
5. A.N. Anisimov et al., *Nature Scientific Reports*, Vol. 6, 33301, 2016.

Исследование эффектов самоорганизации при локальном переключении поляризации на неполярном срезе

А.П. Турыгин¹, Д.О. Аликин¹, М.С. Кособоков¹, В.Я. Шур¹

¹*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет
Екатеринбург, 620000, Россия
e-mail представляющего автора: anton.turygin@urfu.ru*

Было проведено исследование формирования квазирегулярных массивов иглообразных доменов на неполярных X и Y срезах ниобата лития при сканировании поверхности заземленным зондом сканирующего зондового микроскопа без приложения внешнего поля.

Investigation of self-organization effects during local polarization switching on the surface of CLN

A.P. Turygin¹, D.O. Alikin¹, M.S. Kosobokov¹, V.Ya. Shur¹

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000 Ekaterinburg, Russia
Corresponding author e-mail: anton.turygin@urfu.ru*

In this work, we provide the results of experimental study of the formation of quasi-regular arrays of needle-like domains at the non-polar X and Y cuts of LN during scanning by grounded tip of scanning probe microscope in contact with the surface without application of external electric field.

Исследования доменной структуры в монокристаллах ниобата лития (LN) представляют значительный интерес для устройств преобразования частоты лазерного излучения на основе регулярных микро- и нано-доменных структур и хранения данных со сверхвысокой плотностью записи информации [1,2]. Первые результаты экспериментального исследования роста доменов на неполярных срезах кристаллов LN с высоким пространственным разрешением были опубликованы лишь недавно [3,4].

В работе проведены результаты экспериментального исследования формирования самоорганизованной структуры клиновидных доменов на неполярных срезах конгруэнтного LN. Доменная структура визуализировалась с помощью сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО). Для измерения поверхностного потенциала использовалась сканирующая микроскопия зонда Кельвина (СМЗК).

Экспериментально приложением прямоугольного переключающего импульса формировался одиночный «исходный» клиновидный домен. Было впервые обнаружено, что при последующем перемещении по поверхности заземленного зонда сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) (без поля) образуются квазирегулярные цепи клиновидных доменов с периодически изменяемой длиной. Важно отметить, что эффект самоорганизованного роста наблюдается на расстояниях порядка десятков микрометров от исходного домена.

Обнаруженный эффект отнесен на счет локального внешнего экранирования в точке касания поверхности заземленным электродом при переключении поляризации под действием поля, создаваемого зарядом, инжектированным при приложении импульса напряжения [5]. Измерение поверхностного потенциала с помощью СМЗК подтвердило, что инжектированный заряд, распространяется от зонда на расстояние порядка десятков микрометров. Периодическое изменение длины доменов обусловлено электростатическим взаимодействием соседних доменов [2]. Были выявлены различные типы доменных структур с регулярным, чередующимся, квазипериодичным и хаотическим распределением длин. Подобные эффекты наблюдались ранее при переключении зондом СЗМ на полярном срезе [2]. Моделирование распределения деполяризующего поля

позволило получить все экспериментально наблюдаемые типы доменных структур. Была построена фазовая диаграмма типов структур в зависимости от электрического поля и расстояния между доменами.

Обнаруженные эффекты представляют значительный интерес не только для изучения самоорганизованного роста доменов и взаимодействия заряженных доменных стенок, но и для создания доменных структур с заданными параметрами в сегнетоэлектрических кристаллах (доменной инженерии) с использованием локального переключения поляризации.

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования “Современные Нанотехнологии” УрФУ. Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 14-12-00826).

1. *V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, and I.S. Baturin, Appl. Phys. Rev., 2, 040604 (2015).*
2. *A.V. Ievlev, S. Jesse, A.N. Morozovska et.al, Nature Physics, 10, 59 (2014).*
3. *D.O. Alikin, A.V. Ievlev, A.P. Turygin et.al., Appl. Phys Lett., 106, 182902 (2015).*
4. *A.V. Ievlev, D.O. Alikin, A.N. Morozovska et.al., ACS nano, 9, 769 (2014).*
5. *S.O. Fregatov and A.B. Sherman, Phys. Solid State, 41, 457 (1999).*

Зондовая нанолитография элемента резистивной памяти на основе мемристорных структур из оксида титана

В.И. Авилов, В.А. Смирнов

*Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, 347922, Таганрог, Россия
AvilovVI@sfedu.ru*

В работе представлены результаты формирования макета элемента резистивной памяти на основе мемристорных структур из оксида титана с использованием зондовой нанолитографии методом локального анодного окисления, которые проявляют мемристорный эффект без проведения дополнительной операции электроформовки.

Probe nanolithography of resistive memory element based on titanium oxide memristor structures

V.I. Avilov, V.A. Smirnov

Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies, Electronics, and Equipment Engineering, 347922, Taganrog, Russia

The paper presents the results of the formation of the resistive memory element model on the basis of the memristor structures of titanium oxide using probe nanolithography by the local anodic oxidation, which exhibit a memristor effect without carrying out an additional electroforming operation.

Развитие современной вычислительной техники связано с разработкой новой быстродействующей и энергоэффективной элементной базы нанoeлектроники, к которой относится резистивная память (RRAM) на основе мемристорных структур. Создание мемристорных структур для элементов RRAM связано с разработкой и исследованием процессов нанолитографии с высоким пространственным разрешением. Анализ существующих литографических методов профилирования поверхности подложки, таких как электронно-лучевой литографии, рентгеновской литографии и ионной литографии, показал, что их применение ограничено. Актуальным решением этой проблемы является использование новых процессов профилирования поверхности подложки на основе зондовой нанолитографии методом локального анодного окисления (ЛАО). Метод ЛАО является одним из перспективных методов, позволяющих формировать оксидные наноразмерные структуры на поверхности различных проводящих и полупроводниковых материалов, которые могут быть использованы при разработке элементной базы нанoeлектроники, а также в микро- и наносистемной технике. Целью работы является формирование и исследование макета элемента резистивной памяти на основе оксидных наноразмерных структур титана, сформированных методом локального анодного окисления.

Для проведения исследований был изготовлен экспериментальный образец макета элемента резистивной памяти из мемристорных структур на основе ОНС титана. Сначала на поверхность структуры Si/SiO₂, методом магнетронного напыления, наносилась тонкая пленка титана толщиной около 20 нм. Затем, на растровом электронном микроскопе Nova NanoLab 600 (FEI, Нидерланды), проводилось формирование топологии нижних контактов методом фокусированных ионных пучков. После этого, с помощью зондовой нанолaborатории Ntegra ("НТ-МДТ", Россия) проводилось ЛАО пленки титана, в результате чего формировались ОНС титана высотой около 5 нм. Для формирования cross-bar массива мемристорных структур проводилась нанолитография и напыление верхних контактных шин из углерода (Рис. 1).

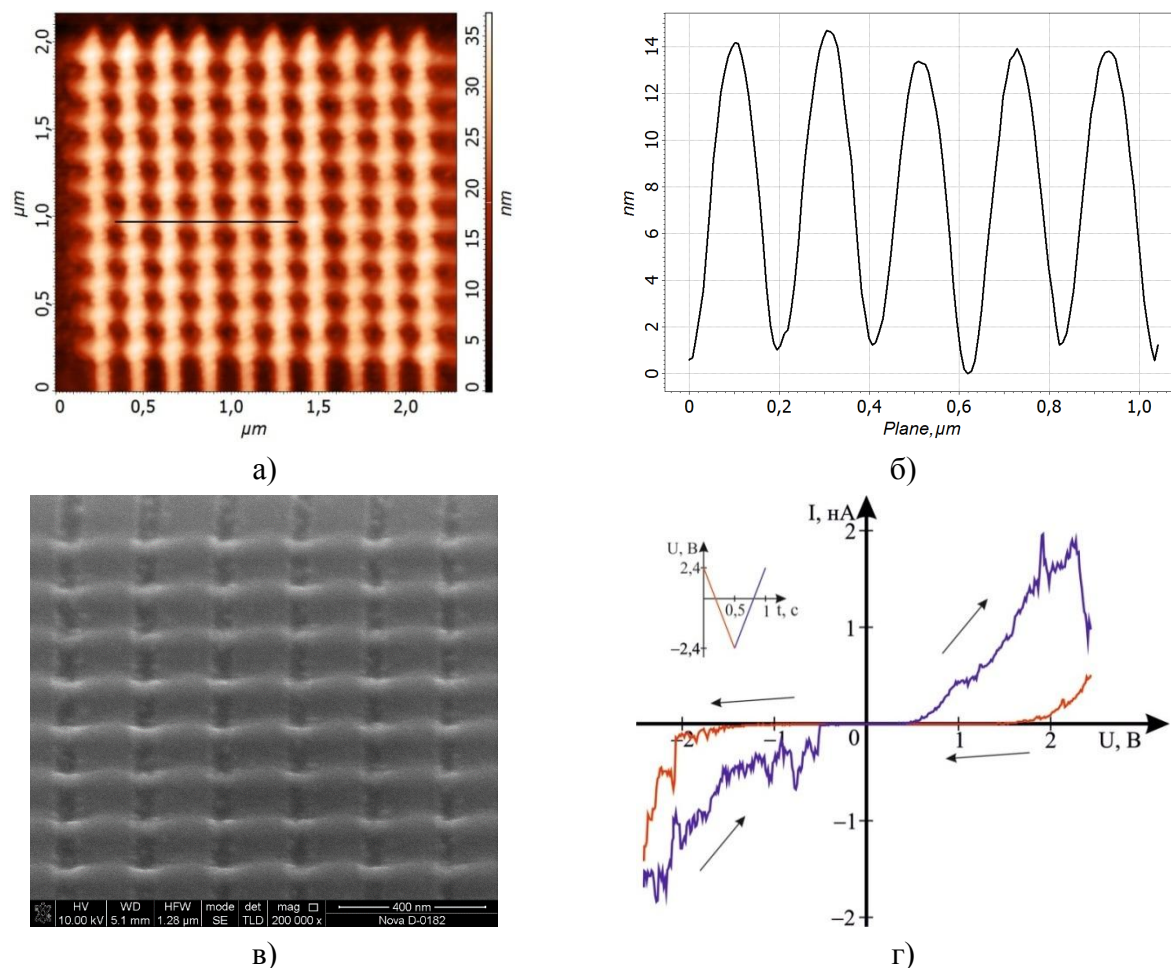


Рисунок 1. Формирование и исследование элемента резистивной памяти на основе мемристорных структур из оксида титана:
 а) – АСМ-изображение;
 б) – профилограмма вдоль линии на (а);
 в) – РЭМ-изображение;
 г) – вольтамперная характеристика мемристорной структуры

Для исследования электрических параметров полученного макета элемента резистивной памяти на основе оксида титана проводилось измерение их вольтамперных характеристик методом АСМ с использованием кремниевого кантилевера марки NSG 10 с проводящим платиновым покрытием. На Рис. 1г представлена ВАХ структуры, анализ которой показал, что при приложении положительного напряжения 2,4 В, ОНС титана переключалась в состояние с сопротивлением 15 ГОм (высокоомное состояние), а при приложении отрицательного напряжения 10 В пленка переключалась в состояние с сопротивлением 0,5 МОм (низкоомное состояние).

Также, анализ ВАХ макета элемента резистивной памяти показал, что оксидные наноразмерные структуры титана, сформированные методом локального анодного окисления, проявляют мемристорный эффект без проведения дополнительной операции электроформовки.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов формирования элементов резистивной памяти на основе оксидных наноразмерных структур титана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-32-00069 мол_а, № 16-29-14023 офи_м).

Оптомеханическое связывание в системе «АСМ кантилевер – полупроводниковый лазер»

П.А. Алексеев, В.А. Шаров, М.С. Дунаевский

*ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Россия
proxer@gmail.com*

При параллельной ориентации АСМ кантилевера и поверхности излучающего полупроводникового лазера система образует оптомеханический резонатор. В такой системе были исследованы оптомеханическое охлаждение и усиление в зависимости от материала и состава кантилевера, а также внешних условий.

Optomechanical coupling between AFM cantilever and semiconductor laser

P.A. Alekseev, V.A. Sharov, M.S. Dunaevskii

Ioffe Institute, 194021, Saint-Petersburg, Russia

When an AFM cantilever oriented parallel to the surface of the emitting semiconductor laser, the system forms an optomechanical resonator. In such a system, optomechanical cooling and amplification were investigated depending on the material and a composition of the cantilever, as well as external conditions.

В последнее десятилетие активно развиваются исследования в области физических свойств и разработки приборов на базе оптомеханических резонаторов [1]. Оптомеханический резонатор представляет собой оптическую полость, границы которой имеют механическую степень свободы. Например, если в резонаторе Фабри-Перо, состоящем из двух зеркал, одно из зеркал закреплено на механической пружине, то он будет оптомеханическим. Действительно, при накачке такого резонатора оптическим излучением на подвижное зеркало будет действовать оптическая сила (давление или болометрический эффект), пропорциональная плотности оптической энергии запасённой в резонаторе. При смещении подвижного зеркала оптическая добротность резонатора будет уменьшаться. Изменение оптической добротности приведёт к уменьшению плотности оптической энергии в резонаторе и соответственно силы действующей на подвижное зеркало. Зеркало вернётся в первоначальное положение. Таким образом, происходит связывание степеней свободы оптического и механического резонатора.

Вследствие оптомеханического связывания, регулируя взаимное расположение зеркал, можно управлять эффективным коэффициентом жёсткости пружины, на которой закреплено подвижное зеркало, а также коэффициентом затухания колебаний зеркала. Таким образом, возможно либо демпфировать колебания зеркала («охлаждать»), либо усилить колебания и переводить систему в состояние регенеративных осцилляций.

Коммерчески доступные АСМ кантилеверы стали одними из первых наномеханических резонаторов, на которых было продемонстрировано оптомеханическое охлаждение, которое позволило достигнуть снижения эффективной температуры зонда на три порядка [2]. При этом оптомеханическое связывание происходило за счёт теплового нагрева зонда. В качестве неподвижного зеркала можно использовать зеркало полупроводникового лазера. Целью данной работы было исследование свойств оптомеханического резонатора «АСМ кантилевер–полупроводниковый лазер» в зависимости от состава и материала зонда, а также внешних условий.

Исследования выполнялись на сканирующем зондовом микроскопе NTegra AURA (NT_MDT) в атмосферных и вакуумных (10^{-5} Bar) условиях при комнатной температуре. Использовались зонды Si-PPP-FM (Nanosensors) и Si_3N_4 – ORC8 (Bruker) с резонансной частотой $\sim 70\text{kHz}$. В качестве источника излучения использовался мощный (100 mW) GaAs/AlGaAs лазер, излучающий на длине волны 1.05 μm .

Было установлено, что в системе «АСМ кантилевер – полупроводниковый лазер» возможно оптомеханическое связывание, как при атмосферном давлении (в условиях низкой механической добротности), так и в условиях вакуума. Было показано, что в условиях вакуума возможно «охладить» Si_3N_4 зонд до температуры $\sim 80\text{K}$ (Рис. 1). Si зонд охлаждался менее эффективно из-за более быстрого отвода тепла [3], и уменьшения болометрического эффекта необходимого для оптомеханического связывания.

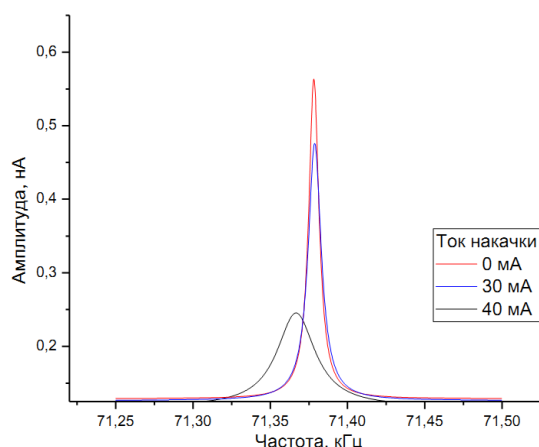


Рисунок 1. Амплитудно-частотная характеристика тепловых колебаний кантилевера при различных токах накачки лазера.

Ранее нами было показано, что при поглощении оптического излучения происходит сдвиг частоты и фазы колебаний АСМ зонда [4]. При параллельной ориентации поверхности излучающего лазера и кантилевера было обнаружено неоднородное распределение сдвига фазы колебаний вдоль кантилевера. При этом сканирование на разных резонансных частотах (1, 2, 3) выявило соответствие профиля сдвига фазы и профиля моды изгибных колебаний (Рис. 2).

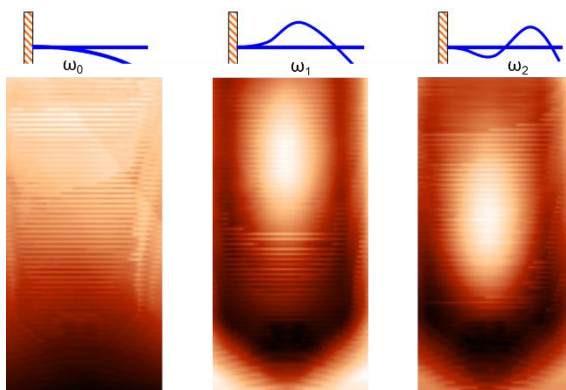


Рисунок 2. Распределение фазы колебаний при сканировании лазера на разных резонансных частотах.

Таким образом, при параллельной ориентации АСМ кантилевера и поверхности излучающего лазера возникает оптомеханическое связывание за счёт болометрического эффекта. Вследствие оптомеханического охлаждения температура Si_3N_4 зонда была снижено до $\sim 80\text{K}$. Показана возможность картирования изгибных мод кантилевера на разных резонансных частотах.

Работа поддержана грантом Президента РФ МК-7001.2016.2.

1. M. Aspelmeyer, T. J. Kippenberg, F. Marquardt, *Rev. Mod. Phys.* **86**, 1391-1452 (2014).
2. C. H. Metzger and K. Karrai, *Nature* **432**, 1002-1005 (2004).
3. M. Dunaevskiy, P. Alekseev, et al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 171105 (2015).
4. M. Dunaevskiy, P. Alekseev, et al., *Appl. Phys. Lett.* **103**, 053120 (2013).

Nematode epicuticle nanoscale morphology: insights from atomic force microscopy

G. Fakhrullina, E. Gayazova, F. Akhatova, R. Fakhrullin

Kazan federal university, 420008, Kazan, Republic of Tatarstan, Russian Federation
kazanbio@gmail.com

Here we report on imaging and nanomechanical characterisation of microscopic nematodes epicuticle using atomic force microscopy.

Caenorhabditis elegans nematode, as a typical and perhaps most studied nematode, is an extremely popular model organism in biomedicine and nanoscience. In addition, nematodes are among most dangerous human parasites and agricultural pests. All these facts outline the importance of fundamental research directed on *C. elegans*. Particularly important is establishing robust methodology to investigate the surface coat of cuticle, the external skeleton and armour of the microworms. We have recently introduced PeakForce Tapping non-resonance atomic force microscopy for imaging and nanomechanical mapping of *Caenorhabditis elegans* nematodes cuticle [1]. The animals were collected at various growth stages and imaged both in air and water at nanoscale resolution. Layer-by-layer glass surface modification was used to secure the adult and larvae microworms for imaging in water. We were able to resolve the microtopography of major body regions: head, annuli, furrows, lateral alae and tail region (Fig. 1). We have analysed the nanoscale surface features of three larval and adult hermaphrodite nematodes obtained during AFM imaging in natural environment. This allowed for numerical evaluation and comparison of annuli periodicity, roughness and furrows depth.

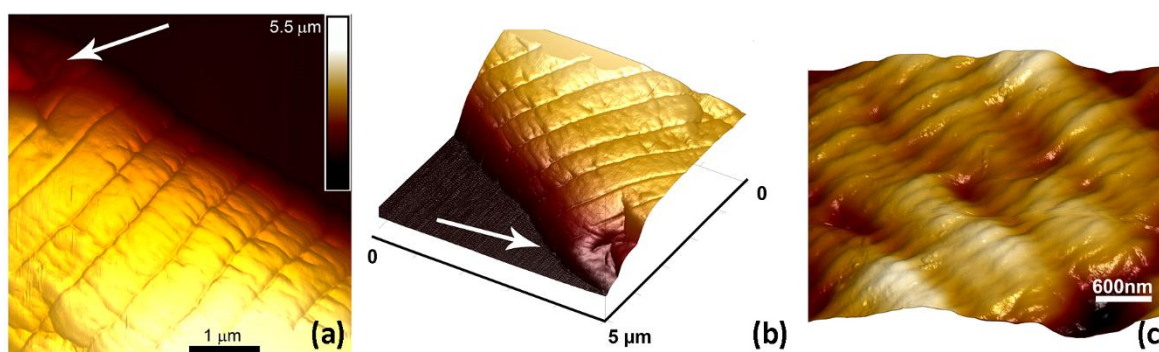


Figure 1. Typical Peak Force Tapping images of *C. elegans* nematode epicuticle taken at head region (a-b) (arrows indicate areas adjacent to sensory papillae) and body region (c) [1].

We have also performed nanomechanical mapping of surface deformation, Young modulus and non-specific adhesion, confirming that the mechanical properties of the nematode cuticle are non-uniform and differ depending on the age of the worms. We found that PeakForce Tapping AFM mode is a robust and simple approach applicable for nanoscale three-dimensional imaging and characterisation of *C. elegans* nematodes. We believe that this approach might be used for imaging of other nematode species and extended to imaging of live animals. This study was supported by Russian Science Foundation grant No 14-14-00924 and performed according to the Russian Government Program of Competitive Growth of Kazan Federal University.

1. G. Fakhrullina, F. Akhatova, M. Kibardina, D. Fokin, R. Fakhrullin *Nanomedicine: Biology, Medicine and Nanotechnology*, **13**, 483–491 (2017)

Совмещение зондовых и оптических методов для исследования свойств поверхности с нанометровым пространственным разрешением

В.В. Поляков¹, А.В. Шелаев¹, Е.В. Кузнецов¹, С.В. Тимофеев¹, Д.В. Казанцев^{1,2}

¹NT-MDT Spectrum Instruments, 124460, Москва, Зеленоград, Россия
polyakov@ntmdt-si.com

²Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Аликханова, 117218, Москва, Россия

Описаны современные приборы и методы, интегрирующие возможности сканирующей зондовой микроскопии с методами комбинационного рассеяния и инфракрасной (ИК) микро- и спектроскопии. Представлены экспериментальные результаты, показывающие возможность получения пространственного разрешения на уровне 10 нм в режимах ближнепольной оптической микроскопии в видимом и ИК диапазонах.

Combining probe and optical methods to study surface properties with nanometer spatial resolution

V.V. Polyakov¹, A.V. Shelaev¹, E.V. Kuznetsov¹, S.V. Timofeev¹, D.V. Kazantsev^{1,2}

¹NT-MDT Spectrum Instruments, 124460, Moscow, Zelenograd, Russia

²Institute of theoretical and experimental physics named after A.I. Alikhanov, 117218, Moscow, Russia

Modern devices and methods that integrate the capabilities of scanning probe microscopy with Raman and infrared (IR) micro- and spectroscopy methods are described. Experimental results showing the possibility of obtaining spatial resolution at the level of 10 nm in the near-field optical microscopy in the visible and infrared ranges are presented.

С момента появления, методы СЗМ получили широкое распространение как методы исследования рельефа и различных физических свойств (электрических, магнитных, механических и др.) поверхности с нанометровым пространственным разрешением. Однако, зондовые методы позволяют получать лишь косвенную информацию о химическом составе образцов. Оптические методы (конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния, ИК микро- и спектроскопия), с другой стороны, позволяют анализировать химический состав поверхности, но с ограниченным значением используемой длины волны пространственным разрешением. Совмещение их с зондовыми методами позволяет повысить пространственное разрешение оптических методов до уровня, определяемого, как правило, радиусом закругления используемого зонда.

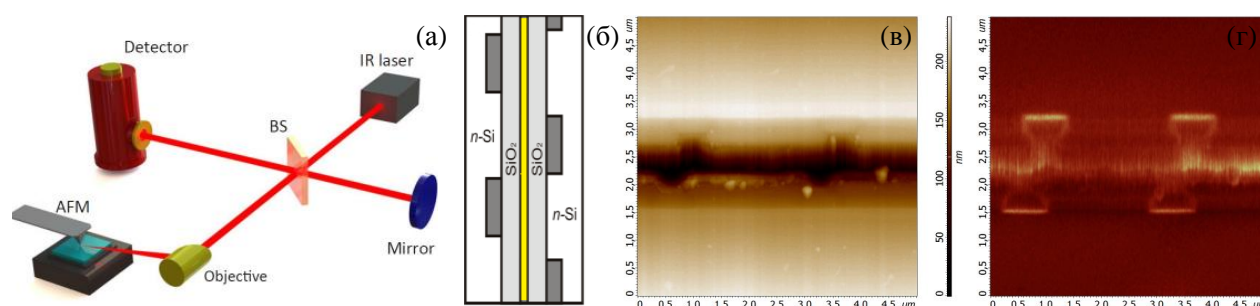


Рисунок 1. (а) – принципиальная схема экспериментальной установки,

(б) – схематическое изображение исследуемого образца,

(в) – рельеф образца,

(г) – оптическая фаза ближнепольного сигнала.

В данной работе представлены результаты (Рис. 1), полученные с помощью сканирующего ближнепольного оптического микроскопа «Интегра Нано ИК», в котором СЗМ интегрирован с оптическим устройством, состоящим из инфракрасного лазерного источника (СО₂-лазер с длиной волны $\lambda = 10,6$ мкм), интерферометра Майкельсона и болометра (Рис. 1). В этой системе, помимо рельефа образца, измеряются контрасты амплитуды и фазы рассеянного иголкой ИК излучения, соответствующие действительной и мнимой частям комплексной диэлектрической проницаемости образца.

Благодаря использованию приемов оптического гомодинамирования и синхронного детектирования на удвоенной (либо утроенной) резонансной частоте зондового датчика, удается выделить локализованную зондом составляющую рассеянного излучения. Тем самым, достигается пространственное разрешение, определяемое радиусом закругления зонда, составляющим около 10 нм.

Методы визуализации и определения физико-механических свойств поверхностей

А.Ю. Маринчук

ООО «Мелитэк», 620075, Екатеринбург, Россия
artemm@melytec.ru

Интуитивно понятный пользовательский интерфейс электронного микроскопа Phenom обеспечивает быструю высококачественную SEM-визуализацию с минимальной подготовкой. Его разрешение 8 нм и увеличение до 150000х, SE и BSE детекторы, встроенный EDS, 100x100 мм моторизованный этап решают большинство задач для повседневной электронной микроскопии.

Methods of visualization and determination of physical and mechanical properties of surfaces

A. Marinchuk

Melytec LLC, 620075, Ekaterinburg, Russia

The intuitive user interface of the Phenom electron microscope enables fast, high-quality SEM imaging with minimal training. Its resolution of 8 nm and magnification up to 150000x, SE and BSE detectors, integrated EDS, 100x100 mm motorized stage solves most of tasks for everyday electron microscopy. Additional eucentric stage and stage for mechanical testing push the boundaries of compact desktop SEM performance.

Самый быстрый, эффективный и универсальный настольный сканирующий электронный микроскоп с непревзойденными характеристиками: увеличение до 150 000 крат, разрешение 8 нм, детекторы вторичных и обратно-рассеянных электронов PhenomWorld.



Рисунок 1. Общий вид микроскопа Phenom XL.

Благодаря применению новой запатентованной технологии уже через 30 секунд после загрузки образца можно начинать работать и получать изображения с высоким разрешением.

Высокая яркость, длительный срок службы источника CeB6 (гексаборид церия) и запатентованная система быстрой загрузки образцов обеспечивают оператору свободный доступ к широким возможностям. Это оптимизированная по своим характеристикам система, дающая лучшее отображение результата в своем классе.



Рисунок 2. Пример ЭДС на микроскопе Phenom XL.

Интегрированная система энергодисперсионной спектрометрии (ЭДС) позволяет проводить мгновенный анализ химического состава образцов.

Микроскоп Phenom XL позволяет работать с разнообразными образцами в различных режимах:

- Размер образцов до 100 мм x 100 мм
- Моторизованный столик с ходом 50 мм x 50 мм или 100 мм x 100 мм
- Несколько режимов вакуума
- Эвцентрический моторизованный столик с возможностью наклона образца (высотой до 35 мм и диаметром до 30 мм) от -15° до $+90^\circ$ и вращением на 360° .
- Столик для проведения испытаний на растяжение/сжатие. Нагрузка до 1000 Н, перемещение до 10 мм, отображение циклических испытаний на графике.
- Переменное ускоряющее напряжение: 5,10,15,20 кВ
- Детекторы вторичных и обратно-отраженных электронов
- Разрешение 14 нм
- Энергетическое разрешение Mn Ka ≤ 137 эВ

Эвцентрический столик реализуется в стандартном держателе и может быть сразу загружен в микроскоп. Позволяет производить моторизованное перемещение образца в четырех осях: Z (высота), R (вращение), T (наклон) и X' (доп.). Наклон столика: от -15° до $+90^\circ$, вращение 360° . Интерактивная 3D-визуализация камеры и положения образца наглядно показывает позицию образца, программа сама контролирует и оберегает образец от столкновения с элементами микроскопа, находящимися внутри камеры.

Столик для проведения испытаний на растяжение/сжатие позволяет испытывать образцы как в камере микроскопа, так и вне ее с максимальной нагрузкой 1000 Н. Диапазон скоростей: от 0,1 мм/мин до 1 мм/с, перемещение: 10 мм, ход поршня от 10 мм до 20 мм

Иновационные решения в области виброзащиты научного и технологического оборудования

А.Б. Шубин

*ООО «Остек-АртТул», Москва, Россия
d2dnano@gmail.com*

Необходимость получения предельных разрешений, манипуляции с нано и микрообъектами, а также создание наноструктур, требуют технических решений как для максимального подавления шумов от источников вибраций, так и максимальной защиты (изоляции) исполнительных элементов технологического оборудования и чувствительных элементов измерительного оборудования от воздействия шумового спектра в местах расположения. Компания Остек предлагает комплекс инновационных технических решений для борьбы с источниками вибраций и их воздействием для защиты атомно-силовых микроскопов, электронных просвечивающих и сканирующих микроскопов, оптических и интерференционных микроскопов высокого разрешения, зондовых станций, установок проекционной литографии, сверхточных систем измерения веса и др. приборов и устройств, требующих максимальной виброзащищенности для успешной эксплуатации.

Innovative solutions to protect scientific and technological equipment from vibrations

A.B. Shubin

Ostec-ArtTool Ltd., Moscow, Russia

The need to obtain maximum resolution, manipulations with nano and microobjects, as well as the creation of nanostructures, require technical solutions both for maximum suppression of noise from vibration sources and for maximum protection (isolation) of executive elements of process equipment and sensing elements of measuring equipment against noise spectrum in the places of location. Ostec company offers a range of innovative technical solutions for controlling vibration sources and their impact for the protection of atomic force microscopes, electronic transmission and scanning microscopes, high-resolution optical and interference microscopes, probe stations, projection lithography sets, ultra-precise weighing systems and other devices that require maximum vibration protection for successful operation.

Учет влияния шероховатости на измеряемые значения твердости в рамках метода инструментального индентирования

И.И. Маслеников¹, В.Н. Решетов¹, А.С. Усеинов¹, А.Б. Шубин²

¹ ФГБНУ ТИСНУМ, 108840, Троицк, Москва, Россия

² ООО «Остек-АртТул», Москва, Россия
useinov@mail.ru

Предложена модель учета влияния локальной шероховатости исследуемой поверхности на измеряемое значение твердости в методе инструментального индентирования. Показано, что за счет введения поправки для величины контактной глубины индентирования удастся существенно повысить точность измерения твердости на сильно шероховатых поверхностях. Представлена экспериментальная проверка предложенного способа коррекции на модельных образцах.

Reducing the influence of surface roughness on hardness measurement using instrumented indentation test

I.I. Maslenikov¹, V.N. Reshetov¹, A.S. Useinov¹, A.B. Shubin²

¹ FSBI TISNCM, 108840, Troitsk, Moscow, Russia

² Ostec-ArtTool Ltd., Moscow, Russia

A model is proposed for taking into account the influence of the local roughness of the surface under investigation on the measured hardness value in the instrumental indentation method. It is shown that, due to the introduction of the correction for the value of the contact depth of indentation, it is possible to substantially increase the accuracy of hardness measurements on highly rough surfaces. An experimental verification of the proposed method of correction on model samples is presented.

В настоящее время широко распространенным методом исследования механических свойств поверхности в нанометровом и микронном диапазоне является метод инструментального индентирования [1]. Одним из основных предположений используемой в данном методе модели является предположение о идеальной гладкости поверхности. В условиях реального эксперимента поверхность можно считать достаточно гладкой, если глубина индентирования в 20 раз превышает параметр шероховатости R_a [2].

При значительном уровне шероховатости увеличивается не только разброс данных, но и происходит смещение оценки истинного значения твердости измеряемой поверхности: среднее значение измеренной твердости не соответствует данной величине. Известен подход [3], при котором для достаточно плоского индентора учет высоко частотной шероховатости производится в рамках замены величины контактной глубины индентирования $h_c \rightarrow h_c - 2.46 \cdot R_a$. Данное предположение основано на том, что при Гауссовом распределении высот в 95% случаях элементы поверхности находятся в диапазоне от $-2.46 \cdot R_a$ до $2.46 \cdot R_a$: в таком случае контакт наступает выше средней линии поверхности, к которой в дальнейшем происходит «сминание» вершин.

Вместе с тем, очевидно, что данная модель не является полной. В случае «низкочастотной» шероховатости, т.е. для поверхностей, у которых отношение радиуса автокорреляционной функции $\sigma_{xy} = \sigma_x = \sigma_y$ к среднеквадратическому значению разброса высот σ_z превышает $ctg(\alpha)$, где α – угол между высотой и гранью индентора, индентор уже является «острым», а в предельном случае является практически пиком, по сравнению с шероховатостью поверхности. В таком случае, корректировку h_c имеет смысл производить на некоторую величину z_c лежащую в диапазоне от 0 до $3\sigma_z$.

Целью данной работы являлось определение функции $z_c/\sigma_z = f(\sigma_{xy}/\sigma_z)$. Для получения данной зависимости было построено несколько серий массивов с гауссовым распределением точек по высоте (стандартное отклонение σ_z) и с автокорреляционной функцией, имеющей двумерный гауссов вид (стандартное отклонение σ_{xy}). Вид данной зависимости представлен на рисунке 1.

Экспериментальные значения σ для субмикрометрового диапазона линейных размеров могут быть получены методами сканирующей зондовой микроскопии.

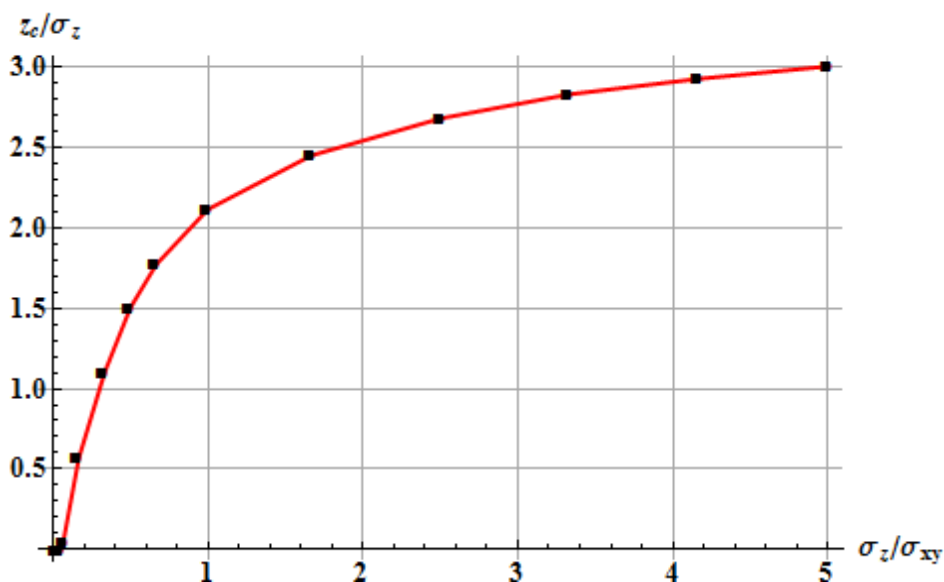


Рисунок 1. Среднее значение высоты касания поверхности в зависимости от параметра, определяющего «частоту» шероховатости поверхности.

Данное соотношение было применено для корректировки среднего значения твердости, измеренной по методу инструментального индентирования для различных величин максимальной нагрузки на образцах с различным уровнем шероховатости.

1. W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Res.* **19**(1), 3-20 (2004).
2. ISO/FDIS 14577-1:2015; Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters.
3. J.-Y. Kim, J.-J. Lee, Y.-H. Lee, J. Jang, D. Kwon, Surface roughness effect in instrumented indentation: A simple contact depth model and its verification, *J. Mater. Res.* **21**(12), 2975-2978 (2006).

Атомно-силовые микроскопы компании Park Systems

С.В. Бутяйкин, В.В. Чебуркин

ООО «Промэнерголаб», 107392, Москва, Россия
svb@csl.ru

Компания Park Systems – это один из лидеров в области атомно-силовой микроскопии. Их оборудование вобрало в себя самые передовые технологии и почти 30-летний опыт работы в данной сфере. Park Systems представляет два типа АСМ: лабораторного уровня и промышленного уровня. В обоих типах систем используется одинаковая технология производства и элементная база. Наиболее популярными и широко распространенными являются микроскопы лабораторного уровня серии NX. Флагманами данной серии являются АСМ NX10 и NX20 (для анализа малых (до 50 мм) и больших (до 200 мм) образцов соответственно).

Park Systems Atomic Force Microscopes (AFM)

S.V. Butiaikin, V.V. Cheburkin

«Promenergolab» LLC, 107392, Moscow, Russia

Park Systems is a global nanometrology equipment company focused on the development, production and sale of the atomic force microscopy systems. This equipment has incorporated the most advanced technology and 20 years' experience in this field. Park Systems offers a wide number of AFMs that can be used for different jobs: research grade AFMs and industrial grade AFMs. In both types of systems the same production technology and element base are used. The most popular and widespread are the research grade microscopes of the NX series. The flagships of this series are NX10 and NX20 AFMs (for analysis of small (up to 50 mm) and large (up to 200 mm) samples, respectively).

АСМ NX20 обладает непревзойденной точностью, скоростью сканирования и долгим сроком службы кантилеверов, что особенно важно для современных задач. Данный микроскоп сочетает в себе мощь, универсальность и простоту использования, что идеально подходит для анализа дефектов и исследования крупных образцов.

Основными отличительными особенностями наших АСМ являются:

- Технология устранения взаимных помех, которая всегда позволяет получать плоские, не искривленные изображения без необходимости в их дальнейшей обработке
- Бесконтактный метод измерений True-Non-Contact, который, в отличие от распространенного полуконтактного метода (Tapping Mode), не повреждает поверхность образца и позволяет сохранять остроту кантилевера, увеличивая его срок службы без ущерба в пространственном разрешении
- Использование детектора с низким уровнем собственных шумов – это позволяет получать изображения с высочайшим разрешением вплоть до 0.02 нм, а также избавляет Вас от нежелательных артефактов, возникающих при сканировании на сильных перепадах высот

Также высокая производительность обеспечивается за счет объединения в одной системе большого количества высокоточных элементов:

- Использование двух независимых сканеров позволяет получать топография образцов такой, какая она есть на самом деле. В то время, как в обычных АСМ используются трубчатые пьезосканеры, вносящие сильные искажения в получаемые результаты, в наших АСМ XY сканер перемещает сам образец в горизонтальной плоскости, а Z сканер перемещает только кантилевер вдоль вертикальной оси

- Сами сканеры имеют по две пары высокоточных позиционных сенсоров, компенсирующих взаимные ошибки перемещения друг друга. Это позволяет измерять большие образцы с такой же высокой точностью, как и очень мелкие структуры

- Основной рабочий модуль, на который крепится сканирующая головка с кантилевером, а также предметный столик со сканером изготовлен из элементов с практически одинаковыми значениями коэффициента температурного расширения. Это позволяет значительно снизить температурный дрейф кантилевера относительно образца. В дополнение может использоваться система активного температурного контроля, поддерживающая температуру внутри измерительной камеры на одном уровне

- Использование высокомогущей оптики позволяет наводиться на желаемые области образца – это дает Вам возможность исследовать большое количество одинаковых образцов в одном и том же месте

- Все АСМ данной серии управляются с помощью высокоскоростной электроники. Данный блок является универсальным: он позволяет повысить точность измерения и скорость обработки данных, а также идеально подходит для точного измерения токов и напряжений

Несмотря на сложность конструкции данных АСМ, они удивительно просты в использовании и легки в управлении даже начинающими пользователями, не имеющими никаких знаний в области АСМ:

- Простое и понятное программное обеспечение имеет анимированные презентации, помогающие Вам подготовить АСМ к измерению всего в 4 клика (к тому же данное ПО русифицировано!!!)

- Система автоматически подводит кантилевер к поверхности образца на необходимое расстояние – оператору не стоит опасаться, что он может повредить образец или кантилевер

- Уникальный дизайн измерительной головки позволяет с легкостью заменить исследуемый образец или кантилевер без необходимости снятия самой головки – это позволяет поддерживать воспроизводимость на самом высоком уровне. При необходимости замены самой головки также не возникает никаких трудностей – механизм крепления типа «ласточкин хвост» предоставляет возможность установки головки единственно возможным способом

- Интуитивная настройка лазерного луча на кантилевер с помощью всего двух ручек еще больше упрощает процесс работы с АСМ: держатели кантилеверов спроектированы таким образом, что после их установки на головку лазер уже наведен на них и Вам остается только подстроить его на сам кантилевер, а затем получить сигнал на фотодетекторе

Наиболее популярными областями исследования с помощью данных АСМ являются:

- Измерение топографии и шероховатости поверхности подложек
- Анализ и отображение дефектов
- Изучение электрических свойств с высоким разрешением по току (до пА)
- Анализ механических свойств, таких как жесткость, вязкость, упругость

Широкий выбор режимов сканирования и дополнительных аксессуаров позволяет оснастить АСМ таким образом, что Вы сможете измерить любые свойства, которые необходимы, а также позволяет оснащать микроскоп под новые задачи и области применения.

Техническая поддержка высококвалифицированным персоналом на стороне пользователя, а также онлайн поддержка гарантируют, что Вы всегда сможете решить любую возникающую проблему.

Последние разработки Oxford Instruments Asylum Research и Anasys Instruments в области АСМ и родственных методов

В.С. Неудачина

*Intertech Corporation, 119333 Москва, Россия
vsn@intertech-corp.ru*

В докладе обсуждаются последние разработки ведущих мировых производителей оборудования для реализации АСМ и родственных методов – Oxford Instruments Asylum Research и Anasys Instruments – для решения задач материаловедения.

Recent AFM-Based Developments by Oxford Instruments Asylum Research and Anasys Instruments

V.S. Neudachina

Intertech Corporation, 119333 Moscow, Russia

The report reviews the most recent developments proposed by leading international manufacturers of AFM and AFM-based equipment, Oxford Instruments Asylum Research and Anasys Instruments, for material science and biological applications.

Ведущие мировые производители оборудования для реализации АСМ и родственных методов – американские компании Oxford Instruments Asylum Research и Anasys Instruments – представили целый ряд новых разработок и подходов для расширения арсенала инструментов современного материаловедения и биологии. Одной из наиболее интересных разработок компании Oxford Instruments Asylum Research является новая версия прибора Cypher для быстрой записи видео со скоростью до 625 линий/с (Cypher VRS) с высочайшим пространственным разрешением. Данная разработка крайне полезна и интересна как для решения задач биологии, так и для изучения микро- и наносистем и структур. Так, в докладе обсуждается использование данного оборудования для изучения расщепления ДНК дезоксирибонуклеазой, а также для изучения механизма самосборки коллагена для последующего использования в качестве субстрата.

Компания Anasys Instruments представила целый ряд новых разработок в области нано-ИК (AFM-IR) и s-SNOM. Предложен новый инструмент для исследования как мягких (полимерных), так и неорганических материалов, комбинирующий методы ИК-микроскопии, реализованной через зонд атомно-силового микроскопа (нано-ИК), и СБОМ в поверхностно-чувствительной конфигурации (s-SNOM) – nanoIR2-s. Первый метод позволяет уменьшить разрешение ИК-микроскопии до 10 нм (при использовании полуконтактного режима), в то время как s-SNOM используется для изучения и визуализации оптических свойств 2D-материалов и в области фотоники. Метод s-SNOM использует набор различных лазеров (квантово-каскадный, ИК-Фурье-лазер, CO₂-лазер и т.д.), что позволяет подобрать источник с оптимальным диапазоном частот для решения конкретной задачи материаловедения. Другая версия прибора серии – nanoIR2-FS – предназначена для быстрого картирования поверхности в режиме нано-ИК с разрешением от 10 нм, что достигается при помощи использования импульсного сфокусированного ИК-лазера с перестраиваемой длиной волны и полуконтактного режима работы АСМ. Комбинирование вышеуказанных методов с классическими режимами АСМ (контактный/полуконтактный режим), методами наномеханических измерений, такими как контактный резонанс Лоренца, и нанотермическим анализом делает приборы серии nanoIR2 уникальным и универсальным инструментом для широкого круга материаловедческих задач, а также для прямого и обратного инжиниринга.

Новые возможности атомно-силовой микроскопии от Nanosurf

А.С. Шуравин

*ООО Контек, 119331, Москва, Россия
andrey@conetech.ru*

Швейцарская компания **Nanosurf** является ведущим производителем атомно-силовых микроскопов (АСМ). В линейке производимого оборудования сканирующие туннельные и атомно-силовые микроскопы для задач обучения, универсальные АСМ для задач материаловедения, микроскопы для биологических задач. Метод атомно-силовой микроскопии находит все более широкое применение в науке и на производстве благодаря новым разработкам компаний-производителей оборудования. Так, например, система Flex-ANA от Nanosurf позволяет проводить автоматизированный наномеханический анализ больших образцов или нескольких образцов. Возможные применения Flex-ANA: изучение полимерных покрытий на медицинских трубках (например, катетеров) с целью улучшения их биосовместимости, изучение механических свойств клеток или тканей, известно, что изменение их жесткости часто связано с болезненным состоянием, исследование гидрогелей, которые сегодня используются для многих биомедицинских применений, включая контактные линзы, искусственные перевязочные материалы для ран, сгущающие и стабилизирующие агенты для лекарств и др. Анализ проводится в разных точках, высота которых может различаться вплоть до 5 мм.

New possibilities of Atomic Force Microscopy from Nanosurf

A.S. Shuravin

Conetech Ltd, 119331, Moscow, Russia

Nanosurf is the leading manufacturer of Atomic Force Microscopes from Switzerland. Nanosurf product line consists of Scanning Tunneling Microscopes and Atomic Force Microscopes (AFM) for educational purposes, flexible AFM for material science and AFM for life sciences. For instance, Flex-ANA system gives new possibilities for automated nanomechanical analysis of large samples or several samples. System can be used for investigation of polymeric coatings on medical tubing, cell and tissue mechanics, hydrogels and so on. New challenges in medicine and life sciences can be solved by using FlexFPM microscope with nanofluidic system. It allows single cell manipulations like single cell adhesion, single cell injection and extraction, single cell isolation, single bacteria adhesion [1], colloidal spectroscopy, nanolithography, patch clamp [2] and so on. New and very interesting apparatus for Correlation Microscopy is AFSEM – AFM attachment for Scanning Electron Microscope. It can be used for acquisition of 3D information and surface properties such as topography, mechanical properties, electrical properties, 3D mapping of elemental composition (with EDX) and other [3].

Говоря о медицине и науках о жизни, стоит отдельно выделить атомно-силовой микроскоп с системой нанофлюидики FlexFPM. Микроскоп создан для решения задач, связанных с изучением изолированных клеток. FlexFPM позволяет измерять адгезию отдельных клеток, бактерий [1], проводить инъекцию и экстракцию, переносить единичные клетки, проводить нанолитографию и маркировку, коллоидную спектроскопию. Одной из возможностей АСМ FlexFPM является возможность проведения эксперимента методом локальной фиксации потенциала (patch-clamp). Преимущества FlexFPM перед традиционным patch-clamp со стеклянными пипетками следующие: в отличие от пипеток, есть возможность изучения движущихся (осциллирующих, пульсирующих) клеток, не наносится повреждение мембране клетки, т.к. сила является контролируемым параметром, при работе с FlexFPM обмен с клеткой будет лишь малого

объема, что предотвращает шок от изменения солевого состава [2]. Клетка может остаться живой после patch-clamp эксперимента на FlexFPM.

В последнее время все большее развитие и распространение имеет корреляционная микроскопия. Одним из ее видов является сочетание методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии. Nanosurf совместно с компанией GETec представляют АСМ в виде приставки для сканирующего электронного микроскопа - AFSEM. Конструкция AFSEM позволяет использовать ее практически в любом растровом электронном микроскопе или системе с фокусированным ионным пучком. Основными преимуществами использования AFSEM с СЭМ являются: картирование поверхности в 3D, визуализация свойств поверхности (топографических, механических, электрических, элементного состава при использовании EDX), in-situ наномеханические испытания и др. [3]

Компания Nanosurf является разработчиком «кастомных» решений под существующие требования заказчиков. В 2008 году было получено первое изображение частицы на Марсе на АСМ от Nanosurf (в составе модуля Phoenix Mars Lander).

1. E. Potthoff et al. *Nanoscale* **7**, 4070-4079 (2015).
2. D. Ossola et al. *Nano Letters* **15**, 1743-1750 (2015).
3. Dalia Yablon et al. *Microscopy and Analysis* **31**(2), 14-18 (AM) (2017)

Разработки в области вакуумного технологического оборудования для лабораторного применения

С.Ю. Краснобородько

*ООО «СИТЭК», 125315, г. Москва, РФ
bykov@sitec.pro*

Российская научно-производственная компания ООО «СИТЭК» представляет свои разработки в области нанотехнологий, такие как уникальный сканирующий зондовый микроскоп, вакуумное оборудование для магнетронного распыления металлов, плазмохимического травления и осаждения. ООО «СИТЭК» производит оборудование под брендом AFMHD.

Developments in the field of vacuum process equipment for laboratories

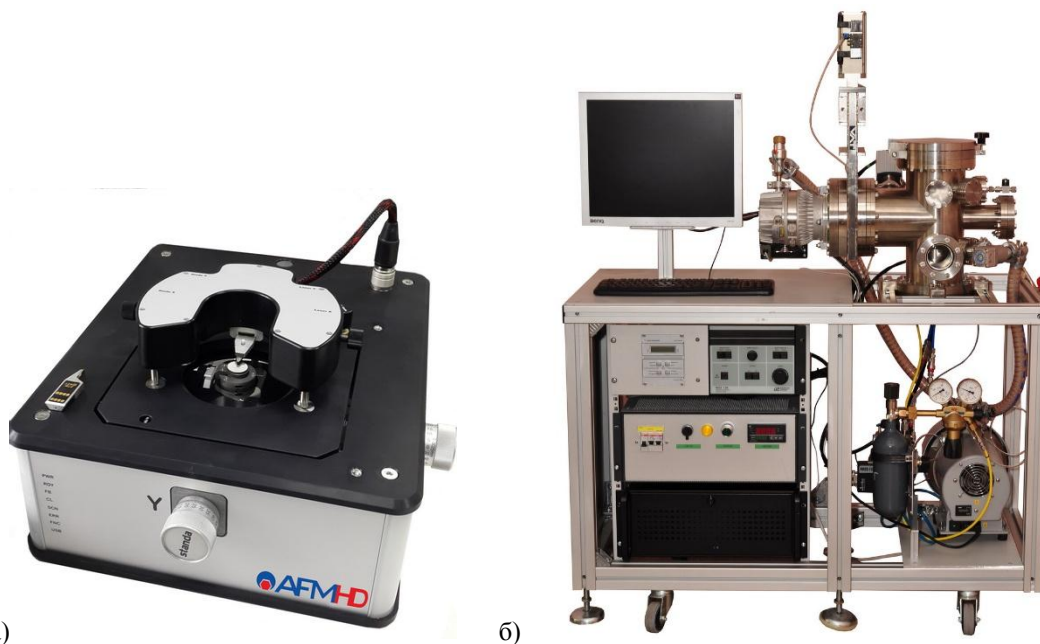
S.Yu. Krasnoborodko

LLC "SITEC", 125315, Moscow, Russia

Russian scientific company SITEK LLC presents its developments in nanotechnology area such as advanced scanning probe microscope, vacuum processing equipment for magnetron sputtering of metals, plasma-chemical etching and deposition. SITEK LLC produces nanotechnology equipment under AFMHD brand.

В настоящее время новые материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых находятся в нанометровом диапазоне, уже вышли за пределы научных лабораторий и начинают использоваться в электронике, машиностроении, строительстве, медицине и других отраслях, окружающих нас. В связи с этим, особенно актуально стоит вопрос создания инструментов и методов для измерения параметров объектов, линейные размеры которых находятся в нанодиапазоне. Одними из основных методов, обеспечивающих высокую точность в диапазоне нанометров является сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ), позволяющая получать комплексную информацию о характеристиках поверхности образца, таких как морфология поверхности, проводимость, распределение электрического потенциала, магнитная доменная структура и др. за один цикл сканирования.

За прошедшие несколько десятилетий конструкции зондовых микроскопов отработаны до мельчайших деталей, существует множество производителей как в РФ так за рубежом, однако ряд слабых мест у проиборов остается и на текущий момент. В первую очередь это точность перемещения образца и небольшой диапазон хода сканирующего элемента, накладывающие ряд ограничений на подготовку образцов. Также стоит отметить, что подобные системы имеют высокую стоимость, зачастую неподъемную для научно-образовательных лабораторий. Среди разработок нашей компании представлен исследовательский сканирующий зондовый микроскоп Corvus (рис. 1а), который имеет плоскопараллельную систему сканирования по осям X, Y, Z. Данная конструкция обеспечивает отличную линейность и плоскостность перемещения, в отличие от классических сканеров на основе пьезотрубок, поверхностью сканирования в которых является сфера. Кроме того, плоскопараллельный сканер обладает высокой механической прочностью по сравнению с хрупкими пьезотрубками, таким образом, можно избежать ограничений по массе образца и его шероховатости. Использование плоскопараллельной системы сканирования с оптическими датчиками перемещения позволяет, без ухудшения линейных характеристик прибора, увеличить его диапазон сканирования вплоть до 200x200x15мкм.



а) СЗМ Corvus; б) Малогабаритная вакуумная установка.

Конечно, в исследовательских лабораториях актуально иметь инструменты и для модификации поверхности, включая осаждение тонких пленок. Для решения данных вопросов нами разработана линейка вакуумного технологического оборудования. Малогабаритная установка магнетронного напыления (рис. 1б) предназначена для осаждения металлических слоев. Установка плазмохимического травления предназначена для плазмохимического травления широкого спектра материалов, удаления фоторезиста в кислородной плазме, очистки и модифицирования поверхности подложек и структур. Установка плазмохимического осаждения предназначена для осаждения из газовой фазы диэлектрических слоев (SiO_2 , Si_3N_4 и др.) Установки позволяют работать с пластинами диаметром до 100 мм и ориентированы на лабораторное, исследовательское и образовательное применение.

1. В.Л. Миронов, *Основы сканирующей зондовой микроскопии* (Техносфера), 110 (2004).
2. Л. Майссела, Р. Глэнга, *Технология тонких пленок: справочник* (М.:Советское радио), 664 (1977).
3. Е.П. Шешин, *Вакуумные технологии* (Интеллект), 504 (2009).

Сканирующая зондовая микроскопия в условиях сверхвысокого вакуума.

Технологии и возможности Scienta Omicron

M.G. Minin, N.V. Kuzmina

ООО «Группа Ай-Эм-Си», 117638, Москва, Россия
minin@imc-systems.ru

Настоящая работа рассказывает о сканирующем зондовом микроскопе Fermi DryCool™, объединяющем в себе сухой криостат со сверхточной сканирующей головкой и сканером QPlus для исследований зондовыми методами в условиях сверхвысокого вакуума при температурах ниже 10К.

Scanning Probe Microscopy under Ultra High Vacuum. Technologies and Advantages from Scienta Omicron

M.G. Minin, N.V. Kuzmina

IMC Group Ltd., 117638, Moscow, Russia

The goal of the present work is to introduce the Fermi DryCool™ SPM combining a cryogen-free cooling system with a state-of-the-art SPM head for high resolution STM and QPlus imaging and spectroscopy in UHV for extended operations at low (<10K) temperatures.

Современные СЗМ, ориентированные на работу в условиях низких температур преимущественно используют жидкий гелий в качестве хладагента, что является дорогостоящим, небезопасным и сложным решением. Компания Scienta Omicron представляет альтернативное решение, позволяющее многократно увеличить время непрерывных экспериментов. Уникальная технология DryCool™, позволяет использовать технологию замкнутого цикла с сухим криостатом, одновременно обеспечивая механическую развязку для исключения вибраций. Получаемая сканирующая система обеспечивает ультранизкие уровни дрейфа, высокую стабильность и возможность проводить практически неограниченные по времени эксперименты с различными зондовыми методиками.

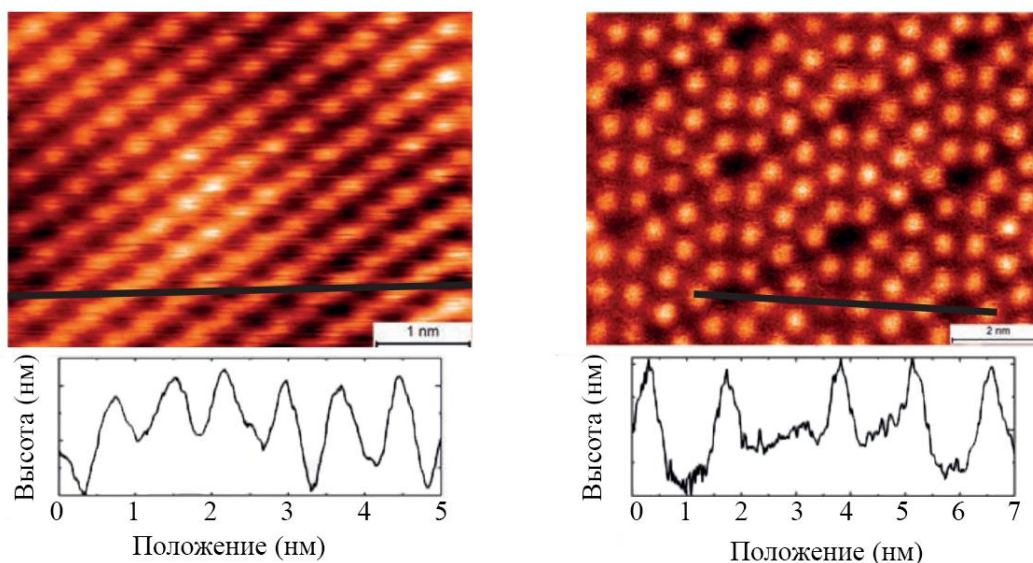


Рисунок 1. Атомарное разрешение с помощью СЗМ Scienta Omicron Fermi DryCool, полученное на поверхности NaCl (100) (слева) и Si (111) (справа).

На Рисунке 1 наглядно продемонстрированы результаты, полученные с помощью Fermi DryCool на различных объектах в наноразмерном масштабе.

Experimental approach for investigating polarization and strain switching dynamics in ferroelectric/ferroelastic materials

J. Schultheiß, S. Zhukov, R. Khachatryan, Y.A. Genenko, J. Koruza

Institute of Materials Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 2, 64287 Darmstadt, Germany
schultheiss@ceramics.tu-darmstadt.de

An experimental method for simultaneous time-resolved measurements of polarization and strain was developed. The presence of multiple events during polarization switching of multiaxial ferroelectric/ferroelastic materials was revealed and characteristic times and activation fields were determined.

The polarization switching in ferroelectric single crystals is generally described by the Kolmogorov-Avrami-Ishibashi (KAI) model [1], while a more universal model was proposed for heterogeneous media, such as polycrystalline ceramics or polymers [2]. However, all these models assume one characteristic switching time or a distribution thereof, which is related to one characteristic switching event. While this seems to be sufficient to describe the polarization dynamics, the models fail to give an insight to the accompanying changes of the macroscopic strain. On the other hand, results from macroscopic strain and in-situ diffraction measurements clearly show that switching in most widely-used ferroelectrics, which are also ferroelastic, occurs by multiple steps [3]. A deeper understanding of the switching process could be achieved if the physical parameters that characterize the multiple switching events could be determined simultaneously.

The aim of this work was therefore to develop an experimental approach for simultaneous measurements of the time-dependence of the macroscopic polarization and strain over a broad time domain of six orders of magnitude using the pulse method. A high-voltage (HV) switch was combined with a large capacitor, providing a HV pulse rise time of 200 ns. The time-dependence of polarization and strain was characterized by a conventional Sawyer-Tower circuit and an optical displacement sensor, respectively. The setup was used to evaluate the switching dynamics of a series of tetragonal and rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ compositions (Figure 1). A simple model is suggested, which allows us to extract a characteristic switching time, as well as a time distribution. The activation fields for multiple events can be determined from field-dependent measurements. The experimental determination of the switching parameters is an important requirement for a more complete description of the switching process in ferroelectric/ferroelastic materials and represents the basis for future theoretical calculations of the switching dynamics.

1. Y. Ishibashi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 506 (1971)
2. Y. A. Genenko et al., *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 2058 (2012)
3. J. E. Daniels et al., *J. Appl. Phys.*, **115**, 224104 (2014)

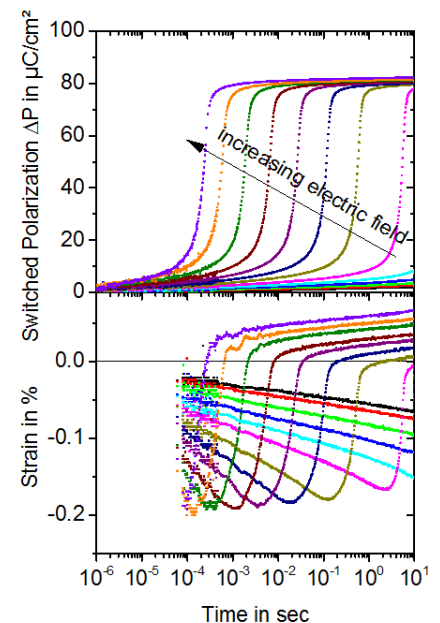


Figure 1. Simultaneous measurement of polarization and strain dynamics at various fields (0.5kV/mm–1.3kV/mm) for rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ polycrystalline ceramic.

Nanoscale domain structures and local property characterization of multiferroic materials via Scanning Probe Microscopy

K.Y. Zhao, H.R. Zeng, J. Zou, H.Z. Yu, J.T. Zeng, G.R. Li

Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 200050, Shanghai, China
huarongzeng@mail.sic.ac.cn

In this work, high resolution, scanning thermal-piezoelectric microscopy (SThPM) was developed based on the previous piezoresponse force microscopy and 3ω -scanning thermal microscopy, and was applied to perform studies of nanoscale domains and their electrical, thermal behavior of multiferroic materials.

SThPM was used to investigate nanodomains and their electromechanical and thermal response of BFO thin films. The domain wall width was found to be 1.8nm in well consistent with that of first principle calculations. SThPM was also employed to explore the polarization dynamics and local I-V behavior of Mn-BiFeO₃ thin films deposited at different oxygen pressure. Local thermal conductivities (λ) at domains and domain walls are closely related to the inhomogeneous stress distribution around them. The abnormal electromechanical responses, induced by the tip fields applied to the epitaxial BFO thin films, were firstly observed. The possible underlying mechanism for it was proposed. SThPM provides a powerful tool for in-situ characterizing local electromechanical and thermal properties of multiferroic materials and devices.

**Domain configuration, phase transition and local switching behavior
in as-grown 0.67 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.33 PbTiO₃ single crystal
revealed by Piezoresponse force microscopy**

V. Ya. Shur¹, Qingyuan Hu¹, D.O. Alikin¹, A.P. Turygin¹, Xiaoyong Wei²

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg 620000, Russia*

²*Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education & International Center for Dielectric Research, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

Domain configuration in morphotropic phase boundary composition, Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.34PbTiO₃ (0.67PMN-0.33PT), single crystal have been investigated by Piezoresponse force microscopy.

The coexistence of monoclinic M_A and M_C phases in such 0.67PMN-0.33PT single crystal is visualized in Piezoresponse force microscopy and confirmed in the successively performed Polarized micro-Raman measurement. The temperature induced phase transition behavior is also investigated by Piezoresponse force microscopy. The M_A-type domains still exhibit pronounced signal at 250°C, whereas the M_C-type domains disappears at the Curie temperature. Piezoresponse hysteresis loops acquired from different domains indicate distinctive local switching characteristics. Moreover, the tip-induced domain growth and relaxation kinetics are also investigated. The results mentioned above indicate that the MPB composition, 0.67PMN-0.33PT, has a combination of relaxor and ferroelectric state, which is considered as the origin of its high piezoelectric performance.

Multi-frequency data analysis in AFM by wavelet transform

V. Pukhova¹, G. Ferrini²

¹*Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", 197376, Saint Petersburg, Russia
vmpukhova@etu.ru*

²*Università Cattolica del Sacro Cuore, 25121, Brescia, Italy*

Interacting cantilevers in Atomic Force Microscopy (AFM) experiments generate non-stationary, multi-frequency signals consisting of numerous excited flexural and torsional modes and their harmonics. The analysis of such signals is challenging, requiring special methodological approaches and a powerful mathematical apparatus. The most common approach to the signal analysis is to apply the Fourier transform (FT) analysis, which decomposes the signal into constituent frequencies displayed in the spectrum as resonance peaks. FT analysis gives accurate spectra for stationary signals. For signals changing their spectral content over time, FT provides only an averaged spectrum. Hence, for non-stationary and rapidly varying signals, such as those from interacting AFM cantilevers, a method that shows the spectral evolution in time is needed. One of the most powerful techniques, allowing detailed time-frequency representation of signals, is the wavelet transform (WT). WT is a method of analysis that allows representation of energy associated to the signal at a particular frequency and time, providing correlation between the spectral and temporal features of the signal, unlike FT [1, 2]. This is particularly important in AFM because signals nonlinearities contains valuable information about tip-sample interactions and consequently surfaces properties [3-5]. The present work is aimed to show the advantages of WT in comparison with FT using as an example the force curve analysis in dynamic force spectroscopy.

1. Y. Meyer, *Wavelets and Operators* (Cambridge University Press), 223 (1992).
2. S.G. Mallat, *A Wavelet Tour of Signal Processing 2nd Edition* (Elsevier), 637 (1999).
3. V. Pukhova, F. Banfi, and G. Ferrini, *Nanotechnology* **24**, 505716 (2013).
4. V. Pukhova, F. Banfi, and G. Ferrini, *Nanotechnology* **26**, 175701 (2015).
5. V. Pukhova, F. Banfi, and G. Ferrini, *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 494 (2014).

Исследование фотопроводимости индивидуальных квантовых точек InAs/GaAs(001) методом сканирующей ближнепольной оптической микроскопии

Д.О. Филатов¹, И.А. Казанцева¹, Н.В. Байдусь¹, А.П. Горшков¹, В.П. Мишкин²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603 950, Нижний Новгород, Россия

dmitry_filatov@inbox.ru

²Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, 430 005, Саранск, Республика Мордовия, Россия

Исследовано распределение фототока по поверхности GaAs $p-i-n$ диода со встроенными квантовыми точками (КТ) InAs при фотовозбуждении зондом сканирующего ближнепольного оптического микроскопа (СБОМ). На СБОМ изображениях фототока наблюдались неоднородности, связанные с межзонным поглощением в КТ.

Investigation of photoconductivity of individual InAs/GaAs(001) quantum dots by Scanning Near-field Optical Microscopy

D.O. Filatov¹, I.A. Kazantseva¹, N.V. Baidus¹, A.P. Gorshkov¹, V.P. Mishkin²

¹Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, 60 3950, Nizhni Novgorod, Russia

²Ogarev Mordovia State University, 430 005, Saransk, Mordovia Republic, Russia

The photocurrent distribution in GaAs $p-i-n$ diode with embedded InAs quantum dots (QDs) was studied with the photoexcitation through a Scanning Near-field Probe Microscope (SNOM) probe. The inhomogeneities related to the interband absorption in the QDs were observed in the photocurrent SNOM images.

Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия (СБОМ) — метод, предназначенный для измерения пространственного распределения различных оптических параметров поверхности в нанометровом масштабе [1]. Среди этих параметров, сравнительно мало исследовалась фотопроводимость (ФП) при фотовозбуждении СБОМ зондом [2]. В [3] методом ФП-СБОМ исследованы Si p^+-n фотодиоды со встроенными самоформирующимися наноструктурами GeSi. На СБОМ изображениях фототока наблюдались неоднородности, связанные с межзонным оптическим поглощением в наноструктурах GeSi. Таким образом, была продемонстрирована возможность визуализации методом ФП-СБОМ индивидуальных наноструктур GeSi с пространственным разрешением ~ 100 нм.

В настоящей работе методом ФП-СБОМ исследованы GaAs $p-i-n$ фотодиоды со встроенными квантовыми точками (КТ) InAs. Диодные структуры были выращены на подложках $n^+-GaAs(001)$ методом МОС-гидридной эпитаксии при пониженном давлении на установке AIX 200RF. На поверхности слоя $i-GaAs$ методом самоформирования по механизму Странски-Крастанова при температуре роста 490°C формировался массив КТ InAs, который зарастивался покровным слоем p^+-GaAs толщиной ≈ 30 нм. Морфология КТ исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в атмосферных условиях при помощи АСМ NT-MDT Solver Pro на образцах-спутниках с поверхностными КТ, выращенными в тех же условиях. Кроме когерентных КТ InAs высотой 5-7 нм и латеральными размерами 14-18 нм (Рис. 1а), на поверхности наблюдались релаксированные кластеры InGaAs с латеральными размерами 100-300 нм и высотой 30-50 нм, возникающие в результате коалесценции КТ [4]. Заметим, что латеральные размеры КТ на Рисунке 1а увеличены до 40-50 нм вследствие эффекта конволюции [5].

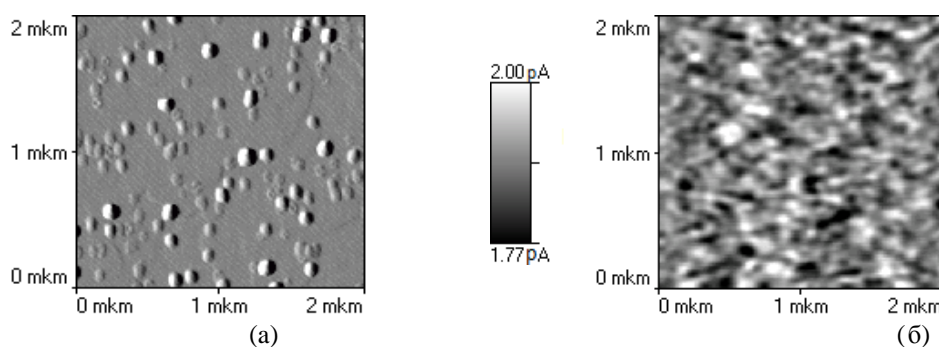


Рисунок 1. СБОМ изображение фототока на поверхности GaAs $p-i-n$ диода с КТ InAs (а); АСМ изображение образца-спутника с поверхностными КТ InAs/GaAs(001) (б).

На базе $p-i-n$ структур были сформированы меза-фотодиоды с окном в верхнем контакте диаметром ≈ 200 мкм. Исследования ФП-СБОМ проводились на NT-MDT Solver SNOM при 300 К с модулированным фотовозбуждением. В качестве источника фотовозбуждения использовался полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 1310 нм, соответствующей энергии межзонных оптических переходов между основными размерно-квантованными состояниями электронов и дырок в КТ. Регистрация фототока проводилась при помощи синхронного детектора Stanford Research SR-530.

На ФП-СБОМ изображениях (Рис. 1б) наблюдались особенности, связанные с межзонным оптическим возбуждением электронов из состояний валентной зоны в КТ и релаксированных кластерах InGaAs в состояния зоны проводимости с последующей эмиссией электронов и дырок из КТ (кластеров). Минимальный размер особенностей на Рис. 1б составляет ~ 100 нм, что соответствует паспортному значению диаметра апертуры используемых СБОМ зондов, которое и определяет пространственное разрешение метода. Заметим, что в ФП-СБОМ изображениях проявляются лишь те КТ, в которых энергии каких-либо разрешённых межзонных переходов между размерно-квантованными состояниями совпадают с энергией кванта возбуждающего излучения. Поскольку КТ имеют естественный разброс по размерам (и, соответственно, по энергиям межзонных переходов), лишь малая часть КТ проявляется на ФП-СБОМ изображениях. Как следствие, поверхностная плотность особенностей на ФП-СБОМ изображении (Рис. 1а) размерами ~ 100 нм существенно меньше плотности КТ на АСМ изображении (Рис. 1б). Остальные КТ проявляются на СБОМ изображении как тёмные пятна на фоне постоянного фона (связанного с примесной фоточувствительностью GaAs) вследствие рассеяния излучения, выходящего из апертуры СБОМ зонда на индивидуальных КТ [6]. В релаксированных кластерах InGaAs эффект размерного квантования практически отсутствует ввиду их больших размеров, поэтому они проявляются на ФП-СБОМ изображениях в виде светлых пятен, плотность и размеры которых согласуются с плотностью и размерами кластеров на АСМ изображениях (Рис. 1).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (16-02-00450).

1. M.A. Paesler, P.J. Moyer, *Near-Field Optics: Theory, Instrumentation, and Applications* (Wiley Interscience), 7 (1996).
2. Cricenti, R. Generosi, C. Barchesi, M. Luce, M. Rinaldi, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3240 (1998).
3. Д.О. Филатов, И.А. Казанцева, В.Г. Шенгуров, В.Ю. Чалков, С.А. Денисов, А.П. Горшков, В.П. Мишкин, *ФТП* **51**, 563 (2017).
4. I.A. Karpovich, B.N. Zvonkov, N.V. Baidus', S.V. Tikhov, D.O. Filatov, *Trends in Nanotechnology Research* (Nova Science), 173 (2004).
5. А.А. Бухараев, Н.В. Бердунов, Д.В. Овчинников, К.М. Салихов, *Микроэлектроника* **26**, 163 (1997).
6. И.А. Карпович, Д.О. Филатов, С.В. Морозов, Н.В. Байдусь, Б.Н. Звонков, Ю.Ю. Гущина, *Известия РАН: Серия физическая* **63**, 313 (2000).

Probing local photocurrent in inorganic CsPbBr₃ perovskite films by scanning probe microscopy

S.Yu. Luchkin¹, A.F. Akbulatov², L.A. Frolova², P.A. Troshin^{1,2}, K.J. Stevenson¹

¹ Center for Electrochemical Energy Storage, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, 143026, Russian Federation

s.luchkin@skoltech.ru

² The Institute for Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 141432, Russian Federation

Hybrid organic-inorganic halide perovskites are among the most promising materials for solar cells. Rapid growth of their power conversion efficiency (PCE) from 3.8% in 2009 [1] to more than 22% in 2017 [2] made them attractive for commercial applications. However, rapid degradation of organic-inorganic perovskites under operating conditions – photon flux, electric field, heating – remains unsolved in spite of tremendous research effort [3,4]. Their fully inorganic counterparts possess similar optoelectronic properties [5] and better stability [6]. Still, their PCE is below 10%, which requires further investigation and optimization.

In this work we implemented conductive Scanning Probe Microscopy (c-SPM) to measure local photocurrent from the all-inorganic CsPbBr₃ layer deposited on a glass/ITO/PEDOT:PSS substrate. We observed enhanced photocurrent from the thermally aged sample as compared with the pristine one. Spatially-resolved photocurrent map revealed that grain boundaries on the aged sample possess higher electric conductivity than grain bulk, while such difference was not observed on the pristine sample. This effect was accompanied by the downward band bending along grain boundaries, suggesting splitting of photogenerated electron-hole pairs at grain boundaries by the built in electric field. The observed at the nanoscale current increase was confirmed by macroscopic measurements on the solar cells device with the planar junction ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr₃/PCBM/Ag architecture.

1. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050–6051 (2009)
2. Efficiency chart NREL, http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
3. T.A. Berhe, W.-N. Su, C.-H. Chen, C.-J. Pan, J.-H. Cheng, H.-M. Chen, M.-C. Tsai, L.-Y. Chen, A.A. Dubale, B.-J. Hwang, *Energy Environ. Sci.* **9**, 323–356 (2016).
4. D. Bryant, N. Aristidou, S. Pont, I. Sanchez-Molina, T. Chotchunangatchaval, S. Wheeler, J.R. Durrant, Haque, *Energy Environ. Sci.* **9**, 1655–1660 (2016).
5. Q. Chen, N. De Marco, Y. (Michael) Yang, T.-B. Song, C.-C. Chen, H. Zhao, Z. Hong, H. Zhou, Y. Yang, *Nano Today* **10**, 355–396 (2015).
6. A.F. Akbulatov, S.Y. Luchkin, L.A. Frolova, N.N. Dremova, K.L. Gerasimov, I.S. Zhidkov, D. V. Anokhin, E.Z. Kurmaev, K.J. Stevenson, P.A. Troshin, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 1211–1218 (2017).

Определение эффективности иммобилизации глюкозооксидазы на полупроводниковый трансдьюсер методами сканирующей зондовой микроскопии

А.В. Козловский, С.В. Стецюра

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», 410012, Саратов, Россия
kozlowsky@bk.ru*

В работе исследовались монослои глюкозооксидазы (GOx) на поверхности гибридных структур Si/SiO₂/полиэтиленимин методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). При помощи АСМ удалось определить влияние освещения и типа проводимости Si на поверхностную концентрацию иммобилизованных молекул GOx (N_{GOx}).

Determination of the glucose oxidase immobilization efficiency on a semiconductor transducer using scanning probe microscopy

A.V. Kozlowski, S.V. Stetsyura

Saratov State University, 410012, Saratov, Russia

The glucose oxidase (GOx) monolayer on the surface of Si/SiO₂/polyethyleneimine hybrid structures was studied by atomic force microscopy (AFM). Using AFM, the influence of illumination and a silicon substrate conductivity type on the surface concentration of immobilized GOx molecules (N_{GOx}) was determined.

Методы атомно-силовой микроскопии (АСМ) и Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ) наиболее часто используются для характеристики органических [1], в частности полимерных [2] и биологических [3] материалов. Также зондовые методы являются незаменимым инструментом для контроля поверхности гибридных и биосенсорных структур на основе твердой полупроводниковой подложки и органических компонентов (ферментов, ДНК, бактерии и т. д.) [4-5].

В данной работе исследовались монослои фермента глюкозооксидазы (GOx), нанесенного методом послойной адсорбции из раствора на поверхность структуры Si/SiO₂/полиэтиленимин (ПЭИ) при варьировании режимов адсорбции, а именно уровня освещенности пластины кремния в процессе нанесения молекул GOx.

Молекула GOx является димером и состоит из двух одинаковых субъединиц с молекулярной массой 80 kDa, каждая из частей содержит одну молекулу флавинадениндинуклеотида (ФАД), которая является активным центром фермента. В широком диапазоне pH раствора молекула GOx имеет эффективный отрицательный заряд. Размер молекулы: 6,0×5,2×7,7 nm³ [6]. Для иммобилизации GOx на поверхности монокристаллического кремния использовали буферный слой катионного полиэлектролита ПЭИ с молекулярной массой 25 kDa.

Рельеф поверхности полученных структур измерялся методом АСМ в полуконтактном режиме при помощи зондовой станции *NTEGRA Spectra* (НТ-МДТ). Использовались кантилеверы HA_NC/Pt с радиусом закругления зонда <30 nm. Анализ АСМ-изображений производился при помощи программы *Gwyddion 2.47*. По АСМ-сканам определялась также средняя поверхностная плотность N_{GOx} адсорбированных молекул GOx, исходя из размеров молекулы GOx и с учетом ограничений метода измерения. Полученные АСМ-изображения, а также профиль характерных неровностей показаны на Рисунке 1. Зависимость N_{GOx} от уровня освещенности пластин *n*-Si и *p*-Si в процессе адсорбции GOx показана на Рисунке 2.

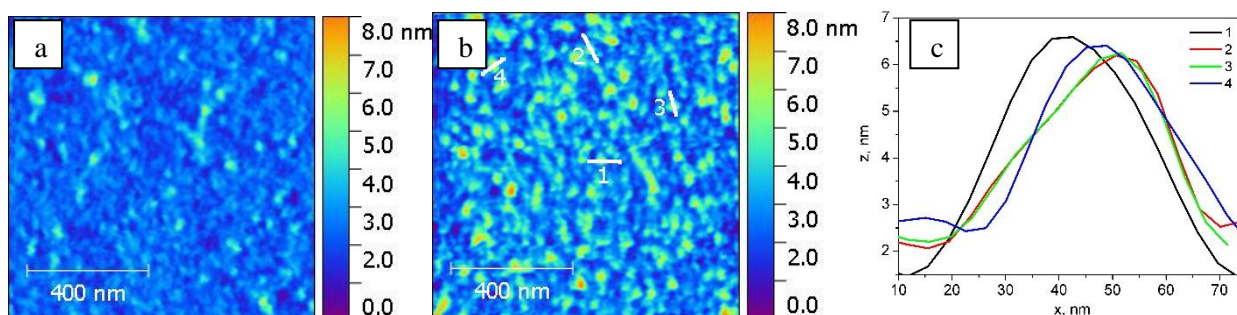


Рисунок 1. АСМ-изображения для структур $n\text{-Si}/\text{SiO}_2/\text{ПЭИ}/\text{GOx}$ после нанесения молекул GOx: (a) в темноте и (b) при освещении (22000 lx) пластины Si во время адсорбции, (c) профили рельефа поверхности вдоль линий на скане b.

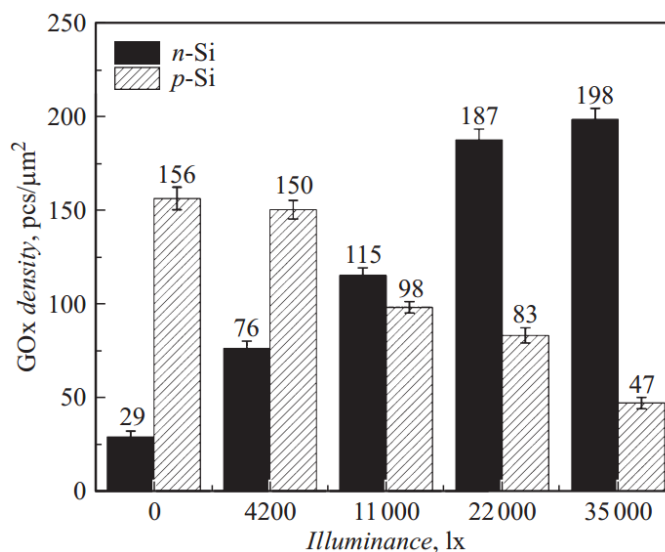


Рисунок 2. Изменение плотности иммобилизованных молекул N_{GOx} от уровня освещенности пластин $n\text{-Si}$ и $p\text{-Si}$.

Из сканов на Рисунке 1 и диаграммы на Рисунке 2 следует, что освещение существенно увеличивает число адсорбированных на $n\text{-Si}$ молекул GOx в указанном диапазоне освещенностей (почти в 7 раз при максимальном уровне освещенности по сравнению с темновой адсорбцией) и уменьшает адсорбцию GOx на $p\text{-Si}$ (более чем в 3 раза). Также следует отметить, что латеральный размер характерных неровностей составляет ~ 50 nm, а средняя высота неровностей $\sim 4,2$ nm, что отличается от истинных размеров молекулы GOx, т.е. наблюдаются так называемые эффекты «уширения профиля» и «занижения высот», что связано с малым размером молекулы фермента.

Таким образом, при помощи АСМ было получено, что влияние освещения подложки Si со слоем ПЭИ на скорость адсорбции и предельную концентрацию иммобилизованных молекул GOx более высокое при использовании в качестве подложки $n\text{-Si}$. Причем, поскольку скорость ферментативной реакции пропорциональна количеству молекул фермента, то при использовании $n\text{-Si}$ и освещении его в процессе адсорбции молекул GOx можно создавать ферментные сенсоры с более высоким быстродействием.

Исследования проведены при поддержке РФФИ (проект № 16-08-00524_a).

1. A.L. Domanski, et al., *Langmuir*, **28**, 13892–13899. (2012).
2. Z. Yenice, M. Karg, R. Klitzing, *Int. J. Mol. Sci.*, **14**, 12893-12913. (2013).
3. Y.-L. Ong, A. Razatos, G. Geogiou, M.M. Sharma, *Langmuir*, **15**, 2719-2725 (1999).
4. И.Л. Волков и др., *Журнал структурной химии*, **50**(5), 999-1006 (2009).
5. I.V. Malyar, D.A. Gorin, S. Santer, S.V. Stetsyura, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 133104 (2017).
6. H.J. Hecht, H.M. Kalisz, J. Hendle, R.D. Schmid, D. Schomburg, *J. Mol. Biol.*, **229**(1), 153–172

Inter-Layer Coupling Induced Bandgap Reduction in Ultrathin MoS₂

A.V. Putilov^{1,9}, D.J. Trainer¹, C. Di Giorgio¹, T. Saari², B. Wang³, M. Wolak¹,
R.U. Chandrasena¹, C. Lane³, T.-R. Chang⁵, H.-T. Jeng^{5,6}, H. Lin^{4,7}, F. Kronast⁸, A.X. Gray¹,
X.X. Xi¹, J. Nieminen^{2,3}, A. Bansil³, M. Iavarone¹

¹ *Physics Department, Temple University, Philadelphia PA 19122, USA*
alputilov@mail.ru

² *Department of Physics, Tampere University of Technology, Tampere, Finland*

³ *Physics Department, Northeastern University, Boston MA 02115, USA*

⁴ *National University of Singapore, Singapore 117546*

⁵ *Department of Physics, National Tsing Hua University, Hsinchu 30013, Taiwan*

⁶ *Institute of Physics, Academia Sinica, Taipei 11529, Taiwan*

⁷ *Department of Physics, National University of Singapore, Singapore 117546*

⁸ *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, 12489 Berlin, Germany*

⁹ *Institute for Physics of Microstructures RAS, Nizhny Novgorod, Russia 607680*

We report on a study of highly crystalline islands of MoS₂ grown on HOPG substrate. Using STM/STS we find that the valence band edge shifts as a function of the layer number. Numerical calculations reveal the mechanism underlying the bandgap reduction and the role of the interfacial Sulfur atoms is clarified.

Two-dimensional transition metal dichalcogenides are layered materials typically composed of planar sheets with strong in-plane bonds and with layers weakly bound by van der Waals interactions. In this work we report a systematic study of the evolution of electronic properties of ultrathin MoS₂ films as a function of layer number [1]. We utilize scanning tunneling microscopy and spectroscopy (STM/STS) measurements in order to address nanoscale properties of MoS₂. Experimental data are modeled within a tight-binding framework to unfold the mechanism responsible for reduction in the band gap with film thickness.

Figures 1(a,b) show large-scale STM topographies of stacked MoS₂ sheets on HOPG. Atomic resolution STM images taken on the substrate and MoS₂ terraces allow to distinguish MoS₂ and HOPG substrate. In order to elucidate the thickness-dependent electronic properties of MoS₂, local STS measurements were performed on the first three layers in Figures 1(a,b). On dI/dV curves shown in Figure 1(c) the edge of the valence band maximum (VBM) on the first MoS₂ layer is located at 1.79 eV below the Fermi level (E_F), and the conduction band minimum (CBM) is located at 0.27 eV above the E_F . The spectra show a reduction of the band gap as the thickness increases which is mostly due to a shift of the valence band edge from -1.79 eV to -1.62 eV from the monolayer to the bilayer, while the transition from two to three layers presents a more subtle decrease. The conduction band edge remains fixed at $+0.27 \pm 0.05$ eV.

The computational studies were performed within the framework of a realistic, Slater-Koster type tight-binding model Hamiltonian in which the overlap amplitudes were obtained through fits to first-principles band structures of one- and several-layer thick MoS₂ films using WANNIER90 and VASP codes. Band structure computations show that band gap changes abruptly as we go from one to two layer MoS₂ film. In the one layer system, the band gap is direct at the K-point, but for two or more layers, the band gap becomes indirect as the valence bands move to higher energies at Γ -point. The fundamental mechanism responsible for the dependence of the spectral gap on layer thickness becomes obvious when we consider contributions of different orbitals to the electronic states in the vicinity of the E_F . In the one-layer film, the maximum of the valence band at the K point has a distinct Mo d_{xy} and $d_{x^2-y^2}$ orbital character, while the states at the Γ -point have a strong Mo d_{z^2} -character mixed with S- p_z orbitals. In the two-layer system, on the other hand, the orbitals of interfacial S atoms overlap with each other, making the states at Γ -rehybridize. The surface and interface S atoms contribute to

different bands: the top of the valence band at the Γ -point now originates from the interfacial S and the adjoining Mo atoms, while the surface S atoms contribute only weakly to the top of the valence band.

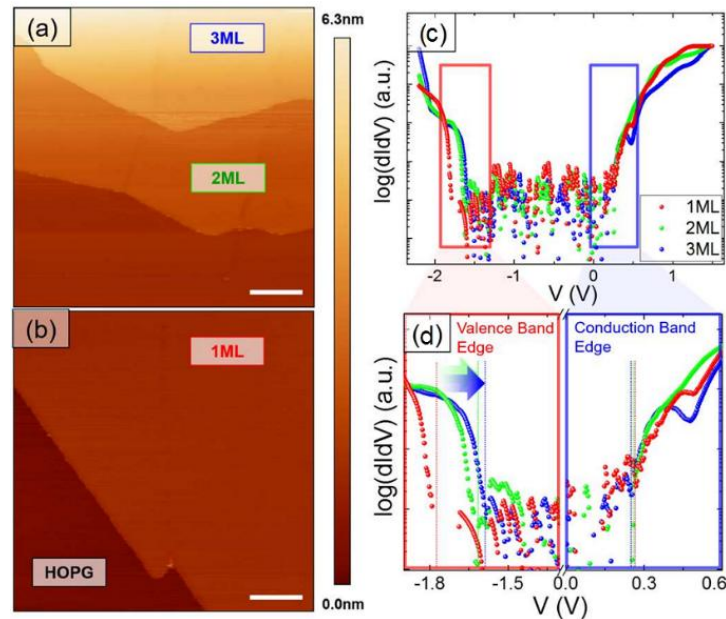


Figure 1. STM/STS characterization of MoS₂ films. (a) and (b) STM topography showing terraces of MoS₂, the underlying graphite can be seen in the bottom part of (b). The scale bar represents 50nm. (c) STS spectra reveal a reduction in the band gap with increasing layer number (set point: $V=+1.5$ V, $I=200$ pA). (d) Valence and conduction band edges in panel (c) are magnified to highlight their evolution with layer number.

In this high-resolution STM/STS study, we have investigated the intrinsic electronic properties of atomically thin MoS₂ layers. The electronic bandgap of the single layer MoS₂ is determined to be 2.06 eV by STS spectra taken at 4.2 K, and it is suppressed by approximately 0.17 eV in the bilayer. The band gap decrease is mostly due to a valence-band-edge shift. Parallel computational modeling of the electronic structure of the films and the associated STS spectra reveals that the interfacial S atoms are mainly responsible for the change in band structure and the observed shift of the valence band edge.

This work was supported primarily by the Center for the Computational Design of Functional Layered Materials, an Energy Frontier Research Center funded by the US. Department of Energy, Office of Science, Basic Energy Sciences under Award #SC0012575 (STM measurements, AFM measurements, thin films growth and computations applied to layered materials). A.X.G. and R.U.C. acknowledge support from the US. Army Research Office, under Grant No. W911NF-15-1-0181 (XPEEM and μ -ARPES). We acknowledge Helmholtz-Zentrum Berlin for the use of the synchrotron radiation beamtime at beamline UE49 of BESSY II. C.D.G acknowledges the support from MIUR (Ministry of Education, Universities and Research of the Italian Government). This work benefited from the resources of Institute of Advanced Computing, Tampere. T.S. is grateful to Väisälä Foundation for financial support. H.L. acknowledges the Singapore National Research Foundation for the support under NRF Award No. NRF-NRFF2013-03 The work at Northeastern University was supported by the US Department of Energy (DOE), Office of Science, Basic Energy Sciences grant number DEFG02-07ER46352 (core research), and benefited from Northeastern University's Advanced Scientific Computation Center (ASCC), the NERSC supercomputing center through DOE grant number DE-AC02-05CH11231, and support (applications to layered materials) from the DOE EFRC: Center for the Computational Design of Functional Layered Materials (CCDM) under DE-SC0012575.

1. D.J. Trainer, A.V. Putilov, C. Di Giorgio *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 40559 (2017).

In situ исследование кинетики доменной структуры в монокристаллах титанил-фосфата калия

А.Р. Ахматханов¹, Е.М. Васькина¹, М.А. Чувакова¹, Е.В. Пелегова¹, А.А. Есин¹,
М.А. Alam^{1,2}, Е.А. Гачегова¹, В.Я. Шур¹

¹Институт естественных наук и математики, Уральский Федеральный Университет, 620000, Екатеринбург, Россия

Andrey.akhmatkhanov@urfu.ru

²Центр нанонауки и нанотехнологии, Университет Джеймса Миллиа Айлама, 110025 Нью Дели, Индия

Проведено экспериментальное исследование формы доменов и кинетики доменной структуры в монокристаллах титанил-фосфата калия (КТiОРО₄, КТР) с использованием взаимодополняющих методов. С помощью *in situ* визуализации высокого разрешения выявлено три типа доменных стенок с существенно различающейся скоростью движения. Для объяснения полученных эффектов предложена модель движения доменных стенок за счет генерации элементарных ступеней и движения кинков.

In situ study of domain structure kinetics in single crystals of potassium titanyl-phosphate

A.R. Akhmatkhanov¹, E.M. Vaskina¹, M.A. Chuvakova¹, E.V. Pelegova¹, A.A. Esin¹,
M.A. Alam^{1,2}, E.A. Gachegova¹, V.Ya. Shur¹

¹School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000 Ekaterinburg, Russia

²Center for Nanoscience & Nanotechnology, Jamia Millia Islamia University, 110025 New Delhi, India

The domain shape and domain kinetics has been studied by experimentally in potassium titanyl phosphate (КТiОРО₄, КТР) using complementary experimental methods. Three types of moving domain walls with essentially different velocities were revealed using the high temporal resolution *in situ* visualization of domain structure. The model of domain wall motion as a result of steps generation and kink motion has been proposed for the explanation of obtained experimental results.

Проведено экспериментальное исследование формы доменов и кинетики доменной структуры в монокристаллах титанил-фосфата калия (КТiОРО₄, КТР) с использованием взаимодополняющих методов. Исследованные образцы представляли собой прямоугольные пластинки толщиной 2 мм вырезанные перпендикулярно полярной оси. Кристаллы были выращены раствор-расплавным методом (ООО «Кристаллы Сибири», Новосибирск, Россия).

Показано, что оптическая микроскопия без селективного химического травления может была использована для визуализации доменной структуры и ее эволюции в монокристаллах КТР. Данный эффект отнесен за счет электрооптического эффекта - изменения показателя преломления вблизи доменной стенки под действием остаточного деполаризующего поля. С помощью *in situ* визуализации эволюции доменной структуры с высоким пространственным разрешением в процессе переключения поляризации выявлено два типа формы изолированных доменов: прямоугольник и ромб, ориентированные вдоль Y кристаллографического направления. Выявлено три типа движущихся доменных стенок. (1) Стенки ромбических доменов, отклоненные от Y кристаллографического направления на угол менее 10 градусов (Y₊ стенки). (2) Стенки, отклоненные от X кристаллографического направления на угол около 30 градусов (X₊₃₀ стенки), (3) стенки ориентированные вдоль X кристаллографического направления. Показано, что X стенки движутся существенно быстрее Y₊ и X₊₃₀ стенок. На основе выявленных стадий эволюции доменной структуры и особенностей движения доменных

стенки проведен анализ токов переключения с использованием подхода Колмогорова-Аврами.

Обнаружено скачкообразное движение доменных стенок первых двух типов, вызванное слиянием доменов. Исследован эффект стабильности формы домена, представляющий собой быстрое (по сравнению со временем переключения) восстановление ромбической формы домена после слияния небольших изолированных ромбических доменов. Для объяснения полученных эффектов предложена модель движения доменных стенок за счет генерации элементарных ступеней и движения кинков [1].

Полученные результаты представляют значительный интерес для создания регулярных доменных структур в КТР для нелинейно-оптических устройств [2].

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ, при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (акт 211, соглашение 02.A03.21.0006, Государственное задание на 2017-2019 №3.4993.2017/6.7, № 3.4973.2017/7.8), РФФИ (Грант 16-02-00724-а) и гранта Президента РФ для молодых ученых (договор №14.Y30.17.2837-МК).

1. V.Ya. Shur et al, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 132901-1-5 (2016).
2. V.Ya. Shur et al, *Ferroelectrics* **496**, 49-69 (2016).

Dielectric relaxation and charged domain walls in (K,Na)NbO₃-based ferroelectric ceramics

D.O. Alikin^{1,2}, A.A. Esin¹, A.P. Turygin¹, A.S. Abramov¹, J. Hreščak³, J. Walker⁴,
T. Rojac³, A. Bencan³, B. Malic³, A.L. Kholkin^{1,2}, V.Ya. Shur¹

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620100, Ekaterinburg, Russia
denis.alikin@urfu.ru*

²*Department of physics & CICECO, University of Aveiro, Portugal*

³*Electronic ceramic department, Jožef Stefan institute, Ljubljana, Slovenia*

⁴*Materials research institute, Pennsylvania state university, PA, USA*

We report on the evidence of significant contribution of charged domain walls to low frequency dielectric permittivity in KNN ferroelectric ceramics in the frequency range 10-10⁶ Hz. The effect has been attributed to the Maxwell-Wagner-Sillars relaxation.

The piezoelectric device market is dominated by lead containing Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ (PZT) based materials due to their versatility and robust functional properties. The toxicity of lead, however, has raised health and environmental concerns and in the last two decades legislative changes have stimulated intensive research into suitable lead-free PZT alternative materials [1]. Among the numerous investigated lead-free oxides and solid solutions, K_{1-x}Na_xNbO₃ (KNN) based systems have received enormous attention after publications by Saito et al. in 2004, who reported piezoelectric constants for KNN comparable to PZT [2,3].

Despite the significant focus on KNN-based ceramics and the subsequent wave of scientific publications, commercial realization of its piezoelectric properties has not been forthcoming due to difficult process of the material synthesis in the bulk ceramic form, low bulk density, irreproducibility of electric properties, essentially smaller in comparison with PZT piezoelectric coefficient [3]. One of the strategy have been used to overcome this problem is doping by Sr²⁺. Together with increasing of the ceramics relative density up to 96% and improvement of its functional response dielectric permittivity shows a non-monotonic dependence with great increase (above 3 times) within 0.5-3% doping interval and further sharp decrease in high degrees of doping (6-15 %) [4,5].

In this contribution, we studied relation between dielectric relaxation, grain and domain structure in Sr²⁺ doped KNN ceramics. The influence of the domain walls to the macroscopic properties of ferroelectric materials is known for a long time. Oscillations of the domain walls in the AC electric field are considered as a mechanism for additional dielectric and piezoelectric responses [6]. However, separation of the vibrational and stationary contributions of the domain walls to dielectric permittivity is still under discussion. As for another lead-free ceramic material, BiFeO₃, it was shown that the domain walls in it could influence the macroscopic properties via nonlinear Maxwell-Wagner mechanism [7] due to their conductivity.

We report on the evidence of significant contribution of charged domain walls to low frequency dielectric permittivity in KNN ferroelectric ceramics in the frequency range 10-10⁶ Hz (Figure 1). We have found an apparent relationship between the density of charged domain walls, which are expected to exhibit enhanced conductivity, and the increase of the dielectric permittivity at low frequencies. We showed that the effective dielectric response increases with increasing domain wall density. Theoretical consideration in frame of Maxwell-Wagner-Sillars model postulates that conductive inclusions in the ferroelectric media with conductivity only three orders higher the bulk one could have great impact on resulting dielectric permittivity and losses. The results thus suggest a possible role of charged domain walls in the dielectric dispersion through Maxwell-Wagner mechanism. Thus, we identified an interesting possibility to modify macroscopic electromechanical properties of ferroelectric ceramics using approaches of the domain wall engineering.

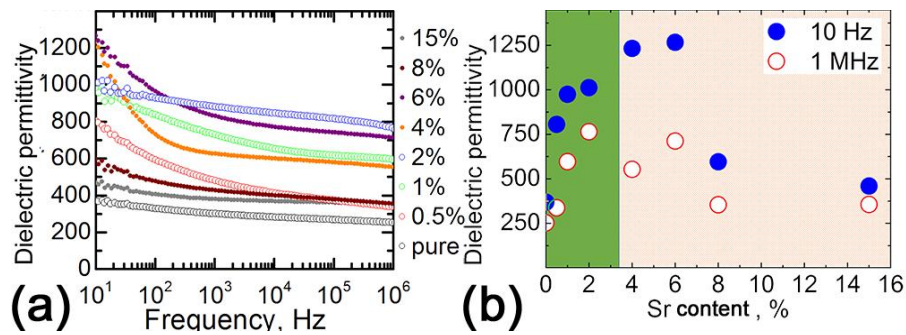


Figure 1. Dielectric properties of the Sr²⁺ doped KNN ceramics. (a) Frequency dependence of dielectric permittivity KNN ceramics with different compositions (imaginary part is presented in supplementary), (b) dependence of dielectric permittivity on Sr²⁺ content. Orange region marks the range of compositions with “single grain – single domain region”.

The equipment of the Ural Center for Shared Use “Modern nanotechnology” UrFU was used.

1. J. Rödel, W. Jo et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 1153 (2009).
2. Y. Saito, H. Takao et al., *Nature* 432, **84** (2004).
3. M. Kosec, B. Malič et al., *Piezoelectric Acoust. Mater. Transducer Appl.* **81** (2008).
4. B. Malic, J. Bernard et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2707 (2005).
5. B. Malic, J. Bernard et al., *Ferroelectrics* **314**, 149 (2005).
6. N.A. Pertsev, G. Arlt, *J. Appl. Phys.* 74, **4105** (1993).
7. T. Rojac, H. Ursic et al., *Adv. Funct. Mater.* **25**, 2099 (2015).

Исследование бессвинцовой релаксорной керамики типа тетрагональной вольфрамовой бронзы с помощью силовой микроскопии пьезоотклика

М.А. Бунин, О.А. Бунина, Ю.А. Куприна, И.П. Раевский, Е.И. Ситало, С.И. Раевская,
С.В. Иноземцев

*НИИ физики и физический факультет ЮФУ, 344090, г. Ростов-на-Дону, Россия
bunin.m.a@gmail.com*

Результаты структурных, электрофизических и СЗМ-исследований текстурированных образцов высокоплотной керамики бессвинцовых сегнетоэлектриков-релаксоров $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ и $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы использованы для анализа природы их релаксорных свойств.

The piezoresponse force microscopy study of lead-free tetragonal tungsten bronze relaxor ceramics

M.A. Bunin, O.A. Bunina, Yu.A. Kuprina, I.P. Raevski, E.I. Sitalo, S.I. Raevskaya,
S.V. Inozemtsev

*Research Institute of Physics and Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090
Rostov-on-Don, Russia*

The results of the structural, dielectric and SPM studies of the dense textured ceramics of lead-free tetragonal tungsten bronze ferroelectrics $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ and $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ were used for analysis of their relaxor properties.

Высокоплотная сегнетоэлектрическая керамика $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ (KSN) и $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ (KBiN) получена методом одноосного горячего прессования. Согласно данным рентгендифракционного анализа (Rigaku ULTIMA IV), керамика текстурирована с преимущественной ориентацией полярных осей c кристаллитов перпендикулярно оси давления P горячего прессования. Исследованы образцы, нормаль к рабочей поверхности которых параллельна (“ a -“) или перпендикулярна (“ c -“) P , и установлено наличие в них остаточных механических напряжений, которые в случае KSN приводят к заметному понижению температуры фазового перехода. Диэлектрические измерения выполнены на образцах с серебряными электродами на анализаторе импеданса Novocontrol (Alpha-A) в частотном диапазоне 10^2 - 10^6 Hz. Для обоих соединений наблюдаются размытые максимумы диэлектрической проницаемости ϵ , высота которых зависит от частоты.

Анализ релаксорных свойств основывался на предложенном в [1] моделировании параметров вещества по фурье-образам быстрого преобразования Фурье (FFT) изображений пьезоотклика (PR). Сканы PR a - и c - образцов (для KBiN – в поляризованном и не поляризованном состояниях) получены на СЗМ Veeco Multimode VS по стандартной методике. Изображения FFT PR можно, в основном, представлять как комбинацию расположенных в начале координат фигур с достаточно четкими границами (эллипс, круг), как для многоосного релаксора PLZT [1], и длинных, выходящих из центра радиальных полос свидетельствующих о наличии вкладов с малым периодом. Последнее требует иной, чем в [1], модели FFT PR при описании природы релаксорных свойств одноосных сегнетоэлектриков KSN и KBiN, в которой существенную роль могут играть малые области.

Работа выполнена при поддержке Проектной части Госзадания Минобрнауки № 3.1649.2017/ПЧ.

1. A.L. Kholkin, D.A. Kiselev, I.K. Bidkin, A. Sternberg, B. Dkhil, S. Jesse, O. Ovchinnikov, S.V. Kalinin, *Materials* **3**, 4860 (2010).

Влияние механоактивации на диэлектрические свойства керамики сегнетоэлектриков-релаксоров $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$

С.И. Раевская¹, А.А. Гусев², В.П. Исупов², С.П. Кубрин¹, И.П. Раевский¹, В.В. Титов¹,
М.А. Малицкая¹, Е.И. Ситало¹

¹НИИ физики и физический факультет Южного федерального университета, 344090,
Ростов-на-Дону, Россия
sveta.raevskaya@mail.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, Россия

Установлено, что высокоэнергетическая механоактивация исходных оксидов приводит к значительному уменьшению или даже полному подавлению частотного сдвига максимума диэлектрической проницаемости керамик сегнетоэлектриков-релаксоров $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, спеченных из смеси этих оксидов.

The effect of mechanical activation on dielectric properties of ceramic ferroelectrics-relaxors $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ and $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$

S.I. Raevskaya¹, A.A. Gusev², V.P. Isupov², S.P. Kubrin¹, I.P. Raevski¹, V.V. Titov¹,
M.A. Malitskaya¹, E.I. Sitalo¹

¹Research Institute of Physics and Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090,
Rostov-on-Don, Russia

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, SB RAS, 630128, Novosibirsk, Russia

High-energy mechanical activation of the starting oxides was found to reduce dramatically or even suppress the frequency shift of the dielectric permittivity maximum of ceramic ferroelectrics-relaxors $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ and $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ sintered from the mixture of these oxides.

Тройные оксиды со структурой типа перовскита (ОСП) широко используются в качестве компонентов различных функциональных материалов (конденсаторных, пьезоэлектрических, пьезоэлектрических, электрооптических и др.) и, кроме того, являются классическими объектами при изучении неупорядоченных сред. Как правило, эти оксиды проявляют релаксорные свойства - имеют сильно размытый максимум диэлектрической проницаемости, высота и температура которого сильно зависят от частоты. Сильная частотная зависимость свойств является отрицательным фактором при практическом использовании. В литературе имеются сведения о том, что механоактивация приводит к разупорядочению тройных ОСП и усилению релаксорных свойств. Нами установлено, что высокоэнергетическая механоактивация исходных оксидов приводит к значительному уменьшению или даже полному подавлению частотного сдвига максимума диэлектрической проницаемости керамик сегнетоэлектриков-релаксоров $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, спеченных из смеси этих оксидов. При этом высота максимума диэлектрической проницаемости и его размытие существенно не изменяются.

Мессбауэровские исследования показали, что порошки $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, полученные с помощью механохимического синтеза содержат большое число дефектов типа плоскостей кристаллографического сдвига. По мере повышения температуры обжига происходит постепенное залечивание этих дефектов, что сопровождается увеличением размера областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 17-03-01293_a) и Проектной части Госзадания Минобрнауки № 3.1649.2017/ПЧ.

Исследование особенностей формирования доменной структуры при облучении электронным пучком кристаллов конгруэнтного ниобата лития с поверхностным диэлектрическим слоем

Д.С. Чезганов^{1,2}, Е.О. Власов¹, Л.В. Гимадеева¹, Е.М. Васькина¹,
К.В. Масляная¹, П.С. Зеленковский¹, В.Я. Шур^{1,2}

¹Институт естественных наук и математики, Уральский Федеральный Университет, 620000, Екатеринбург, Россия
chezganov.dmitry@urfu.ru

²ООО «Лабфер», 620014, Екатеринбург, Россия

Нами проведено экспериментальное и путем компьютерного моделирования исследование формирования доменных структур (ДС) при облучении электронным пучком кристаллов (1) конгруэнтного ниобата лития (CLN), (2) CLN, легированного 5 мол% MgO (MgOCLN) и (3) CLN с планарными и канальными волноводами, полученными методом мягкого протонного обмена (CLN:SPE) [1-5]. В результате в MgOCLN и CLN:SPE созданы регулярные доменные структуры (РДС) и продемонстрирована генерация второй гармоники (ГВГ).

Study of features of domain structure formation induced by electron beam irradiation of congruent lithium niobate crystals covered by dielectric layer

D.S. Chezganov^{1,2}, E.O. Vlasov¹, L.V. Gimadeeva¹, E.M. Vaskina¹,
P.S. Zelenovskiy¹, V.Ya. Shur^{1,2}

¹School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia

²Labfer Ltd., 620014, Ekaterinburg, Russia

We carried out an experimental and computer simulation study of the formation of domain structures after irradiation by an electron beam of (1) congruent lithium niobate (CLN) crystals, (2) CLN doped with 5 mol% MgO (MgOCLN) and (3) CLN with planar and channel waveguide created by Soft Proton Exchange Method (CLN:SPE) [1-5]. As a result, periodical domain structures (RDS) were created in MgOCLN and CLN:SPE and the second harmonic generation (SHG) was demonstrated.

Исследуемые образцы представляли собой пластины (1) CLN, (2) MgOCLN и (3) CLN:SPE, вырезанные перпендикулярно полярной оси, толщиной 0,5, 1 и 0,5 мм, соответственно. Процесс SPE проводился в бензойной кислоте с концентрацией бензоата лития 3,1% при 300°C в течение 70 часов. Облучаемая Z⁻ полярная поверхность была покрыта 2,5 мкм слоем резиста. На противоположную поверхность наносился сплошной металлический электрод. Облучение проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Auriga Crossbeam (Carl Zeiss), оснащенного системой электронно-лучевой литографии Elphy Multibeam (Raith). Использовались два режима облучения: точечное и полосовое экспонирование с различными периодами и дозами. Доменная структура была исследована на поверхности методами сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) и после селективного химического травления методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, а в объеме кристалла – методом сканирующей микроскопии генерации второй гармоники.

Было показано, что качество РДС зависит от толщины резиста и энергии электронов. Показано, что использование поверхностно слоя резиста является ключевым фактором при создании высококачественных РДС электронным пучком.

Измерены зависимости размеров изолированных доменов и полосовых доменов от дозы облучения. Изучены особенности морфологии доменов и выявлены зависимости от параметров облучения. Проведен сравнительный анализ особенностей формирования

доменов в кристаллах CLN, CLN;SPE и MgOCLN. Получены параметры облучения для создания наиболее однородной РДС.

С помощью компьютерного моделирования было изучено формирование пространственного заряда и распределение электрического поля. Показано, что локализация пространственного заряда в слое резиста вблизи границы резист/LN приводит к возникновению максимального поля на границе и формированию РДС лучшего качества (Рис. 1). Механизм образования и роста доменов под действием поля, создаваемого пространственным зарядом, объяснен в рамках кинетического подхода [6].

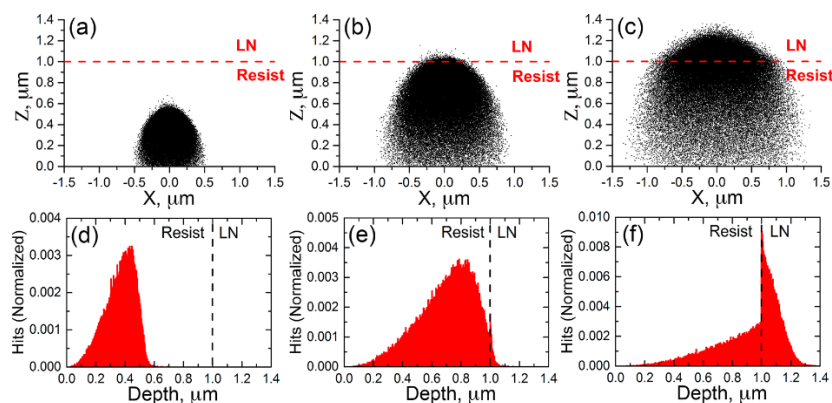


Рисунок 1. (a) – (c) Распределение пространственного заряда в ZX-плоскости и (d) – (f) нормированное распределение максимальной глубины проникновения электронов для различных значений ускоряющего напряжения (a), (d) 7 кВ, (b), (e) 10 кВ, (c), (f) 12 кВ.

Полученные данные были использованы для оптимизации процесса создания РДС. В результате в 1 мм пластинах MgOCLN была создана РДС с площадью $1 \times 5 \text{ мм}^2$ и периодом 6,89 мкм (Рис. 2(a), 2(b)). Была продемонстрирована ГВГ зеленого света. Высокая однородность периодической структуры была подтверждена достигнутой эффективностью ГВГ [1]. В канальных волноводах, созданных в CLN:SPE также была сформирована РДС с периодом 16 мкм и показана ГВГ (Рис. 2(c)). Полученная эффективность преобразования $50\% / (\text{Вт} \times \text{см}^2)$ была сравнима с эффективностью коммерческих образцов [2].

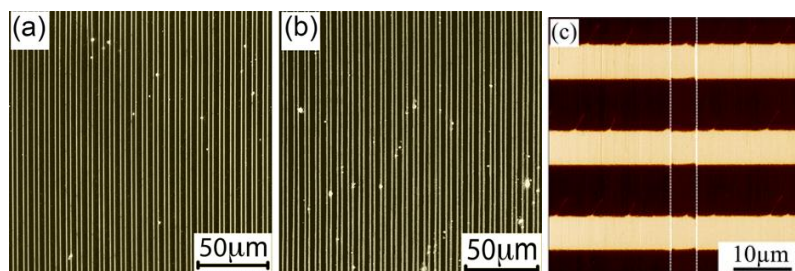


Рисунок 2. Регулярные доменные структуры в (a) – (b) MgCLN [1-4], (c) CLN:SPE с канальными волноводами [5]. (a) Z-, (b) Z+.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ, при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №17-72-10152).

1. V.Ya. Shur, D.S. Chezganov, et al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 232902 (2015).
2. D.S. Chezganov, et al., *Ferroelectrics* **476**, 117 (2015).
3. D.S. Chezganov, et al., *Ferroelectrics* **496**, 70 (2016).
4. D.S. Chezganov, et al., *Ferroelectrics* **508**, 9 (2017).
5. D.S. Chezganov, et al., *Appl. Phys. Lett.* **108**, 192903 (2016).
6. V.Ya. Shur, *J. Mater. Sci.* **41**, 199 (2006).

Исследование влияния типа электрода на формирование заряженных доменных стенок в монокристаллах ниобата лития

А.А. Есин, А.Р. Ахматханов, В.Я. Шур

*Институт естественных наук и математики, Уральский Федеральный Университет, 620000, Екатеринбург, Россия
alexander.esin@urfu.ru*

Проведено экспериментальное исследование влияния материала электродов на наклон доменных стенок (ДС), образующихся при переключении поляризации в ниобате лития, легированном 5% оксидом магния. Использование жидкого электролита приводит к образованию нейтральных ДС, а металла или полупроводника – заряженных проводящих ДС. Измерена зависимость от времени проводимости заряженных ДС.

Study of the electrodes material influence on the charged domain walls formation in lithium niobate single crystals

A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur

School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000 Ekaterinburg, Russia

The influence of the electrodes material on the inclination of the domain walls (DW) has been studied experimentally in 5% MgO doped lithium niobate. Conductive charged DW can be produced using metal or semiconductor electrode, whereas liquid electrolyte lead to grow of non-conductive neutral DW. The stability of the charged DW conductivity was measured.

Переключение поляризации проводилось в слабых полях при комнатной температуре. Металлические (Cr) и полупроводниковые (ITO) твердотельные электроды наносились методом магнетронного распыления через теньевую маску. Жидкий электрод формировался на поверхности образца с помощью специального держателя. В качестве электролитов использовались насыщенные водные растворы LiCl и AgNO₃.

Показано, что при использовании жидких электродов на обеих полярных поверхностях при переключении поляризации растут домены, стенки которых ориентированы по Y и Z кристаллографическим направлениям. Отдельные домены легко срстаются друг с другом и весь объем образца может быть переключен без увеличения напряженности внешнего поля. Образование таких доменов не приводит к заметному увеличению проводимости кристаллов. Аналогичный результат получается при использовании твердотельного электрода на Z⁺ и жидкого на Z⁻ полярной поверхности.

При использовании твердотельных электродов в процессе переключения поляризации растут домены сложной формы с заряженными ДС типа “голова к голове”. В объеме образца при этом остается большое количество непереключенных областей. Образование таких доменных стенок приводит к значительному увеличению объемной проводимости кристалла. Аналогичный результат получается при использовании жидкого электрода на Z⁺ и твердотельного на Z⁻ полярной поверхности. В этом случае проводимость структуры твердый электрод-MgOLN-электролит является однонаправленной – ток протекает от электролита к твердотельному электроду, при этом на доменных стенках из электролита восстанавливаются катионы металла или выделяется газ. Проводимость заряженных ДС сохраняется после переключения поляризации не менее двух месяцев.

Влияние градиента состава на доменную структуру в монокристаллах ниобата лития и танталата лития

В.И. Пряхина¹, А.Р. Ахматханов¹, Е.Д. Грешняков¹, Б.И. Лисьих¹, П.С. Зеленовский¹,
В.Я. Шур¹, А. Bartasyte²

¹*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000 Екатеринбург, Россия*
viktoria.pryahina@urfu.ru

²*Институт FEMTO-ST, F25030 Безансон, Франция*

Исследовалась доменная структура в монокристаллах ниобата лития (LN) и танталата лития (LT) с градиентным составом двух типов: отклонение от стехиометрии, полученное при высокотемпературном VTE отжиге, и восстановление при ионно-плазменном облучении в атмосфере Ar.

Influence of composition gradient on domain structure in lithium niobate and lithium tantalate crystals

V.I. Pryakhina¹, A.R. Akhmatkhanov¹, E.D. Greshnyakov¹, B.I. Lisjikh¹, P.S. Zelenovskiy¹,
V.Ya. Shur¹, A. Bartasyte²

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000 Ekaterinburg, Russia*

²*Time Frequency Department, FEMTO-ST Institute, F25030 Besançon, France*

The domain structure in lithium niobate (LN) and lithium tantalate (LT) single crystals with two types of composition gradients: stoichiometry deviation from VTE process and reduction with plasma-source ion irradiation.

Исследовались пластины LN и LT толщиной 0.5 мм исходно конгруэнтного состава, в которых пространственный градиент состава создавался путем обработки пластины одним из следующих методов. Высокотемпературный отжиг в парах лития (VTE) (1100-1300 °С, 24-100 часов) позволял создавать симметричный вдоль Z полярной оси пространственный градиент состава с отклонением от стехиометрического (соотношение Li/Nb от 50% до 48,5%). Ионно-плазменное облучение в атмосфере Ar (400-500 °С, 4-8 минут) Z+ полярной поверхности кристаллов позволяло создавать приповерхностные слои с восстановленными свойствами и дефицитом лития на поверхности.

Для определения распределения состава использовалась комбинация методов конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния, оптической спектrophотометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Доменная структура в объеме кристалла визуализировалась с помощью неразрушающих методов конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния и сканирующей микроскопии второй гармоники. Визуализации с помощью оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии проводилась после селективного химического травления кристаллов.

VTE отжиг кристаллов LT приводил к формированию исходной доменной структуры при переходе T_C (~655 °С). Исследование доменной структуры в объеме кристаллов позволило различить два типа структуры. Показано, что в объеме пластины формируется сплошная заряженная доменная стенка неправильной волнообразной формы (Рисунок 1а). Средняя глубина залегания такой стенки составила 300±10 мкм, а шероховатость 22±3 мкм. В объеме кристалла от полярной поверхности до этой стенки вблизи поверхностей наблюдаются изолированные домены. Визуализация поверхности кристалла, отполированного под малым углом (<1°) к Z полярной грани, с помощью сканирующей электронной микроскопии позволила определить, что форма изолированных доменов изменяется от шестиугольной вблизи поверхности к треугольной

в объеме. Такое распределение формы доменов определяется локальным составом кристалла [1].

Ионно-плазменное облучение LN и LT создает в пластинах неоднородное (градиентное) распределение проводимости, характеризующееся наличием кислородных вакансий [2]. Переключение поляризации в таких кристаллах приводит к формированию доменной структуры с заряженными доменными стенками зигзагообразной формы типа «хвост-к-хвосту» в объеме вблизи Z^+ полярной поверхности и «голова-к-голове» вблизи Z^- поверхности (Рисунок 1b). Глубина прораствания доменной структуры с заряженными доменными стенками типа «хвост-к-хвосту» зависит от параметров облучения и определяется толщиной модифицированного слоя. Апертура и период заряженных доменных стенок зависят от параметров переключающего импульса. Контроль параметров облучения и переключающего импульса позволяет реализовать внутриобъемное переключение поляризации.

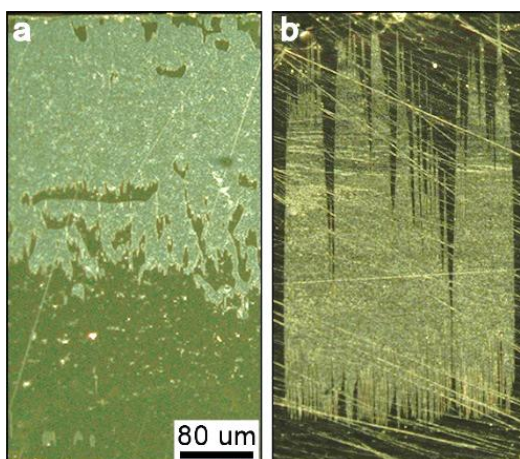


Рисунок 1. Доменная структура на боковом срезе (a) LT после VTE отжига, (b) после переключения поляризации в облученном LN. Оптическая микроскопия.

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» ИЕНиМ УрФУ.

1. V.Ya. Shur, et al., *Ferroelectrics* **269**, 195 (2002).
2. V.I. Pryakhina, D.O. Alikin, S.A. Negashev, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **496**, 79 (2016).

Влияние морфологии тетрафункционального полилактида на регенерацию дефектов костной ткани

Д.С. Кузнецова^{1,2}, А.В. Королева³, А.А. Акованцева⁴, А.А. Фролова⁴, С.Л. Котова⁵,
В.Н. Баграташвили⁴, П.С. Тимашев^{4,6}

¹*НИИ биомедицинских технологий НижГМА, Россия, Нижний Новгород*

²*Институт биологии и биомедицины, Россия, Нижний Новгород*

³*Ганноверский лазерный центр, Германия, Ганновер*

⁴*Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, Троицк akovantseva-a@yandex.ru*

⁵*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Россия, Москва*

⁶*Институт регенеративной медицины первого МГМУ им. Сеченова, Россия, Москва*

Определено влияние длины разветвленных цепей сшитых тетрафункциональных полилактидов на микроморфологию поверхности. Оценены механические свойства структурированных скаффолдов в режиме PeakForce QNM (MultiMode 8, Bruker, США). Подобран оптимальный по своим механическим и поверхностным характеристикам тип полилактидов для полной регенерации созданного костного дефекта ткани мышцы.

Influence of tetrafunctional polylactide morphology on regeneration of bone tissue defects

D.S. Kuznecova^{1,2}, A.V. Koroleva³, A.A. Akovantseva⁴, A.A. Frolova⁴, S.L. Kotova⁵,
V.N. Bagratashvili⁴, P.S. Timashev^{4,6}

¹*Institute of Biomedical Technologies, Nizhni Novgorod State Medical Academy, Nizhni Novgorod, Russia*

²*Institute of Biology and Biomedicine, National Research Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Russia*

³*Hannover Lazer Zentrum e.V., Hannover, Germany*

⁴*Institute of Photonic Technologies, Federal Research Center of Crystallography and Photonics of RAS, Leninskiy avenue, Moscow, 119333, Russia*

⁵*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics of RAS, Kosygina st. 4, Moscow, 119991, Russia*

⁶*Institute for Regenerative Medicine of the I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Trubetskaya st. 8-2, Moscow, 119991, Russia*

The influence of the length of branched chains of cross-linked tetrafunctional polylactides on the surface micromorphology is determined. The mechanical properties of structured scaffolds are estimated in the PeakForce QNM mode (MultiMode 8, Bruker, USA). Optimal type of polylactide for its mechanical and surface characteristics was selected for complete regeneration of the created bone defect in mouse tissue.

В настоящее время одним из наиболее распространенных заболеваний являются травмы, связанные с опорно-двигательной системой, в том числе травмы костных тканей, возникающие, в частности, в результате остеопарозов различных этиологий. Одной из возможностей восстановления подобных дефектов является ведение стволовых клеток в поврежденную область [1-3]. Однако такой способ не дает полного замещения дефекта [4]. В качестве другого способа восстановления рассматривается вживление биоразлагаемых скаффолдов, в том числе, на основе полилактида, в область повреждения костной ткани [5-7]. Как было показано ранее, морфология поверхности таких структур определяет эффективность закрепления на них мезенхимальных стволовых клеток (МСК), поддерживает их жизнеспособность и может инициировать остеогенную дифференцировку стволовых клеток [8,9]. Перспективным методом для изготовления 3D-скаффолдов является двухфотонная полимеризация (2ПП), позволяющая сформировать

структуры с высоким пространственным разрешением и модулем Юнга, соответствующим нормальной кости [10].

В настоящем исследовании было показано влияние изменения длины разветвленных полилактидов PLA480, PLA760 и PLA760P на микроморфологию поверхности и остеогенный потенциал высаживаемых клеток на имплантированный в костный дефект мышцы скаффолд. Структура скаффолдов показана на рисунке 1. Методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии определено, что шероховатость поверхности значительно возрастает с увеличением длины боковых цепей. Скаффолды на основе PLA760 отличаются сильной шероховатостью поверхности (при средней шероховатости 50-100 нм) и наличием больших пор с размерами до 1 мкм. Из-за сильной неравномерности поверхности скаффолды PLA760 оптически непрозрачны, в то время как скаффолды на основе PLA480 оптически прозрачны. Также на поверхности обоих видов скаффолдов обнаружены поры размерами от 20 до 200 нм, занимающие до 20% поверхности. Показано, что наибольшее количество клеток высаживается на поверхность PLA760, остеогенная дифференцировка клеток на нем также более выражена. Эксперименты *in vivo* показали, что на 10 неделе на месте дефекта идет образование фосфата кальция, а также формирование новой кости и вращание кровеносных сосудов от окружающих тканей. Таким образом, определено влияние длины разветвленных боковых цепей полилактида на морфологию поверхности трехмерных скаффолдов, и подобран оптимальный тип сшитых тетрафункциональных полилактидов PLA760 для полной регенерации созданного костного дефекта ткани мышцы.

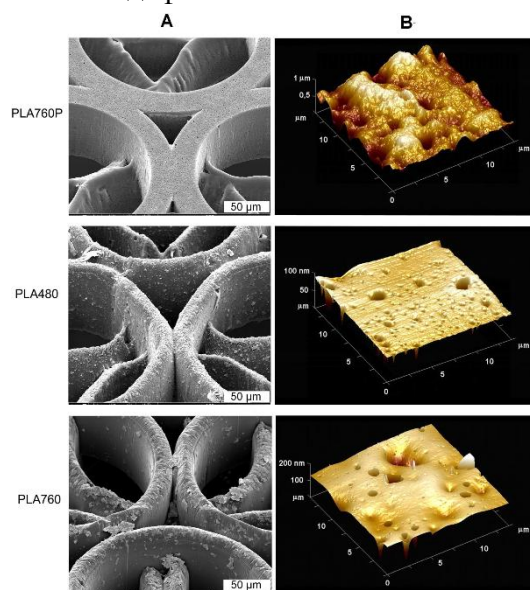


Рисунок 1. Поверхность скаффолдов, полученная методом сканирующей электронной (А) и атомно-силовой (В) микроскопии.

1. M.P. Lutolf, P.M. Gilbert, H.M. Blau, *Nature*, **462**, 433–41 (2009).
2. M.P. Lutolf, R. Doyonnas, K. Havenstrite, K. Koleckar, H.M. Blau, *Integr. Biol.*, **1**, 59–69 (2009).
3. A. Wilson, A. Trumpp, *Nat. Rev. Immunol.*, **6**, 93–106 (2006)
4. R. Tevlin, G.G. Walmsley, O. Marecic, M.S. Hu, D.C. Wan, M.T. Longaker, *Drug Deliv. Transl. Res.*, **6**, 159–73 (2016)
5. Y.P. Sharkeev, E.V. Legostaeva, A.Y. Eroshenko, I.A. Khlusov, O.A. Kashin, *Compos. Interfaces*, **16**, 535–46 (2009)
6. W.L. Grayson, M. Fröhlich, K. Yeager, S. Bhumiratana, M.E. Chan, C. Cannizzaro, L.Q. Wan, X.S. Liu, X.E. Guo, G. Vunjak-Novakovic, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **107**, 3299–304 (2010)
7. N.J. Sniadecki, R.A. Desai, S.A. Ruiz, C.S. Chen, *Ann. Biomed. Eng.*, **34**, 59–74 (2006)
8. S. Bhumiratana, G. Vunjak-Novakovic, *Transl. Med.*, **1**, 64–9 (2012)
9. S.J. Hollister, *Nat. Mater.*, **4**, 518–24 (2005)
10. A. Koroleva, et. al., *PLoS One*, **10**, e0118164 (2015)

Дифференциация маркеров нейродегенерации (A β 40, A β 42, PrP₂₇₋₃₀) при болезни Альцгеймера и прионных заболеваниях на сконструированных кремниевых биочипах

А.Н. Асташонок¹, Г.К. Жавнерко², Л.В. Рубаник¹, Т.В. Докукина³, Н.Н. Полещук¹

¹Государственное учреждение «Республиканский научно-практический центр эпидемиологии и микробиологии», 220114, Минск, Беларусь
micro.87@mail.ru

²Учреждение образования «Институт ИТ и бизнес-администрирования», 220040, Минск, Беларусь

³Государственное учреждение «Республиканский научно-практический центр психического здоровья», 220053, Минск, Беларусь

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по конструированию нанотехнологических платформ для управляемой адсорбции, детекции и идентификации с использованием атомно-силовой микроскопии маркеров нейродегенерации – β -амилоидов A β 40, A β 42, прионного PrP₂₇₋₃₀ белка. Полученные результаты важны для оценки степени выраженности дегенеративно-дистрофических изменений в ЦНС, усовершенствования методов диагностики и прогнозирования скорости развития патологического процесса в зависимости от концентрации и конформационной структуры амилоидогенных белков.

Differentiation markers of neurodegeneration (A β 40, A β 42, PrP₂₇₋₃₀) in Alzheimer's disease and prion diseases on the designed silicon biochips

A.N. Astashonok¹, G.K. Zhavnerko², L.V. Rubanik¹, T.V. Dokukina³, N.N. Poleshchuk¹

¹Republican Research and Practical Center for Epidemiology and Microbiology, 220114, Minsk, Belarus

²Institute of IT and Business Administration, 220040, Minsk, Belarus

³Republican Research and Practice Center for Mental Health, 220053, Minsk, Belarus

The article presents the experimental results on design of nanotechnological platforms for controlled adsorption, detection and identification using atomic force microscopy markers of the neurodegeneration – β -amyloids A β 40, A β 42, prion PrP₂₇₋₃₀ protein. The obtained results are important for assessing the severity of degenerative-dystrophic changes in the central nervous system, improving the methods for diagnosis and predicting the rate of development of the pathological process, depending on the concentration and conformational structure of amyloidogenic proteins.

Нейродегенеративные заболевания (НДЗ) с развитием амилоидоза в ЦНС являются одной из значимых медико-социальных проблем, обуславливающих высокую частоту инвалидизации и смертности [1]. Наиболее распространенным НДЗ является болезнь Альцгеймера (БА), которая превалирует как у лиц пожилого (64-70 лет), так и старческого возраста (80-90 лет) [2].

Цель работы. Используя АСМ-анализ разработать тактику детекции и идентификации белков (A β 40, A β 42, PrP₂₇₋₃₀), образующихся при развитии специфических дистрофических изменений в ЦНС.

Материалы и методы. Использовали штаммы прионного PrP₂₇₋₃₀ белка: скрепи (шт. 263К, Франция), БКЯ (шт. БКЯ-ДВ, РБ) и коммерческие β -амилоидные белки: A β 40, A β 42 (Absam). Штаммы PrP₂₇₋₃₀ предварительно накапливали *in vivo*, готовили серию из 30 аликвот (разведение 1:100 – 1:1000) и обрабатывали протеиназой К по способу [3,4]. β -амилоиды предварительно разводили 50 мМ Трис-буферным раствором (рН 7,0) до концентрации 50 мкг/мл. Полученные фракции наносили на сенсорную кремниевую поверхность, полученную по способу [5], с экспозицией образцов 60, 80, 120, 180, 220 мин. Анализ проводили на микроскопе Nanoscope IIIa MultiMode (Digital Instruments,

Santa Barbara, США). Использовали 100- и 200-мкм микрозонды «Nanoprobe» (Veeco, США) из Si_3N_4 с константами упругости 0,12 и 0,36 Н/м и тейпинговые иглы из кремния с резонансной частотой ~315 кГц.

Результаты исследования. На первоначальном этапе были сконструированы специфические сенсорные покрытия. Схема их получения представлена на рисунке 1.

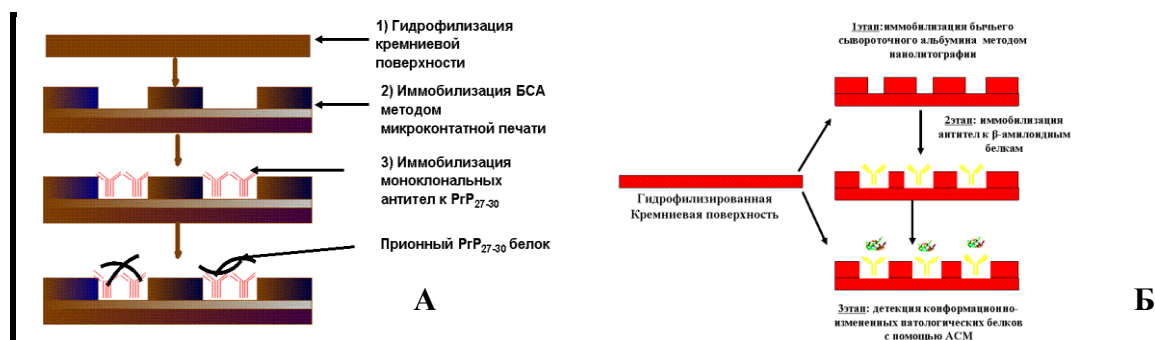


Рисунок 1. Схема конструирования сенсорных покрытий для детекции белков (А – PrP₂₇₋₃₀, Б – β-амилоидов) с помощью АСМ.

На следующем этапе для изучения тонкой структурной организации проводили иммобилизацию на полученную сенсорную поверхность различных патологических белков. С помощью АСМ описаны этапы полимеризации β-амилоидов и PrP₂₇₋₃₀ (рис. 2). Установлено, что образование протофибрилл (Aβ₄₀, Aβ₄₂) происходит из множества мономерных частиц (2-3 нм), которые соединялись друг с другом, превращаясь в округлые олигомеры (ширина – 79,2±17,4 нм, высота 4,3±2,2 нм). Последние далее агрегировали в различного типа протофибриллярные структуры (от 350 до 500 нм).

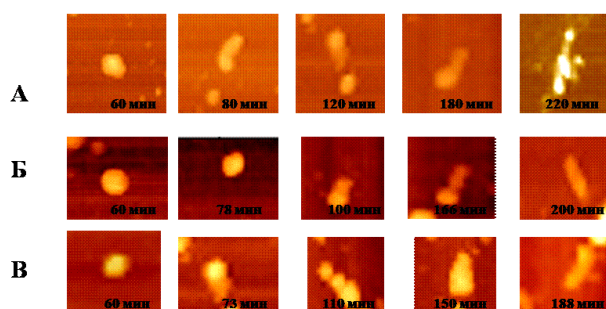


Рисунок 2. Этапы полимеризации амилоидных пептидов Aβ₄₀ (А, Б), Aβ₄₂ (В) на кремниевой поверхности.

Сходный тип белковых структур отмечен при исследовании прионного белка. Показано, что на подложках выявлялись два типа частиц: глобулы (ширина 5-12 нм, высота – 4-5 нм) и префибриллярные структуры (размером 200-300 нм, высота – 5-7 нм), сходные с протофибриллами, наблюдаемыми при полимеризации Aβ₄₀, Aβ₄₂.

Таким образом, на сконструированных биочипах показана возможность детекции патологических белковых компонентов различного генеза.

1. В.Ю. Лобзин, М.М. Одинак, *Неврология* **14**, 1085 (2013).
2. C. Reitz, C. Brayne, *Nat. Rev. Neurol.* **3**, 137 (2013).
3. K. Högglund, H. Salter, *Expert Rev. Mol. Diagn.* **8**, 845 (2013)
4. A. Wenborn, *Scientific Reports* **5**, 10062 (2015).
5. А.Н. Асташонок, *Психиатрия, психотерапия и клиническая психология* **2**, 11 (2015).

Исследование электрической проводимости молекул ДНК Poly(dA)

Т.И. Шарипов, Р.З. Бахтизин

*Башкирский государственный университет, 450076, Уфа, Россия
sha-t@yandex.ru*

Интерес к процессам переноса заряда в молекулах ДНК стабильно высок, что связано с перспективами использования данных молекул в нанoeлектронике. В докладе будут представлены результаты СТМ/СТС-исследований одноцепочечной ДНК Poly(dA) - последовательности нуклеотидов одного типа, состоящих из аденина.

The study of electrical conductivity of Poly(dA) DNA molecules

T.I. Sharipov, R.Z. Bakhtizin

Bashkir State University, 450076, Ufa, Russia

The interest in the processes of charge transport in DNA molecules is very high, due to prospects of using these molecules in nanoelectronics. In the report we will present the results of STM/STS studies of Poly(dA) single stranded DNA. This is the sequence of one type nucleotides, consisting of adenine.

Poly(dA) – это синтезированная одноцепочечная последовательность ДНК, состоящая из нуклеотидов только одного типа, азотистым основанием в которых является аденин. Физико-химические свойства молекул ДНК, как двухцепочечных природных, так и одноцепочечных синтезированных, в настоящее время активно изучаются. Благодаря изобретению сканирующего туннельного (СТМ) и атомно-силового микроскопов (АСМ) стало возможным исследование различных нанообъектов на молекулярном и субмолекулярном уровне. Очевидно, что молекулы ДНК не являются исключением.

Интерес к процессам переноса заряда в молекулах ДНК стабильно высок, что связано с перспективами использования данных молекул в нанoeлектронике. Попытки измерить электрическое сопротивление ДНК дают противоречивые результаты [1-3]. На неоднозначность результатов влияют условия эксперимента и тип исследуемых молекул ДНК [4], а именно длина, нуклеотидный состав, различная последовательность нуклеотидов в цепочке ДНК, количество цепочек в молекуле.

С помощью СТМ можно измерить вольт-амперную характеристику биомолекулы. Для этого молекулу необходимо расположить между двумя электрическими контактами, одним из которых является проводящий зонд микроскопа, а другим – фрагмент поверхности подложки.

Мы решили провести серию экспериментов по исследованию проводимости ДНК в зависимости от ее нуклеотидного состава. В докладе будут представлены результаты СТМ/СТС-исследований молекулы ДНК Poly(dA) - повторяющейся последовательности нуклеотидов, состоящих из аденина.

Сначала термическим напылением алюминия на слюдяную подложку мы получили алюминиевую поверхность. Далее на полученную поверхность прикрепили исследуемые молекулы. СТМ-исследование поверхности алюминия с иммобилизованными молекулами ДНК Poly(dA) проводилось в режиме постоянного туннельного тока. На СТМ-изображении (Рис. 1) наблюдаются темные объекты малого диаметра - молекулы ДНК.

Кроме получения ряда СТМ-изображений и идентификации молекул ДНК на них были измерены вольтамперные характеристики (Рис. 2) единичных молекул – зависимость туннельного тока от приложенного напряжения между зондом и алюминиевой поверхностью.

Вольтамперные характеристики измерялись несколько раз в каждой точке, а затем данные усреднялись.

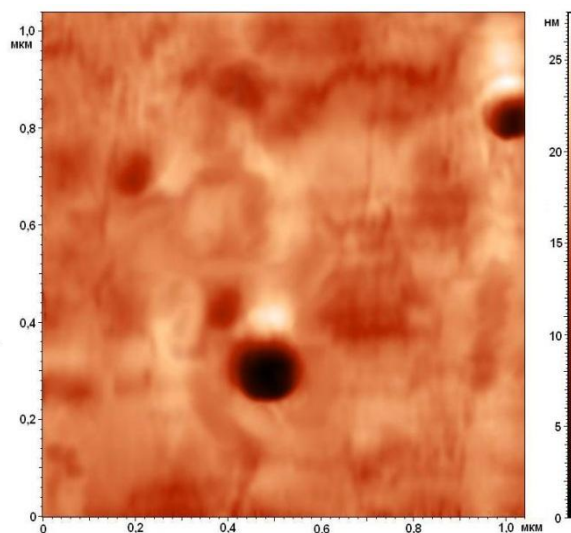


Рисунок 1. СТМ-изображение молекул ДНК на поверхности алюминия.

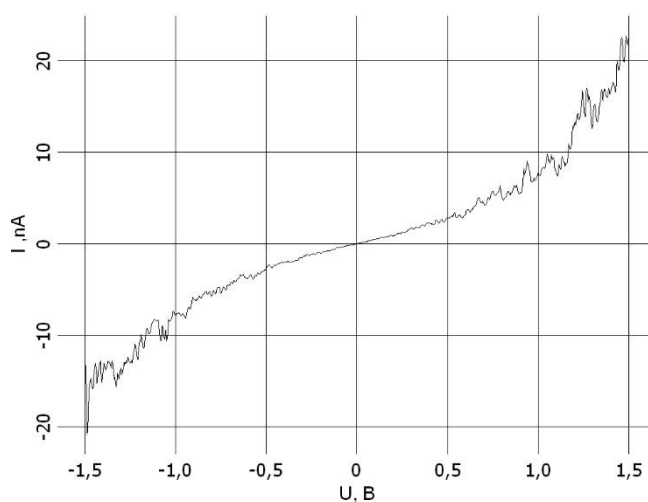


Рисунок 2. Вольтамперные характеристики молекулы ДНК Poly(dA).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-02-97022 р_поволжье_a

1. H.W. Fink and C. Schonberger, *Nature* **398**, 407 (1999).
2. D. Porath, A. Bezryadin, S. De Vries, C. Dekker, *Nature London* **403**, 635 (2000).
3. Т.И. Шарипов, Р.З. Бахтизин, *Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники: сборник тезисов докладов III Всероссийской научной молодежной конференции* (РИЦ БашГУ), 165 (2015).
4. M. Iijima, T. Kato, S. Nakanishi, H. Watanabe, K. Kimura, K. Suzuki, Y. Maruyama, *Chemistry Letters* **34**, 8, 1084 (2005).

Piezoelectric properties of diphenylalanine microtubes: comparison of cyclo- and linear structural forms

A.S. Nuraeva¹, S.G. Vasilev¹, P.S. Zelenovskiy¹, S. Kopyl², V.Ya. Shur¹, A.L. Kholkin^{1,2}

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia
alla.nuraeva@urfu.ru*

²*Department of Physics & CICECO – Materials Institute of Aveiro, University of Aveiro, 3810-193,
Aveiro, Portugal*

Piezoelectric coefficients of cyclo-diphenylalanine microtubes have been evaluated by piezoresponse force microscopy on non-polar and polar sides and were compared to those of linear-diphenylalanine microtubes. It has been shown that cyclo-diphenylalanine microtubes at larger size possess 10 times smaller piezoelectric coefficients.

Nowadays, development of nano- and micromechanical systems based on organic and biomaterials attracts significant attention of researchers in chemistry and physics. The most promising biomaterials are organic microtubes of dipeptide diphenylalanine (FF) possessing strong piezoelectric [1], pyroelectric [2] and ferroelectric [3] features and structural flexibility. Recently, the FF microtubes have been shown to have high Young modulus due to water inside the nanochannels [4]. However, such FF microtubes have small diameter up to 50 micron and high aspect ratio simultaneously, so that they are not useful for some possible mechanical applications and, moreover, investigation of polar side becomes too complicated.

In the present work, the piezoelectric properties of cyclo-FF (CFF) microtubes were investigated using piezoresponse force microscopy. CFF microtubes were grown from water-alcohol solution with increased concentration of monomers. They have diameter up to 700 micron and length up to 5 mm. CFF microtubes were fixed horizontally on conductive substrate by silver paste for better electrical contact to study non-polar side as it was done for linear form of FF microtubes earlier [1]. In order to study piezoelectric properties on polar side CFF microtubes were sliced and fixed vertically on conductive substrate by silver paste as well. Local vibrations of the surface under applied external voltage were registered and local piezoelectric coefficient $d_{15(local)} = 7.7$ pm/V and $d_{33(local)} = 0.7$ pm/V were evaluated. In contrast to microtubes of linear form of FF these piezocoefficients are about 10 times smaller.

Thus, it was shown that cyclo-FF microtubes have extremely big dimensions but 10 times smaller piezoelectric coefficients than that of linear-FF microtubes.

The equipment of Ural Center for Shared Use “Modern Nanotechnology” UrFU has been used. The work was financially supported by the President of the Russian Federation grant for young scientists (Contract 14.Y30.17.2294-MK) and by the Government of the RF (Act 211, Agreement 02.A03.21.0006).

1. S. Vasilev, P. Zelenovskiy, D. Vasileva, A. Nuraeva, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin, *J. Phys. Chem. Solids* **93**, 68 (2016).
2. A. Esin, I. Baturin, T. Nikitin, S. Vasilev, F. Salehli, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 142902 (2016).
3. Z. Gan, X. Wu, X. Zhu, J. Shen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **52**, 2055 (2013).
4. P. Zelenovskiy, I. Kornev, S. Vasilev, A. Kholkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 29681 (2016).

Особенности реакции живых клеток на внешние воздействия, зарегистрированные в квазистатическом режиме атомно-силовой микроскопии

М.М. Халисов^{1,2}, А.В. Анкудинов^{2,3}

¹ *ФГБУН Институт физиологии им. И.П. Павлова РАН, 199034, Санкт-Петербург, РФ*
hamax@list.ru

² *Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, РФ*

³ *ФГБУН ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, РФ*

Атомно-силовая микроскопия в квазистатическом режиме PeakForce QNM была применена для изучения морфологии и модуля Юнга живых клеток. В физиологически адекватных условиях исследовались эритроциты, фибробласты, сенсорные нейроны.

Peculiarities of living cell response to external influences revealed via quasistatic mode atomic force microscopy

M.M. Khalisov^{1,2}, A.V. Ankudinov^{2,3}

¹ *Pavlov Institute of Physiology, 199034, St.-Petersburg, Russia*
hamax@list.ru

² *ITMO University, 197101, St.-Petersburg, Russia*

³ *Ioffe Institute, 194021, St.-Petersburg, Russia*

Quasistatic PeakForce QNM mode of atomic force microscopy has been employed to study the morphology and the Young's modulus of living cells. Erythrocytes, fibroblasts, sensory neurons were investigated under physiologically relevant conditions.

Появление щадящих квазистатических режимов атомно-силовой микроскопии (АСМ), таких как PeakForce QNM (Bruker), способствует развитию исследований живых клеток. По сравнению с традиционными режимами работы PeakForce QNM позволяет повысить информативность измерений при затрате приемлемого для клеток времени сканирования. Благодаря быстрой регистрации и обработке силовых кривых в этом режиме одновременно с информацией о рельефе поверхности можно получать карты распределения механических характеристик образца. Среди доступных характеристик модуль Юнга – параметр, который традиционно используется для оценки механических свойств объектов. Мы использовали возможности режима PeakForce QNM для изучения модуля Юнга и геометрии нескольких типов живых клеток в физиологически адекватных условиях: эритроцитов, фибробластов, сенсорных нейронов.

Эксперименты проводились на оптимизированной для биологических исследований установке, состоящей из инвертированного оптического и атомно-силового микроскопа Bruker BioScope Catalyst с температурным контроллером для термостатирования образца. Живые клетки изучались с помощью режима PeakForce QNM в жидкости при температуре 37°C. Обработка АСМ данных осуществлялась в программных пакетах NanoScope Analysis 1.50 и Gwyddion 2.44.

Способность эритроцитов к деформации является важным фактором, влияющим на эффективность кровоснабжения тканей организма. Результативным АСМ исследованиям эритроцитов мешает их экстремальная деформируемость, поэтому на практике чаще имеют дело с фиксированными, подвергнутыми специальной упрочняющей обработке, клетками. Однако такой изменяющий свойства объекта подход закрывает доступ к АСМ измерениям модуля Юнга и деформируемости клеток в их естественном, нативном состоянии. В немногочисленных АСМ исследованиях нефиксированных эритроцитов [1-4], нативные клетки иммобилизовывались на подложке, обработанной специальным веществом – полилизинном. Известно, что полилизин действует на клетки. В работе [5]

утверждалось, что он вызывает распластывание эритроцитов на подложке, о чем свидетельствует приобретаемая клетками выпуклая куполообразная форма, а со временем из-за натяжения мембраны происходит их лизис. Мы наблюдали сходную картину в нашем АСМ исследовании, однако нам удалось показать, что лизису предшествует промежуточная стадия, индикатором которой является обесцвечивание эритроцитов при наблюдении в оптический микроскоп, сопровождающееся их набуханием и упрочнением [6].

Еще одним объектом изучения стали интактные фибробласты. Для их сканирования применялись два типа АСМ зондов: стандартные острые с радиусом закругления кончика 2-12 нм и специальные затупленные с приклеенной сферической частицей радиуса 325 нм [7]. Ожидается, при АСМ сканировании острым зондом получались более детальные карты модуля Юнга. Благодаря чему, у некоторых фибробластов по АСМ картам распределения этого параметра можно было наблюдать отдельные элементы развитой сети цитоскелета. Средний модуль Юнга поверхности фибробластов при формальном вычислении по модели Снеддона (для острых кантилевров) и Герца (для сферических зондов) существенно отличался. Однако при использовании обоих типов зондов средняя максимальная высота клеток оказалась одинаковой (≈ 1.7 мкм), также как и их контактная жесткость (≈ 16.5 мН/м). Наблюдение можно объяснить тем, что внешний примембранный слой фибробласта представляет собой жесткую оболочку, деформация которой зависит лишь от величины приложенной силы [8].

Также изучалось действие коеновой кислоты (10^{-8} М) и уабаина (10^{-10} М) – веществ, обладающих анальгетическими свойствами – на живые сенсорные нейроны. Влияния на морфологию нейронов не обнаруживалось. Сравнение среднего модуля Юнга клеток показало, что под действием уабаина этот параметр оказался равным 172 ± 109 кПа ($n=15$), что выше значений у контрольных клеток – 115 ± 90 кПа ($n=30$) и нейронов, обработанных коеновой кислотой – 120 ± 97 кПа ($n=21$). Мы считаем, что результат может отражать различные пути передачи сигнала на геном клетки для коеновой кислоты (рецептор-опосредованно) и уабаина (трансдуктор-опосредованно) [9,10].

Авторы благодарны Пенниайнен В.А., Тимошенко Т.Е. за предоставление образцов с живыми клетками.

1. A.A. Mozhanova, N.I. Nurgazizov, A.A. Bukharaev, *Proceedings SPM-2003. Nizhni Novgorod*. 266 (2003).
2. M. Lekka, M. Fornal, G. Pyka-Fosciak, K. Lebed, B. Wizner, T. Grodzicki, J. Styczen // *Biorheology* **42**, 307 (2005).
3. J.L. Maciaszek, Andemariam B., Lykotrafitis G. *J. Strain Analysis*. **46**, 368 (2011).
4. L.M. Rebelo, J.S. Sousa, T.M. Santiago, J. Mendes Filho *Microscopy: advances in scientific research and education*. **1**, 141 (2014).
5. Hategan, R. Law, S. Kahn, D.E. Discher *Biophys J*. **85**. 2746 (2003).
6. М.М. Халисов, К.И. Тимошук А.В. Анкудинов, Т.Е. Тимошенко *ЖТФ* **87**, 282 (2017).
7. И.А. Няпшаев, А.В. Анкудинов, А.В. Стовпяга, Е.Ю. Трофимова, М.Ю. Еропкин *ЖТФ*. **82**, 109 (2012).
8. М.М. Халисов, А.В. Анкудинов, В.А. Пенниайнен, И.А. Няпшаев, А.В. Кипенко, К.И. Тимошук, С.А. Подзорова, Б.В. Крылов *ПЖТФ* **43**, 56 (2017).
9. М.М. Khalisov, A.V. Ankudinov, V.A. Penniyaynen, D. Dobrota, B.V. Krylov *Acta Physiol. Hung*. **102**, 125 (2015).
10. М.М. Халисов, В.А. Пенниайнен, Н.А. Есикова, А.В. Анкудинов, Б.В. Крылов *ПЖТФ* **43**, 89 (2017).

Domain structure of β -glycine single crystals

D.S. Vasileva¹, S.G. Vasilev¹, P.S. Zelenovskiy¹, V.Ya. Shur¹, A.L. Kholkin^{1,2}

¹*School of Natural Sciences, Ural Federal University, 620000 Ekaterinburg, Russia*
daria.s.vasileva@gmail.com

²*Physics Department & CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal*

Recent studies of the simplest amino acid glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) single crystals revealed that among three polymorphic phases α , β and γ formed at ambient conditions, only β -phase possesses both piezoelectric and ferroelectric properties [1]. The faceted crystals with in-plane polar axis were grown from aqueous solution via drop drying on Pt/SiO/Si substrate in air with controlled relative humidity. The detail experimental study of the neutral and charged domain walls in β -glycine microcrystals using atomic force (AFM) and piezoresponse force microscopy (PFM) was realized by scanning probe microscopes Ntegra Aura (NT-MDT, Russia) and Asylum MFP 3D SA (Asylum Research, USA).

Three types of as-grown domain structure were found: (1) striped domains with flat charged domain walls (Fig. 1a), (2) quasiperiodic ensembles of submicron width needle domains (Fig. 1b) and (3) large area domains with irregular shaped domain walls (Fig. 1c). The formation of as-grown domain structure with flat charged domain walls and a smooth change in orientation near the crystal edges can be attributed to growth layers located perpendicular to the polar axis and representing a periodic change in the composition or concentration of impurities [2,3]. The polarization direction is determined by the gradient sign of the composition or concentration, so the domain walls are localized at the places where the gradient sign changes. The formation of two other types of the as-grown domain structure can be attributed to switching the polarization in the striped domains under the action of the pyroelectric field E_{pyr} , which appears when the temperature of the crystal changes [3].

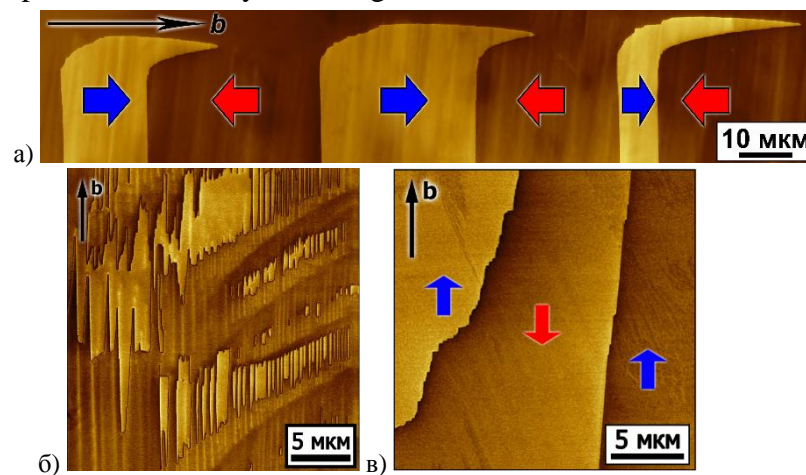


Figure 1. LPFM images of the as-grown domain structure types: (a) striped domains with flat charged domain walls, (b) quasiperiodic ensembles of submicron width needle domains, (c) large area domains with irregular shaped domain walls.

The shallow wells of 0.2-1 nm-depth and about 150 nm-width were revealed along the charged walls. The formation of these features was attributed to selective etching by water layer appeared at the surface in humid air. In contrast the pits appeared at neutral domain walls are due to deformation of the crystal lattice in the vicinity of the wall.

The equipment of the Ural Center for Shared Use “Modern Nanotechnology”, Ural Federal University has been used.

1. A. Heredia, V. Meunier, et al., *Adv. Funct. Mater.* **22**, 2996 (2012).
2. V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, et al., *Ferroelectrics* **140**, 305 (1993).
3. V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, *Journal of the Korean Physical Society* **32**, 727 (1998).

Особенности структурообразования поверхности полимерных мембран на основе хитозана по данным атомно-силовой микроскопии

Т.С. Сазанова, К.В. Отвагина, И.В. Воротынцев

*Нижегородский государственный университет им. Р.Е. Алексеева,
603950, Нижний Новгород, Россия
yarymova.tatyana@yandex.ru*

С целью выявления механизмов структурообразования модифицированных полимерных мембран на основе хитозана на каждом этапе модификации с помощью метода атомно-силовой микроскопии изучена серия промежуточных образцов.

Surface structuring features of polymeric membranes based on chitosan according to atomic force microscopy

T.S. Sazanova, K.V. Otvagina, I.V. Vorotyntsev

Nizhny Novgorod State Technical University, 603950, Nizhny Novgorod, Russia

For to reveal surface structuring mechanisms of modified polymeric membranes based on chitosan, a series of intermediate samples was studied using atomic force microscopy at each modification stage.

Современные мембранные технологии газоразделения относятся к числу энергосберегающих технологий и играют важную роль в различных отраслях промышленности, и, несмотря на то, что развиваются они достаточно давно, потенциал мембранных технологий не исчерпан [1]. Учитывая последние тенденции, дальнейший прогресс в этой области наиболее перспективен в направлении создания модифицированных полимерных мембран с целью придания традиционным полимерным материалам улучшенных свойств, например, селективной проводимости, экологичности, устойчивости к физическим и химическим воздействиям и др.

Главное условие создания модифицированных полимерных мембран с необходимыми свойствами заключается в полной совместимости основного материала (полимера) и добавляемой к нему фазы. Поэтому создание таких полимерных композитов представляет собой высокотехнологичную задачу и требует проведения различного рода научных исследований. Поскольку одним из первых этапов при газоразделении является контакт газовой смеси с поверхностью мембраны, важной задачей является изучение механизмов структурообразования поверхности полимерного композита при модификации. При этом применяемый метод исследования должен нести высокоточную, достоверную и воспроизводимую информацию о поверхности образца без ее разрушения [2]. Таким методом является атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Целью настоящей работы было изучение особенностей структурообразования поверхности полимерных мембран на основе хитозана (ХТЗ), который является перспективным сырьем для создания инновационных полимерных мембран для выделения кислых газов (H_2S , CO_2), благодаря комплексу уникальных свойств [3]. Однако широкому применению ХТЗ в технологических процессах препятствуют его недостатки, такие как высокая кристалличность и низкие физико-механические характеристики материалов на его основе. Для того чтобы в полной мере раскрыть потенциал этого полимера в разделении веществ используются различные методы его модификации.

С целью увеличения механической прочности ХТЗ наиболее эффективным подходом является получение сополимеров (блок- и привитых) с синтетическими мономерами. В настоящей работе таким мономером выступал акрилонитрил (АН).

С целью придания ХТЗ специальных транспортных свойств, таких как повышенная сорбционная емкость и проницаемость, эффективным является применение

низкомолекулярных наполнителей (ацетат фуллеренола, ионные жидкости и др.). В настоящей работе в виде таких наполнителей выступали коммерчески доступные ионные жидкости (ИЖ) на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия (bmim) с двумя различными анионами: $[\text{BF}_4]$ и $[\text{PF}_6]$.

Для выявления механизмов структурообразования конечных полимерных мембран на каждом из этапов модификации поверхность промежуточных образцов изучалась с помощью АСМ-метода на сканирующем зондовом микроскопе SPM-9700 (Shimadzu, Япония) в полуконтактном режиме.

В результате АСМ-сканирования получена серия изображений поверхностей для следующих образцов: чистый ХТЗ, блок- и привитой сополимер ХТЗ с АН (ХТЗ-б-АН и ХТЗ-п-АН, соответственно), ХТЗ-б-АН с добавлением $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ и с добавлением $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$, ХТЗ-п-АН с добавлением $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ и с добавлением $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$. Последние четыре образца являются конечными вариантами модифицированных полимерных мембран.

Согласно АСМ поверхность чистого ХТЗ имеет плотноупакованную мелкозернистую структуру поверхности. Причем при блок- и привитой сополимеризации ХТЗ с АН характер такого рельефообразования остается неизменным, однако структурные зерна поверхности при этом укрупняются. Это свидетельствует о том, что мономер ориентируется на поверхности ХТЗ, как бы обволакивая ее.

АСМ-изображения поверхности сополимеров с ИЖ в поле сканирования 10×10 мкм отражают два типа неровностей: а) мелкомасштабные и б) крупномасштабные. Мелкомасштабные неровности представлены в виде зернистой структуры, которая характерна для исходного ХТЗ и его сополимеров с АН. Сохранение характера рельефообразования на мелкомасштабном уровне подтверждает тот факт, что ИЖ химически не взаимодействуют с сополимерами. Крупномасштабные неровности представлены в виде затемненных участков поверхности с разной степенью углубления. Поскольку известно, что макроцепи ХТЗ растворяются в ИЖ, то такие структурные изменения свидетельствуют о том, что часть ХТЗ все же остается на поверхности сополимеров и подвергается действию ИЖ. Причем в случае блок-сополимеров степень этого воздействия меньше, чем в случае привитых.

Таким образом, поэтапное АСМ-сканирование промежуточных и конечных полимерных образцов на основе хитозана позволило установить особенности структурообразования их поверхности, что в свою очередь позволило получить полную картину об этих материалах и принципах их формирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 15-19-10057.

1. М.М. Trubyanov, P.N. Drozdov, A.A. Atlaskin, S.V. Battalov, E.S. Puzanov, A.V. Vorotyntsev, A.N. Petukhov, V.M. Vorotyntsev, I.V. Vorotyntsev, *Journal of Membrane Science* **530** (2017).
2. T.S. Sazanova, I.V. Vorotyntsev, V.B. Kulikov, I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov, *Petroleum Chemistry* **56**, 5 (2016).
3. K.V. Otvagina, A.E. Mochalova, T.S. Sazanova, A.N. Petukhov, A.A. Moskvichev, A.V. Vorotyntsev, C.A.M. Afonso, I.V. Vorotyntsev, *Membranes* **6**, 2 (2016).

Зондовая туннельная микроскопия/спектроскопия молекул полиоксометаллатов

Ф.И. Далидчик, С.А. Ковалевский, Е.М. Балашов

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, 119991 Москва, Россия
domfdal@mail.ru*

Описан новый (бирезонансный) механизм формирования резонансных особенностей туннельных спектров полиоксометаллатов. Приведены результаты сверхвысоковакуумных и безвакуумных экспериментов, демонстрирующие перспективность применения этих соединений для создания молекулярных диодов и отрицательных дифференциальных сопротивлений

Probe tunneling microscopy/spectroscopy of polyoxometallate molecules

F.I. Dalidchik, S.A. Kovalevskii, E.M. Balashov

Semenov institute of chemical physics RAS, 119991 Moscow, Russia

A new (biresonant) mechanism for the formation of resonance features of tunnel spectra of polyoxometallates is described. The results are presented in excess of high-vacuum and vacuum-free experiments, demonstrating the promise of using these compounds to create molecular diodes and negative differential resistances

Неисчерпаемый класс полиоксометаллатов (ПОМ), давно известных в качестве катализаторов, сегодня быстро расширяется и интенсивно изучается как класс перспективных наноматериалов, область возможных применений которых простирается от фотокатализа, спинтроники и электроники до нанобиологии, наносенсорики и наномедицины. Все значимые в приложениях физические и химические свойства ПОМ, во многом уникальные, связаны с общей особенностью электронного строения их анионов - с существованием энергетических щелей на уровне Ферми и слабой делокализацией ионных состояний.

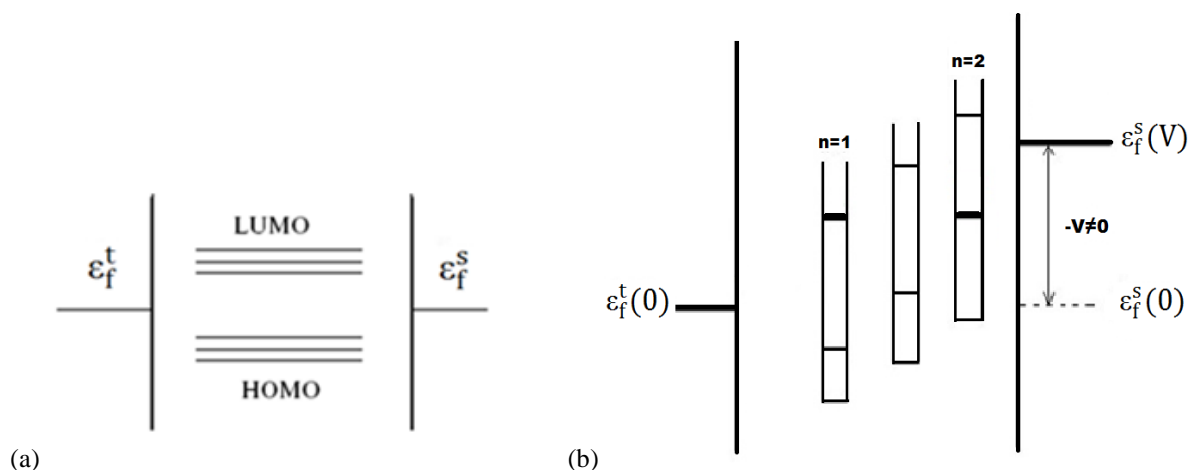


Рисунок 1. Энергетическая диаграмма наноконтакта, содержащего молекулу ПОМ; (а) электронные уровни делокализованных состояний ПОМ без поля ($V = 0$); (б) «лестница Штарка», электронных энергетических уровней локализованных на ионах состояний, образующаяся при разрыве внешним полем ($V \neq 0$) слабых обменных связей идентичных ионов кислорода (нижний ряд) и металла (верхний); ϵ_f^t и ϵ_f^s - уровни Ферми иглы и подложки.

В сильных полях ($\sim 10^7$ В/см), типичных для экспериментов с СТМ, слабые связи могут быть разорванными, в электронной подсистеме ПОМ происходит Штарк-Ванье локализация (Рис. 1).

При определённых значениях напряжения, V (или вакуумного зазора, z), электронные термы ПОМ псевдопересекаются, открывая каналы "бирезонансного" (ускоренного), туннелирования [1-3], что проявляется отрицательными дифференциальными сопротивлениями, ОДС, [4] или максимумами ток-высотных зависимостей [5] (Рис.2).

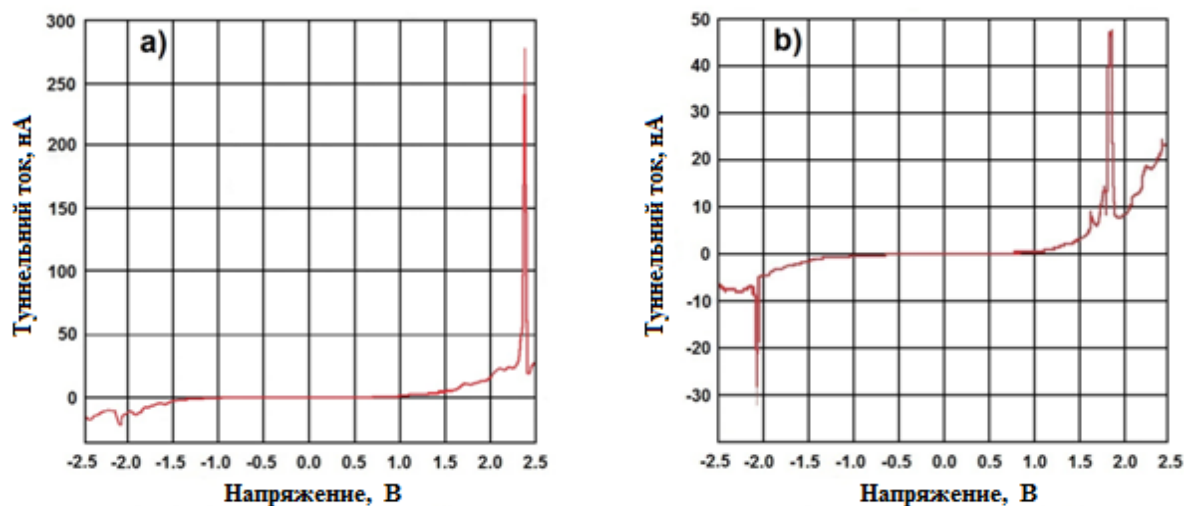


Рисунок 2. Туннельные спектры декамолибдодикобальтовых (ДМДК) соединений, содержащих (а) один и (б) пару ОДС.

В туннельных спектрах большинства других наночастиц (НЧ), таких как наноуглерод, металлические кластеры или полупроводниковые НЧ, подобных особенностей нет. Здесь максимумы проницаемостей потенциальных барьеров формируются по механизму однорезонансного туннелирования и наблюдаются поэтому не в полных токах, $J(V, z)$, но в проводимостях, dJ/dV .

Возможность измерения в экспериментах с СТМ трёх основных энергетических параметров ПОМ ("щелей" между заполненными и незаполненными электронными состояниями, колебательных квантов и постоянных электронно-колебательных взаимодействий) была впервые обоснована и в сверхвысоковакуумных экспериментах реализована на примере гетерополиоксидов со структурами Кеггина. Доклад содержит описание и обсуждение результатов новых, безвакуумных экспериментов по туннельному зондированию ПОМ и их органических производных [4], перспективных для создания на их основе одномолекулярных ОДС (как элементов нанoeлектроники) и выпрямителей [5,6].

1. Ф.И. Далидчик, Е.М. Балашов, Б.А. Буданов и др., *Химическая физика* **29** (11), 21 (2012).
2. Ф.И. Далидчик, С.А. Ковалевский, Е.М. Балашов, Б.А. Буданов, *Кинетика и катализ* **53** (5), 649 (2012).
3. Ф.И. Далидчик, Н.Н. Колченко, Е.М. Балашов и др., *ЖЭТФ* **142** (6), 1218 (2012).
4. F.I. Dalidchik, S.A. Kovalevskii, and E.M. Balashov, *J. Chem. Phys.* **146**, 194308 (2017)
5. Е.М. Балашов, Б.А. Буданов, Ф.И. Далидчик, С.А. Ковалевский, *Письма в ЖЭТФ* **101** (9), 717 (2015).
6. Ф.И. Далидчик, С.А. Ковалевский, Е.М. Балашов, Б.А. Буданов, *Российские нанотехнологии* **11** (5–6), 64 (2016).

АСМ исследование трансформации надмолекулярной структуры полианилина и композита «полианилин/углеродные нанотрубки» при допировании додецилбензолсульфо кислотой в присутствии растворителя

И.А. Лобов¹, Н.А. Давлеткильдеев^{1,2}, Д.В. Соколов¹

¹Омский научный центр СО РАН, 644024, Омск, Россия

LI_87@mail.ru

²Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, Россия

На основе анализа АСМ изображений изучен механизм трансформации надмолекулярной структуры пленок полианилина и композита «полианилин/углеродные нанотрубки» в форме основания в результате совместного воздействия допанта – додецилбензолсульфо кислоты и растворителя.

AFM study of the supramolecular structure transformation of polyaniline and composite "polyaniline/carbon nanotubes" upon doping with dodecylbenzenesulfonic acid in the presence of a solvent

I.A. Lobov¹, N.A. Davletkildeev^{1,2}, D.V. Sokolov¹

¹OSC SB RAS, 644024, Omsk, Russia

²F.M. Dostoevsky Omsk State University, 644077, Omsk, Russia

Based AFM image analysis, the supramolecular structure transformation mechanism of polyaniline films and the "polyaniline/carbon nanotube" composite films in the base form as a result of combined effect of dopant–dodecylbenzenesulfonic acid and a solvent was studied.

Полианилин (ПАНИ) – электропроводящий полимер, являющийся перспективным материалом для создания широкого спектра электронных устройств, таких как химические сенсоры, суперконденсаторы и прочие [1]. Введение в матрицу ПАНИ углеродных нанотрубок (УНТ) приводит к увеличению прочности, электропроводности и термостабильности полимера [2], что делает приоритетным использование композитов ПАНИ с УНТ. Для использования ПАНИ и композитов на его основе в различных приложениях актуальным является развитие методов формирования слоёв полимера с заданной морфологией.

В работе методом АСМ исследовались плёнки ПАНИ и композита ПАНИ/многостенные УНТ (ПАНИ/МУНТ) до и после допирования их смесью 1-метил-2-пирролидона (НМП) и додецилбензолсульфо кислоты. Исследования производились на АСМ Solver Pro (NT-MDT) и MFP-3D SA (Asylum Research) в полуконтактном режиме сканирования на воздухе.

Морфология поверхности плёнок ПАНИ и ПАНИ/МУНТ в форме основания имеет слаборазвитую поверхность (Рисунок 1 А и В). Наблюдается типичная гранулярная структура плёнок.

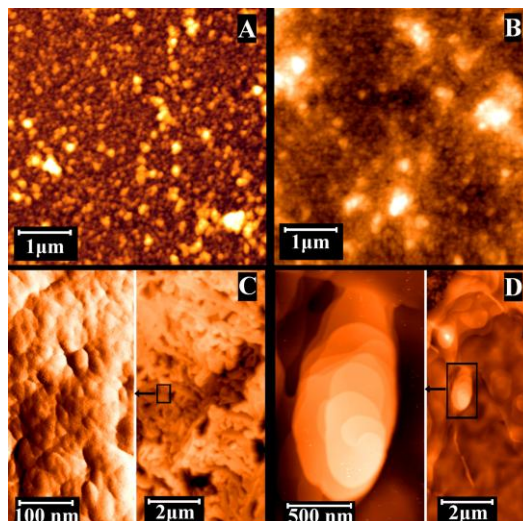


Рисунок 1. АСМ изображения поверхности плёнок ПАНИ и ПАНИ/МУНТ в форме основания (А и В) и после допирования додецилбензолсульфо кислотой (С и D).

Воздействие смеси растворителя и допанта приводит к трансформации морфологии плёнок. На поверхности плёнки ПАНИ формируется структура, представляющая собой хаотично переплетённые волокна шириной от 200 до 350 нм (Рисунок 1 С). При этом шероховатость поверхности возрастает на порядок по отношению к шероховатости исходной пленки. Волокна имеют отчетливую гранулярную структуру.

На поверхности плёнки композита ПАНИ/МУНТ (Рисунок 1 D) образуется развитый слой, покрытый островковыми структурами. Островки преимущественно состоят из наложенных друг на друга плоскостей округлой формы с линейными размерами, достигающими нескольких микрометров. Полностью отсутствует гранулярная структура. На краях островков наблюдаются ступени с высотой от 3 до 45 нм и кратной 3 нм.

На основании анализа АСМ изображений пленок предложена модель формирования развитой структуры поверхностей полимера и композита (Рисунок 2). При воздействии растворителя, вблизи поверхности образуется градиент концентрации молекул полимера. Присутствие молекул допанта приводит к допированию молекул, которые уже не растворимы в НМП. Из-за высокой концентрации этих молекул вблизи поверхности плёнки, протекают процессы самосборки молекул в надмолекулярные структуры, представленные на рисунке 1.

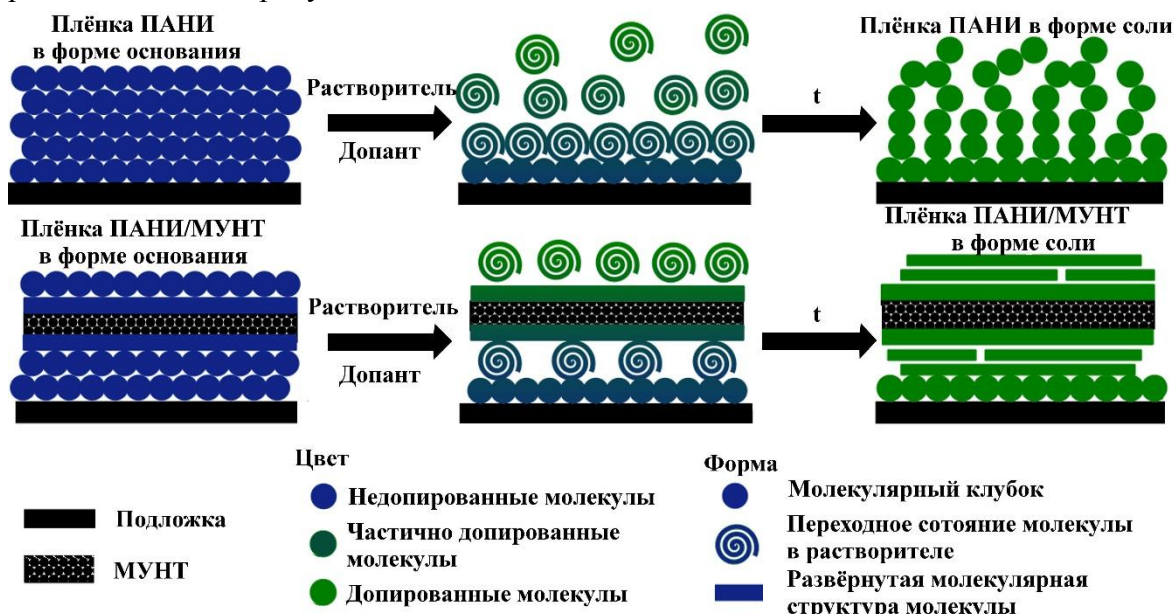


Рисунок 2. Схема формирования развитой структуры поверхности плёнок ПАНИ и ПАНИ/МУНТ.

При in-situ химической окислительной полимеризации ПАНИ, углеродные нанотрубки покрываются развёрнутым слоем полимера [3], при этом, молекулы ПАНИ имеют плоскую структуру полимерной цепи [4]. Предполагается, что при формировании планарной островковой структуры композита ПАНИ/МУНТ слой полимера, покрывающий нанотрубки, выступает в роли темплата, а нанотрубки выступают в качестве центров роста островковых структур.

1. G. Ciric-Marjanovic, *Synthetic Metals* **1**, 177, (2013).
2. D.S. Patil, S.A. Pawar, R.S. Devan, Y.R. Ma, W.R. Bae, J.H. Kim, P.S. Patil, *Materials Letters* **248**, 117, (2014).
3. R.-X. Wang, L.-F. Huang, X.-Y. Tian, *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 13120, (2012).
4. Q. Wang, Q. Yao, J. Chang, L. Chen, *J. Mater. Chem.* **22**, 17612, (2012).

Комбинация методов сканирующей силовой микроскопии для определения электрофизических параметров индивидуальных многостенных углеродных нанотрубок

Д.В. Соколов¹, Н.А. Давлеткильдеев^{1,2}, В.В. Болотов¹, И.А. Лобов¹

¹*Омский научный центр СО РАН, 644024, Омск, Россия
classicsub-zero@mail.ru*

²*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, Омск, Россия*

Путем совместного использования методов электростатической силовой микроскопии и проводящей атомно-силовой микроскопии разработана методика определения электрофизических параметров индивидуальных многостенных углеродных нанотрубок.

Combination of scanning force microscopy methods to evaluation the electrophysical parameters of individual multiwalled carbon nanotubes

D.V. Sokolov¹, N.A. Davletkildееv^{1,2}, V.V. Bolotov¹, I.A. Lobov¹

¹*Omsk Scientific Center SB RAS, 644024, Omsk, Russia*

²*F.M. Dostoevsky Omsk State University, 644077, Omsk, Russia*

Based on a combination of electrostatic force microscopy and conductive atomic force microscopy, the technique for determining the electrical parameters of individual multiwalled carbon nanotubes was developed.

Углеродные нанотрубки (УНТ), благодаря своим уникальным свойствам и морфологии, активно исследуются как перспективный материал для различных приложений [1]. Перспектива создания элементов электроники на индивидуальных УНТ определяет необходимость развития методов контроля их электрических характеристик. Большинство методов характеризации электрических свойств индивидуальных УНТ требует создания электрических контактов к нанотрубке. Зачастую это технологически сложная задача и позволяет получать результаты для ограниченного числа УНТ. Эффективными методами исследования электрических свойств индивидуальных УНТ являются методы сканирующей силовой микроскопии [2]. Комбинация нескольких взаимодополняющих методов позволяет получать полный набор электрофизических параметров УНТ.

На основе комбинации методов электростатической силовой микроскопии (ЭСМ) и проводящей атомно-силовой микроскопии (ПАСМ) исследованы электрические свойства индивидуальных многостенных УНТ, нелегированных и легированных азотом. Измерения выполнены на атомно-силовом микроскопе MFP-3D SA (Asylum Research) в среде сухого азота, а также в смеси сухого азота с газом-восстановителем (аммиак) и -окислителем (диоксид азота). Измерения в газовых средах выполнялись с целью выяснения эффектов адсорбции газов на изменение электрофизических параметров легированных УНТ.

Методом ЭСМ с использованием методики, описанной в работе [3], измерялась работа выхода электронов в индивидуальных УНТ (Рис. 1). На основе сравнения величин работы выхода в нелегированных и легированных УНТ определялся средний сдвиг уровня Ферми и рассчитывалась концентрация свободных носителей заряда в легированных УНТ. На основе измерения вольт-амперных характеристик, выполненных методом ПАСМ на структурах с золотыми контактами, определялось среднее значение продольного электрического сопротивления индивидуальных УНТ (Рис. 1). Далее с учетом морфологических параметров УНТ рассчитывались удельная проводимость и подвижность свободных носителей заряда в УНТ.

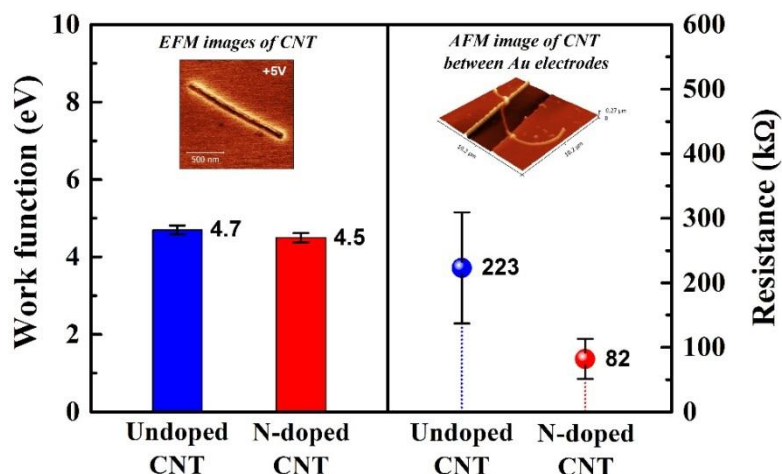


Рисунок 1. Средние работа выхода электрона (слева) и продольное электрическое сопротивление (справа) в нелегированных и легированных азотом УНТ.

С помощью разработанной методики исследовано изменение электрофизических параметров легированных азотом УНТ при адсорбции молекул газа-восстановителя (NH_3) и -окислителя (NO_2) в концентрации 1000 ppm (Рисунок 2).

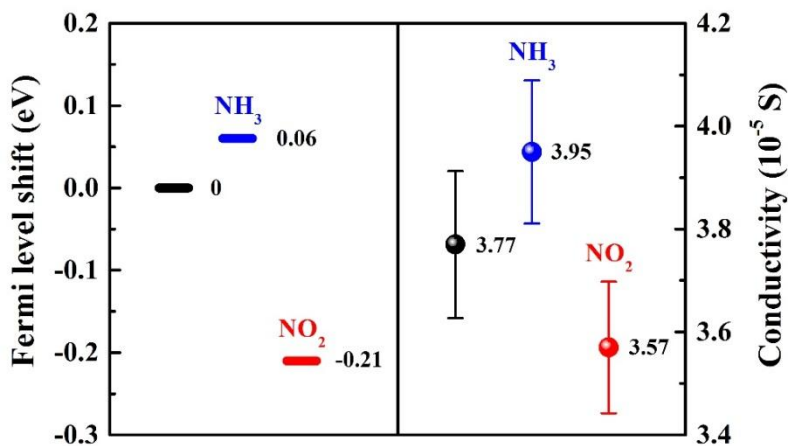


Рисунок 2. Средний сдвиг уровня Ферми (слева) и средние значения и разброс продольной электрической проводимости (справа) в индивидуальных легированных УНТ при адсорбции молекул аммиака и диоксида азота.

При адсорбции газа-восстановителя уровень Ферми в легированных УНТ незначительно возрастает (Рис. 2), что, может быть связано с наличием некоторого количества акцепторных дефектов в стенках УНТ. В случае адсорбции газа-окислителя уровень Ферми существенно снижается (Рис. 2), что указывает на доминирование в стенках исходных УНТ дефектов донорного типа, что соответствует типу легирующей примеси. Рост и спад средней величины проводимости УНТ (Рис. 2) коррелирует с увеличением и уменьшением положения уровня Ферми в результате изменения концентрации свободных электронов во внешних стенках МУНТ.

1. N. Yang, X. Chen, T. Ren, P. Zhang, D. Yang, *Sensor Actuat. B – Chem.* **207**, 690 (2015).
2. T. Mélin, M. Zdrojek, D. Brunel, *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology*. (Ed. B. Bhushan. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg), 89 (2010).
3. N.A. Davletkildeev, D.V. Stetsko, V.V. Bolotov, Yu.A. Stenkin et al., *Mater. Lett.* **161**, 534 (2015).

Сканирующая зондовая микроскопия в минералогических исследованиях

Е.А. Голубев, Н.Н. Пискунова

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 167982 Сыктывкар, Россия
golubev@geo.komisc.ru*

Доклад посвящен особенностям применения методов СЗМ при изучении геологических объектов. Рассматриваются значимые результаты исследований и информативные для решения минералогических задач направления, для которых использование СЗМ является наиболее эффективным.

Scanning probe microscopy in mineralogical studies

Ye.A. Golubev, N.N. Piskunova

Institute of Geology of Komi SC of Ural Branch of RAS, 167982, Syktyvkar, Russia

The report shows the features of application of SPM for study of geological objects. Research results and topics that are informative for decision of mineralogical problems, for which use of SPM is most effective, are considered.

Изучение минеральных поверхностей методами СЗМ началось около двадцати пяти лет назад, что является довольно поздним по отношению к применению этих методов в других естественнонаучных дисциплинах, и интенсивность исследований росла достаточно медленно. К 2001 году сделавшим обзор англоязычной литературы С. Холлу и Д. Бозбаху [1] удалось обнаружить не более семидесяти публикаций по этой тематике. В России к тому времени было опубликовано около десятка работ, связанных с минералогическим применением СЗМ, что существенно меньше, чем для таких областей, как физика, химия, биология. Такая задержка связана, прежде всего, со специфическими затруднениями при подготовке геологических образцов [1-3], сдерживающим эффектом преимущественно сложного химического состава минералогических объектов и связанной с ним неопределенностью при интерпретации получаемых данных.

С помощью СЗМ наблюдались, например, наноразмерные структурные элементы и включения в минералах и рентгеноаморфных минеральных веществах, глинистые частицы в растворах, природные гели в естественной среде [1, 2]. Существенный импульс минералогическим СЗМ-исследованиям придало развитие атомно-силовой микроскопии. Центральную роль АСМ играет при решении задач, касающихся процессов растворения, осаждения и роста минералов (обзоры литературы приведены в [3, 4]). Особенности СЗМ, отличающие ее от «традиционных» в минералогической практике оптической и электронной микроскопии: трехмерность изображений; возможность работать в газовой и жидкой средах; высокое разрешение, особенно по нормали к поверхности на химически однородных поверхностях; позволили наблюдать и анализировать элементы структуры поверхности и процессы минералообразования, которые еще недавно являлись предметом теоретического анализа. Это, в частности, моноатомные ступени в динамике роста и растворения поверхностей минералов, взаимодействие растущих ступеней с препятствиями. Исследование особенностей роста кристаллов *in situ* наблюдением динамики граней в микро- и нанодиапазоне размеров позволяет решать многие задачи генетической интерпретации поверхности минералов (Рис. 1а,б). Сейчас с помощью АСМ изучаются процессы, связанные с формированием центров роста, образованием дефектов, захватом примесей, взаимодействием и эволюцией ступеней роста [4].

Высокую информативность методы СЗМ демонстрируют при исследованиях субмикро- и нанометрового структурирования природных некристаллических веществ. Систематическое исследование надструктурных особенностей природных твердых метакolloидов различного состава и генезиса позволило определить типы

надмолекулярных структур, провести качественную и количественную оценки надмолекулярной упорядоченности [2]. Особенно эффективным оказалось применение методов СЗМ для изучения наноразмерного строения органических минералов и минералоидов [2]. Перспективным направлением является высоколокальное изучение физических и химических свойств поверхности минералов [3]. В частности, изучение распределения проводящих и непроводящих фаз в углеродсодержащих породах с наноразмерной дисперсностью методами сопротивления растекания и электросиловой спектроскопии способствовало уточнению структурных особенностей природного наноструктурированного углерода [5], и позволило выявить на топографически гладких поверхностях природного графита (Рис. 1с,d) дефекты ориентационно-упорядоченной дислокационной сети с размерами дислокационных областей, существенно большими, чем у синтетических графитов [6].

Таким образом, можно выделить следующие направления, СЗМ-исследования в рамках которых позволили добиться значительного прогресса в ряде областей минералогического знания:

- *in-situ* наблюдения поверхности растущих и растворяющихся кристаллов в растворах в условиях, моделирующих природное минералообразование;
- визуализация поверхности вещественно-однородных минеральных веществ и атомно-молекулярной структуры поверхности минералов;
- высокоразрешающие исследования строения существенно метастабильных минералогических объектов в условиях, близких к их естественной геологической среде.

Комбинирование зондовых микроскопов с различными аналитическими приборами, дающими возможность собирать высоколокальную информацию о химическом составе поверхности, а также расширение возможностей модуляционных режимов, позволяющих различать атомы разной химической природы, создают перспективу значительного расширения областей применения СЗМ в минералогических исследованиях.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 15-05-04369).

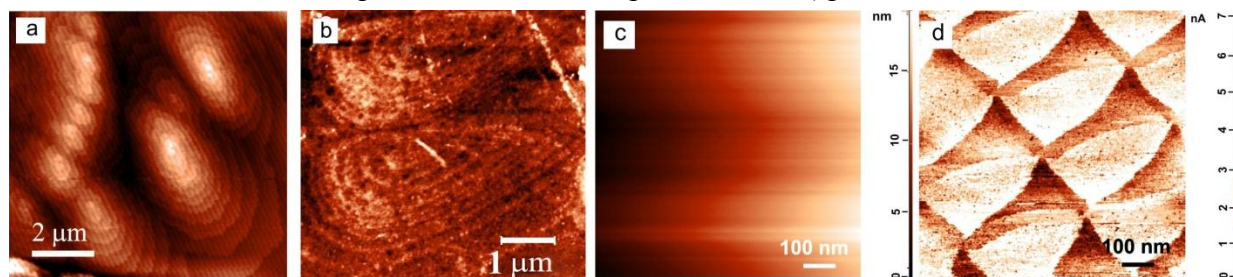


Рисунок 1. (a) *in-situ* наблюдение конкуренции дислокационных холмиков на поверхности диоксида (высота ступеней 0.8 nm); (b) дислокационные холмики роста на поверхности кварца (Приполярный Урал); (c) топография поверхности и (d) – сопротивление растекания на участке с развитой дислокационной сетью у природного графита (Кумдыкольское м-ие) [6].

1. С. Hall, D. Bosbach, *Materials Science of concrete IV* (Eds. J. Skalny, S. Mindness). The American Ceramic Society. 1–29 (2001).
2. Е.А. Голубев, *Надмолекулярные структуры природных рентгеноаморфных веществ*. Екатеринбург: УрО РАН. 155 (2006).
3. J. Jupille, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. **78**, 331–369 (2014).
4. Н.Н. Пискунова, *Исследование процессов роста и растворения кристаллов с помощью атомно-силовой микроскопии*. Екатеринбург: УрО РАН. 133 (2007).
5. Е.А. Голубев *Физика твердого тела*. **55**, 995–1002 (2013).
6. T.G. Shumilova, Ye.A. Golubev, J. Mayer, S.S. Shevchuk, V.A. Radaev, S.I. Isaenko, S.N. Tkachev, *Carbon* **114**, 724–730 (2017).

Зондовая и электронная микроскопия поверхности антифрикционных алюминиевых сплавов

О.О. Щербакова¹, Т.И. Муравьева¹, Д.Л. Загорский^{1,2}

¹*Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, 119526, Москва, Россия
stoljarovaoo@mail.ru*

²*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Россия*

Работа посвящена изучению железосодержащих антифрикционных алюминиевых сплавов. Исследования проводили с использованием комплекса различных методов микроскопии, взаимно дополняющих друг друга. Были изучены образцы сплавов, как в исходном состоянии, так и после различных видов термообработки (ТО). Показано, что ТО приводит к существенным изменениям структуры сплавов.

Probe and electron microscopy of the surface of antifriction aluminium alloys

O.O. Shcherbakova¹, T.I. Muravyeva¹, D.L. Zagorskiy^{1,2}

¹*Institute for Problems in Mechanics of RAS, Moscow*

²*Center of Crystallography and Photonics of RAS, Moscow*

The work is devoted to investigation of iron-containing aluminum antifrictional alloys. Mutually complementary different microscopy methods were used. Samples at the initial state and after the different types of heat-treatments were investigated. It was shown that some types of treatment lead to significant changing of the surface structure.

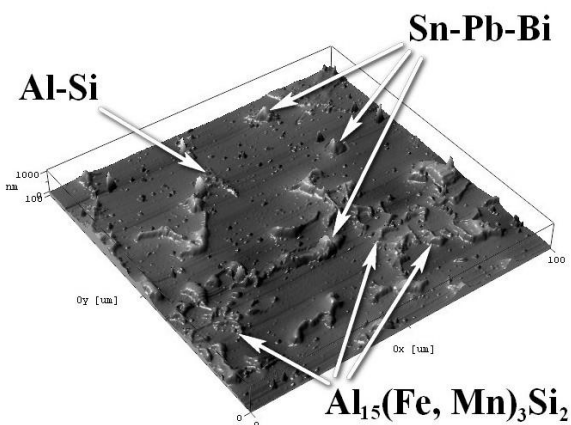
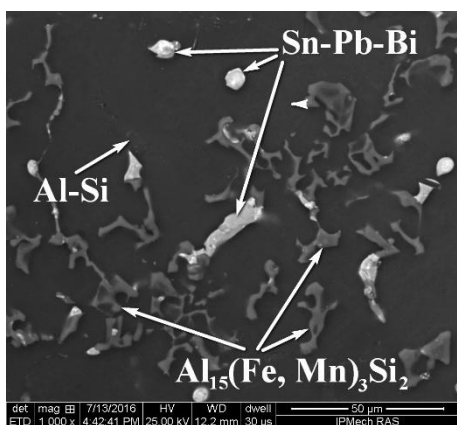
В машиностроении большое значение имеет подбор материалов, в частности, используемых в трущихся деталях. На смену традиционным материалам на основе бронзы приходят более дешевые и стойкие алюминиевые сплавы [1]. Однако, и их состав необходимо совершенствовать, в частности, уменьшая содержание дорогостоящих легирующих элементов. В то же время, добавление железа позволило бы использовать отходы собственного производства.

В данной работе были исследованы модельные сплавы на основе композиции Al–6%Sn–5%Si–4%Cu, с добавлением железа (около 1%), а также свинца и висмута. Сплавы отжигали при температуре 500°C, виды охлаждения были различными – закалка в воде, охлаждение на воздухе и охлаждение с печью.

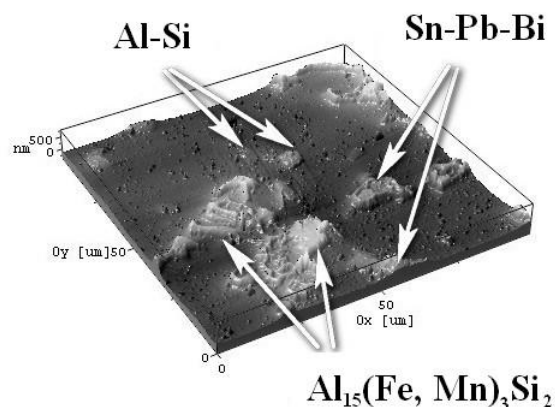
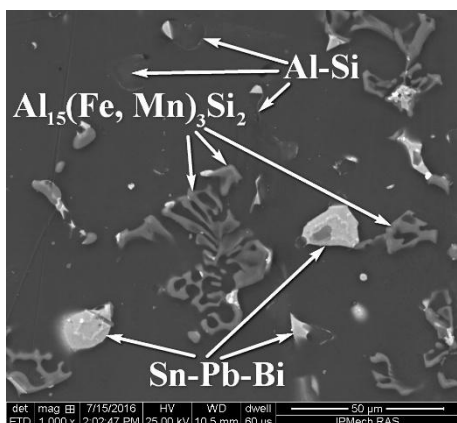
Микроскопия поверхности проводилась на СЭМ «Quanta-650» (ускоряющее напряжение до 30 кВ, с системой микроанализа EDAX) и на СЗМ «Smart SPM™» (тейпинг, резонансная частота 250 кГц, кантилевер fpN10 с радиусом кривизны острия 20 нм). Методы дополняли друг друга: СЗМ позволил визуализировать элементы, которые (из-за близости атомных номеров) трудноразличимы на СЭМ-изображениях, а также оценить пространственную геометрию отдельных фазовых составляющих [2].

Исследования показали, что характер изменения поверхности (по сравнению с литым состоянием) сходен для различных типов охлаждения, однако, наибольшие изменения структуры поверхности сплава наблюдались после закалки в воде. На Рис. 1 приведены СЭМ и СЗМ – изображения поверхности после этого вида термообработки.

Таким образом, показано, что после закалки в воде кремний концентрируется и сфероидизируется. Также обнаружена сфероидизация олова и уменьшение концентрации меди на поверхности, что связано с ее значительным растворением в алюминиевой матрице. Установлено появление фаз скелетообразной формы, в составе которых в больших количествах содержатся марганец, железо и кремний. Отметим, что при охлаждении на воздухе и с печью изменения носят тот же характер, однако выражены в меньшей степени.



Литой



Термообработанный (закалка в воде)

Рисунок. 1. Поверхность сплава на основе Al–6%Sn–5%Si–4%Cu с повышенным содержанием железа: слева - СЭМ-изображение, справа – СЗМ-3D – изображение.

Работа проведена при поддержке гранта РФФ 14-19-01033. Авторы благодарны Н.А.Белову (МИСиС) за предоставление образцов.

1. Б.Н. Арзамасов, Т.В. Соловьёва, С.А. Герасимов и др. *Справочник по конструкционным материалам*. – М.: Изд-во МГТУ им. Баумана Н.Э, 640 (2005).
2. О.О. Столярова, Т.И. Муравьева, Д.Л. Загорский, Н.А. Белов. *Физическая мезомеханика*. **19**, №5, 104-113 (2016) .

Количественный анализ тонких пленок NbN методом EELS в режиме STEM

М.М. Дементьева¹, К.Е. Приходько^{1,2}, Б.А. Гурович¹, Л.В. Кутузов¹, Д.А. Комаров¹

¹Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, Россия
dementyeva_mm@nrcki.ru

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, Москва, Россия

Количественная информация об электрофизических свойствах ультратонких (5 нм) сверхпроводящих пленок NbN до и после облучения ионами с энергией (0.1-1 кэВ) исследуется методом спектроскопии энергетических потерь электронов в режиме сходящегося пучка электронов.

Quantitative analysis of NbN thin films by EELS technique in STEM mode

M.M. Dementyeva¹, K.E. Prikhodko^{1,2}, B.A. Gurovich¹, L.V. Kutuzov¹, D.A. Komarov¹

¹National Research Centre «Kurchatov Institute», 123182, Moscow, Russia

²National Research Nuclear University «MEPhI», 115409, Moscow, Russia

Quantitative information about electrical properties of superconductive NbN ultrathin (0.5 nm) films before and after irradiation by ions with energies (0.1-1 keV) were investigated by Electron energy loss spectroscopy in STEM mode.

При создании новых устройств и приборов криоэлектроники на основе сверхпроводящих пленок нитрида ниобия, толщина которых составляет 5 нм, необходимо знать их структуру для понимания и прогнозирования свойств. Количественная информация об их структуре и составе позволяет получить современная аналитическая просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПРЭМ). Существенным преимуществом данного метода на сегодняшний день является высокое пространственное разрешение (~1.2 Å) и возможность анализа с помощью нанозонда соответствующего диаметра ~1.2 нм.

В настоящей работе для разработки пассивных и активных устройств на основе пленок NbN, работающих при криогенных температурах, используются методы радиационно-индуцированной управляемой модификации состава и физических свойств материалов в процессе облучения низкоэнергетическими ионными пучками [1, 2].

Объектом исследований являлись тонкие сверхпроводящие пленки NbN толщиной 5 нм на подложке из окисленного кремния после ионного облучения. Пленки облучали низкоэнергетичными ионными пучками, состоящими из ионов кислорода, для контролируемого изменения толщины сверхпроводящей пленки за счет окисления верхнего слоя и трансформации его из сверхпроводящего состояния в диэлектрическое.

Исследования электрофизических свойств исходных и облученных образцов проводилось методом спектроскопии энергетических потерь электронов (СЭПЭ) на электронном микроскопе Titan 80 – 300 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Поперечные срезы пленок готовились на установке FIB Helios Nanolab 650.

Электрофизические свойства тонких пленок нитрида ниобия определялись по изменению плотности свободных электронов на уровне Ферми методом (СЭПЭ) в области низких потерь энергии. Энергия плазмонов $E_p = (\hbar/2\pi)\omega_p = (\hbar/2\pi)[(ne^2)/(\epsilon_0 m)] \approx 20$ эВ, где n – плотность свободных электронов. Функция распределения потерь энергии выражается через диэлектрическую функцию $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, где ϵ_1 – степень поляризации электронной системы, а ϵ_2 – мера поглощения электронной системы. Энергии плазмонных потерь соответствует значение $\epsilon_1 = 0$. Для определения ϵ_1 используется преобразование Крамерса-Кронига.

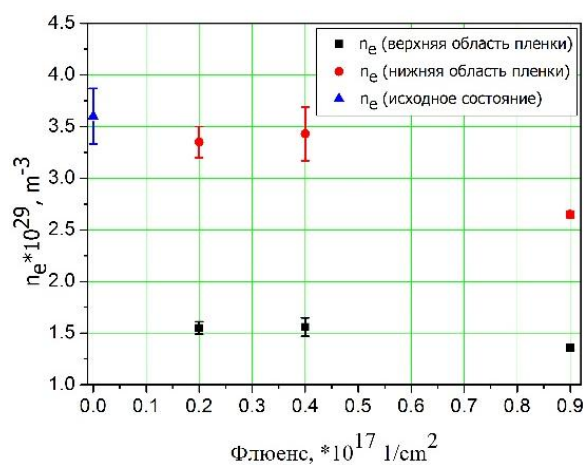


Рисунок 1. Зависимость плотности свободных электронов от дозы облучения для верхней и нижней областей пленки.

После кислородного облучения тонких сверхпроводящих пленок NbN при разных флюенсах проведена оценка изменения электрофизических свойств (Рис. 1). Показано, что с увеличением дозы облучения плотность свободных электронов уменьшилась с $3,35 \cdot 10^{29}$ до $2,65 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$ для нижней области и от $1,55 \cdot 10^{29}$ до $1,36 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$ для верхней области пленки, что было вызвано заменой атомов азота атомами кислорода и трансформацией сверхпроводящего NbN в диэлектрик Nb₂O₅ под действием облучения.

1. Б.А. Гурович, К.Е. Приходько, Е.А. Кулешова, К.И. Маслаков, Д.А. Комаров, *ЖЭТФ*, **143**, 1062-1076 (2013).
2. Б.А. Гурович, М.А. Тархов, К.Е. Приходько, Е.А. Кулешова, Д.А. Комаров, В.Л. Столяров, Е.Д. Ольшанский и др., *Российские нанотехнологии*, **9**, 16-20 (2014).

POSTER PRESENTATIONS



Изучение самоорганизации линейного и циклического дипептида лейцил-лейцин методом АСМ

А.С. Сафиуллина¹, М.А. Зиганшин¹, С.А. Зиганшина^{1,2}, А.А. Бухараев²

¹Химический институт им. А.М. Бутлеров, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
englishfile94@gmail.com

²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, Казань, Россия

В настоящей работе методом атомно-силовой микроскопии изучена морфология поверхности пленок дипептидов лейцил-лейцин и цикло(лейцил-лейцин), полученных из различных растворителей, а также изменение морфологии их поверхности в результате взаимодействия с парообразными соединениями или термической обработки.

The self-organization of leucyl-leucine and cyclo(leucyl-leucine) dipeptides by the AFM method

A.S. Safiullina¹, M.A. Ziganshin¹, S.A. Ziganshina², A.A. Bukharaev²

¹Russian Federation, Kazan, Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University

²Russian Federation, Kazan, Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences

In the present work, the morphology of the surface of dipeptide films of leucyl-leucine and cyclo(leucyl-leucine) obtained from different solvents, as well as a change in the morphology of their surface as a result of interaction with vapor compounds or heat treatment, was studied by atomic-force microscopy.

Методом атомно-силовой микроскопии было установлено, что на самоорганизацию изученных дипептидов существенное влияние оказывает тип растворителя, из которого происходит кристаллизация или парами которого насыщается аморфная пленка дипептида. Из растворов в метаноле и гексафторизопропаноле лейцил-лейцин формирует аморфную пленку. При использовании хлороформа, пиридина и дихлорометана в качестве растворителей могут быть получены удлиненные кристаллы, плоские октогональные кристаллы или паутиноподобная структура, соответственно (Рис. 1).



Рисунок 1. Самоорганизация дипептида лейцил-лейцин из различных растворителей и под воздействием некоторых органических паров.

Взаимодействие аморфной пленки дипептида с парами дихлорометана или хлороформа приводит к формированию на ее поверхности нановолокон или спиралевидных кристаллов, соответственно (Рис. 1). При нагревании пленки лейцил-лейцина на ее поверхности формируются плоские прямоугольные кристаллы. Аналогичные структуры образует цикло(лейцил-лейцин) из раствора в гексафторизопропанол.

Работа выполнена при поддержке гранта МинОбр и Науки РФ №14.Y26.31.0019

Фотоиндуцированный нагрев тонких азополимерных пленок

Е.А. Черных, С.С. Харинцев

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Институт физики, 420008, г. Казань, Россия

elenorchernykh@gmail.com

В этой работе демонстрируется исследование фотоиндуцированного нагрева свободной азополимерной пленки с использованием наномасштабной сканирующей тепловой микроскопии, а также температура стеклования этих пленок в подвешенном состоянии и на подложках с помощью предложенного метода регистрации фазы колебаний АСМ кантилевера при нагреве образца. Мы демонстрируем зависимость температуры стеклования от толщины пленки.

Photoinduced heating of thin azopolymer films

E.A. Chernykh, S.S. Kharintsev

Kazan Federal University, Institute of Physics, 420008, Kazan, Russia

This work demonstrates the study of photoinduced heating of a free azopolymer film using nanostructured scanning thermal microscopy, as well as the glass transition temperature of these films in free-standing state and on substrates using the proposed method for recording the AFM cantilever oscillation phase upon sample heating. We demonstrate the dependence of the glass transition temperature on the film thickness.

Тонкопленочные полимерные системы, функционализированные молекулами азобензола, являются одним из наиболее перспективных материалов для гибкой органической наноэлектроники и фотоники. Повышенный интерес к таким средам вызван возможностью управления их оптическими свойствами с помощью внешних полей: конфигурационные внутримолекулярные изменения за счет транс-цис фото-изомеризации (Рис. 1), фото-/электро- ориентация боковых цепей и макроскопическая миграция полимера по его поверхности [1]. Благодаря этим механизмам азополимеры нашли применение в формировании поверхностных рельефных решеток, наблюдении нелинейных оптических эффектов, системах записи и хранения оптической информации, оптических переключателях [2-9].

Молекула азокрасителя, первоначально находящаяся в транс-состоянии, поглощает квант света и переходит в возбужденное состояние. Далее она переходит либо непосредственно обратно в транс-состояние, либо косвенно через метастабильное цис-состояние в транс-состояние. В течение всего процесса избыточная энергия преобразуется в тепло. Такой многоциклический механизм приводит к фотоиндуцированному нагреву всей пленки. Тепло, накопленное в пленке, может влиять на стабильность ориентированного состояния молекул в стекловидной среде, и поэтому оптическая анизотропия может изменяться во времени. Стабильность ориентированного состояния таких сред характеризуется температурой стеклования (T_g).

Температура стеклования характеризует переход, при котором внутренняя структура полимера изменяется от твердого стеклообразного состояния к вязко-текучему. Определение температуры стеклования полимерных материалов было предметом интенсивных исследований последние 50 лет. В настоящее время существует множество методов определения температуры стеклования объемных аморфных и жидких кристаллических полимеров, однако большинство из этих методов обладают низкой чувствительностью. Кроме того, перечисленные подходы неприменимы к полимерным пленкам толщиной менее 100 нм. Методы, основанные на атомно-силовой микроскопии (АСМ), являются одними из самых перспективных, извлекая информацию об образце по анализу поведения АСМ кантилевера. В этой работе мы предлагаем метод определения

температуры стеклования тонких полимерных пленок с использованием термической атомно-силовой микроскопии, а также исследуем их фотоиндуцированный нагрев.

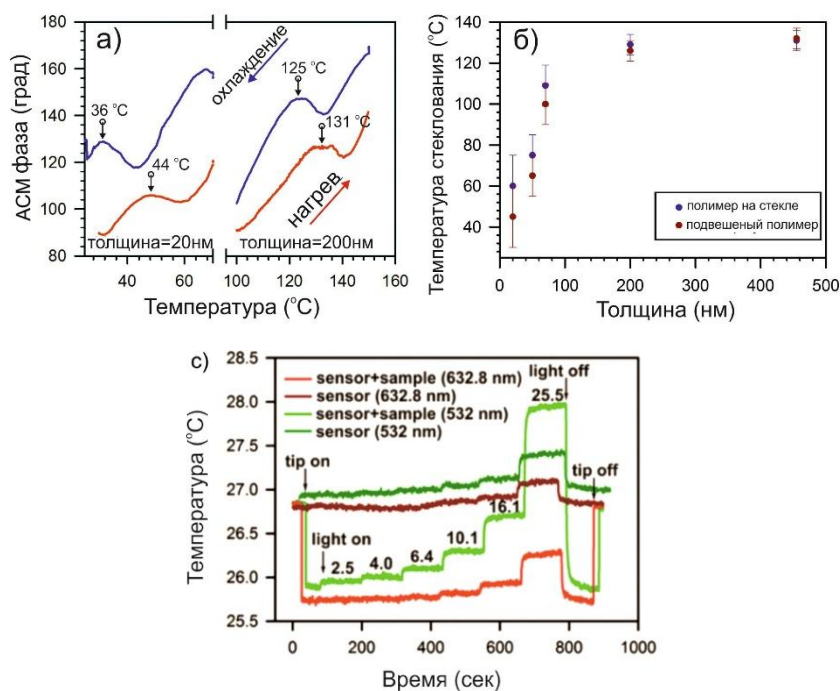


Рисунок 1. а) Зависимость фазы колебаний кантилевера от температуры образца для пленок толщиной 20 нм и 200 нм;
 б) зависимость температуры стеклования полимерных пленок на стеклянных подложках и подвешенных пленок от их толщины;
 с) фотоиндуцированный нагрев датчика с тонкой пленкой ОАХФ и без нее при воздействии лазерного излучения с длиной волны 532 и 632,8 нм (на рисунке указана интенсивность света, выраженная в мВт/см²).

В представленной работе температура подвешенной тонкой азополимерной пленки, облучаемой лазерным излучением с интенсивностями в несколько мВт/см², была впервые измерена с помощью сканирующей тепловой микроскопии. Мы экспериментально продемонстрировали аномальное снижение $T_g(h)$ примерно на 80 и 70 К как для подвешенной пленки, так и для пленки на подложке, соответственно. Несмотря на незначительный фотоиндуцированный нагрев около 2 К при умеренной интенсивности мВт/см², этот эффект усиливается при освещении азополимерной пленки лазерным излучением, с интенсивностью порядка (Вт/см²) или (кВт/см²). Поэтому мы заключаем, что фотоиндуцированное нагревание сверхтонкой (<100 нм) пленки азополимера может отрицательно влиять на стабильность его ориентированного состояния из-за пониженной температуры стеклования.

1. Nikonorova N.A., *Chem. Phys. Lett.* **522**, 114 (2012).
2. Mahimwalla Z., *Polym. Bull.* **69**, 967 (2012).
3. Cojocariu C., *Pure Appl. Chem.* **76**, 1479 (2004).
4. Labarthe L.F., *J. Raman Spectrosc.* **27**, 491 (1996).
5. Natansohn A., *Macromolec.* **27**, 25820 (1994).
6. Shi W., *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3749 (2001).
7. Wang Y., *J. Chem. Phys.* **123**, 704 (2005).
8. Ho M.S., *Macromolec.* **28**, 6124 (1995).
9. Fiorini C., *J. Opt. Soc. Am. B.* **14**, 1984 (1997).

Микроскопия периодически - структурированных слоев сформированных ионной имплантацией

А.С. Морозова¹, А.М. Рогов¹, В.В. Воробьев¹, В.Г. Евтюгин¹, Ю.Н. Осин¹, В.И. Нуждин²,
В.Ф. Валеев², А.Л. Степанов^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, междисциплинарный центр «Аналитическая микроскопия», 420008, Казань, Россия
morozova_anna_s@mail.ru

²Казанский физико-технический институт им Е.К. Завойского КазНЦ РАН, 420029, Казань, Россия

Описан способ получения структурированного композиционного материала на подложке из халькогенидного стекла (GeSe) при имплантации ионами Ag⁺. Методами СЗМ и СЭМ показано, что в результате на поверхности GeSe образуется дифракционная решетка с периодом ~ 25 мкм и высотой ступенек ~ 170-200 нм.

Microscopy of periodically-structures layers formed by ion implantation

A.S. Morozova¹, A.M. Rogov¹, V.V. Vorobev¹, V. G. Evtugyn¹, Y.N. Osin¹, V.I. Nuzhdin²,
V.F. Valeev², A.L. Stepanov^{1,2}

¹ Kazan Federal University, interdisciplinary center for analytical microscopy, 420008, Kazan, Russia

² The Kazan E. K. Zavoisky Physical-Technical Institute of the Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 420029, Kazan, Russia

An idea to create microstructured composite material on a GeSe glass substrate by Ag⁺ ion implantation is realized. With the use of scanning electron microscopy and atomic-force microscopy it was demonstrated that about creation of the diffraction grating on GeSe glass surface with the period of ~25mkm and ~170-200 nm of a step height.

Композиционные микроструктурированные материалы на основе оптически прозрачных диэлектриков, содержащие наноразмерные элементы, в настоящее время используются в качестве оптических дифракционных элементов (решеток) и фотонных кристаллов [1]. На практике подобные дифракционные решетки могут быть использованы в элементах оптической коммуникации, для повышения эффективности солнечных батарей, в качестве оптических дифракционных решеток и т.д. Ожидается, что периодические микрометрические решетки обеспечат возможность проведения статистического анализа биообъектов, в частности популяций микроорганизмов методами высокоразрешающей сканирующей электронной, лазерной конфокальной и атомно-силовой микроскопии. Наноразмерными элементами в подобных дифракционных материалах могут служить наночастицы благородных металлов [2].

С целью создания дифракционных элементов проводилась низкоэнергетическая ионная имплантация диэлектрика через поверхностную проволочную металлическую маску с отверстиями микронного размера, которая позволяет, используя эффект локального ионного распыления, создавать на поверхности стекла упорядоченные двумерные микроструктуры [2]. Для получения структурированного композиционного материала была использована подложка из халькогенидного стекла (GeSe). Имплантация проводилась ионами Ag⁺ с энергией 30 кэВ при дозе облучения $8 \cdot 10^{16}$ ион/см² при фиксированной плотности тока в ионном пучке 20 мкА/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3. В настоящем исследовании для формирования имплантацией периодических микроструктур на GeSe накладывались никелевые проволочные маски с квадратными отверстиями ~ 30 мкм. Наблюдение морфологии поверхности было проведено на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss). Измерения профиля, полученной дифракционной решетки, осуществлялось на сканирующем зондовом микроскопе FastScan (Bruker).

Как результат имплантации, и как показано на Рис. 1, поверхность облученного образца представляет собой упорядоченную решетку с ячейками, сформированными вследствие ионного травления халькогенидного стекла. На Рис. 1В и Г показано поперечное сечение, соответствующее профилю сформированной решетки. Из профиля видно, что период решетки составляет примерно 25 мкм, а высота ступеней ~ 170-200 нм.

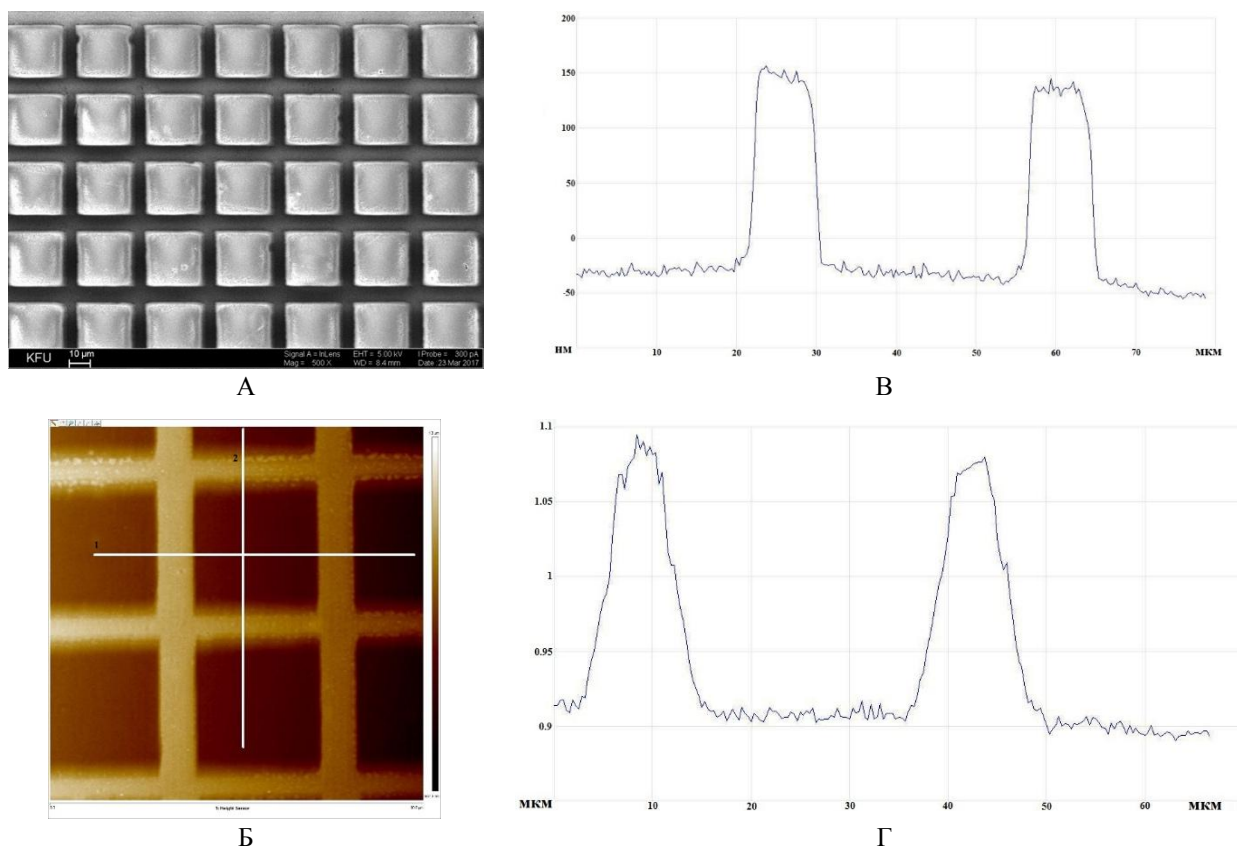


Рисунок 1. СЭМ изображение решетки (А), СЗМ изображения решетки (Б), а также (В) и (Г) соответствующие поперечные сечение вдоль линий.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-08-00850.

1. В.А. Сойфера *Дифракционная нанофотоника* (Физматлит), 680 (2011).
2. L.A.H. Fleming, S. Wackerow, A.C. Hourd, W.A. Gillespie, G. Seifert, A. Abdolvand, *Opt. Express.* **20**, 22 579 (2012).

Структурные и оптические свойства тонкопленочного сплава GeSi с наночастицами Ag, полученного последовательно ионной имплантацией и лазерным облучением

Р.И. Баталов¹, В.И. Нуждин¹, В.Ф. Валеев¹, Д.А. Бизязев¹, А.А. Бухараев¹,
В.В. Воробьев², Ю.Н. Осин², Г.Д. Ивлев³, А.Л. Степанов¹

¹ Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, 420029, Казань, Россия

² Междисциплинарный центр «Аналитическая микроскопия» Казанского федерального университета, Казань, 420008, Россия

³ Белорусский государственный университет, 220030, Минск Беларусь
batalov@kfti.knc.ru

В данной работе впервые изучено влияние импульсного лазерного отжига (ИЛО) излучением рубинового лазера на слои монокристаллического Si, имплантированного ионами Ge⁺ и Ag⁺, с целью создания кристаллического композитного плазмонного материала Ag:GeSi. Изучена трансформация структуры слоя и его оптического отражения в зависимости от режимов отжига.

Structural and optical properties of thin-film GeSi alloy with Ag nanoparticles obtained by ion implantation and laser irradiation

R.I. Batalov¹, V.I. Nuzhdin¹, V.F. Valeev¹, D.A. Bizyaev¹, A.A. Bukharaev¹,
V.V. Vorob'ev², Yu.N. Osin², G.D. Ivlev³, A.L. Stepanov¹

¹ Kazan Physical-Technical Institute of RAS, 420029, Kazan, Russia

² Interdisciplinary center «Analytical microscopy» of Kazan Federal University, 420008, Kazan, Russia

³ Belarusian State University, 220030, Minsk, Belarus

In this work for the first time the effect of pulsed laser annealing by ruby laser radiation to monocrystalline Si layers implanted by Ge⁺ and Ag⁺ ions in order to produce crystalline composite plasmonic Ag:GeSi material is studied. The transformation of layer structure and its optical reflectance depending on annealing regimes is investigated.

В результате ионной имплантации были получены серии образцов (Ge:Si, Ag:Si и Ag:GeSi), которые подвергались ИЛО с плотностью энергии $W = 1.2$ и 1.5 Дж/см². С использованием атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и оптической спектроскопии были изучены морфология и шероховатость поверхности, элементный состав, кристалличность и оптическое отражение сформированных слоев в зависимости от режимов ИЛО.

Установлено, что ИЛО Ge:Si слоя при $W = 1.2$ Дж/см² приводит к образованию ячеистой структуры, которая при большей W трансформируется в однородный монокристаллический GeSi сплав. Кристаллизация Ge:Si слоя сопровождается появлением в спектре оптического отражения характерных полос с максимумами для c-Si (276 нм) и GeSi сплава (~ 400 нм). ИЛО слоя Ag:Si приводил к снижению шероховатости поверхности с 9 до 3 нм за счет плавления сформированной при имплантации пористой (ямочной) структуры.

Также наблюдалось перераспределение размеров Ag частиц на две фракции: более крупные (40-60 нм) и мелкие (5-15 нм). В спектрах отражения слоя Ag:Si происходит восстановление полос c-Si с максимумами при 276 и 366 нм при одновременном сильном ослаблении плазмонной полосы наночастиц Ag при 835 нм. Воздействие ИЛО на слой Ag:GeSi приводит к подобному результату, наблюдаемому для слоя Ag:Si, что связано с повышенным распылением слоя Ge:Si ионами Ag⁺.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 17-12-01176.

Сканирующая зондовая микроскопия кремниевых слоев имплантированных ионами серебра

А.М. Рогов¹, В.В. Воробьев¹, Ю.Н. Осин¹, В.И. Нуждин², В.Ф. Валеев², А.Л. Степанов^{1,2}

¹*Казанский (Приволжский) федеральный университет, междисциплинарный центр «Аналитическая микроскопия» 420008, Казань, Россия
alexeyrogov111@gmail.com:*

²*Казанский физико-технический институт им Е.К. Завойского КазНЦ РАН, 420029, Казань, Россия*

Описан способ формирования нанопористого кремния на поверхности монокристаллического Si при имплантации ионами Ag⁺. Методами СЗМ и СЭМ показано, что в результате на поверхности Si формируются аморфные слои нанопористого кремния со средними размерами пор ~130 нм, в структуре которых синтезируются наночастицы Ag диаметром от 5 до 20 нм.

Scanning Probe Microscopy of silicon layers after Ag⁺ implantation

A.M. Rogov¹, V.V. Vorobev¹, Y.N. Osin¹, V.I. Nuzhdin², V.F. Valeev², A.L. Stepanov^{1,2}

¹*Kazan Federal University, interdisciplinary center for analytical microscopy, 420008, Kazan, Russia*

²*Kazan Physical-Technical Institute, Russian Academy of science, 420029, Kazan, Russia*

An idea to create nanoporous silicon layers by low-energy high-dose Ag-ion implantation was realized. Surface structures were analyzed by scanning electron microscopy and scanning probe microscopy. It is shown that as a result there are a porous structure with a characteristic size ~130 nm on Si surface with Ag nanoparticles (diameter 5-20nm) inside.

Пористый кремний (PSi) является перспективным материалом оптоэлектроники и важным технологическим элементом в сенсорики, биосенсорики и элементах солнечных батарей. Интерес к исследованиям PSi был стимулирован открытием фотолюменции PSi в видимом диапазоне при комнатной температуре, которая объясняется размерным эффектом для носителей заряда. Ввиду вышесказанного поиск новых технологий получения и анализ структуры PSi является актуальной задачей современной науки и техники.

В настоящее время активно развивается направление наноплазмоники и фотоники, целью которого является повышение эффективности оптических свойств PSi, например, для повышения интенсивности фотолюминисценции, рамановского рассеяния и др., в идее которого лежит нанесение на поверхность или в структуру пористого кремния наночастиц благородных металлов [1-3]. Поверхностный плазмонный резонанс в металлических наночастицах, возбуждаемый под действием электромагнитной световой волны, приводит к появлению резонансного локального поля, что в свою очередь обеспечивает усиление оптических свойств композитного материала [4].

Для создания материалов типа Ag:PSi мы использовали метод низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами Ag⁺ монокристаллического кремния с кристаллографической ориентацией (100). Энергия ионов серебра составляла 30 кэВ при дозе облучения $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 8 мкА/см². Наблюдение морфологии поверхности и элементный анализ проводился на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss). Измерения профиля и поперечных сечений пор PSi осуществлялось на сканирующем зондовом микроскопе FastScan (Bruker).

На основании СЭМ изображении поверхности Si, имплантированного ионами серебра проведены оценки размеров пор (~130-140 нм). Сформированный имплантацией слой PSi выглядит однородным на большой площади образца, что является важной характеристикой для ряда технологических приложений.

На Рисунке 1 приведены СЗМ-изображения участка поверхности PSi, полученные в режиме Nanomechanical mapping, которые оказались типичными для пористых кремниевых структур, сформированных другими методами. Представлен профиль отдельных пор, что позволило оценить глубину пор ~ 40 нм.

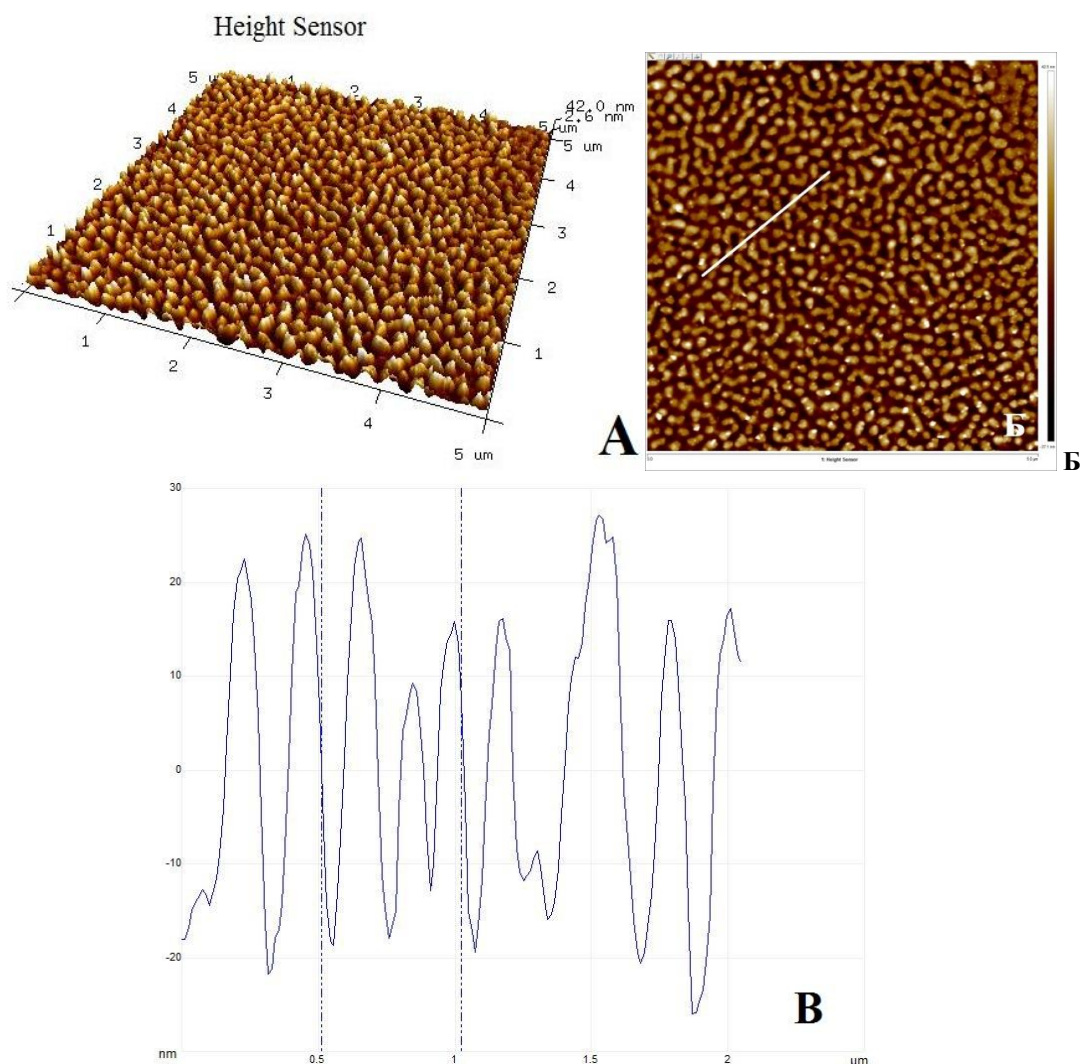


Рисунок 1. СЗМ-изображения поверхности слоя PSi с наночастицами Ag: (А) 3-d визуализация и (Б) топография поверхности. (В) поперечное сечение, зарегистрированное вдоль линии, показанной на (Б).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 17-12-01176.

1. V. Lehman, U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
2. H. J. Stein, S. M. Myers, D. M. Follstaedt, *J. Appl. Phys.* **73**, 2755 (1993).
3. А.Л. Степанов, *Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией* (Саарбрюккен : Lambert Acad. Publ.), 353 (2014).
4. U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters* (Springer), 468 (1995).

Применение сканирующей зондовой микроскопии для определения кристаллографической ориентации зерен в поляризованном свете

С.В. Воронин, К.К. Чаплыгин, Д.И. Бараев

*Самарский университет, 443080, Самара, Российская Федерация
chapkostya96@mail.ru*

В работе исследована возможность применения методов сканирующей зондовой микроскопии для определения кристаллографической ориентации отдельных зерен. Данный подход реализован путем измерения модуля упругости отдельных зерен на сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D» и сравнения их с литературными данными.

Application of scanning probe microscopy to determine the crystallographic orientation of grains in polarized light

S.V. Voronin, K.K. Chaplygin, D.I. Baraev

Samara University, 443080, Samara, Russian Federation

The possibility of applying scanning probe microscopy methods to determine the crystallographic orientation of individual grains is researched. This approach is realized by measuring the Young modulus of individual grains on a scanning nanoscale "NanoScan-3D" and comparing them with literature data.

В процессе окисления поверхности алюминиевых сплавов на зернах образуется оксидная пленка различной толщины. Это связано с различной кристаллографической ориентацией отдельных зерен. При наблюдении поверхности образца в поляризованном свете, наблюдается интерференционная картина, на которой преобладают отдельные цвета, зависящие от толщины оксидной пленки.

Известна зависимость между кристаллографической ориентацией зерна и его модулем упругости [1,2]. Определяя модуль упругости отдельных зерен в поляризованном свете, можно определить зависимость между цветом зерна и его кристаллографической ориентацией. Для исследования был выбран алюминиевый сплав АД1, так как он является однофазным, что исключает вероятность измерения модуля упругости упрочняющих фаз.

Для достижения поставленной цели необходимо было определить модуль упругости каждого отдельного зерна в области микроскопического размера.

Решить данную проблему можно с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D». Данный прибор позволяет измерять модуль упругости отдельных зерен и включений методом сканирующей зондовой микроскопии [3].

Для этого на предварительно подготовленном образце проводилось сканирование участка размером 120x120 мкм, на котором определялся модуль упругости каждого отдельного зерна. Измерения проводились методом снятия кривых подвода индентора к поверхности образца (Рис. 1). Подвод индентора проводился от 4 до 9 раз в зависимости от размера зерна, с шагом от 5 до 8 мкм. Подвод осуществлялся в «шахматном» порядке.

Далее из полученных кривых исключались те кривые, характер которых не соответствовал общему массиву. Наличие данных кривых связано с внешними помехами и воздействием на прибор. По оставшимся кривым строился график зависимости модуля упругости от квадрата частоты колебания индентора при подводе к поверхности образца.

По результатам всех подводов индентора к одному зерну рассчитывалось среднее значение модуля упругости с учетом среднеквадратичной погрешности. В Таблице 1 приведены значения модуля упругости в соответствии с порядковым номером измерения. Также указано количество подводов индентора при данном измерении.

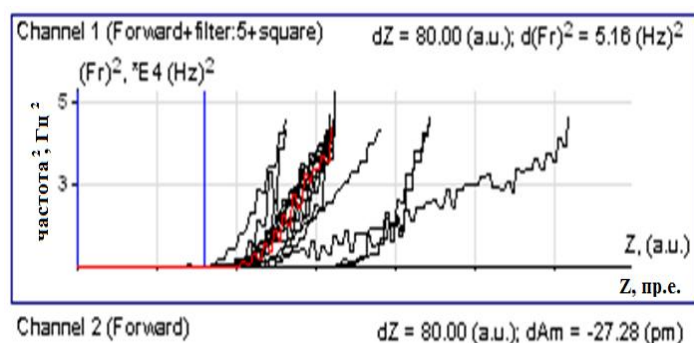


Рисунок 1. Кривые подвода индентора к поверхности образца.

Таблица 1. Полученные значения модуля упругости.

Порядковый номер измерения	Количество подводов индентора	Среднее значение модуля упругости, ГПа	Цвет зерна
1	9	52,38±0,97	синий
2	6	74,78±0,97	желтый
3	8	47,00±0,84	бледно-оранжевый
4	7	55,61±1,69	синий
5	4	46,76±0,59	синий
6	9	48,00±0,56	синий
7	9	57,54±3,59	бледно-оранжевый
8	4	78,63±0,99	желтый
9	9	69,23±1,17	желтый
10	5	60,99±1,96	бледно-оранжевый
11	6	63,13±1,60	бледно-оранжевый
12	7	64,34±1,46	бледно-оранжевый
13	5	55,31±0,93	бледно-оранжевый
14	6	62,75±0,82	бледно-оранжевый

В ходе исследования полученные значения модулей упругости сопоставлялись с цветом зерна, в котором данное значение было получено. Установлено, что зерна синего цвета имеют модуль упругости 46-55 ГПа, что соответствует кристаллографическому направлению [100], желтые зерна имеют модуль упругости 69-78 ГПа, соответствующее направлению [111]. Так же получено значение 55-64 ГПа для бледно-оранжевых зерен. Их кристаллографическое направление находится между синими и желтыми.

В результате проведенной работы разработан подход для определения кристаллографической ориентации отдельных зерен методом сканирующей зондовой микроскопии.

1. П.Г. Микляев, Я.Б. Фридман, *Анизотропия механических свойств металлов*, М: Металлургия, 12 (1986).
2. И.Х. Бадамшин, *От четырех к одному. Силы внутриатомного взаимодействия и прочность материалов*, М: Академия Естествознания, 14 (2016).
3. С.В. Воронин, К.К. Чаплыгин, А.Д. Литошина, *Сб. тез. XIV Всерос. с междунар. уч. школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых учёных им. академика А.Г.Мержанова, ИСМАН*, 68 (2016).

Исследование пьезоэффекта в нитевидных нанокристаллах с помощью АСМ

В.А. Шаров, П.А. Алексеев

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, Россия
vl_sharov@mail.ru

В работе проведено исследование электромеханических свойств полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК). Понимание физических процессов, происходящих в ННК при их деформации, имеет большое значение для создания пьезоэлектрических наногенераторов на их основе.

Investigation of the piezoelectric effect in nanowires using AFM

V.A. Sharov, P.A. Alekseev

Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, 194021, Saint-Petersburg, Russia

In this work, electromechanical properties of semiconductor nanowires were studied. The understanding of physical processes occurring in such structures during its deformation is of great importance for creation piezoelectric nanogenerators based on it.

В настоящее время пьезоэлектрические наногенераторы являются перспективным решением проблемы создания компактных источников питания для автономных микроскопических электронных устройств. Подобные генераторы были впервые предложены в работе [1] и представляют собой массив вертикально стоящих полупроводниковых нитевидных нанокристаллов с вюрцитной кристаллической структурой. Для понимания физических процессов, происходящих при деформации таких структур, необходимо исследование их электромеханических свойств. Удобным инструментом для решения этой задачи является атомно-силовая микроскопия.

В настоящей работе было проведено исследование выращенного на кремниевой подложке массива ННК из GaAs на атомно-силовом микроскопе NTegra Aura производства NT-MDT (Россия) с использованием зондов с W_2C покрытием. Сканирование проводилось в бесконтактном режиме. Фиксировался возникающий при касании вершины ННК острием проводящего зонда ток, обусловленный пьезоэффектом.

Средняя длина исследуемых ННК, по данным СЭМ, составила 6 мкм, диаметр – 100 нм. Во избежание разрушения кристаллов зондом, при каждом конкретном сканировании напряжение на пьезосканере микроскопа было фиксированным, при этом измерялся сигнал тока, а также сигнал отклонения зонда (DFL). Также было произведено дополнительное сканирование, во время которого лазер, входящий в оптическую систему регистрации отклонения зонда, был выключен, а измерительная головка АСМ закрыта от постороннего света колпаком. Данные измерения проводились для разной высоты зонда над образцом. Также были записаны кривые тока при вертикальном надавливании острия зонда на вершину кристалла. В результате была получена серия сканов, по которой можно судить о том, как меняется пьезоток при различных типах и степенях деформации ННК.

При отсутствии освещения величина токового импульса от единичного ННК составила ~10 пА, однако при освещении образца ток при такой же степени деформации увеличился на 2 порядка из-за пьезофототронного эффекта и составил ~1нА. Такое значение тока показывает конкурентоспособность GaAs ННК структур по сравнению с их аналогами из ZnO, широко исследованными в работе [1] и их перспективность для создания наногенераторов на их основе.

1. Z.L. Wang, *Advanced Functional Materials*, **18**, 3553-3567 (2008).

Влияние морфологии поверхности непористых полимерных мембран на их газоразделительные свойства

Т.С. Сазанова, А.И. Ахметшина, А.А. Атласкин, К.В. Отвагина, И.В. Воротынцев

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 603950,
Нижний Новгород, Россия
yagutova.tatyana@yandex.ru*

Методом атомно-силовой микроскопии в сочетании с методом Дайнеса-Баррера изучены непористые полиамидные мембраны с различной шероховатостью. Проведен сравнительный анализ полученных результатов. Показана корреляция топографии поверхности изученных мембран с их газоразделительными свойствами.

The surface morphology effect of non-porous polymeric membranes on their gas separation properties

T.S. Sazanova, A.I. Akhmetshina, A.A. Atlaskin, K.V. Otvagina, I.V. Vorotyntsev

Nizhny Novgorod State Technical University, 603950, Nizhny Novgorod, Russia

The surface morphology of non-porous polyamide membranes with a different roughness was studied by atomic-force microscopy with combined the Daynes-Barrer method. The comparative analysis of obtained results is carried out. The correlation of the surface topography of studied membranes with their gas separation properties is shown.

В настоящее время интенсивно развиваются мембранные технологии разделения газовых смесей. Эти процессы характеризуются низкой стоимостью, простым аппаратным оформлением, малой энергоемкостью и высокой эффективностью разделения газов. Основными характеристиками мембран, определяющими область их применения, являются проницаемость и селективность газоразделения, а также устойчивость и механическая прочность в условиях эксплуатации.

Для изготовления мембран чаще всего используют полимерные материалы, в виду больших возможностей по управлению их свойствами и структурой путем небольших химических модификаций и изменений технологических параметров в ходе процесса изготовления.

Создание высокоэффективных полимерных мембран для газоразделения тесно связано с различными физическими, химическими и материаловедческими проблемами. Для решения этих проблем необходимо фундаментальное исследование функциональных свойств мембран и их структуры.

В настоящее время разработаны многочисленные методы исследования полимерных мембран, включая физические методы и методы, основанные на поведении мембраны в различных условиях и средах [1,2]. Каждый из них характеризуется множеством преимуществ и недостатков и имеет конкретное применение, исходя из поставленных задач.

Одной из важных задач является изучение влияния морфологии поверхности полимерной мембраны на ее газотранспортные свойства, поскольку одним из первых этапов при газоразделении является контакт газовой смеси с поверхностью мембраны.

Морфологию поверхности мембраны можно оценить, используя такой мощный инструмент для изучения, как атомно-силовая микроскопия (АСМ) [3-5]. Этот метод подходит для исследования полимерных мембран не только за счет высокого латерального и вертикального разрешения, но и его способности получать количественную трехмерную информацию о топографии без разрушения мягкой поверхности полимера. Стоит отметить, что при АСМ-анализе поверхности полимерных мембран различного типа необходимо выделять параметры, определяющие их свойства.

Например, для пористых мембран такими параметрами являются пористость и распределение пор по размерам, а для непористых мембран – структура поверхности и ее шероховатость.

Однако результатов АСМ-визуализации недостаточно для оценки влияния морфологических особенностей полимерных мембран на их газоразделительные свойства. Поэтому для подобной оценки метод АСМ можно использовать в сочетании с методом Дайнеса-Баррера [6, 7].

В настоящей работе такое сочетание методов применялось для изучения непористых полимерных мембран на основе полиамида (ПА), которые были сформированы с помощью автоматического комплекса Memcast (Porometer, Бельгия) на двух стеклянных подложках, поверхность одной из которых была обработана абразивом для увеличения шероховатости. Анализ поверхности полученных мембран проводился на сканирующем зондовом микроскопе SPM-9700 (Shimadzu, Япония) в полуконтактном режиме.

Анализ АСМ-результатов показал, что шероховатость поверхности получаемой мембраны прямо пропорционально зависит от шероховатости поверхности подложки для ее отлива, причем, характер структурирования поверхности остается неизменным.

В свою очередь, сравнительный анализ АСМ-результатов с результатами оценки газотранспортных свойств по методу Дайнеса-Баррера показал, что проницаемость «шероховатого» образца почти в 7 раз превышает проницаемость «гладкого» образца, при этом селективность обоих образцов остается неизменной.

Рост коэффициента проницаемости мембран с ростом шероховатости их поверхности объясняется тем, что с ростом шероховатости, увеличивается реальная рабочая площадь мембраны, а значит, увеличивается площадь контакта мембраны с газовой смесью.

Постоянство селективности мембран с ростом шероховатости их поверхности подтверждает тот факт, что селективные свойства в случае непористых полимерных мембран зависят только от физико-химических свойств полимера.

Кроме того, сравнительный анализ АСМ-результатов с результатами физико-механических испытаний показал, что увеличение шероховатости незначительно снижает показатели разрушающего напряжения на разрыв и эластичности.

Таким образом, показано, что, варьируя значения шероховатости непористой полимерной мембраны, можно контролировать ее коэффициент проницаемости с сохранением селективности и физико-механических показателей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 15-19-10057.

1. C. Agarwal, A.K. Pandey, D. Pattyn, P. Ares, A. Goswami, A. Cano–Odena, *Journal of Membrane Science* **415-416**, 1 (2012).
2. J. Mulder, *Basic principles of membrane technology* (Kluwer Academic Publishers), 564 (1996).
3. T.S. Sazanova, I.V. Vorotyntsev, V.B. Kulikov, I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov, *Petroleum Chemistry* **56**, 5 (2016).
4. A.I. Akhmetshina, I.M. Davletbaeva, E.S. Grebenshikova, T.S. Sazanova, A.N. Petukhov, A.A. Atlaskin, I.I. Zaripov, I.V. Vorotyntsev, *Membranes* **6**, 1 (2016).
5. K.V. Otvagina, A.E. Mochalova, T.S. Sazanova, A.N. Petukhov, A.A. Moskvichev, A.V. Vorotyntsev, C.A.M. Afonso, I.V. Vorotyntsev, *Membranes* **6**, 2 (2016).
6. H.A. Daynes, *Proceedings of the Royal Society a Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **97**, 685 (1920).
7. R.M. Barrer, E.K. Rideal, *Transactions of the Faraday Society* **35** (1939).

Применение АСМ для исследования шероховатости элементов изображающей оптики

М.В. Зорина, А.Е. Пестов, Н.И. Чхало

*Институт физики микроструктур РАН, 603087, Нижний Новгород, Россия
mzor@ipmras.ru*

Обсуждается специфика применения атомно-силовой микроскопии (АСМ) для измерения шероховатости изображающих оптических элементов. Описывается стенд на основе АСМ для измерения образцов сложной формы с большими латеральными размерами и методика измерений.

Application of AFM for the investigation the roughness of imaging optics elements

M.V. Zorina, A.E. Pestov, N.I. Chkhalo

Institute for Physics of Microstructures RAS, 603087, Nizhny Novgorod, Russia

The features of the application of atomic force microscopy for measuring the roughness of imaging optical elements are discussed. A stand on the basis of AFM for measuring samples of complex shape with large lateral dimensions and a measurement method is described.

По мере развития проекционной нанолитографии, рентгеновской микроскопии и астрономии возрастают требования к качеству изготовления и аттестации изображающей оптики применяемой в этих приложениях. Отличительной особенностью элементов, применяемых в данных системах, является их кривизна и суперполировка. Радиус кривизны может варьироваться от нескольких миллиметров до нескольких метров, а стрелка прогиба достигать 20 и более миллиметров. Для обеспечения дифракционного качества изображений таких систем необходимы подложки с неровностями (шероховатостями) поверхности по параметру СКО в диапазоне пространственных частот 10^{-3} - 10^2 мкм⁻¹ до 0.1-0.2 нм.

Необходимым условием решения этой задачи является адекватная метрология шероховатости. Как было показано в работе [1] наиболее адекватным методом измерения шероховатости является атомно-силовая микроскопия.

Во многих работах было показано, что величина СКО является масштабозависимой, т.е. зависит от размера снимаемого кадра, что не позволяет использовать ее как единую характеристику шероховатости поверхности. Тогда используя функцию спектральной плотности мощности (PSD), определяемую как Фурье образ от корреляционной функции поверхности, $PSD_{2D}(\vec{\nu}) = \left| \hat{F}[z(\vec{\rho})] \right|^2$ мы определяем шероховатость поверхности только в области определенных пространственных частот в диапазоне $\nu \in [1/L, N/2L]$, где L – размер кадра, а N – число точек на кадр. Тогда эффективная шероховатость в интервале частот $[\nu_{\min}, \nu_{\max}]$, определяется как $\sigma_{eff}^2 = \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} PSD(\nu) d\nu$.

Для наших исследований важно спектральное распределение шероховатости, в том числе и по той причине, что шероховатости разных латеральных размеров по разному влияют на изображение.

Представленные в данное время на рынке атомно-силовые микроскопы, позволяют, с очень хорошей точностью изучать только плоские образцы [2, 3]. Тогда как при изучении криволинейных поверхностей необходимо ориентировать ось зонда максимально по нормали к поверхности для корректного подвода и получения максимальных кадров. Поэтому при изучении криволинейных поверхностей

исследователям приходится использовать нестандартные методы подвода головки микроскопа к образцу, что существенно снижает качество измерений и возрастает риск повреждения дорогостоящих образцов.

Для решения этой проблемы нами был создан стенд (Рис. 1) на основе специально разработанной головки АСМ компании НТ-МДТ [4]. На данном стенде можно изучать образцы с латеральными размерами до 300 мм и числовой апертурой $NA=0,4$.

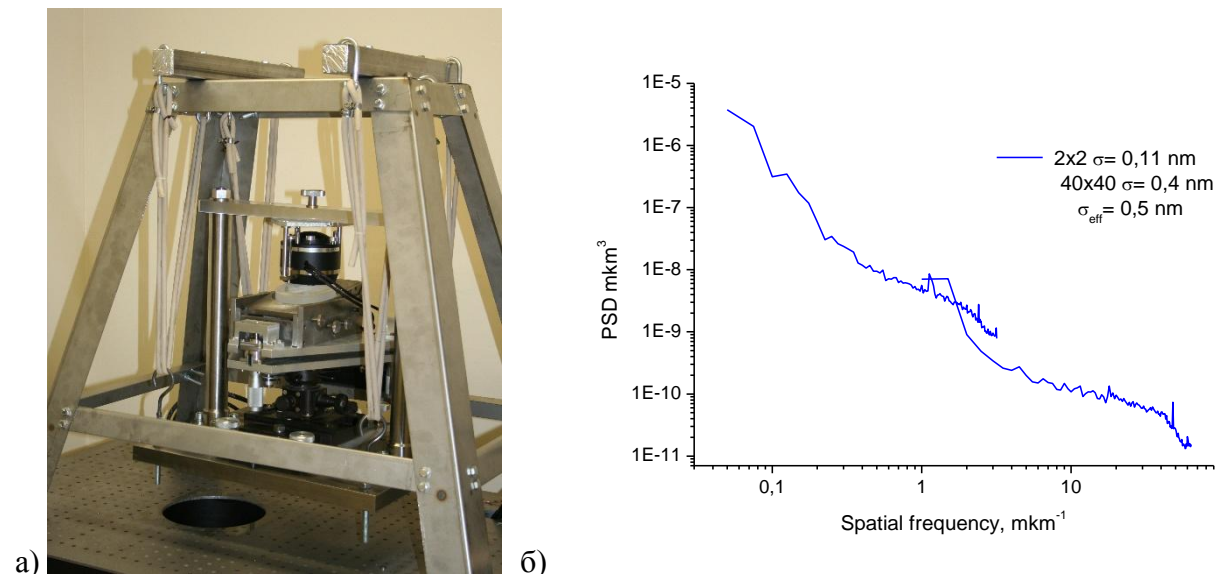


Рисунок 1. а) фотография стенда, б) PSD-функция шероховатости для вогнутой сферы с $R=130$ мм и диаметром 100 мм.

Метод АСМ не является «первопринципным» методом, так как результат зависит от качества зондов, заряда на поверхности и других артефактов измерений.

Данный стенд активно используется для исследований в области рентгеновской оптики с 2014 г.

1. М.М. Барышева, Ю.А. Вайнер, Б.А. Грибков и др., *Изв. РАН. Сер. физ.* **75**, 1. 71 (2011).
2. <https://www.ntmdt-si.ru/>
3. <https://www.bruker.com/ru/products/surface-and-dimensional-analysis/atomic-force-microscopes.html>
4. N.I. Chkhalo, N.N. Salashchenko, M.V. Zorina, *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 016102 (2015).

Application of scanning probe microscopy methods to control the synthesis technology of multilayer structures with Bi-substituted iron garnets

A.S. Krikun, A.N. Shaposhnikov, A.V. Karavainikov, A.R. Prokopov, T.V. Mikhailova,
V.N. Berzhansky

*Institute of Physics and Technology, V.I. Vernadsky Crimean Federal University,
295007, Simferopol, Russia
krikunalinka@gmail.com*

Authors present the synthesis technology in which a lower surface roughness of the layers in multilayer structure with Bi-substituted iron garnets can be achieved through simultaneous crystallization annealing of the bottom Bi-substituted iron garnet layer and the top layer of SiO₂.

The search for new synthesis techniques of iron garnets layers with a smooth surface is relevant for creating multilayer structures, for example, the structures of magnetophotonic and magnetoplasmonic crystals with Bragg mirrors of titanium and silicon oxides. Typical grain size of the iron garnet polycrystalline films deposited by reactive ion-beam sputtering and crystallized in air varies from several tens to several hundred nanometers, depending on the film composition and duration of annealing [1]. As will be shown below, all layers deposited on iron garnet film inherit its roughness. Rough surface of the layers can substantially weaken interference, diffraction, and plasmonic effects, and create an effective absorption of a light wave. The main goal of the work was to develop the synthesis technology, in which as much as possible low surface roughness of iron garnet layers and the layers of a multilayer structure could be achieved.

Figure 1 shows the surface topography of the film of composition Bi_{1.0}Y_{0.5}Gd_{1.5}Fe_{4.2}Al_{0.8}O₁₂ on SiO₂ layer and a multilayer structure (TiO₂/SiO₂)⁷/Bi_{1.0}Y_{0.5}Gd_{1.5}Fe_{4.2}Al_{0.8}O₁₂/SiO₂ on monocrystalline gadolinium gallium garnet (GGG) substrate. In the first case the thickness of the garnet film is 70 nm. In the structure iron garnet layer were crystallized before deposition of SiO₂ layer, and the thicknesses of layers are (74 nm/115 nm)⁷/108 nm/140 nm, respectively. Investigation of surface morphology and roughness parameters of samples was carried by scanning probe microscope NTEGRA. RMS roughnesses of the film and structure surfaces are 11.4 nm and 6.1 nm, correspondingly. Although the grain density in the images differs due to the difference in thickness of garnet film and annealing time in the two samples, the surface character is identical.

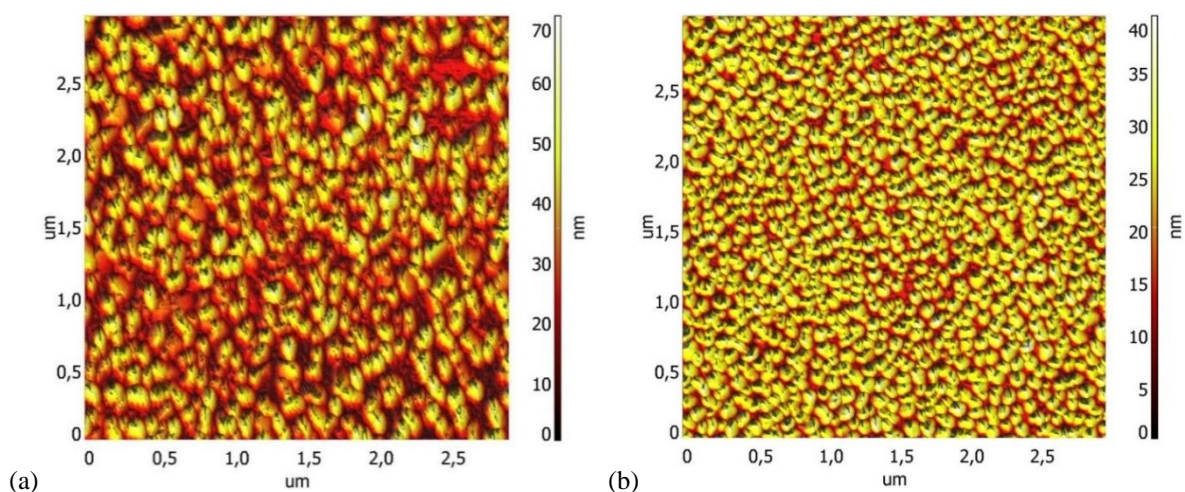


Figure 1. Topography of iron garnet film of composition Bi_{1.0}Y_{0.5}Gd_{1.5}Fe_{4.2}Al_{0.8}O₁₂ on SiO₂ layer (a) and a multilayer structure (TiO₂/SiO₂)⁷/Bi_{1.0}Y_{0.5}Gd_{1.5}Fe_{4.2}Al_{0.8}O₁₂/SiO₂ on GGG substrate (b).

In order to reduce the roughness of layers in multilayer structure, it has been proposed to crystallize a layer of iron garnet already pre-coated with the next layer of the structure, for

example, silicon oxide. For successful crystallization, an amorphous layer of garnet should be deposited on the substrate or sub-layer with garnet structure. To test the proposed method, single-layer film of composition $\text{Bi}_{1.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Fe}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{12}$ and double-layer film of composition $\text{Bi}_{1.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Fe}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{12} / \text{SiO}_2$ were synthesized on monocrystalline GGG substrates with crystallographic orientation of (111). Crystallization annealing of the films occurred at a temperature of 680 °C. The thickness of the garnet layer in both samples is 140 nm. The thickness of SiO_2 layer is 100 nm. Figures 2-3 show the topography of single- and double-layer films at different scan sizes. RMS roughnesses of corresponding surfaces are 7.4 nm and 1.4 nm for scans of $3 \times 3 \mu\text{m}$ (Figure 2) and 9.4 nm and 2.1 nm for scans of $5 \times 5 \mu\text{m}$ (Figure 3). The character of the surface morphology of the samples indicates the formation of grain clusters in garnet films. The effective crystallization of garnet film under layer of silicon oxide was confirmed by measurements of magneto-optical hysteresis loops.

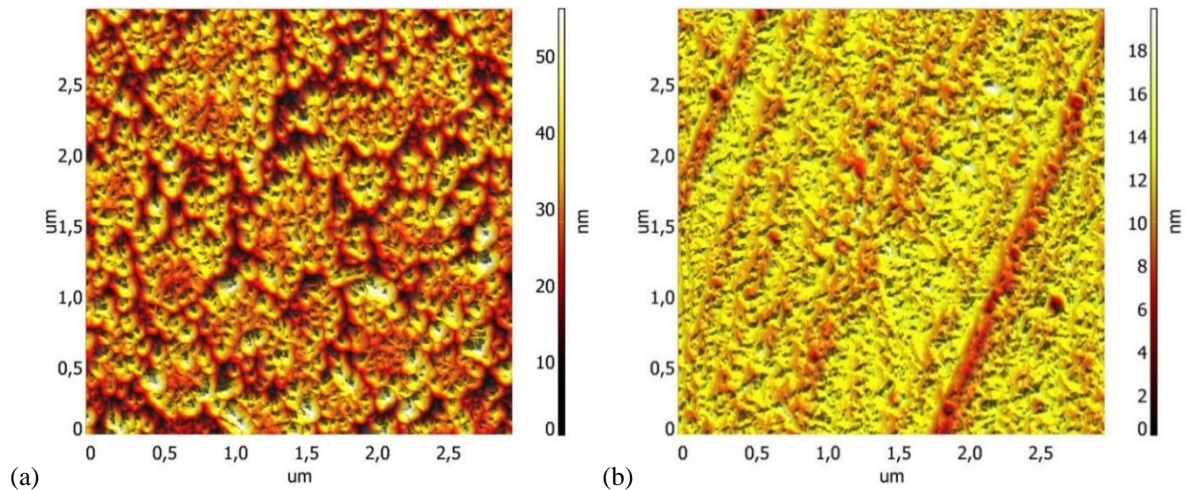


Figure 2. Topography of single- (a) and double-layer (b) films (scans size is $3 \times 3 \mu\text{m}$).

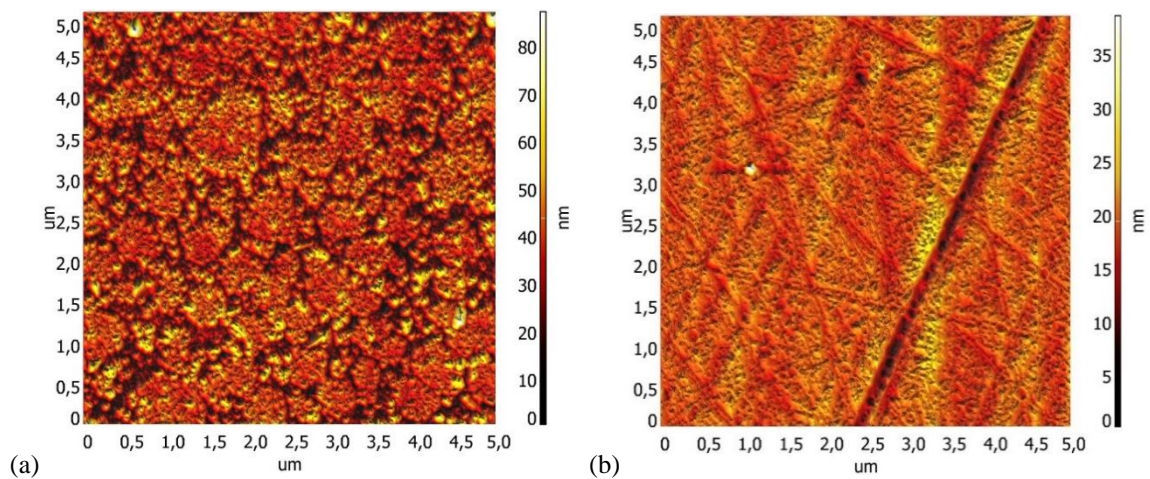


Figure 3. Topography of single- (a) and double-layer (b) films (scans size is $5 \times 5 \mu\text{m}$).

Therefore, application of simultaneous crystallization annealing of bottom Bi-substituted iron garnet layer and the top layer of silicon oxide reduce the surface roughness of layers by 3-5 times.

The authors acknowledge support by the RF Ministry of Education and Science (project no.3.7126.2017).

1. A.N. Shaposhnikov, A.R. Prokopov, A.V. Karavainikov, V.N. Berzhansky, T.V. Mikhailova, V.A. Kotov, D.E. Balabanov, I.V. Sharay, O.Y. Salyuk, M. Vasiliev, V.O. Golub, *Materials Research Bulletin* **55**, 19 (2014).

Использование метода СЗМ для определения сходимости металлопроката с текстурированными полимерными покрытиями

Т.О. Петрова, Н.А. Осипова, А.В. Максимов, М.А. Панова, О.Г. Максимова

*Череповецкий государственный университет, 162612, Череповец, Россия
to_87@bk.ru*

В данной работе на основе анализа сканов поверхности образца черепицы с полимерным покрытием была разработана слоевая модель текстурированного покрытия, проведены аналитические и компьютерные расчеты для этой модели в зависимости от ее параметров (концентрации пигментов, числа слоев, толщины покрытия и др.).

Using the SPM method to determine the convergence of rolled metal with textured polymer coatings

T.O. Petrova, N.A. Osipova, A.V. Maksimov, M.A. Panova, O.G. Maksimova

Cherepovets State University, 162600, Cherepovets, Russia

In this paper, based on the analysis of the surface scans of a tile with a polymer coating, a layered model of a textured coating was developed, analytical and computer calculations were performed for this model, depending on its parameters (pigment concentration, number of layers, coating thickness, etc.).

Металлопрокат с текстурированным покрытием отличается высокими показателями прочности, долговечности и великолепными эстетическими качествами, которые идеально придают строительным конструкциям (кровле и др.) естественный и благородный внешний вид. Цвет и текстура брендовой продукции “Стальной бархат” и “Стальной шелк” ПАО “Северсталь” (Череповец) максимально соответствует структуре и цвету натуральной черепицы. Однако, часто оценка совпадения цвета и текстуры полимерного покрытия с требуемыми по ГОСТ параметрами [1] (цветовому различию, блеску и др.) осуществляется визуально, без применения оптических приборов. В настоящее время является актуальной разработка методики сравнения такого металлопроката с эталоном.

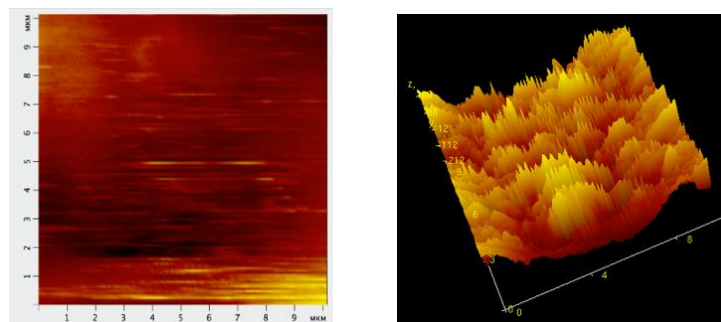


Рисунок 1. Сканы поверхности образца черепицы с полимерным покрытием «стальной шелк».

В данной работе впервые для экспериментального исследования текстуры поверхности образцов металлопроката с полимерными покрытиями типа «стальной шелк» был использован сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) NanoEducator [2]. Пространственное разрешение СЗМ определяется характерным размером наноконтакта между зондом и образцом и может достигать атомных масштабов (Рис. 1). Результаты исследований позволили разработать методику сходимости металлопроката с текстурированными полимерными покрытиями, позволяющую выявить соответствие между цветом и текстурой поверхностей образцов.

1. ГОСТ Р 52146-2003. Прокат тонколистовой холоднокатанный и холоднокатанный горячеоцинкованный с полимерным покрытием с непрерывных линий.
2. А.В. Круглов, Д.О. Филатов, А.О. Голубок, Сканирующий зондовый микроскоп NanoEducator.:М.2008.

Измерение микротвердости методом атомно-силовой микроскопии

А.А. Зайцев, Н.А. Осипова, П.С. Вахрамеев

*Череповецкий государственный университет, 162600, Череповец, Россия
vakhrameev_ps@mail.ru*

В работе рассматривается измерение микротвердости алюминия. Сравнивается метод атомно-силовой микроскопии при помощи микроскопа NanoEducator и метод оптической микроскопии с помощью прибора ПМТ 3.

Study of microhardness by atomic force microscopy

A.A. Zaitsev, N.A. Osipova, P.S. Vakhrameev

Cherepovets state university, 162600, Cherepovets, Russian Federation

Metal microhardness measurements is considered by various methods in this work. The method of atomic force microscopy using a microscope NanoEducator vs. the method of optical microscopy using the PMT 3 were compared.

Микротвердость является важной характеристикой исследуемого материала. Существуют различные методы измерения данной величины [1].

Микротвёрдость измеряется вдавливанием алмазной пирамидки под нагрузкой менее 2 Н (200 гс) [2]. Выбор участка для испытания микротвёрдости и определение размеров отпечатка производят под микроскопом, затем по специальным таблицам пересчитывают на так называемое число твёрдости – отношение нагрузки к площади поверхности отпечатка. Прибор для определения микротвёрдости обеспечивает возможность выбора участка микроструктуры, где будет произведено вдавливание; благодаря малым размерам отпечатка можно измерять микротвёрдость отдельных фаз или даже отдельных зёрен. Данные о микротвёрдости используют для изучения неоднородности распределения растворимых примесей по зерну, исследования пластической деформации, построения диаграмм фазового равновесия и т.д. [3].

Измерение микротвёрдости производят в соответствии с требованиями ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников» [4] по методу восстановленного отпечатка (основной) или по методу невосстановленного отпечатка (дополнительный) с использованием четырехгранной пирамиды с квадратным основанием.

При проведении эксперимента использовалась четырехгранная пирамида с квадратным основанием, которой наносились отпечатки с определенной нагрузкой.

Значение микротвердости определялось оптическим методом с помощью микротвердомера ПМТ 3. При нагрузке на алмазную пирамидку 0,5 Н средний размер диагонали углублений составил $d = 22.4$ мкм, что соответствует микротвердости 220 Мпа.

Измерение с помощью методов атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволило получить несколько другие значения с учетом большей точности измерения [5].

С помощью сканирующего зондового микроскопа NanoEducator методом атомно-силовой микроскопии было проведено сканирование поверхности [6] и найдены отпечатки, нанесенные ранее, затем при помощи встроенных инструментов программы NanoEducator были определены размеры отпечатков.

Средний размер диагонали углублений при измерении методом АСМ составил в среднем $d = 18.05$ мкм, что соответствует значению числа микротвердости в 278 Мпа. Стоит отметить, что методы АСМ являются более точными по сравнению с оптическими. Различие результатов размера отпечатка в 4.35 мкм определяется тем, что при измерении оптическим методом экспериментатор полагается на своё зрение, а при измерении методом АСМ на аппаратные средства, которые могут гарантировать высокую точность.

Кроме того оптические измерения размеров, меньших 20 мкм, содержат дополнительную ошибку, связанную с волновой природой света. При этом ошибка составляет порядка нескольких длин волн, т.е. нескольких мкм. Измерения методами АСМ позволяют достичь точности 100 нм, что на порядок выше точности оптических методов в видимой части спектра. Методы АСМ позволяют проводить измерения площадок вдавливания размером несколько мкм, что дает возможность определения микротвердости малых объектов исследования, размером менее 10 мкм, что практически невозможно сделать оптическими методами.

1. А.И. Ковалев, Г.В. Щербединский. *Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов.* – М., 1968.
2. *Физическое металловедение* / Под редакцией Р. Кана, выпуск 2. – М.: Мир, 1968.
3. Н.А. Богомолова *Практическая металлография: Учебник для техн. училищ.* – 2-е изд., испр. – М.: Высш. школа, 1982. (Профтехобразование. Металлография, металловедение).
4. ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников» (Measurements microhardness by diamond instruments indentation).
5. В.Л. Миронов *Основы сканирующей зондовой микроскопии.* – М.: Мир, 2004.
6. Учебное пособие Сканирующая зондовая микроскопия, спектроскопия.
7. А.Г. Панов *Исследование статистических характеристик случайной величины результатов измерений: Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу "Методы исследования материалов и процессов".* – Наб. Челны: ИНЭКА, 2009.

Измерение шероховатости поверхности текстурированного валка из высокохромистой стали методом АСМ.

М.А. Панова, Н.А. Осипова

*Череповецкий государственный университет, 162612, Череповец, Россия
panovama2015@yandex.ru*

В работе исследована поверхность текстурированного валка из высокохромистой стали методом АСМ, вследствие чего была определена шероховатость образца. Работа выполнена с помощью прибора NanoEducator, разрешающая способность которого составляет несколько ангстрем.

Measuring the roughness of the surface of a textured roll of high chromium steel by the AFM method

M.A. Panova, N.A. Osipova

Cherepovets State University, 162612, Cherepovets, Russia

In this paper, the surface of a textured roll of high chromium steel by the AFM method was investigated, as a result of which the roughness of the sample was determined. The work performed by the NanoEducator, whose resolving power is several angstroms.

В настоящее время создание новых и улучшение качества существующих текстурированных материалов представляет серьезную промышленную задачу.

Исследования свойств поверхностей материалов, выявляющие ранее неизвестные закономерности, относятся, безусловно, к актуальным научным направлениям. Особенно, если это связано с применяемыми в промышленности коррозионностойкими сталями и многокомпонентными сплавами. Получение качественно новой информации возможно лишь в результате освоения, развития и последующего использования новых методов исследования. В числе таких методов атомно-силовая микроскопия (АСМ).

В данной работе исследована поверхность текстурированного валка из высокохромистой стали методом АСМ в прерывисто-контактном режиме. Произведены замеры шероховатости валков, определено число пиков на один погонный сантиметр [1]. Для исследования поверхности образцов использовался прибор NanoEducator [2], который позволяет определить рельеф поверхности с разрешением от десятков ангстрем вплоть до атомарного. (Рис.1)

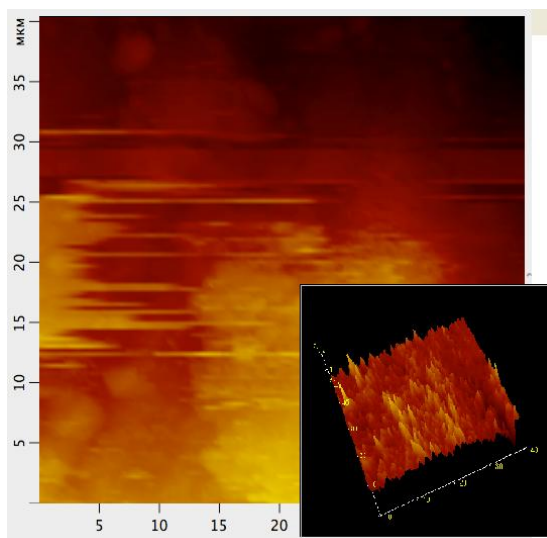


Рисунок 1. Скан поверхности образца текстурированного валка из высокохромистой стали.

По результатам экспериментальных данных были построены гистограммы распределения числа пиков и числа впадин, по которым можно судить о типе шероховатости. По российскому стандарту ГОСТ 9045—93 предусмотрены три уровня шероховатости: глянцевая ($R_a < 0,6$ мкм), матовая ($R_a < 1,6$ мкм), шероховатая ($R_a > 1,6$ мкм). Для данного образца стальных валков характерен третий тип, т.е. поверхность шероховатая, что соответствует пятому классу шероховатости. Валки прокатные, рабочий орган (инструмент) прокатного стана. Валком выполняется основная операция прокатки — деформация (обжатие) металла для придания ему требуемых размеров и формы.

Результаты исследования позволяют считать, что валок является текстурированным и может быть использован для прокатки автолиста.

1. ГОСТ Р 52146-2003. Прокат тонколистовой холоднокатанной и холоднокатанной горячеоцинкованной с полимерным покрытием с непрерывных линий.
2. А.В. Круглов, Д.О. Филатов, А.О. Голубок, Сканирующий зондовый микроскоп NanoEducator.:М.2008

Исследование наночастиц меди методом сканирующей зондовой микроскопии

Н.Н. Беглецова^{1,2}, И.А. Горбачев^{1,2}, Е.И. Селифонова², Р.К. Чернова^{2,3}, Е.Г. Глуховской^{1,2}

¹*Факультет нано- и биомедицинских технологий, Саратовский государственный университет, 410012, Саратов, Россия*
nadya-beg98@yandex.ru

²*Образовательно-научный институт наноструктур и биосистем, Саратовский государственный университет, 410012, Саратов, Россия*

³*Институт химии, Саратовский государственный университет, 410012, Саратов, Россия*

В данной работе получали мицеллярный раствор с НЧ меди, стабилизированными ПАВ анионного типа — додецилсульфатом натрия (ДДС) $C_{12}H_{25}NaO_4S$ в щелочной среде при $pH \approx 10$, в качестве восстановителя использовали гидразин гидрат (ГГ) $N_2H_4 \cdot H_2O$. Спектрофотометрическое исследование полученного раствора на спектрофотометре SHIMADZU UV-2550 в диапазоне длин волн 190-900 нм показало наличие пика поглощения излучения при длине волны 580 нм, соответствующего НЧ меди.

Investigation of copper nanoparticles by the method of scanning probe microscopy

N.N. Begletsova^{1,2}, I.A. Gorbachev^{1,2}, E.I. Selifonova², R.K. Chernova^{2,3}, E.G. Glukhovskoy^{1,2}

¹*Department of Nano- and Biomedical Technologies, Saratov State University, 410012, Saratov, Russia*

²*Education and Research Institute of Nanostructures and Biosystems, Saratov State University, 410012, Saratov, Russia*

³*Institute of chemistry, Saratov State University, Saratov State University, 410012, Saratov, Russia*

In this work a micellar solution was prepared with copper NPs stabilized by an anionic surfactant — sodium dodecyl sulfate (SDS) $C_{12}H_{25}NaO_4S$ at $pH \approx 10$. Hydrazine hydrate (HH) $N_2H_4 \cdot H_2O$ was used as the reducing agent. Spectrophotometric study of the obtained solution by means of SHIMADZU UV-2550 spectrophotometer in the wavelength range 190-900 nm is showed the presence of a radiation absorption peak at 580 nm corresponding of copper NPs.

The study of images of copper NPs on the glass substrates with an ITO layer (Indium Tin Oxide) was carried out by scanning probe microscopy (SPM) in atomic-force microscopy (AFM) and scanning tunneling microscopy (STM) by means of NanoEducator. The AFM images were obtained and the current-voltage characteristics of the copper NPs were recorded (Fig. 1 (a) and (b), respectively).

Синтезу металлических наночастиц (НЧ), в частности НЧ меди, уделяется повышенный интерес исследователей, что связано с проводящими и оптическими свойствами НЧ меди, отличающимися от объемных материалов. Медные НЧ нашли широкое применение в качестве сенсоров газовых датчиков [1], в виде материала солнечных батарей [2] и т.д. Наиболее часто используемым методом получения НЧ меди является метод химического восстановления в мицеллах поверхностно-активного вещества (ПАВ) [3, 4].

В работе получали мицеллярный раствор с наночастицами меди, стабилизированными ПАВ анионного типа — додецилсульфатом натрия (ДДС) $C_{12}H_{25}NaO_4S$ в щелочной среде при $pH = 10$, в качестве восстановителя использовали гидразин гидрат (ГГ) $N_2H_4 \cdot H_2O$. В водных растворах ПАВа при концентрации выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) формируют прямые мицеллы, внутреннюю часть (ядро) которых рассматривают как пространство для процесса восстановления ионов меди до наночастиц. В таком случае мицелла представляет собой нанореактор, который защищает наночастицы меди от окисления под действием кислорода из окружающей среды. Спектрофотометрическое исследование полученного

раствора на спектрофотометре SHIMADZU UV-2550 в диапазоне длин волн 190-900 нм показало наличие наночастиц чистой меди в мицеллярном растворе, что видно по характерному пику поглощения при 580 нм, соответствующего поверхностному плазмонному резонансу (ППР).

Исследование образцов с НЧ меди на подложках стекла со слоем ИТО (Indium Tin Oxide) проводилось методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) в режимах атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) на установке NanoEducator. Были получены АСМ-изображения и записаны вольт-амперные характеристики (ВАХ) НЧ меди (Рис. 1 (а) и (б), соответственно).

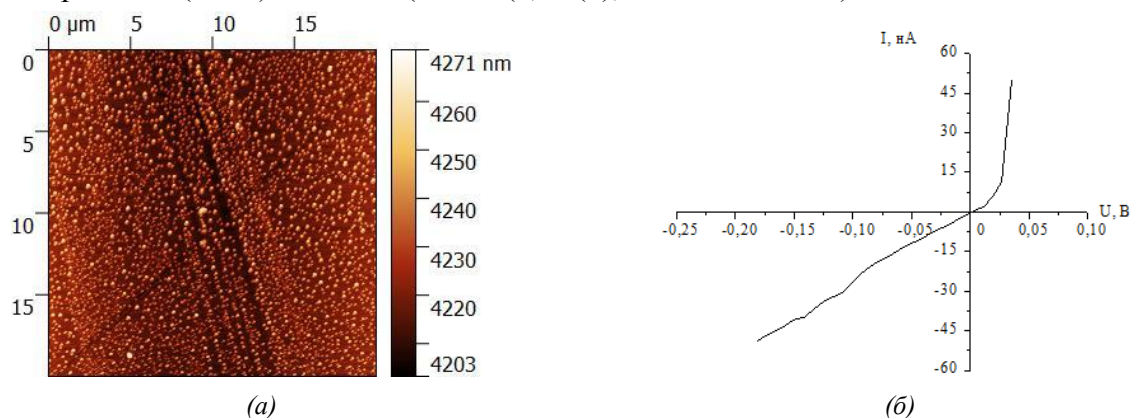


Рисунок 1. (а) АСМ-изображение и (б) ВАХ НЧ меди на стеклянной подложке со слоем ИТО.

Рисунок 1 показывает, что на поверхности стекла со слоем ИТО формируются кластеры НЧ меди со средними размерами в плоскости образца от 300 нм и более, высота которых может достигать 68 нм. На полученных ВАХ НЧ меди можно видеть сильную нелинейность в области близкой к нулю и отдельные линейные участки с различными углами наклона в диапазонах положительных и отрицательных напряжений. Различие сопротивлений, рассчитанных для этих диапазонов, составило несколько десятков раз, что может косвенно свидетельствовать о частичном окислении НЧ меди и переходом в полупроводниковое состояние.

Таким образом, СЗМ методы (анализ АСМ-образов, поверхности), исследование методами ВАХ, записанных с помощью СТМ, а так же результаты спектрофотометрического анализа показали возможность синтеза НЧ меди в мицеллах ПАВ анионного типа методом химического восстановления.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №14-12-00275) и Национального исследовательского Саратовского государственного университета.

1. V. Cretu, V. Postica, A. K. Mishra, L. Oleg, *J. Mater. Chem. A* **4**, 6527 (2016).
2. R.A.M. El Khashab, A.A. Nayl, E.M. Badawy, T.A. El Malah, *J. Chem. Chem. Eng* **10**, 341 (2016).
3. Н.Н. Беглецова, О.А. Шинкаренко, Е.И. Селифонова, О.Ю. Цветкова, А.М. Захаревич, Д.В. Терин, Р.К. Чернова, Е.Г. Глуховской, *Материалы Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием. Практическая биомеханика (Сборник тезисов)*, 70 (2016).
4. Е.Г. Глуховской, Р.К. Чернова, Н.Н. Беглецова, О.А. Шинкаренко, Е.И. Селифонова, О.Ю. Цветкова, Е.В. Глуховская, *Нанотехнологии на границах раздела*, Саратовский источник, 105 (2017).

Исследование формирования планарных слоев гетерофазных систем CdS - PbS с помощью Ntegra Spectra

С.В. Стецюра, П.Г. Харитонова

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», 410012, Саратов, Россия
stetsyurasv@mail.ru*

Повышение радиационной стойкости широкозонного полупроводника CdS достигается путем добавления узкозонных или металлических наноразмерных включений. В данной работе проведены АСМ и СКЗМ исследования гетерофазных структур CdS -PbS, полученных методами термического испарения в вакууме и Ленгмюра-Блоджетт.

Research of the formation of planar layers of heterophase systems CdS - PbS using Ntegra Spectra

S.V. Stetsyura, P.G. Kharitonova

Saratov State University, 410012, Saratov, Russia

Radiation hardness of a wide-gap semiconductor CdS increases by the addition of narrow-gap or metall nanodimensional components. In this work we analyze investigations of atomic force microscope and Kelvin probe force microscopy of heterophase structures CdS -PbS obtained by thermal evaporation and Langmuir-Blodgett technology.

Широкозонные фоточувствительные материалы в условиях интенсивного освещения оптическим излучением, а также под действием γ -излучения могут деградировать, в частности проявляется повышенная фотоутомляемость и, следовательно, неконтролируемый «уход» фотоэлектрических характеристик. Уменьшить проявление этого недостатка можно, создавая геттерные области (стоки) для радиационных точечных дефектов, например, включением в фоточувствительную широкозонную матрицу узкозонных или металлических наноразмерных включений [1]. Для исследования были выбраны образцы гетерофазного материала CdS-PbS, полученные в первом случае методом термического испарения в вакууме [2], а во втором – по технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) путем нанесения свинцовосодержащего органического покрытия на CdS [3]. В качестве органического покрытия был выбран монослой арахината свинца. Для характеристики полученных образцов были использованы атомно-силовая микроскопия (АСМ) и сканирующая микроскопия зонда Кельвина (СКЗМ). Исследования методами АСМ и СКЗМ проводились на зондовой нанолaborатории «NTEGRA-Spectra». Сканирование осуществлялось с частотой 0,3–0,5 Гц в полуконтактном режиме на воздухе с помощью кантилеверов NSG11/Pt (NT-MDT). Для анализа изображений использовалось программное обеспечение Gwyddion 2.25.

При добавлении в исходную шихту PbS образуется гетерофазный материал, обладающий радиационной стойкостью и низкой фотоутомляемостью. На рисунке 1 показаны АСМ-изображения разных участков поверхности гетерофазного образца состава CdS-PbS (90 % CdS и 10% PbS) после высокотемпературной обработки. Рисунок 2 свидетельствует о неравномерном вдоль поверхности образовании крупных кристаллитов и образовании удлинённых образований (вискеров). Проведенные дополнительно исследования с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии [3] и энергодисперсионного анализа позволили сделать вывод, что во время отжига происходит перераспределение свинца на поверхности и в объёме образца. Для неотожжённых образцов концентрация свинца по глубине образца изменяется слабо, а для отожжённых характерно преобладание свинца на поверхности и резкое уменьшение в объёме. Таким образом, для повышения радиационной стойкости достаточно модифицировать только приповерхностный слой полупроводника CdS.

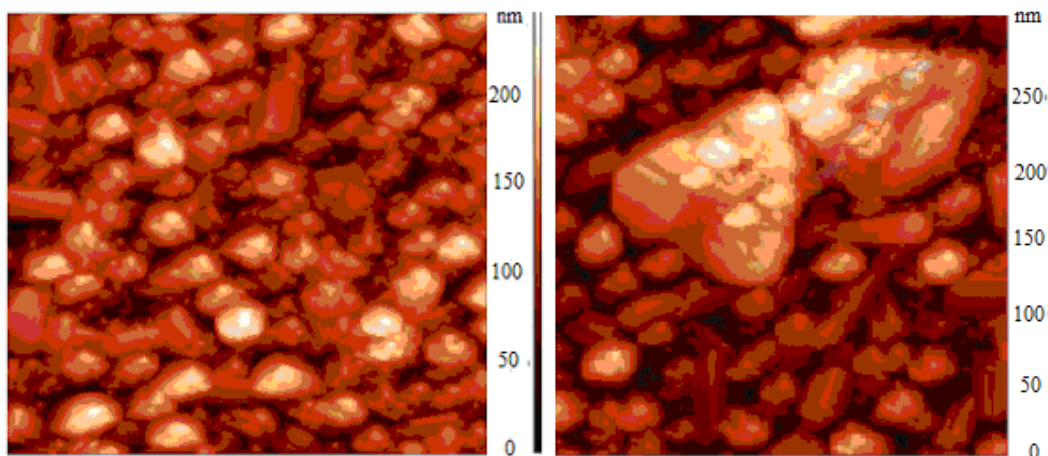


Рисунок 1. АСМ-изображения 5×5 мкм разных участков поверхности одного отожженного образца состава CdS-PbS полученного термическим испарением в вакууме.

В работах [4,5] предложен метод создания металлосодержащих включений в монослойных покрытиях на основе арахината свинца, полученных по технологии ЛБ. На Рис. 2 представлены морфология и распределение поверхностного потенциала образца CdS с нанесенным монослоем арахината свинца. Сенсibilизация отжигом проводилась до нанесения арахината свинца

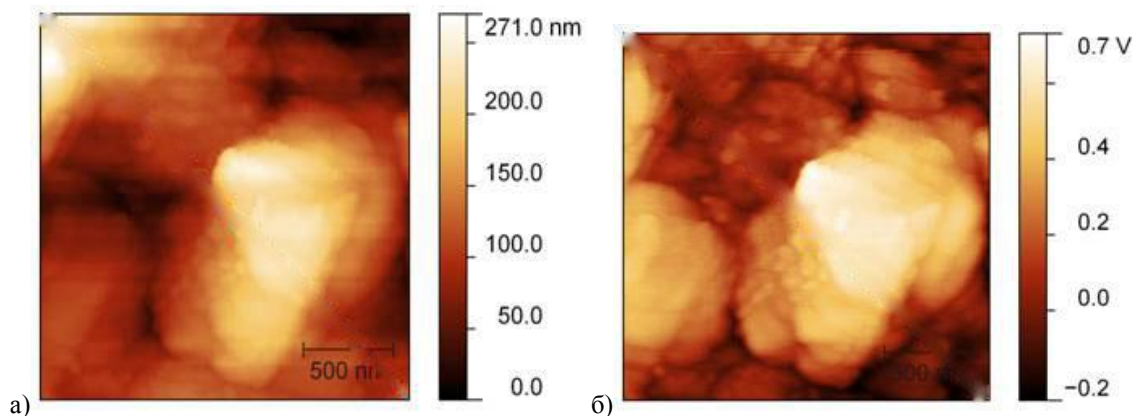


Рисунок 2. Морфология поверхности (а) и распределение поверхностного потенциала (б) монослоя арахината свинца, нанесенного на поликристаллический отожжённый CdS.

Таким образом, минимизировано негативное влияние разупорядочения структуры, вносимое PbS в рабочий объём CdS. Измерения фотоэлектрических характеристик до и после интенсивного и длительного облучения белым светом показали сохранение фоточувствительности и уменьшение фотоутомляемости при правильном подборе степени заполнения органического покрытия свинецсодержащими кластерами.

Исследования проведены при поддержке РФФИ (проект № 16-08-00524_a).

1. П.Г. Харитоновна, С.В. Стецюра, *Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: сборник докл. XI Всерос. конф. молодых ученых* (Саратов: Изд-во Техно- Декор), 233 (2016);
2. А.Г. Роках, А.В. Кумаков, Н.В. Елагина, *ФТП*, **13** (4), 787 (1979);
3. С.В. Стецюра, И.В. Маляр, А.А. Сердобинцев, С.А. Климова, *ФТП*, **43** (8), 1102 (2009);
4. И.В. Маляр, С.В. Стецюра, *ФТП*, **45** (7), 916 (2011);
5. С.В. Стецюра, Е.Г. Глуховской, А.В. Козловский, И.В. Маляр, *ЖТФ*, **85** (5), 116 (2015).

Поверхностный электрический потенциал, внутреннее электрическое поле смещения, пиро-и пьезо- эффекты в неполяризованной пьезокерамике со стационарным градиентом деформации в приэлектродных слоях

Ю.Н. Захаров¹, Н.С. Филатова¹, М.А. Бунин¹, В.А. Чебаненко², И.А. Паринов²,
А.В. Павленко³, Е.В. Рожков², Е.С. Родинин¹, И.П. Раевский¹

¹*НИИ физики и физический факультет ЮФУ, 344090, г. Ростов-на-Дону, Россия
bunin.m.a@gmail.com*

²*НИИ Механики и прикладной математики ЮФУ, 344090, г. Ростов-на-Дону, Россия*

³*Южный научный центр РАН, 344046, г. Ростов-на-Дону, Россия*

Специальной обработкой создан градиент механических деформаций противоположных поверхностей сегнетокерамических пластин, обеспечивший генерацию напряжения 0.2-0,55 В при воздействии гармонического трехточечного механического нагружения. Обнаружена возможность создания внутреннего электрического поля смещения устойчивого до 400 °С.

The surface electric potential, internal electric bias field, pyroelectric and piezoelectric effects in the non-poled piezoelectric ceramics with a stationary gradient of deformation in the near-electrode layers

Yu.N. Zakharov¹, N.S. Filatova¹, M.A. Bunin¹, V.A. Chebanenko², I.A. Parinov²,
A.V. Pavlenko³, E.V. Rozhkov², E.S. Rodinin¹, I.P. Raevski¹

¹*Research Institute of Physics and Faculty of Physics, Southern Federal University. Rostov-on-Don, 344090, Russia*

²*Research Institute of Mechanics and Applied Mathematics, Southern Federal University. Rostov-on-Don, 344090, Russia*

³*Southern Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344046, Russia*

Using a special treatment a gradient of mechanical deformations of the opposite surfaces of ferroelectric ceramic plates was formed, enabling the generation of a 0.2-0.55 V voltage under the action of harmonic three-point mechanical loading. The possibility of creating an internal electric bias field stable up to 400 °C was established.

Исследованы пьезоэлементы из горячепрессованной керамики ЦТС-19 с электродами из воженного серебра, которые в направлении (001) содержали приэлектродные металлокерамические слои со стационарным градиентом деформации. Последние создавали поляризованность и внутреннее смещающее электрическое поле.

В обычных образцах с равноценными противоположными поверхностями поляризованность определяется только по пьезоактивности при изгибных колебаниях. Чтобы зарегистрировать в них пироэффект и пьезоэффект при одноосном сжатии и внутреннее поле смещения при диэлектрическом гистерезисе необходимо нарушить эквивалентность слоев. Это делалось контролируемым повреждением одной поверхности (противоположная подвергалась обычной шлифовке) с последующим вжиганием серебра, либо другого металла. Размер пластин с неэквивалентными приэлектродными слоями 54x4x0,7мм. Измерялся их электрический отклик на 3-х точечное гармоническое механическое воздействие при приложении к центру массы 3.1г. В результате на резонансной частоте генерировалось напряжение 0.2–0.55V на нагрузочном сопротивлении 360 кОм. Этот электрический отклик есть сумма сигналов, возникающих при сжатии одной и растяжении противоположной поверхности пластины.

Поверхностный потенциал измерялся с боковой, не покрывавшейся серебром поверхности пластин вблизи хорошо различимой границы Ag-керамика методом силовой

микроскопии зонда Кельвина (KPFM) на СЗМ Veeco Multimode VS по стандартной методике с зондом MESP. У специально обработанной поверхности потенциал равен $-(1-2)$ В. Потенциал противоположной поверхности имеет другой знак и составляет несколько вольт. Пирозффект регистрировался в динамическом режиме измерения при синусоидальной модуляции потока теплового излучения частотой 7,5 Гц в интервале температур от $T_{\text{комн}}$ до 400 С. Диэлектрический гистерезис измерялся по модифицированной схеме Сойера-Тауэра на частоте 5 Гц треугольными электрическими импульсами.

Главным результатом исследования является обнаружение возможности создания внутреннего электрического поля смещения устойчивого до 400 °С.

Работа выполнена при поддержке Проектной части Госзадания Минобрнауки № 3.1649.2017/ПЧ.

Анализ поверхности сильноосновных мембран после температурного воздействия методом АСМ

Э.М. Акберова

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», 394018, Воронеж, Россия
elmara_09@inbox.ru

Различия в микроструктуре гетерогенных анионообменных мембран после температурного воздействия визуализированы методом АСМ. Расширение пор и микротрещин, а также изменение формы и геометрии зерен ионообменника после нагревания вызывают возрастание геометрической неоднородности поверхности сильноосновных мембран.

Surface analysis of strongly basic membranes after temperature treatment by the AFM method

E.M. Akberova

FSBEE HE «Voronezh State University», 394018, Voronezh, Russia

Differences in the microstructure of heterogeneous anion-exchange membranes after temperature exposure are visualized by AFM method. Expansion of pores and microcracks, as well as changes in the shape and geometry of the ion exchanger grains after heating, cause an increase in the geometric heterogeneity of the surface of the strongly basic membranes.

В работе проведено исследование влияния температурного воздействия на морфологию поверхности сильноосновной анионообменной мембраны МА-41 (ООО ИП Щекиноазот), содержащей анионообменник АВ-17, и экспериментальных образцов мембраны МА-41П на основе более слабосшитого анионообменника, чем для серийно выпускаемой мембраны.

Микрорельеф поверхности мембран исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе SolverP47 Pro (Россия, Зеленоград) в полуконтактном режиме на сухих образцах. Сканирование осуществляли кантилевером типа NSG20 длиной 90 ± 5 мкм с резонансной частотой 260–630 кГц и радиусом кривизны острия зонда 10 нм. Обработка полученных АСМ-изображений осуществлялась с помощью программного обеспечения Pro Nova RC1. Анализ амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности проводился в соответствии с международными стандартами ISO 4287/1 и ANSI В. 46.1. Полученные гистограммы распределения высот характеризовали рельеф поверхности всего образца мембраны.

Сравнение микрорельефа поверхности гетерогенной анионообменной мембраны МА-41П после кондиционирования и температурного воздействия представлено на Рис. 1. Изображение поверхности кондиционированных образцов сильноосновных мембран имело вид развитой хаотичной структуры с шероховатостью в микрометрическом масштабе. Сравнение гистограмм распределения высот выявило, что по сравнению с мембраной МА-41 для слабосшитой мембраны МА-41П характерна более значительная несимметричность плотности распределения значений высот (Рис. 2).

После температурного воздействия полученные гистограммы распределения высот на поверхности анионообменных мембран демонстрировали смещение распределения в сторону больших значений шероховатости (Рис. 2). Для мембраны МА-41П размах высот R_y и средняя арифметическая шероховатость R_a увеличились более чем в два раза, отдельные макронеоднородности рельефа имели размах высот 3–4 мкм.

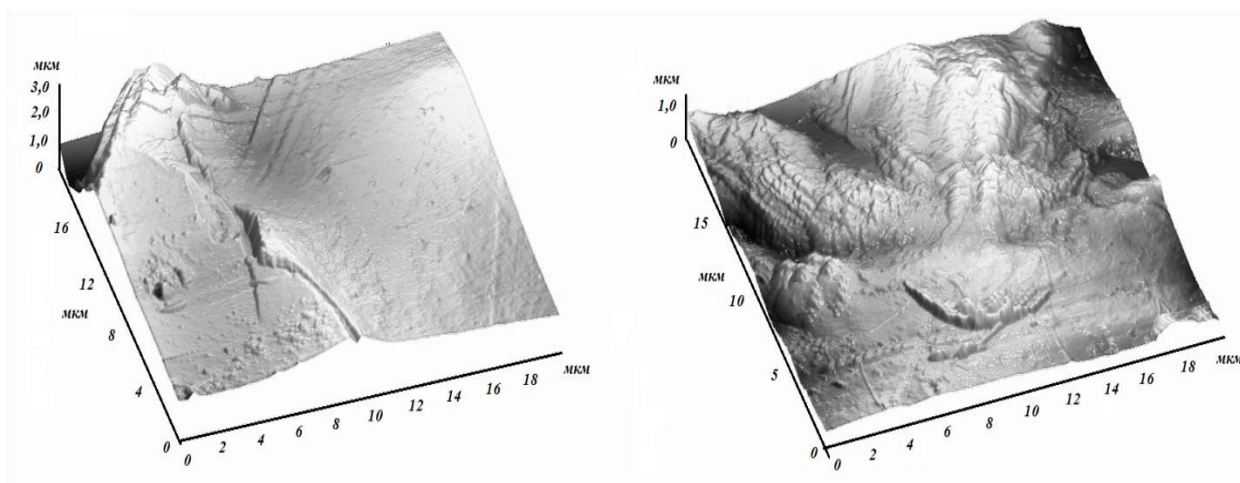


Рисунок 1. Трехмерное АСМ-изображение поверхности гетерогенной анионообменной мембраны МА-41П после кондиционирования (а) и воздействия температуры в воде при температуре 100°С в течение 50 ч (б). Площадь сканирования 20×20 мкм.

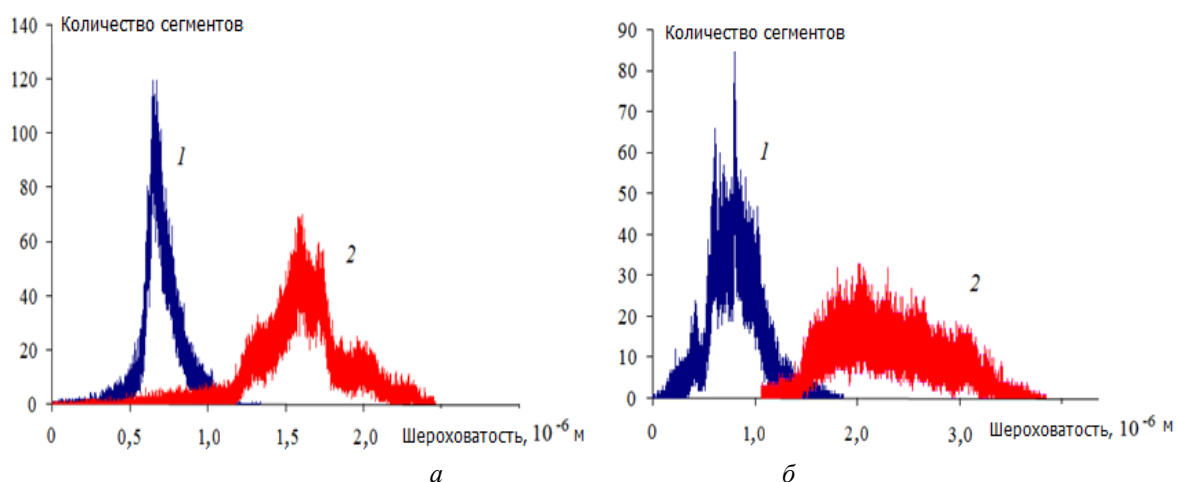


Рисунок 2. Гистограммы плотности распределения значений высот для всего изображения образцов мембран МА-41 (а) и МА-41П (б) после кондиционирования (1) и воздействия температуры в воде при температуре 100°С в течение 50 ч (2). Площадь сканирования 40×40 мкм.

Возрастание геометрической неоднородности (микрорельефа) поверхности мембран обусловлено расширением пор и микротрещин, а также изменением формы и геометрии частиц ионообменника после температурного воздействия [1].

Микрофотографии поверхности мембран получены в ЦКПНО ВГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-38-00572 мол_а).

1. В.И. Васильева, Э.М. Акберова, В.И. Заболоцкий, *Электрохимия* **53**, 452 (2017).

АСМ-анализ поверхности гетерогенных анионообменных мембран после электродиализа природных вод

Э.М. Акберова, А.М. Яцев, М.Д. Малыхин, В.И. Васильева

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», 394018, Воронеж, Россия
elmara_09@inbox.ru*

Длительная эксплуатация гетерогенных анионообменных мембран в электродиализных аппаратах при обессоливании природных вод приводит к значительным изменениям морфологии их поверхности. Мембраны после электродиализа имели морфологически макронеоднородную поверхность с незначительной долей микрошероховатости.

Analysis of the surface of heterogeneous anion-exchange membranes after electro dialysis of natural waters by the AFM method

E.M. Akberova, A.M. Yatsev, M.D. Malykhin, V.I. Vasil'eva

FSBEE HE «Voronezh State University», 394018, Voronezh, Russia

Long-term operation of heterogeneous anion-exchange membranes in electro dialysis apparatus during desalination of natural waters leads to significant changes in the morphology of their surface. The membranes after electro dialysis had a morphologically macro-inhomogeneous surface with an insignificant share of micro-roughness.

Объектом исследования была выбрана выпускаемая ООО «Щекиноазот» (г. Щекино) в промышленном масштабе гетерогенная анионообменная мембраны МА-40 на основе полифункционального анионита ЭДЭ-10П. Микроскопический анализ поверхности проводился для химически кондиционированных и образцов мембран после длительной эксплуатации в электродиализных аппаратах. Образцы мембраны МА-40 были извлечены из приэлектродной секции реверсного электродиализатора после 1000 часов работы при обессоливании природных вод Аральского региона с высоким значением жесткости, в составе которых содержится большое количество хлоридов и сульфатов.

Микроскопические исследования структурных изменений мембраны проводили методом атомно–силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели Solver P47 Pro (Россия, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме на сухих образцах. Сканирование осуществляли кантилевером типа NSG20.

Микрофотографии поверхности образцов анионообменной мембраны после длительной эксплуатации показала, что в процессе эксплуатации произошли значительные изменения морфологии поверхности (Рис. 1).

Гистограмма плотности распределения высот поверхности (Рис. 2) анионообменной мембраны МА-40, проработавшей в электродной секции реверсивного электродиализного аппарата при обессоливании природных вод, характеризовалась слабо выраженным размытым максимумом, соответствующим области макроскопически развитой поверхности, что демонстрировало морфологически неоднородную поверхность с незначительной долей микрошероховатости по сравнению с поверхностью образца после кондиционирования.

На АСМ–изображениях поверхности образца анионообменной мембраны МА-40 из приэлектродной секции реверсивного электродиализного аппарата отдельные локальные неоднородности рельефа достигали 0,8 – 1,2 мкм, в то время как на поверхности кондиционированного образца разброс неоднородностей по высоте составлял 0,5 – 0,8 мкм.

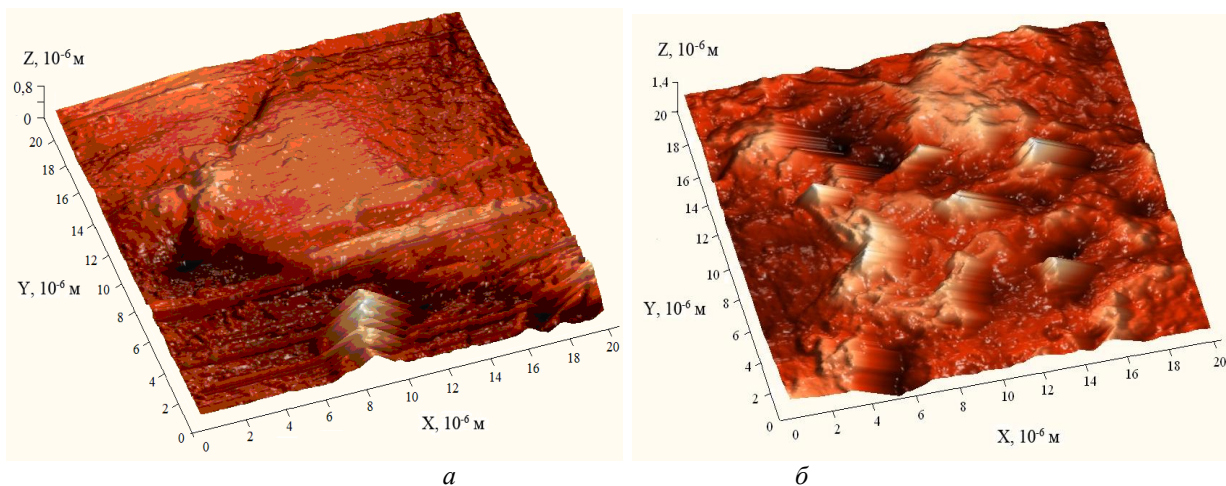


Рисунок 1. Трехмерное АСМ–изображение поверхности гетерогенной анионообменной мембраны МА-40 кондиционированной (а) и проработавшей в приэлектродной секции реверсного электродиализного аппарата (б). Площадь сканирования 20×20 мкм.

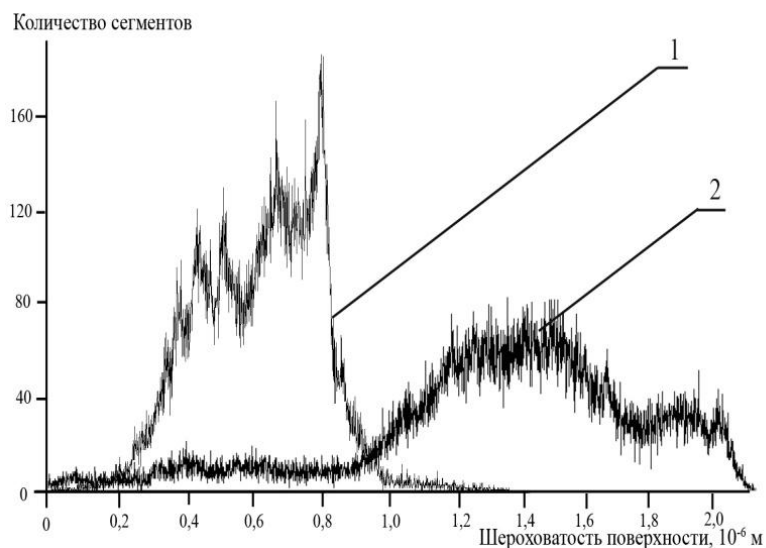


Рисунок 2. Гистограммы плотности распределения значений высот поверхности гетерогенной анионообменной мембраны МА-40 после кондиционирования (1) и проработавшей в электродиализном аппарате (2). Площадь сканирования 20×20 мкм.

Средняя арифметическая шероховатость поверхности имела величину 240 нм, средняя квадратичная шероховатость 300 нм, максимальный перепад высот $R_y=1574$ нм, что в три раза больше соответствующих параметров для мембраны после кондиционирования. У кондиционированных образцов мембраны максимальная плотность распределения составляла 160. Асимметрия распределения профиля имела положительное значение 0,2 нм, а величина эксцесса 0,07 нм свидетельствовала о незначительной протяженности распределения.

Микрофотографии поверхности мембран получены в ЦКПНО ВГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 15-08-05031).

Investigation of physical properties of diphenylalanine peptide nanotubes having different chirality

V.S. Bystrov¹, S.A. Kopyl², A.L. Kholkin², O.A. Zhulyabina³, V.A. Tverdislov³

¹*Institute of Mathematical Problems of Biology, Keldysh Institute of Applied Mathematics, RAS, 142290 Pushchino, Moscow region, Russia*
vsbys@mail.ru

²*Department of Physics / CICECO–Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal*

³*Physical Faculty, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia*

The primary structure of all amino acids exists in 2 different chiralities: L (left) and D (right) [1]. However, in biological nature almost all amino acids are L. This choice is due to evolution process, but its reasons are not enough clear yet. To find some physical sources of such difference the investigation of 2 type of diphenylalanine (FF) peptide nanotubes (PNT), based on L-FF and D-FF, was performed. Both types of PNT were fabricated by standard method and their physical properties (X-ray structural data, optical dichroism, polarization, and piezoelectric response, etc.) were studied.

Computational modeling of both structures was carried out to, using HyperChem software as in our previous studies [2, 3]. We considered two main conformations of initial phenylalanine (F) amino acid molecules (beta-sheet (β) and alfa-helix (α)) in both chiral isomers L and D forms. For all FF PNT we used zwitterion molecular forms and considered our standard 2-ring model consisting from 6 FF in each ring, forming hexagonal structure. Optimized structures show that L-chiral PNT have more strong dipole moment and polarization in both conformations (0.023 C/m^2 for α and 0.05 C/m^2 for β) as compared with D-chiral PNT (0.0073 C/m^2 for α and 0.016 C/m^2 for β). These results give evidence for L-isomers, which are more stable and have higher electric coupling than D-chiral form (because it has third times higher dipole moments), that may be very important for the evolution process. See details in Fig. 1, 2.

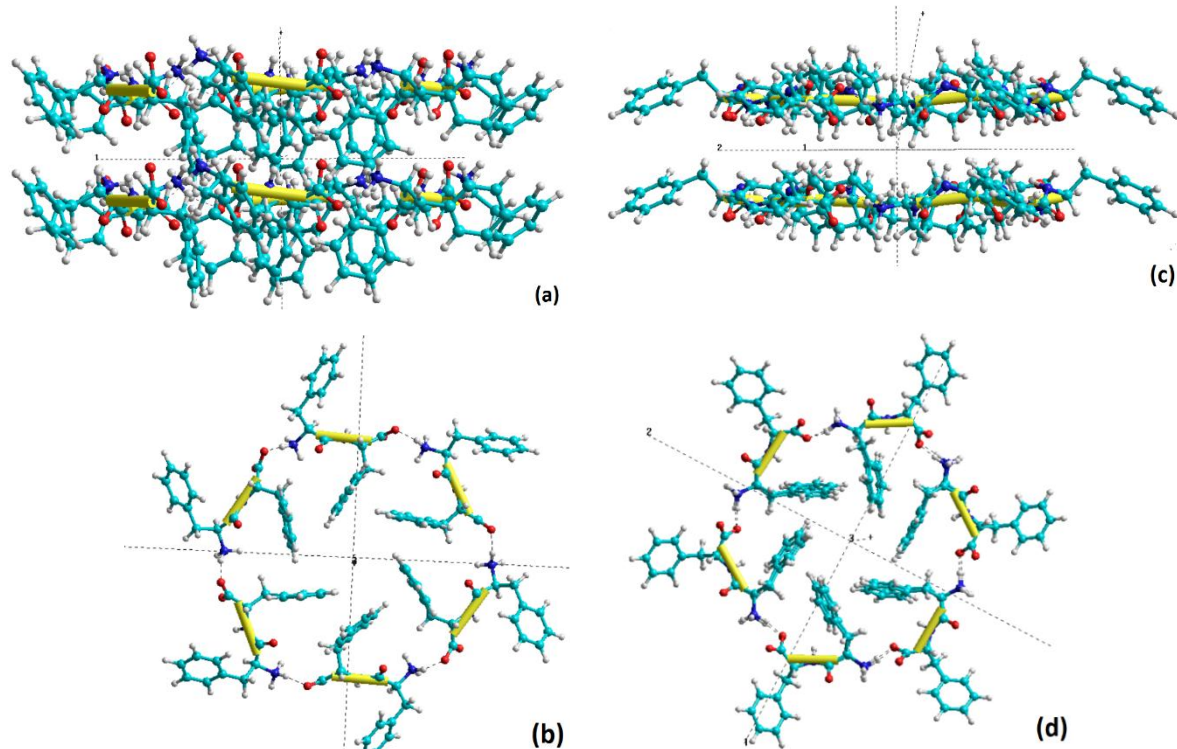


Figure 1. Molecular models of 2 ring FF PNT in β -sheet conformation: a) L-chiral isomer in Y-plane view, b) L-chiral isomer in Z-plane view, c) D-isomer in Y view, d) D-isomer in Z-plane.

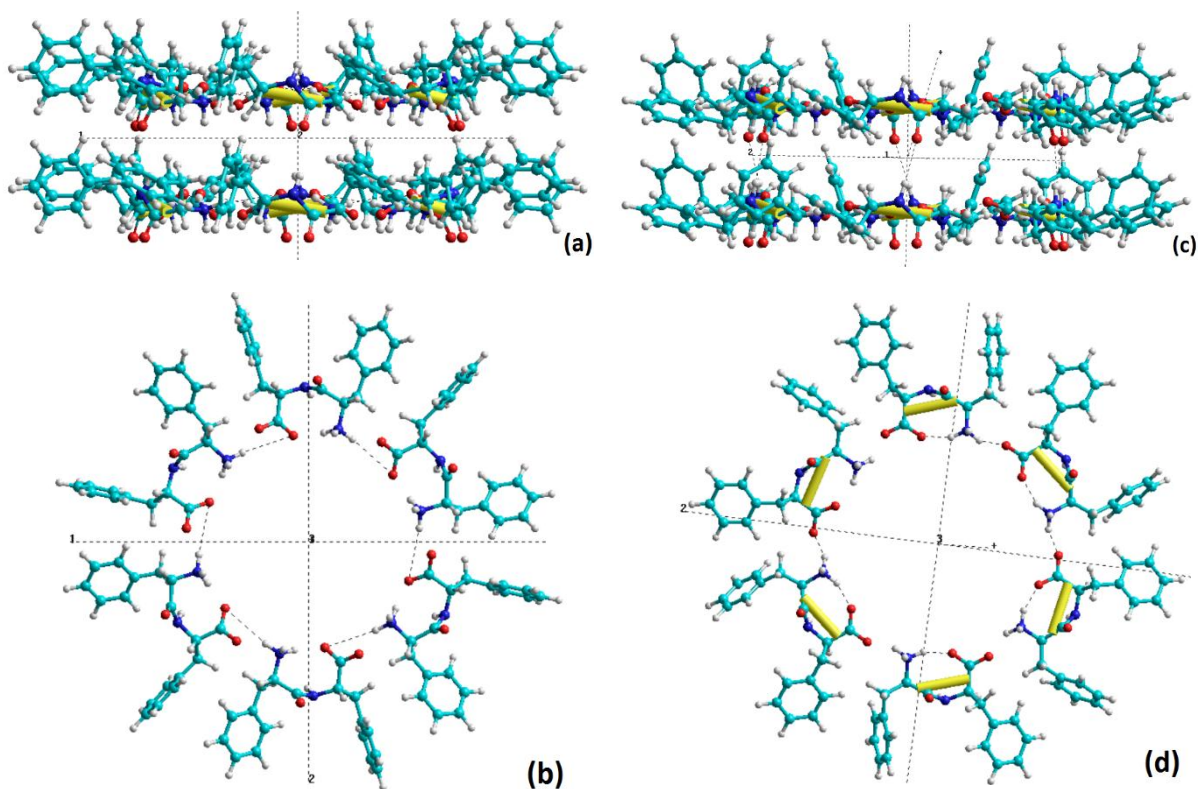


Figure 2. Molecular models of 2 ring FF PNT in helix conformation: a) L-chiral isomer in Y-plane view, b) L-chiral isomer in Z-plane view, c) D-isomer in Y view, d) D-isomer in Z-plane.

These developed models will be used for further studies to investigate the inclusions of the hexagonal ice or water molecular units inside the FF PNT as observed in the several experimental conditions. One of the main structural differences of these FF PNT is that in the case of α -helix conformation inside PNT space is the most empty and, therefore, it is able to take more water molecules.

Work was supported by RFBR grant # 15-01-04924 and by joint project Portugal-Turkey TUBITAK/0006/2014.

1. V.A. Tverdislov, *Biophysics* **58**, 128 (2013).
2. V.S. Bystrov, *Computer Simulation Nanostructures: Bioferroelectric Peptide Nanotubes. Bioferroelectricity: Peptide Nanotubes* (LAP Lambert Academic Publishing. - OmniScriptum GmbH & Co. KG), Saarbruecken, Germany, 117 pages (2016).
3. V.S. Bystrov, E. Paramonova, I. Bdikin, S. Kopyl, A. Heredia, R.Pullar, A. Kholkin. *Ferroelectrics*, **440** (01), 3 (2012).

Polarization switching and piezoresponse in PVDF/P(VDF-TrFE) ferroelectric films and multifunctional G/GO composites

V.S. Bystrov^{1,5}, E.V. Paramonova¹, L.A. Avakyan², X.J. Meng³, B.B. Tian³,
I.K. Bdikin^{4,5}, M.V. Silibin⁵

¹*Institute of Mathematical Problems of Biology, Keldysh Institute of Applied Mathematics, RAS, 142290 Pushchino, Moscow region, Russia*

vsbys@mail.ru

²*Southern Federal University, Physical Faculty, Rostov-on-Don, Russia*

³*Shanghai Institute of Technical Physics, ChAS, 200083, Shanghai, China*

⁴*TEMA-NRD, Mechanical Engineering Department and Aveiro Institute of Nanotechnology (AIN), University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal*

⁵*National Research University of Electronic Technology "MIET", 124498 Moscow, Russia*

Experimental and computational studies of new multifunctional nanomaterials are presented. Molecular modeling of the polarization switching in the polyvinylidene fluoride (PVDF) and poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) (P(VDF-TrFE)) films were investigated and analyzed in comparison with the experimental data at the nanoscale. The obtained values of the coercive field is within the $E_C \sim 0.5 - 2.5$ GV/m, corresponding to experimental data. The thickest samples having the polarization switching mostly correspond to the domain mechanism. The performed analysis of data shows that the critical size is $\sim 3-10$ nm, MD run show the 6-10 parallel polymer chains (3-5 nm) for the non-homogeneous layered switching and the formation of new layered domain structures are observed [1]. Then, usual domains are formed. Further, we perform the computational molecular modeling of the graphene/graphene oxide (G/GO) and PVDF ferroelectric polymer composite nanostructures, using the same semi-empirical quantum approximation PM3 in HyperChem [2, 3]. Piezo-properties of these nanostructures are analyzed in comparison with experimental data obtained for VDF-TrFE-GO thin film by PFM method [4]. Modeling shows qualitative agreement of properties of piezo-coefficient $d_{33\text{eff}}$ values under influence of G/GO layers with its various concentrations. Modeling of G layer with 54 carbon atoms shows decreasing of piezoelectric coefficient d_{33} up to $d_{33} = -9.8$ pm/V for one-side model PVDF/G and $d_{33} = -18.98$ pm/V for sandwich model G/PVDF/G in compare with pure PVDF $d_{33} = -42.2$ pm/V. Piezoelectric coefficient for GO models with 96 carbon atoms shows that d_{33} decreases up to $d_{33} = -14.6$ pm/V for the one-side PVDF/GO models and $d_{33} = -29.8$ pm/V for the sandwich GO/PVDF/GO model [2] as compared with pure PVDF $d_{33} = -38.5$ pm/V from previous work [3]. See details in Figs. 1, 2, 3, and 4.

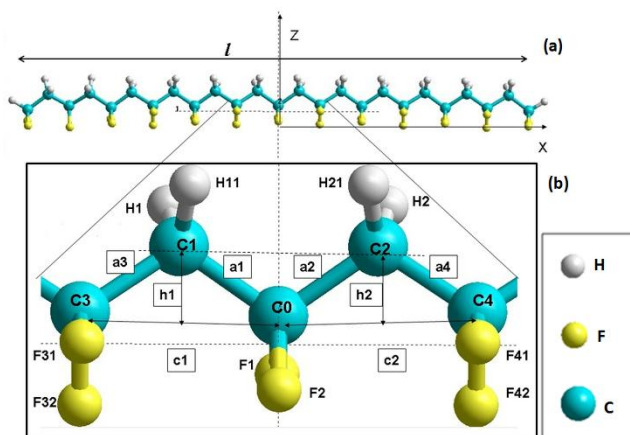


Figure 1. Scheme of PVDF chain from $12.5 \text{ F}_2\text{C}_2\text{H}_2$ elementary units (a), with central part (b).

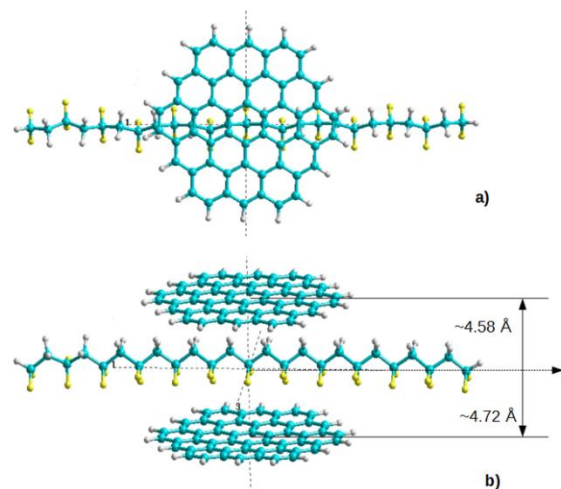


Figure 2. Model of Graphene-54 (54 carbons) and PVDF chain (a), model of 2 layers Gr-54 and 1 PVDF chain (b).

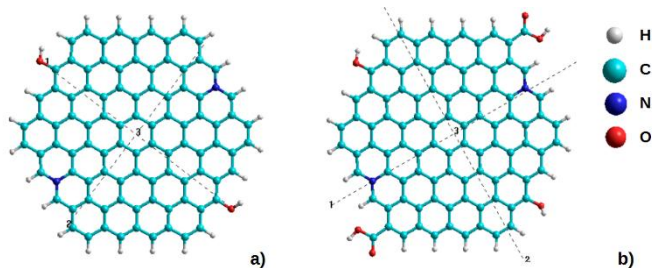


Figure 3. Models of Graphene-96 (96 carbons) with oxygen (O) and nitrogen (N) atoms as Models of Graphene Oxide (GO).

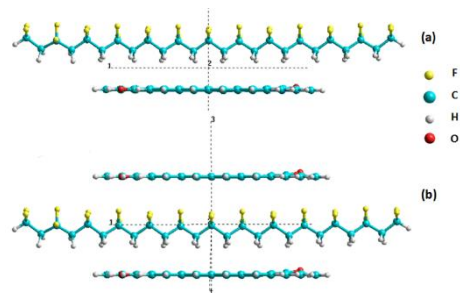


Figure 4. Models of GO-96 and PVDF chain: a) one layer of GO, b) two layers of GO.

Several new multilayered GO nanostructures with inserted PVDF chain and layer are developed for further investigations of the GO content and concentration dependence of these composites.

Some examples presented below in Figs. 5, 6.

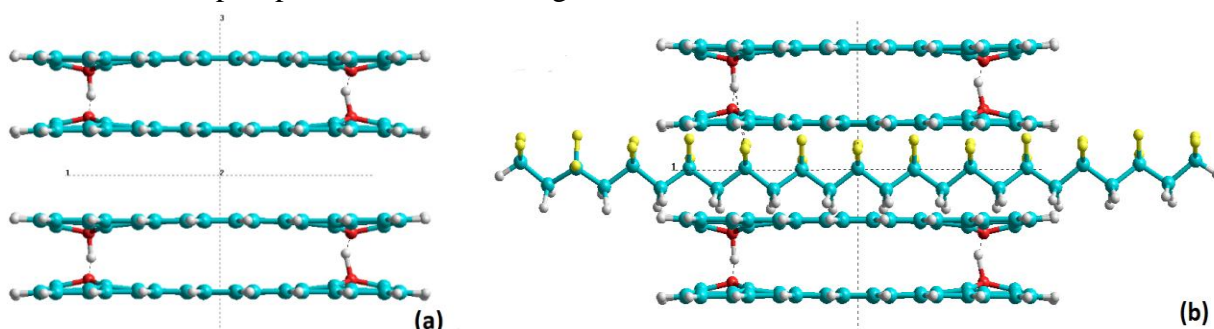


Figure 5. Model of 4-layered GO (a) and GO-PVDF (b) composite in initial state with inserted OH-bonds

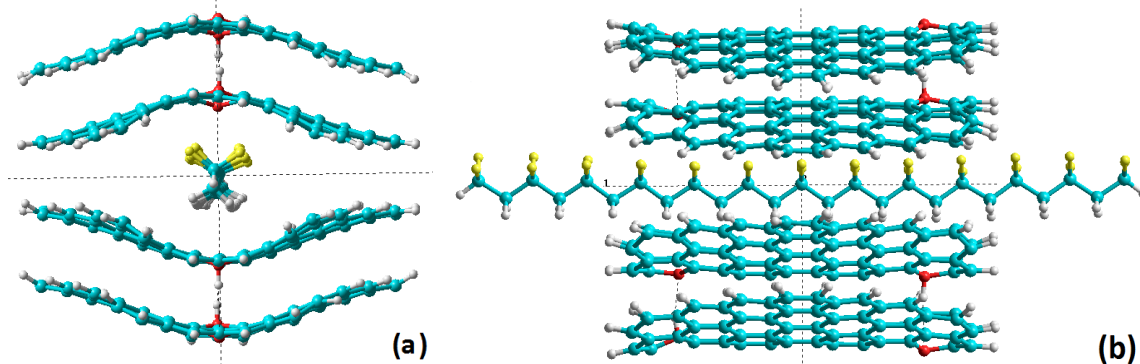


Figure 6. Model of 4-layered-GO-PVDF after structural optimization by BIO CHARM method: a) in X-plane projection, b) in Y-plane projection.

Such composites can serve as a multifunctional molecular unit. Further models are in progress. The work is supported by RFBR grants # 15-01-04924, # 16-51-53017 and RSF grant #16-19-10112.

1. E.V. Paramonova, S.V. Filippov, V.E. Gevorkyan, L.A. Avakyan, X.J. Meng, B.B. Tian, J.L. Wang, V.S. Bystrov, *Ferroelectrics*, **509**, 143–157 (2017).
2. V.S. Bystrov, E.V. Paramonova, I.K. Bdikin, A.V. Bystrova, R.C. Pullar, A.L. Kholkin, *J. Mol. Mod.*, **19**, 3591-3602 (2013).
3. V.S. Bystrov, I.K. Bdikin, M. Silibin, D. Karpinsky, S. Kopyl, E.V. Paramonova, G. Goncalves, *J. Mol. Mod.*, **23**, 128 (2017).
4. M.V. Silibin, V.S. Bystrov, D.V. Karpinsky, N. Nasani, G. Goncalves, I.M. Gavrilin, A.V. Solnyshkin, P.A.A.P. Marques, Budhendra Singh, I.K. Bdikin, *Applied Surface Science*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.291> (2017).

Изменение трибологических свойств поверхности нанокристаллических пленок Al–Si–N после воздействия отжига

Т.А. Кузнецова¹, В.А. Лапицкая¹, Т.И. Зубарь¹, С.А. Чижик¹,
В.В. Углов², Н.Т. Квасов², В.И. Шиманский²

¹Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, 220072, Минск, Беларусь
kuzn06@mail.ru

²Белорусский государственный университет, 220030, Минск, Беларусь

Методом АСМ исследованы микроструктура поверхности, шероховатость и коэффициент трения нанокристаллических пленок Al–Si–N % в исходном состоянии и после воздействия отжига в вакууме при температурах 600, 800 и 900 °С.

Tribology properties changes of nanocrystalline Al–Si–N films after annealing

T.A. Kuznetsova¹, V.A. Lapitskaya¹, T.I. Zubar¹, S.A. Chizhik¹,
V.V. Uglov², N.T. Kvasov², V.I. Shymanski²

¹A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS Belarus, 220072, Minsk, Belarus

²Belarusian State University, 220030, Minsk, Belarus

The surface microstructure, roughness and coefficient of friction of nanocrystalline Al–Si–N films in the initial state and after annealing in vacuum at of 600, 800 and 900 °С were investigated using AFM.

Строение защитных нитридных покрытий, при котором нанокристаллы нитридов внедрены в аморфную матрицу, является одним из подходов к повышению их механической прочности. Для нанокристаллических покрытий исследование изменений микроструктуры и свойств под действием температуры является исключительно актуальной задачей, так как из-за многочисленных поверхностей раздела и высокого уровня свободной энергии наноконпозиционные материалы являются существенно неравновесными. Целью данной работы являлась оценка изменения морфологии (рисунок 1), шероховатости и трибологических свойств поверхности наноконпозиционных пленок системы Al–Si–N с содержанием кремния 6 и 30 ат. % в исходном состоянии и после воздействия термического отжига в вакууме в диапазоне 600–900 °С. Исследования проведены с использованием АСМ модели НТ-206 (Беларусь). Установлены значения коэффициента трения между кремниевым наконечником и поверхностью пленок Al–Si–N. Наименьшее значение установлено для аморфной пленки Al–Si–N с содержанием кремния 30 ат. % после отжига при температуре 900 °С.

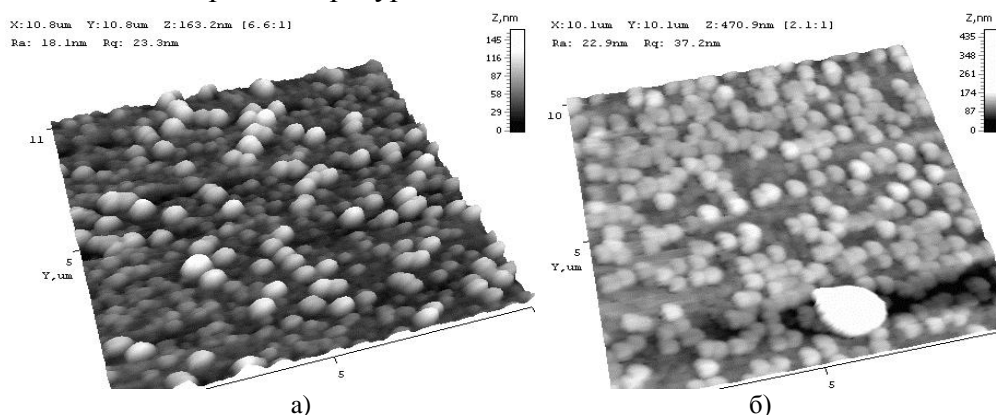


Рисунок 1. АСМ-изображения поверхности кристаллической пленки Al – Si – N с 6 ат. % Si в исходном состоянии (а) и после вакуумного отжига при 900 °С (б)

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Энергетические системы, процессы и технологии» подпрограммы «Эффективные теплофизические процессы и технологии».

Топография поверхности прекурсоров Cu-Zn-Sn послойно электрохимически осажденных на подложки Мо/стекло и Мо-фольга

А.И. Туровец¹, С.М. Барайшук², А.В. Станчик¹, В.Ф. Гременок¹, С.А. Башкиров¹

¹ Государственное научно-производственное объединение « Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», 220072, Минск, Беларусь
e-mail: bear_s@tut.by

² Белорусский государственный аграрный технический университет, 220053, Минск, Беларусь

Рассмотрена возможность построения тонкопленочных фотопреобразователей на основе нетоксичных и доступных компонентов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ на подложках из стекла и гибкой металлической фольги, которые открывают возможности применения гибких тонкопленочных фотопреобразователей. Полученные структуры исследованы методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

Topography of the surface of precursors Cu-Zn-Sn layered electrochemically deposited on Mo / glass and Mo-foil

A.I. Turovets¹, S.M. Baraishuk², A.V. Stanchik¹, V.F. Gremenok¹, S.A. Bashkirov¹

¹ State Scientific and Production Association «Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus», 220072, Minsk, Belarus

² Belarusian State Agrarian Technical University, 220053, Minsk, Belarus

We discuss the ability to construct thin-film solar cells based on non-toxic and available $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ components on glass substrates and flexible metal foil, which opens the possibility of application of flexible solar cells. The structures were studied by atomic force and scanning electron microscopy combined with energy dispersive spectrometry of secondary electrons.

В качестве альтернативы дорогостоящей технологии получения кремниевых солнечных батарей (СБ) может быть использован полупроводниковый материал $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) [1-2], оптические и электрические свойства которого, а также доступные нетоксичные составляющие (медь, цинк, олово, селен) позволяют стать перспективным поглощающим слоем в тонкопленочных СБ. Использование в качестве подложки гибкой металлической фольги позволяет расширить спектр применения тонкопленочных СБ, а так же исключает необходимость осаждения проводящего тыльного слоя, что значительно снижает стоимость изготовления модулей СБ [3,4]. Поверхность пленки и подложки с большой шероховатостью улучшают поглощение падающего света на полупроводниковый слой за счет уменьшения отражения [5-7].

В работе представлены результаты исследования атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сочетании с энергодисперсионной спектрометрией влияния типа подложек (Мо/стекло) на структуру и шероховатость поверхности прекурсоров Cu-Zn-Sn пленок CZTSe.

На Рисунке 1 представлены типичные АСМ и СЭМ изображения поверхности подложек Мо/стекло с осажденным прекурсором Cu-Zn-Sn. На поверхности прекурсора наблюдается зернистая структура неправильной формы (рис. 1а). При детальном рассмотрении заметна определенная ориентация групп образований. Размер зерен отдельных элементов составляет 2–2,4 мкм в поперечнике при высоте 400–600 нм. Наличие значительного количества таких образований привело к увеличению шероховатости поверхности прекурсоров. Параметры шероховатости прекурсоров Cu-Zn-Sn и исходных стеклянных подложек приведены в таблице 1. Анализ трехмерных изображений поверхности прекурсоров показывает наличие эрозийных изменений поверхности между сформированными структурами.

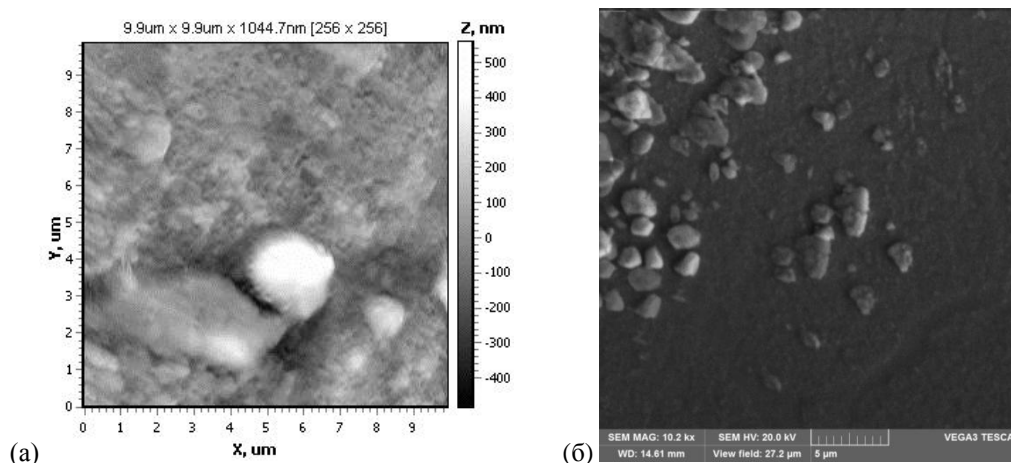


Рис. 1. Изображения прекурсоров Cu-Zn-Sn на подложках Мо/стекло: (а) АСМ и (б) СЭМ.

Таблица 1. Параметры топографии исследуемых образцов.

	Подложка		Cu-Zn-Sn	
	Мо/стекло	Мо-фольга	Мо/стекло	Мо-фольга
средне арифметическая шероховатость, нм	8,15	144,21	80,8	273,
средне квадратичная шероховатость, нм	9,95	178,36	109,6	335,2

«Засветка» поверхностных областей образований на СЭМ изображениях может свидетельствовать о наличии на поверхности металла, что косвенно подтверждается изменением обратной связи жесткости зонда в аналогичных областях, полученными в контактном режиме АСМ.

Шероховатости поверхностей пленок прекурсоров, осажденных на подложки Мо/стекло и Мо-фольги (табл.1), имеют незначительное различие. Более того, нанесение покрытия способствовало устранению царапин на подложке фольги по сравнению с подложкой из стекла с подслоем молибдена. Очевидно, что шероховатость металлических подложек незначительно влияет на шероховатость покрытий, то есть подложки такого качества могут быть использованы для создания тонкопленочных СБ.

1. M.P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R.N. Bhattacharya, *Switzerland: Springer International Publishing.*, **218** (2016).
2. Fthenakis V.M., Moskowitz P.D. , *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **3**, (1995).
3. K. Seifart, W. Göhler, T. Schmidt, R. John, S. Langlois., *Proceedings of the 7th ESPC. Italy*, (2005).
4. K. Otte, L. Makhova, A. Braun, I. Konovalov, *Thin Solid Films*, vol. 511–512 (2006).
5. J. Huang et al., *American Control Conference, San Francisco, CA, USA* (2011).
6. A. Poruba, A. Fejfar, *J.Appl. Phys.*, **88** (2000).
7. S.F. Rowlands, J. Livingstone, C.P. Lund, *Solar Energy*, **76**, (2004).

Морфология и смачиваемость поверхности сплава АМг2М, модифицированного осаждением Мо в условиях ионного ассистирования

О.Г. Бобрович¹, С.М. Барайшук², А.И. Туровец³

¹Белорусский государственный технологический университет, 220006, г. Минск, Беларусь

²Белорусский государственный аграрный технический университет, 220023, г. Минск, Беларусь
bear_s@rambler.ru

³Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка, 220030, г. Минск, Беларусь

Изучены закономерности смачивания поверхности алюминиевого сплава АМг2М после осаждения Мо при ионном ассистировании, которое снижает шероховатость поверхности. Установлено, что поверхность сплава становится гидрофобной при увеличении ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Мо⁺ до значений 9, 12, 15 кВ, а исходная поверхность до модифицирования была гидрофильной.

The morphology and surface wettability alloy АМg2М modified precipitation of Мо under ion assistance

O. Bobrovich¹, S. Baraishuk², A. Turovets³

¹Belarusian State Technological University 220030, Minsk, Belarus

²Belarusian State Agrarian Technical University, 220053, Minsk, Belarus

³State Scientific and Production Association «Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus», 220072, Minsk, Belarus

The paper discusses the wetting regularities of the aluminum alloy АМg2М surface after modification by deposition of Мо with ion assisting, which reduces the surface roughness. It is established that the alloy surface becomes hydrophobic for accelerating voltage above 9 kV, while the surface before modification was hydrophilic.

В данной работе изучали закономерности смачивания поверхности алюминиевого сплава АМг2М после модифицирования осаждением молибдена в условиях ионного ассистирования. Покрытия Мо наносились на сплав АМг2М с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы. Данный источник создает плазму вакуумного электродугового разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов источника ионов. Осаждение молибденового покрытия проводили при ускоряющих напряжениях 3, 6, 9, 12 и 15 кВ для ассистирующих ионов Мо⁺ и интегральных потоках $1,1 \cdot 10^{17} - 2,1 \cdot 10^{17}$ Мо⁺/см⁻². Морфология поверхности исходных и модифицированных образцов изучалась с помощью атомно-силовой микроскопии в контактном режиме (атомно-силовой микроскоп NT-206, зонды CSC21). Смачивание исходных и модифицированных образцов сплава АМг2М дистиллированной водой определяли по равновесному краевому углу смачивания Θ (РКУС).

Таблица 1. Параметры морфологии и смачиваемости.

Ион	U, кВ	Θ , град	R _a , нм	R _q , нм	Z, нм
–	0	64,8	34,33	48,29	655
Мо	3	68,5	15,52	20,99	311
	6	75,8	–	–	–
	9	92,8	11,03	15,17	187
	12	95,6	7,77	10,35	138
	15	98,1	9,88	14,89	181



Рисунок 1. Топография и профиль сечения поверхности сплава АМг2М:
 (а) исходной и (б, в) модифицированной осаждением Мо в условиях ионного асситирования; (б) при $U=3$ кВ; (в) при $U=15$ кВ.

Средняя шероховатость исходного образца сплава АМг2М составляла 34,3 нм и снижалась при увеличении ускоряющего напряжения для асситирующих ионов Mo^+ до 7,8 нм при $U=12$ кВ и 9,9 нм при $U=15$ кВ. При внедрении сравнимых доз ионов молибдена в образцы сплава с увеличением ускоряющего напряжения значения РКУС также увеличиваются (Рис. 1).

Характеристики топографии поверхности исходного сплава АМг2М и сплава с нанесенным Мо покрытием представлены в таблице, а изображения топографии поверхности и профили сечения приведены на Рисунке 2.

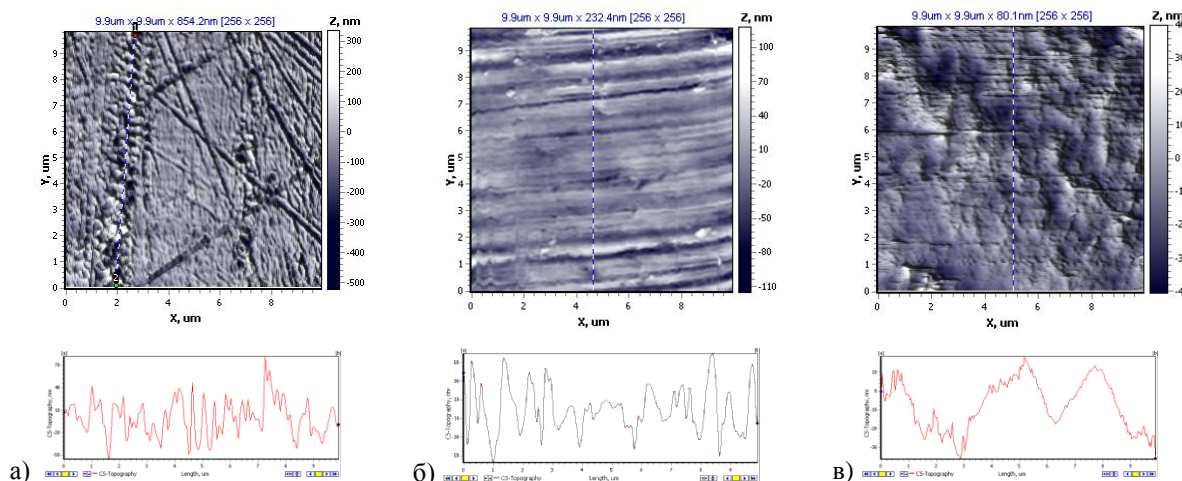


Рисунок 2. Топография и профиль сечения поверхности сплава АМг2М:
 (а) исходной и (б, в) модифицированной осаждением Мо в условиях ионного асситирования; (б) при $U=3$ кВ; (в) при $U=15$ кВ.

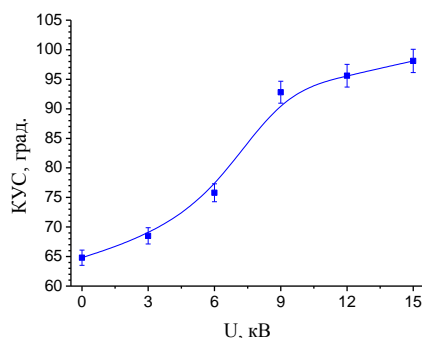


Рисунок 3. Зависимость краевого угла смачивания дистиллированной водой поверхности сплава АМг2М от ускоряющего напряжения для асситирующих ионов Mo^+ .

Исходная поверхность сплава была гидрофильной ($\Theta = 64,8^\circ$) и оставалась гидрофильной после модифицирования при $U = 3$ и 6 кВ. После модифицирования сплава при $U = 9, 12, 15$ кВ для асситирующих ионов поверхность стала гидрофобной и значение РКУС увеличилось до $\Theta = 98,1^\circ$ при 15 кВ.

Микро- и наноструктуры фрактального типа и их влияние на практически значимые свойства кристаллических и керамических материалов на основе оксидных соединений ниобия и тантала

М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.Б. Щербина

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананева
КНЦ РАН, 184209, г. Апатиты, Россия
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru*

Исследованы процессы образования периодических микро- и наноструктур фрактального типа при неравновесной кристаллизации кристаллов ниобата лития и обработке керамик Ta₂O₅ и Nb₂O₅ концентрированными световыми потоками во взаимосвязи с формированием принципиально новых физических характеристик.

Fractal micro- and nanostructures and their influence on significant properties of crystalline and ceramic oxide compounds of niobium and tantalum

M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, O.B. Scherbina

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, 184209, Apatity, Russia

The formation of periodic fractal micro- and nanostructures were studied at nonequilibrium crystallization of lithium niobate crystals and treatment of Ta₂O₅ and Nb₂O₅ ceramics by focused light beam in correlation with appearance of qualitatively new physical characteristics.

Взаимосвязанное изучение особенностей макро, микро- и наноструктуры и свойств кристаллических фаз представляет существенный интерес и является одним из самых актуальных направлений современного материаловедения, физики и химии твердого тела. Эти исследования имеют важное прикладное значение, поскольку именно морфологические особенности макро-, микро- и наноструктур, а также их размерность во многом определяют физические характеристики твердотельных материалов. Дальнейшее развитие науки о материалах во многом базируется на закономерностях структурообразования, проявляющихся в материалах, состоящих из объектов, имеющих размерность в интервале порядка $10^{-9} \div 10^{-4}$ метра. Именно они «программируют» многие практически значимые свойства твердотельных материалов в процессе их образования. Поэтому изучение структуры вещества с точки зрения его микро- и наноразмерности требует перехода от традиционного материаловедения, базирующегося на рассмотрении триады «состав – структура - свойства» к подходу, определяемому положением «состав - фрактальная микро- и наноструктура - свойства». Методы фрактальной геометрии, в отличие от классической кристаллографии позволяют вести исследование сильно разупорядоченных структур при соблюдении условия повторяемости элементов. Общей характеристикой фрактальных структур является то, что они формируются, как правило, вдали от термодинамического равновесия, т.е. это диссипативные структуры, возникающие при достаточно высоких потоках энергии. Благодаря этому система становится активной и приобретает способность к автономному образованию сложных структур.

Нами проведено исследование процессов образования периодических микро- и наноструктур фрактального типа (в области масштабов 1 нм - 100 мкм) при неравновесной (в условиях больших периодически изменяющихся градиентов температуры и концентрации легирующей добавки на фронте кристаллизации) кристаллизации легированных редкоземельными элементами (РЗЭ: Er, Gd, Pr, Ne, Tb, Ce...) и щелочноземельными (Mg, Zn) оптических кристаллов ниобата лития и обработке керамик на основе пентаоксидов ниобия и тантала (Ta₂O₅ и Nb₂O₅) концентрированными световыми потоками (КСП), во взаимосвязи с формированием принципиально новых

физических характеристик. При этом градиенты температур в керамическом образце при обработке концентрированным световым потоком могут достигать ~ 500 град/мм.

Были проведены сравнительные исследования доменной микро- и наноструктуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{PЗЭ}$, выращенных в стационарных и нестационарных условиях. Показано, что в катионной подрешетке легированного РЗЭ кристалла ниобата лития формируется сверхструктурная подрешетка кластерных дефектов с шагом в несколько периодов трансляции. Исследованы доменная структура, статические и динамические пьезоэлектрические, диэлектрические свойства и проводимость кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{PЗЭ}$, выращенных в стационарных и нестационарных условиях, в температурной области ~ 290-840 К и широком диапазоне частот. Объяснены причины неустойчивости электрофизических характеристик легированных РЗЭ кристаллов ниобата лития в практически значимой области температур (290 - 400К). Показано, что аномалии обусловлены релаксацией спонтанной поляризации и точечных дефектов, взаимодействующих с периодическими доменными границами и границами периодических наноструктур в полидоменном кристалле ниобата лития с развитой микро- и наноструктурой. Было показано, что конкретные величины наблюдаемых аномалий и кинетика происходящих процессов определяются реальной фрактальной структурой кристаллических образцов ниобата лития.

Нами показано, что на тепловое расширение пентаоксидов ниобия (Nb_2O_5) и тантала (Ta_2O_5) влияют условия их обработки высокоэнергетическими КСП. После такой обработки на кривой теплового расширения появляются аномальные участки с нулевым, а иногда и отрицательным температурным коэффициентом линейного расширения. При обработке КСП в условиях сверхвысоких температурных градиентов (до 500 град/мм) в пентаоксидах ниобия и тантала происходит образование сложных неравновесных микро- и наноструктур («микро- и нано-трещин») фрактального типа. Образование таких структур приводит к изменению механизмов (демпфированию) теплового расширения, что позволило создать многослойные керамические материалы защитным покрытием, способные противостоять без разрушения резким циклическим перепадам температур и обеспечивающие чистоту термохимической обработки высокочистых соединений. При этом модуль Юнга и, соответственно, прочность керамических Nb_2O_5 и Ta_2O_5 с увеличением интенсивности КСП, воздействующего на образец, увеличивается. При этом в керамиках Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , обработанных КСП, возникает макроскопическая анизотропия механических свойств, что вносит дополнительный вклад в повышение термостойкости керамического изделия.

Математическое моделирование распределения напряжений в слоистом керамическом материале с основой из кварцевой керамики и двухсторонним защитным покрытием из пентаоксида ниобия (тантала) показало, что разделение слоя основы на фрагменты (уменьшение площади непрерывной границы между слоями) и сглаживание острых углов у фрагментов основы приводят к снижению напряжений на границе раздела между основой и покрытием и повышению термостойкости. Причем, только совокупное использование технологических приемов (использование слоистой керамики, подбор материала основы и покрытия, обработка материала покрытия КСП с формированием микро- и наноструктур фрактального типа и образованием частично островной кристаллической структуры Nb_2O_5 , демпфирующего тепловое расширение, разбиение материала основы на фрагменты со сглаженными углами, возникновение анизотропии механических свойств по глубине материала покрытия) имело синергетический эффект и позволило создать керамические контейнеры с высокой стойкостью к тепловым ударам в широком диапазоне температур от комнатной температуры до 1000°C).

Исследование автоэмиссионных наноструктур на основе пленок графена на SiC с использованием сканирующей зондовой микроскопии

И.Л. Житяев, А.М. Светличный, О.А. Агеев

*Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, 347900, Таганрог, Россия
izhityaev@sfedu.ru*

В работе исследованы морфология и электрические характеристики автоэмиссионных графен/SiC наноструктур с использованием методов СЗМ. Проведена оценка влияния геометрии графен/SiC наноструктур с учетом радиуса закругления вершины эмиттера и межэлектродного расстояния на автоэлектронную эмиссию.

Study of field emission nanostructures based on graphene films on SiC using scanning probe microscopy

I.L. Jityaev, A.M. Svetlichnyi, O.A. Ageev

Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies, Electronics, and Electronic Equipment Engineering, 347900, Taganrog, Russia

The morphology and electrical characteristics of field emission graphene/SiC nanostructures were investigated using SPM. The effect of design of graphene/SiC nanostructures on field emission was estimated taking into account the rounding-off radius of the emitting top and the interelectrode distance.

Важным моментом при разработке автоэмиттеров выступает снижение порога эмиссии. В качестве возможных решений являются выбор материала катода и уменьшение геометрических размеров эмитирующей области автокатада и межэлектродного расстояния. При этом, разработка наноразмерных автоэмиттеров требует применения особенных методик исследования. Для подобных задач прекрасно подходят методы сканирующей зондовой микроскопии. Данный метод универсален и позволяет получать информацию о геометрических размерах наноразмерных эмиттеров с последующими измерениями электрических характеристик. Особенность применения методов СЗМ для исследования наноразмерных автоэмиссионных структур заключается в нанометровой локальности и прецизионности.

Данная работа посвящена применению СЗМ в исследовании автоэмиссионных катодов на основе пленок графена, полученных путем термической деструкции карбида кремния в вакууме. Использование СЗМ для исследования автоэмиссии позволило выявить влияние наноразмерного межэлектродного расстояния на вольт-амперные характеристики. Показано, что при расстоянии катод-анод менее 1 нм эмиссия с плоской поверхности пленок графена начинается при напряжении в десятые доли вольт. Эмиссия отсутствовала при увеличении межэлектродного расстояния до 2 нм. Также проведена оценка влияния радиуса закругления вершины эмиттера на автоэлектронную эмиссию. Исследования эмиттеров проводились при межэлектродном расстоянии 5 нм. Выявлено, что уменьшение радиуса закругления с 40 до 20 нм способствует снижению порога эмиссии с 2 до 1 В. Таким образом, показано, что применение современных методик и оборудования СЗМ позволяет проводить комплексные исследования наноразмерных структур, а исследования эмиттеров на основе пленок графена на карбиде кремния при нанометровых межэлектродных расстояниях способствует развитию энергоэффективной вакуумной наноэлектроники.

Результаты работы были получены с использованием инфраструктуры Центра коллективного пользования и научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южного федерального университета.

Морфологический фактор наносостояния дисперсных частиц конденсированных сред

С.В. Авдейчик¹, А.С. Антонов², В.А. Струк², А.С. Воронцов²

¹ООО «Молдер», 230011, г. Гродно, Беларусь

²УО «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», 230023, г. Гродно, Беларусь
antonov.science@gmail.com

В работе представлены результаты исследования методами растровой РЭМ и АСМ особенностей морфологии дисперсных частиц микронного диапазона, наиболее широко применяющихся в материаловедении полимерных функциональных композитов – углерод-, кремний- и металлсодержащих соединений.

Morphological factor of the nanostate of dispersed particles of condensed matter

S.V. Avdeychik¹, A.S. Antonov², V.A. Struk², A.S. Vorontsov²

¹Molder, Ltd, 230011, Grodno, Belarus

²Yanka Kupala State University of Grodno, 230023, Grodno, Belarus

The paper presents the results of a study with using SEM and AFM methods of the morphology of dispersed particles of the micron range most widely used in materials science of polymeric functional composites – carbon, silicon and metal-containing compounds.

Наноразмерные модификаторы различного состава, строения, габитуса и технологии получения являются эффективными компонентами полимерных, олигомерных и смесевых композитов, обеспечивающих реализацию синергических эффектов, проявляющихся в неаддитивном увеличении параметров эксплуатационных характеристик – деформационно-прочностных, триботехнических, адгезионных и др. [1]. Вместе с тем, ограниченная номенклатура наноразмерных модификаторов, их стоимостные параметры, обусловленные необходимостью применения дорогостоящих технологий для получения наночастиц, не позволяют осуществить их масштабное промышленное использование при производстве нанокomпозиционных материалов на основе крупнотоннажных полимеров. Кроме того, введение наночастиц в высоковязкие расплавы термопластов и олигомеров с получением гомогенной структуры представляет собой достаточно сложную задачу даже при применении современных смесителей.

Методами растровой электронной (РЭМ) (Mira) и атомной силовой микроскопии (АСМ) (НАНОТОП III) исследованы особенности морфологии дисперсных частиц микронного диапазона, наиболее широко применяющихся в материаловедении полимерных функциональных композитов – углеродсодержащих (графит, углеродные нанотрубки), кремнийсодержащих (глины, тальк, слюды, трепел), металлсодержащих (оксиды металлов) соединений. Установлено наличие в поверхностном слое частиц различного состава компонентов с размерностью в диапазоне до 100 нм (Рис. 1).

С использованием известного аналитического выражения для определения предельного размера наносостояния $L_0 = 230 \cdot \theta_D^{-1/2}$, θ_D – температура Дебая, осуществляли расчёт параметров компонентов, формирующих поверхностный слой частиц микронного размерного диапазона 10 ÷ 150 мкм. Показано, что содержание таких компонентов достаточно для реализации характерных проявлений наносостояния высокодисперсными частицами, необходимых для эффективного модифицирования высокомолекулярных матриц.

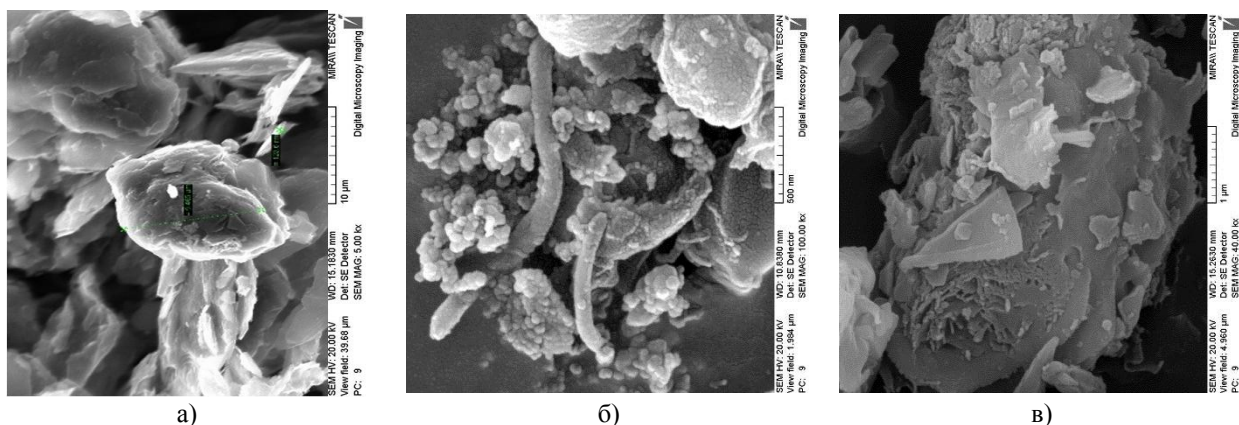


Рисунок 1. Характерная морфология поверхностного слоя дисперсных частиц микронного диапазона: графита коллоидного (а), углеродных нанотрубок (б), трепела (в).

Подтверждением этому выводу являются данные спектроскопии термостимулированных токов (ТСТ), которые указывают на наличие в поверхностных слоях высокодисперсных частиц носителей заряда с большим временем релаксации. Активное состояние дисперсной частицы с развитой морфологией поверхностного слоя обуславливает модифицирующий эффект, близкий к эффекту действия единичной наночастицы. При этом параметры технологических и экономических характеристик таких частиц существенно отличаются от аналогичных параметров наноразмерных.

Энергетическое состояние высокомолекулярных частиц различного состава и строения неодинаково в различных температурных диапазонах. Этот аспект необходимо учитывать при выборе модификатора для композита с конкретной технологией получения и переработки в изделие – совмещения в растворах, расплавах, горячего прессования и прессования со спеканием.

Установленные закономерности проявления феномена наносостояния дисперсными частицами микронного диапазона использованы при разработке составов композиционных материалов для триботехнических и защитных покрытий, а также при получении конструкционных материалов для автокомпонентов, запорной и регулирующей арматуры трубопроводов.

1. С.В. Авдейчик и др., *Введение в физику наноконпозиционных машиностроительных материалов* (Гродно: ГГАУ), 439 (2009).
2. Cao Guozhong, Wang Ying, *Nanostructures and nanomaterials* (USA: World Scientific), 581 (2011).

Фазовая структура смесевых композитов, полученных совмещением термопластичных компонентов

А.С. Антонов¹, С.В. Авдейчик², В.А. Струк¹

¹*УО Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, 230023, г. Гродно, Беларусь
antonov.science@gmail.com*

²*ООО «Молдер», 230011, г. Гродно, Беларусь*

В работе рассмотрены результаты исследования методами РЭМ и АСМ фазовой структуры смесевых композитов, полученных термомеханическим совмещением термопластов различного молекулярного строения – полиамидов, полиацеталей, полиэфиров.

The phase structure of blend composites obtained by combining of the thermoplastic components

A.S. Antonov¹, S.V. Avdeychik², V.A. Struk¹

¹*Yanka Kupala State University of Grodno, 230023, Grodno, Belarus
antonov.science@gmail.com*

²*Molder, Ltd, 230011, Grodno, Belarus*

The paper presents the results of a study with using SEM and AFM methods of the phase structure of blend composites obtained by thermomechanical combining of the thermoplastics of various molecular structure – polyamides, polyacetals, polyesters.

В номенклатуре машиностроительных и специальных материалов приоритетное положение занимают смесевые композиты (КМ), полученные термомеханическим совмещением термопластичных компонентов в вязкотекучем состоянии [1]. Параметры структурно-морфологических характеристик таких КМ, определяющие параметры эксплуатационных характеристик изделий из них, зависят не только от условий термомеханического совмещения, но и от строения макромолекулярной цепи матричного и легирующего компонентов, влияющего на механизмы и кинетику межфазных взаимодействий. Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомной силовой микроскопии (АСМ) (НАНОТОП-III) исследована фазовая структура смесевых композитов, полученных совмещением термопластов различного молекулярного строения – полиамидов (ПА 6, ПА 6.6, ПА 12, ПА 66, ПА 11), полиацеталей (ПОМ, СФД, СТД), полиэфиров (ПЭТФ, ПБТФ). Термомеханическое совмещение осуществляли в вязкотекучем состоянии компонентов в одно- и двухшнековом смесителях при оптимальных температурно-временных режимах.

Установлено, что термодинамически несовместимые термопласты образуют смеси с выраженным разделом фаз, в которых размер модифицирующей фазы зависит от условий смешивания и соотношения компонентов (рисунок а). При этом в области малых концентраций 0,5 ÷ 10 мас. % легирующего компонента наблюдается эффект увеличения параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик изделий из композитов. Типичная фазовая структура реализуется для различных сочетаний термопластов с низкой термодинамической совместимостью – «полиамид – полиолефин», «полиамид – полиацеталь», «полиамид – полиэфир», «полиуретан – полиацеталь» и т. п.

Наличие в композите выраженной границы раздела фаз ограничивает область применения таких композитов и требует использования компатибилизаторов, увеличивающих термодинамическую совместимость.

Термомеханическое совмещение компонентов с аналогичным строением молекулярной цепи при близких условиях технологического воздействия обеспечивает формирование структуры без выраженных границ раздела фаз (рисунок б).

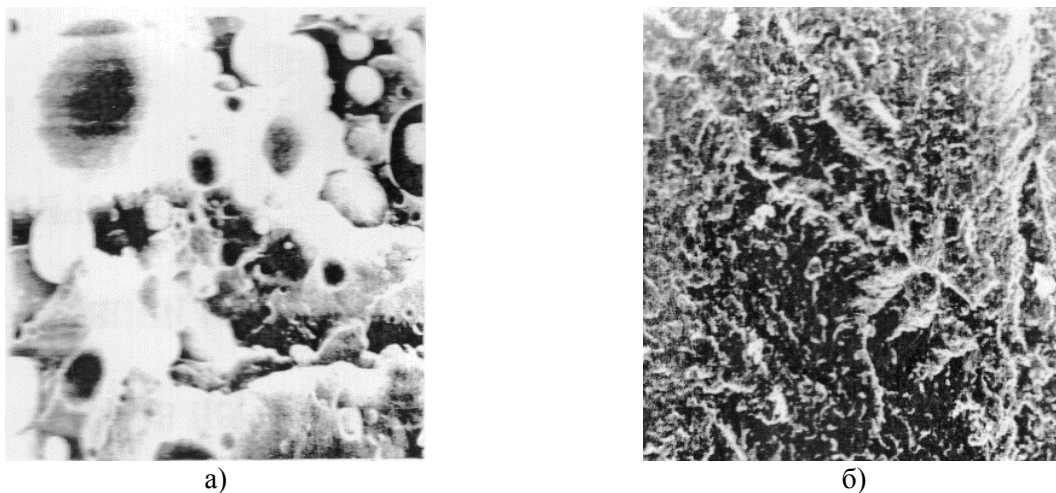


Рисунок 1. Характерная морфология скола образцов композиционных материалов с различной термодинамической совместимостью компонентов: полиамид ПА 6 – полиацеталь ПОМ (а), полиамид ПА 6 – полиамид ПА 11 (б). Увеличение $\times 300$.

Близкие по морфологии структуры образуют смеси полиолефинов (ПЭНД, ПЭВД, ПП, СЭВА), полиамидов (ПА 6, ПА 6.6, ПА 66, ПА 11, ПА 12), полиэфигов (ПЭТФ, ПБТФ) и др. Характерной особенностью таких смесевых композитов является проявление параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик при модифицировании более прочного матричного компонента, например, ПА 6, ПА 6.6, ПА 66, менее прочным низкоплавким компонентом – ПА 11, ПА 12. При этом установлен эффект повышения стойкости композитов к термоокислительному старению на воздухе при повышенных температурах ($373\text{ K} \div 523\text{ K}$) в течение $100 \div 500$ часов. Возможным механизмом реализации отмеченного эффекта является нецепная стабилизация, обусловленная преимущественным поглощением окисляющего агента более низкоплавким модификатором, что приводит к ингибированию процесса окисления матричного компонента.

При введении в состав смесевых композитов с различной совместимостью компонентов наноразмерных модификаторов (углеродных, силикатных или металлических наночастиц) синергетический эффект повышения параметров деформационно-прочностных характеристик и стойкости к окислению усиливается, что, вероятно, обусловлено проявлением наночастицами свойств физического компатибилизатора.

Полученные результаты послужили основой для создания функциональных нанокompозитов на основе термопластичных матриц с повышенными параметрами эксплуатационных характеристик, составы и технология получения которых защищены патентами Республики Беларусь и Российской Федерации на изобретение.

1. В.Н. Кулезнёв, *Смеси и сплавы полимеров* (СПб.: Научные основы и технологии), 314 (2013).

Растровая электронная микроскопия в строительном материаловедении

Р.С. Федюк, А.К. Смоляков, Р.А. Тимохин

*Дальневосточный федеральный университет, 690950, г. Владивосток, Россия
roman44@yandex.ru*

Исследовался синергетический эффект композиционного вяжущего с применением портландцемента, золы уноса и отсева дробления известняка. Наиболее высокий эффект достигается за счет действия техногенных пуццолановых добавок (зола уноса) и известняка при содержании: цемент 55 мас.%, известняк 5 мас.% и зола 40 мас.%. При совместном помоле до удельной поверхности 550 м²/кг образцы имеют прочность при сжатии до 77,3 МПа (прочность контрольного состава 47,5 МПа).

Raster electron microscopy for building materials science

R.S. Fediuk, A.K. Smoliakov, R.A. Timokhin

*Far Eastern Federal University, 690950, Vladivostok, Russia
roman44@yandex.ru*

The synergistic effect of the composite binder was studied using Portland cement, fly ash and screening of limestone crushing. The highest effect is achieved for man-made pozzolanic additives (fly ash) and limestone with a content of 55% by weight cement, 5% limestone and 40% ash. With co-milling to a specific surface area of 550 m²/kg, the samples have a compressive strength of up to 77.3 MPa (the strength of the control composition is 47.5 MPa).

Установлено, что влияние механической и химической активации способствует увеличению пуццолановой активности кислых зол. Анализ микроструктуры показал, что частицы золы и известняка окружены гелевыми образованиями. Частицы связаны и образуют кластеры. В таком цементном камне характерно присутствие игольчатых гидросиликатных новообразований, длиной 2 мкм, а диаметром около 200 нм (Рис. 1).

За счет варьирования процента введенной золы можно управлять количеством и размером кристаллов этtringита, что в дальнейшем определяет свойства цементов и бетонов. Карбонаты же имеют плотные контакты с цементным камнем, что объясняется возникновением эпитоксических связей между продуктами гидратации цемента и известняком.

Таким образом, добавка тонкомолотого известняка является химическим фактором повышения активности взаимодействия золы и песка. Она оказывает каталитическое действие на реакцию поверхности золы и песка в процессе механической обработки в варио-планетарной мельнице. Введение минеральных добавок в состав исходного вяжущего активизирует процесс гидратации. В составе продуктов гидратации композиционных вяжущих идет перераспределение кристаллических фаз как негидратированных клинкерных минералов (C₃S, C₂S, C₄AF), кварца и кальцита, так и продуктов гидратации (СН - портландит, 3C₃A·3CaSO₄·32H₂O - этtringит).

Гидратная структура композиционного вяжущего представлена двумя разновидностями – первичной и вторичной. Первичная структура представлена аморфными продуктами в межпоровом пространстве, образованными по сквозьрастворному механизму. Причем состав продуктов в поровом пространстве зависит от химического состава окружающих пору крупных частиц.

Проведенные исследования показывают выраженное синергетическое влияние компонентов состава вяжущего на минеральный состав продуктов гидратации и скорость взаимодействия клинкерных минералов с водой, а также на морфологию продуктов гидратации и микропористость камня.

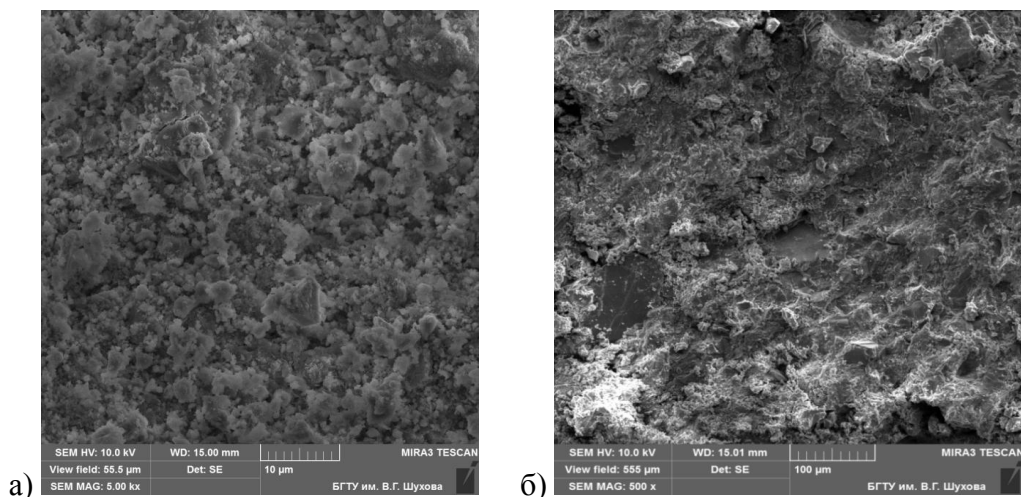


Рисунок 1- СЭМ изображения новообразований: (а) цементный камень без добавок, (б) цементный камень на основе композиционного вяжущего.

Использование композиционного вяжущего с увеличенной удельной поверхностью ускоряет процессы гидратации, приводит к образованию новых продуктов, способствующих повышению плотности цементного камня, и, как следствие, к повышению прочности и непроницаемости.

Важной особенностью цементных систем на основе таких вяжущих является существенное торможение процессов структурообразования в первые 4–8 часов после затворения с последующим интенсивным процессом кристаллизации и твердения. Процесс индукционного периода цементного теста на основе композиционных вяжущих снижается с увеличением содержания клинкерной составляющей. Длительное сохранение активности и интенсивный набор прочности цементного камня и бетона на его основе в различные, в том числе, и ранние сроки твердения является одним из достоинств этих композиционных вяжущих.

Приготовление цементного теста на композиционном вяжущем характеризуется повышенной нормальной густотой в состоянии покоя и значительным тиксотропным разжижением при механических колебаниях, обеспечивающим высокую степень их уплотнения и низкие энергозатраты на приготовление смеси.

Кроме того, при производстве бетона на разработанном композиционном вяжущем, использование заполнителей из техногенных песков является более эффективным по сравнению с традиционно используемыми природными песками. Эта особенность гранулометрического состава оказывает положительное воздействие на формирование микроструктуры цементного камня, благодаря более плотной пространственной упаковке частиц, что приводит к повышению плотности цементного камня и уменьшению микротрещин композиционного вяжущего и мелкозернистого бетона в целом.

Таким образом, используя разработанное композиционное вяжущее, можно получать особо прочные непроницаемые бетоны, однако при этом важная роль будет принадлежать типу, прочности, плотности и морфологии крупных заполнителей. При применении в качестве заполнителя отсева гранитного щебня возможно получить бетоны из подвижных смесей ($ОК=4-6$ см) прочностью более 130 Мпа, дальнейшее увеличение которой ограничивается прочностью заполнителя.

Исследование с помощью атомно-силовой микроскопии структуры титана VT1-0, разрушенного при многоциклового усталости после электронно-пучковой обработки

К.А. Осинцев¹, И.А. Комиссарова¹, С.В. Коновалов², Ю.Ф. Иванов³

¹ФГБОУ ВО Сибирский государственный индустриальный университет, 654007, Новокузнецк, Россия

kirilloss@yandex.ru

²ФГАОУ ВО Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, 443086, Самара, Россия

³Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Томск, Россия

В данной работе было проведено исследование методами атомно-силовой и оптической микроскопии образца титана VT1-0, подвергнутого разрушению при многоциклового усталости и предварительно обработанного электронным пучком. Проведен анализ использования данных методов при изучении структуры материала.

AFM investigation of titanium VT1-0 structure destroyed during multicyclic fatigue after electron-beam treatment

K.A. Osintsev¹, I.A. Komissarova¹, S.V. Konovalov², Yu.F. Ivanov³

¹Siberian State Industrial University, 654007, Novokuznetsk, Russia

kirilloss@yandex.ru

²Samara National Research University, 443086, Samara, Russia

³Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk, Russia

In this paper, a study was conducted by atomic force and optical microscopy of titanium VT1-0 sample subjected to degradation at high cycle fatigue and pre-treated by the electron beam. The analysis of the use of these methods in the study of the structure of the material was performed.

Стремительно развивающиеся технологии упрочнения материалов внешними энергетическими воздействиями требуют современного подхода к выбору метода исследования их влияния на материалы [1].

Зарекомендовавшим и относительно недорогим методом в данной области материаловедения, является оптическая микроскопия. Её возможности достаточны для определения таких характеристик материалов, как средний размер зерна, скалярная плотность дислокаций и др. В противовес оптической микроскопии, имеющей давнюю историю, в данном исследовании выступает метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), появившийся в современной науке как самостоятельный метод лишь с 1982 г. Таким образом, целью данной работы является сравнение оптической и атомно-силовой микроскопии, на примере изучения структуры титана VT1-0, подвергнутого обработке высокоинтенсивным импульсным потоком пучков электронов и разрушенного при многоциклового усталости.

Изучение поверхности материала проводилось при помощи методов АСМ с применением контактного метода в режиме «постоянной силы» [2], (прибор Solver Next, изготовленный ЗАО «Нанотехнология-МДТ») и оптической микроскопии (OLYMPUS GX51) при различном увеличении.

Для исследования структуры титана VT1-0, разрушенного после электронно-пучковой обработки (ЭПО), был выбран участок образца, находящийся в зоне термического влияния пучков электронов на материал. Для наглядности сравнения методов АСМ и оптической микроскопии, изображения были составлены панорамно (Рис. 1).

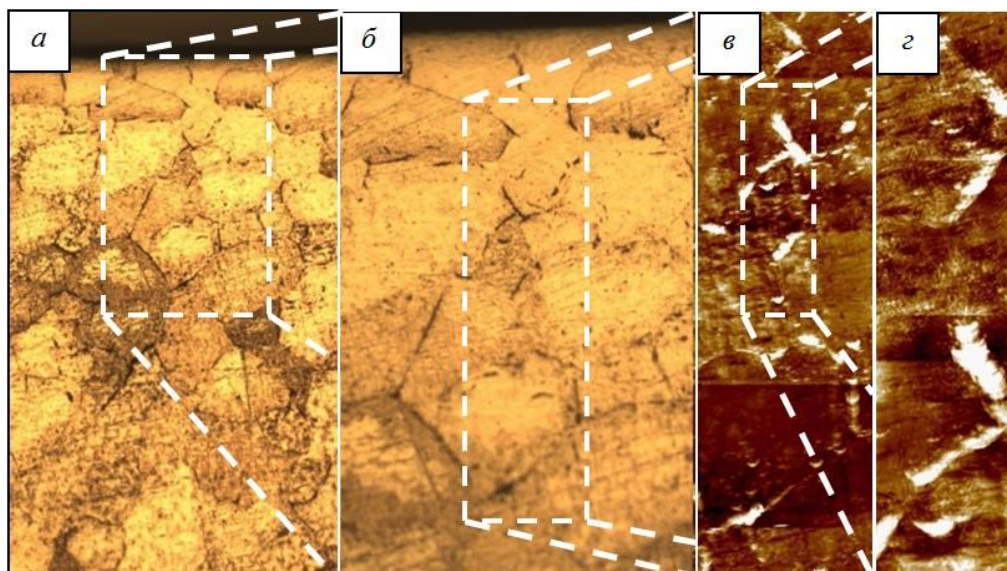


Рисунок 1. Изображение участка поверхности технически чистого титана ВТ1-0 после воздействия электронным пучком (а, б – оптическая микроскопия, увеличение в 100 и 200 раз, соответственно; в, г – панорама изображений атомно-силовой микроскопии со стороны 100 и 30 мкм, соответственно)

Представленные на Рисунке 1 (а, б) микроскопические изображения демонстрируют, что структура титана ВТ1-0, разрушенного после электронно-пучковой обработки, является мелкозернистой и равноосной. Дальнейшее углубление в структуру с помощью АСМ, позволяет рассмотреть отдельные границы зерен (Рис. 2).

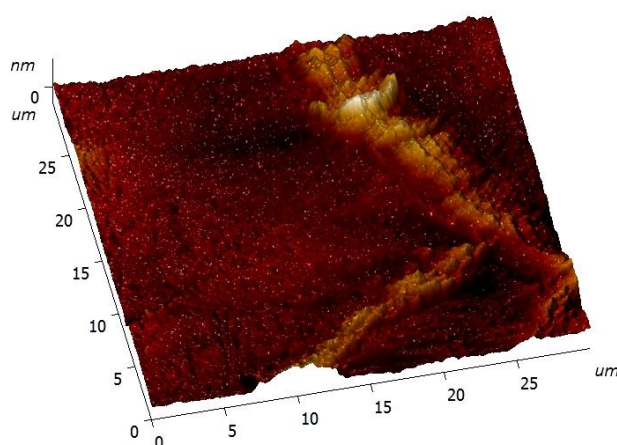


Рисунок 2. Изображение границ зерен технически чистого титана ВТ1-0 после воздействия электронным пучком (АСМ, 30×30 мкм)

Таким образом, применение оптической микроскопии в сочетании с атомно-силовой микроскопией, позволяет получать дополнительную информацию об отдельных структурных элементах исследуемого объекта. Изучение возможностей АСМ применительно к исследованию локальных свойств объектов материаловедения будет следующим этапом в работе авторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания (номер заявки 3.1283.2017/ПЧ) и гранта РФФИ (проект № 16-43-700659-р_сибирь_a).

1. А.П. Ласковнев, Ю.Ф. Иванов, Е.А. Петрикова и др., *Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой*, (Белорусская наука), 287 (2013).
2. В.Л. Миронов, *Основы сканирующей зондовой микроскопии*, (РАН, Институт физики микроструктур), 110 (2004)

Генерация электрических колебаний в контакте АСМ зонда с индивидуальной наночастицей Au в плёнке SiO₂/Si

Д.О. Филатов¹, О.Н. Горшков¹, Д.А. Антонов¹, М.Е. Шенина¹, Д.Ю. Синуткин¹,
А.В. Зенкевич², Ю.А. Матвеев²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603 950, Нижний Новгород, Россия

dmitry_filatov@inbox.ru

²Московский физико-технический институт, 141 701, Москва, Россия

Сообщается о наблюдении электрических колебаний в колебательном контуре, включённом в цепь контакта АСМ зонда к туннельно-прозрачной (толщиной ~5 нм) плёнке SiO₂/Si с наночастицами (НЧ) Au. Эффект связан с резонансным туннелированием через размерно-квантованные состояния в малых (~1 нм) НЧ Au.

The generation of the electrical oscillations in a contact of an AFM probe with an individual Au nanoparticle in a SiO₂/Si film

D.O. Filatov¹, O.N. Gorshkov¹, D.A. Antonov¹, M.E. Shenina¹, D.Yu. Sinutkin¹,
A.V. Zenkevich², Yu.A. Matveev²

¹Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, 60 3950, Nizhni Novgorod, Russia

dmitry_filatov@inbox.ru

²Moscow Institute of Physics and Technology, 141 701, Moscow, Russia

The electrical oscillations in an oscillating loop connected to an AFM probe contact to a tunnel-transparent (~5 nm thick) SiO₂/Si film with Au nanoparticles (NPs) have been observed. The effect was attributed to the resonant tunneling via the quantum confined states in small (~1 nm) Au NPs.

Металлические наночастицы (НЧ), встроенные в диэлектрические плёнки, в последние годы привлекают значительное внимание в связи с потенциальными применениями в устройствах памяти, нанoeлектронике, одноoeлектронике, плазмонике и т. п. [1]. В [2] в вольт-амперных характеристиках (ВАХ) контакта зонда атомносилового микроскопа (АСМ) к туннельно-прозрачным (толщиной ~5 нм) плёнкам SiO₂/Si с НЧ Au были обнаружены участки отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС), связанные с резонансным туннелированием электронов между АСМ зонном и Si подложкой через размерно-квантованные электронные состояния в малых (~1 нм) НЧ Au. Известно, что, комбинируя элемент с ОДС с колебательным контуром, можно получить генератор синусоидальных колебаний. В [3] наблюдались электрические колебания в колебательном контуре, включённом в цепь контакта АСМ зонда к плёнке ZrO₂(Y)/Si с НЧ Au. Тем самым, была продемонстрирована возможность реализации нанoeлектронного прибора – генератора синусоидальных колебаний на базе индивидуальной НЧ Au.

В настоящей работе, экспериментально наблюдались электрические колебания в колебательном контуре, включённом в цепь контакта АСМ зонда к тонкой (~5 нм) плёнке SiO₂/Si с НЧ Au размером ~1 нм, полученной методом импульсного лазерного осаждения [4]. АСМ исследования проводились при 300 К в контактном режиме на сверхвысоковакуумном (СВВ) АСМ Omicron UHV AFM/STM LF1. Использовались зонды NT-MDT NSG-11 DLC с алмазоподобным покрытием. В каждой точке АСМ скана измерялись ВАХ контакта АСМ зонда к поверхности образца. Регистрация электрических колебаний в колебательном контуре, подключенном последовательно в цепь контакта АСМ зонда к образцу, проводилась при помощи цифрового осциллографа Agilent 3000A. Процедура захвата осциллограммы колебаний в момент, когда АСМ зонд приходит в контакт с НЧ Au и напряжение между АСМ зондом и подложкой V_g находится в пределах участка ОДС на ВАХ контакта АСМ зонда к поверхности образца, описана в [3].

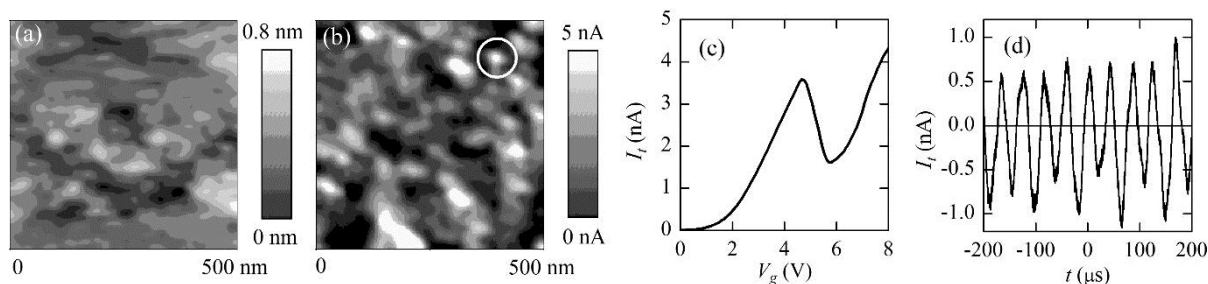


Рисунок 1. АСМ (а) и токовое (b) изображения плёнки SiO_2/Si с НЧ Au (напряжение между АСМ зондом и образцом $V_g = 4,5$ В); ВАХ контакта АСМ зонда к плёнке SiO_2/Si с НЧ Au (c), токовый канал, в котором была измерена ВАХ, обведён кружком на Рисунке 1b; осциллограмма силы электрического тока через АСМ зонд $I_t(t)$ при $V_g = 5,0$ В (d).

На токовых изображениях плёнок SiO_2/Si с НЧ Au (Рис. 1b) наблюдались участки с увеличенными значениями силы тока через АСМ зонд I_t (токовые каналы), связанные с туннелированием электронов между АСМ зондом и Si подложкой через НЧ Au [2]. Отметим отсутствие корреляции между токовым изображением (Рис. 2b) и АСМ изображением поверхности образца (Рис. 2a). Размеры токовых каналов на Рисунке 1b составляют 30 – 100 нм, что значительно превышает латеральные размеры НЧ [4]. В [5] было показано, что размеры токовых изображений НЧ в диэлектрических плёнках определяются, главным образом, размером области контакта АСМ зонда к поверхности плёнки D_p и не зависят от размера НЧ. В свою очередь, оценка D_p по порядку величины соответствует радиусу кривизны острия используемых АСМ зондов $R_p \approx 70$ нм.

На ВАХ контакта АСМ зонда к поверхности плёнки SiO_2/Si с НЧ Au (Рис. 1c), измеренных в токовых каналах малых размеров (один из таких каналов отмечен кружком на Рисунке 1b), наблюдались участки с ОДС, обусловленные резонансным туннелированием электронов между АСМ зондом и подложкой через размерно-квантованные состояния в НЧ Au [2].

На Рисунке 1d приведена осциллограмма силы тока через АСМ зонд $I_t(t)$, записанная при колебательном контуре, включенном в цепь АСМ зонд – образец и значении напряжения между АСМ зондом и образцом $V_g \approx 5$ В (т. е., когда V_g находилось в пределах участка ОДС на ВАХ контакта АСМ зонда к образцу, см. Рис. 1c). Наблюдались почти синусоидальные колебания I_t с частотой, близкой к собственной частоте колебательного контура $f_0 \approx 24,3$ кГц.

Таким образом, сравнение результатов данной работы с результатами [3] показывает, что наблюдаемые в эксперименте электрические колебания в колебательном контуре, включенном в цепь АСМ зонд – образец, обусловлены фундаментальными электронными процессами в НЧ Au (а именно, резонансным туннелированием электронов через размерно-квантованные состояния в НЧ Au нанометровых размеров) и не связаны с электронными процессами в материале плёнок, в которые встроены НЧ Au.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (16.7864.2017/БЧ).

1. P. Rusk, *Metal Nanoparticles: Concepts and Applications* (Willford Press), 8 (2016).
2. D.O. Filatov, M.A. Lapshina, D.A. Antonov, O.N. Gorshkov, A.V. Zenkevich, Yu.Yu. Lebedinskii, *J. Phys.: Conf. Series* **245**, 012018 (2010).
3. O.N. Gorshkov, D. O. Filatov, D.A. Antonov, I.N. Antonov, M.E. Shenina, D.A. Pavlov, *J. Appl. Phys.* **121**, 014308 (2017).
4. A.V. Zenkevich, Yu.Yu. Lebedinskii, A.A. Timofeyev, I.A. Isayev, V.N. Tronin, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5355 (2009).
5. M.A. Lapshina, D.O. Filatov, D.A. Antonov, *J. Surf. Investigations: X-ray, Synchrotron and Neutron Techn.* **2**, 616 (2008).

Зондовый метод для картирования интенсивности и спектра излучения полупроводниковых лазерных структур

М.С. Дунаевский^{1,2}, П.А. Алексеев¹, А.М. Монахов¹, А. Baranov³, R. Teissier³

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Россия
Mike.Dunaevsky@mail.ioffe.ru

²Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия

³Институт электроники и систем, Университет Монпелье, 34095 Монпелье, Франция

В работе предложен зондовый метод, позволяющий визуализировать области выхода излучения из поверхности сколотых полупроводниковых лазеров с субволновым разрешением. Метод основан на детектировании в вакуумных условиях сдвига резонансной частоты зонда, связанной с нагревом балки либо кончика зонда излучением.

Scanning probe method for mapping the intensity and emission spectrum of semiconductor laser structures

M.S. Dunaevskiy^{1,2}, P.A. Alekseev¹, A.M. Monakhov¹, A. Baranov³, R. Teissier³

¹Ioffe Institute, 194021, Saint-Petersburg, Russia

²ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russia

³Institute of Electronics and Systems, CNRS UMR 5214, University of Montpellier, 34095, Montpellier, France

Scanning probe method is proposed that allows to visualize regions of light emission on the cleavage surface of semiconductor lasers with a subwavelength resolution. The method is based on detecting under vacuum conditions of a shift in the resonant frequency of the probe related with the cantilever or probe tip heating by laser radiation.

В данной работе на сколах полупроводниковых лазерных структур были выполнены измерения пространственного распределения интенсивности светоизлучения с помощью разработанного метода измерения светочувствительного сдвига частоты (ИССЧ). При измерении малых областей излучения на сколах WGM-лазеров экспериментально установлено, что латеральное разрешение метода ИССЧ составляет менее 150 нм.

Экспериментально установлено, что основной механизм, объясняющий сдвиг частоты АСМ-зонда при взаимодействии со светом – нагрев кантилевера при поглощении света. Разработана модель поглощения света в зонде и его нагрева с учётом: (i) - множественных переотражений световой волны в резонаторе “поверхность лазера – кантилевер”, (ii) – переноса тепла и установления стационарного распределения температуры вдоль кантилевера. Для метода ИССЧ получена формула чувствительности [1] зонда при поглощении излучения:

$$\Delta\omega/\omega = P \frac{\beta}{4\chi} \frac{L}{S} k \quad (1)$$

Эта формула связывает наблюдаемый в эксперименте сдвиг резонансной частоты ($\Delta\omega/\omega$) с величиной излучаемой мощности P , материальными параметрами зонда (β - коэффициент температурной зависимости модуля Юнга, χ - теплопроводность), геометрическими параметрами зонда (L – длина, S - площадь сечения зонда) и коэффициентом поглощения k . Оценки нагревов СЗМ-зонда и сдвигов частоты кантилевера в рамках данной модели согласуются с экспериментальными результатами.

Обнаружено, что для максимизации детектируемого ИССЧ-сигнала необходимо использовать зонды из материала с низкой теплопроводностью и с малым поперечным сечением кантилевера СЗМ-зонда. Кроме того, установлено, что уменьшение угла наклона кантилевера СЗМ-зонда позволяет усилить детектируемый сигнал за счёт образования

полости резонатора между поверхностью лазера и кантилевером и множественных переотражений световой волны. Совокупность вышеуказанных факторов позволяет более чем на порядок усилить детектируемый ИССЧ-сигнал.

Методом ИССЧ в допороговых ($I < I_{th}$) и запороговых ($I > I_{th}$) токовых режимах исследовалась радиальная структура мод излучения на сколах WGM-лазеров. Показано, что при токах меньших порогового значения ($I < I_{th}$) имеет место слабое спонтанное излучение, интенсивность которого описывается пологой функцией с максимумами вблизи краёв рассеченного диска. При повышении тока накачки выше порогового значения ($I > I_{th}$) на поверхности вблизи краёв диска возникает сложная серия пятен светоизлучения WGM-моды, симметричная относительно центра рассеченного WGM-лазера. В рамках геометрической оптики дано модельное качественное объяснение наблюдаемой картины областей светоизлучения в полудисковых WGM-лазерах. Расположение и форма областей светоизлучения соответствует модам “низкого порядка” с $n < 8$ (где n число внутренних отражений внутри резонатора).

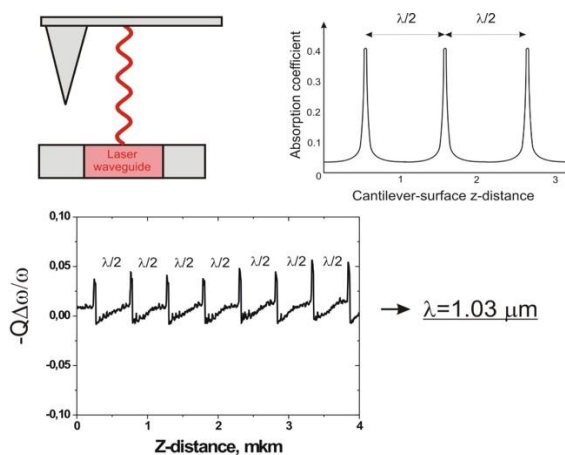


Рисунок 1. (a) Схема эксперимента с формированием резонатора “лазер - АСМ зонд”; (b) расчёт зависимости поглощения ИК-света в АСМ-зонде при изменении z-расстояния зонд-поверхность; (c) экспериментальная АСМ зависимость $\Delta\omega(z)$ при исследовании лазера излучавшего на длине волн $\lambda = 1.03$ мкм.

При выполнении измерений на сколах полосковых лазеров был обнаружен эффект интерференции выходящей световой волны с волной отраженной от кантилевера АСМ-зонда. В результате при расстояниях зонд-поверхность равном целому числу длин полуволн возникало многократное усиление детектируемого сигнала. Это позволяет использовать данный эффект для повышения чувствительности при детектировании светоизлучения и проведения спектроскопии. Метод спектроскопии (Рис. 1) заключается в измерении z-зависимости светочувствительного сдвига частоты $\Delta\omega(z)$ при удалении АСМ-зонда от поверхности лазера. При этом (для полупроводникового лазера с узкой линией излучения) наблюдается наличие периодических “пиков поглощения”, соответствующих расстояниям равным целому числу длин полуволн $z_n = n\lambda/2$ в резонаторе “лазер - АСМ зонд”. Измеряя расстояние между пиками поглощения можно определить длину волны излучения лазера. Для лазера, излучающего на нескольких длинах волн λ_i , будут наблюдаться несколько серий изопериодичных “пиков поглощения”, соответствующих этим длинам волн. Расшифровка этих серий позволяет выявить все длины волн излучения λ_i и таким образом осуществить спектроскопийное исследование излучения лазера. Предел Z-перемещений АСМ-сканера составляет величину около 7 микрон, что налагает ограничение на диапазон детектируемых таким образом длин волн излучения $\lambda < 14$ мкм.

1. M. Dunaevskiy et.al., *Appl.Phys.Lett.*, **106**, 171105 (2015)

An approach to Young's modulus determination for atomic-force microscope with interferometric cantilever-deflection system

N.V. Andreeva

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251, Saint-Petersburg, Russia
nvandr@gmail.com*

Interferometric optical deflection system is used in atomic-force microscopes with a closed cycle cryostat for low temperature measurements. A conventional interpretation of force-distance curve for Young's modulus determination could not be applied in this case. For this purpose another approach for Young's modulus determination was developed.

A common method of Young's modulus determination by means of atomic-force microscopy is based on a registration of force-distance curves. These curves represent a displacement of the cantilever while it approaches or withdraws the sample surface. To measure the beam displacement a beam-deflection method is conventionally used. In this method a laser beam reflected off the back of the cantilever is registered with a position-sensitive photodetector. The intensity of the collected by the detector light is proportional to the cantilever displacement and could be recalculated to the force acting from the sample surface on the cantilever. For this purpose a well-developed calibration methods are used.

In some application, there is a necessity to modify a design of an optical cantilever deflection system of atomic-force microscopes due to geometrical reasons. For example, for low temperature measurements an atomic-force microscope is sometimes combined with a two stage closed-cycle cryostat. In this setup, the lack of space in the cryostat led to the modification of the cantilever deflection system. An optical interferometric method is implemented to measure the cantilever displacement. In this method a laser beam is delivered to the cantilever with an optical fiber, reflected off its back and collected again with a polished end of the same fiber, so, an optical interferometer Fabry-Perot is composed by the polished end of the optical fiber and the back of the cantilever. An intensity of the signal from this interferometer is proportional to the cantilever displacement. Thus, for force-distance curve interpretation, an interferograms are used. The problems should be solved in this case, are 1) finding a tip-surface contact point on the base of registered interferograms; 2) determination the part of the force-distance curve corresponding to the indentation regime correctly; 3) measurements the value of the tip-surface indentation. Moreover, as a combination of atomic-force microscope with a cryostat is used for low temperature measurements, it is necessary to take into account the dependence of the cantilever force constant on temperature.

In this work an approach for force-distance curve interpretation in case of interferometric cantilever-deflection system was developed based on the measured interferograms. The comparison of the results of Young's modulus determination with a common beam-deflection optical system with position sensitive photodetector and interferometer-based optical system was performed for room temperature. The temperature dependence of the cantilever's spring constant was measured in the temperature range of 30 – 295 K. Sader method [1] was used for the cantilever spring constant determination at each temperature point. A model experiment for the determination of the Young's modulus temperature dependence of the polylysine with the developed approach was conducted. The results show the nonlinear increase of the polylysine Young's modulus with temperature decrease. The nonlinear dependence is supposed could be conditioned by the structural modification of the polylysine caused by low temperatures.

1. J.E. Sader, J.W.M. Chon, P. Mulvaney, *Rev. Sci. Instrum* **70** (1999).

Пиннинг уровня Ферми на (110) поверхности III-As полупроводников

П.А. Алексеев, М.С. Дунаевский, В.Л. Берковиц

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Россия
proхер@gmail.com

Методом Кельвин-зонд микроскопии установлено, что на (110) поверхности III-As полупроводников при окислении уровень Ферми закрепляется на расстоянии от уровня вакуума в 4.8 ± 0.1 эВ и 4.9 ± 0.1 эВ для n- и p-типа соответственно.

Fermi level pinning on the (110) surface of III-As semiconductors

P.A. Alekseev, M.S. Dunaevskii, V.L. Berkovits

Ioffe Institute, 194021, Saint-Petersburg, Russia

By Kelvin probe force microscopy it was revealed the positions of Fermi level pinning in the surface of III-As semiconductors. The position of pinning is of -4.8 ± 0.1 eV from vacuum level for n-type and is of -4.9 ± 0.1 eV for p-type semiconductors.

Закрепление уровня Ферми (пиннинг) вследствие высокой плотности поверхностных состояний является широко известным явлением для окисленных поверхностей III-As полупроводников. Для GaAs и AlGaAs поверхностные состояния приводят к закреплению уровня Ферми примерно в середине запрещённой зоны. Для InAs такое закрепление происходит на 0.13 эВ выше дна зоны проводимости [1]. При этом в GaAs положение уровня Ферми для окисленных поверхностей, совпадает с тем, которое наблюдается при нанесении слоев различных металлов, что приводит к независимости высоты Шоттки-барьера от работы выхода металла [2].

Природа поверхностных состояний в III-As до сих пор остаётся дискуссионной. Мы показали, что формирование слоя атомов мышьяка на поверхности кристаллической структуры III-As при окислении обуславливает появление поверхностных состояний, ответственных за закрепление уровня Ферми [3]. При исследовании использовалась комбинация методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), EDX, спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции, а также Кельвин-зонд микроскопии. Обнаружено, что в атмосферных условиях под действием интенсивного лазерного излучения на поверхности нанопровода происходит образование двойного слоя As/GaO_x (Рис.1). Рост толщины As слоя сопровождается уменьшением интенсивности фотолюминесценции (ФЛ).

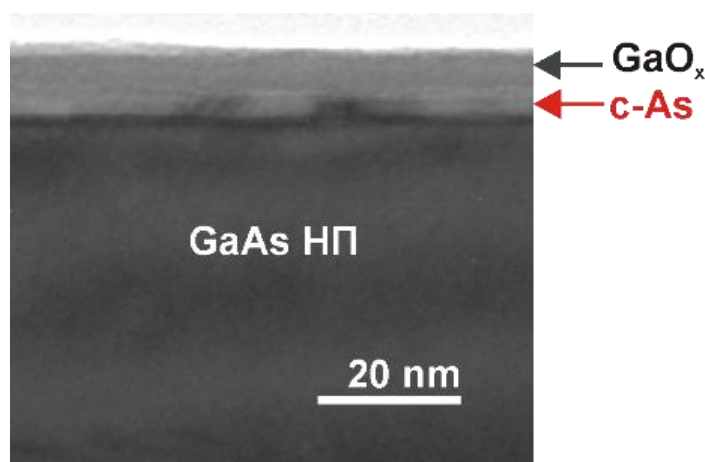


Рисунок 1. ПЭМ изображение участка GaAs НП вблизи поверхности после фотоокисления.

Таким образом, главным источником поверхностных состояний, приводящих к закреплению уровня Ферми в III-As полупроводниках, является слой атомов мышьяка. Это предположение подтверждается одинаковым положением закрепления уровня Ферми

для всех III-As полупроводников относительно уровня вакуума (работа выхода). Измерения методом Кельвин-зонд микроскопии на поверхности сколов GaAs/AlGaAs и GaAs/InGaAs гетроструктур выявили схожие работы выхода для гетерослоёв различного состава, но одинакового уровня и типа легирования. Для (110) поверхности III-As полупроводников положения закрепления уровня Ферми относительно уровня вакуума составили 4.8 ± 0.1 эВ и 4.9 ± 0.1 эВ для n- и p-типа соответственно.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-32-60147 мол_a_дк.

1. H.-U. Baier et al, *Solid State. Commun.*, **58**, 327 (1986).
2. W.E. Spicer et al, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 420 (1980).
3. P.A. Alekseev et al, *J. Appl. Phys.*, **121**, 074302 (2017).

Локальная проводимость поверхности (0001) топологических изоляторов на основе Bi_2Te_3

Т.С. Кункель¹, Л.Н. Лукьянова², А.В. Анкудинов^{2,3}, О.А. Усов¹

¹ СПбПУ, 195251, Санкт-Петербург, Россия

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194026, Санкт-Петербург, Россия

³ Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия
tatyana_kunkel@mail.ru

Обнаружена возможность переключать проводимость контакта зонда с поверхностью с уменьшением сопротивления на пять и более порядков по величине. В отличие от локального эффекта на пленке, на микрочешуйке создаваемая область повышенной проводимости могла распространяться на всю ее поверхность.

Local conductivity of the (0001) surface of topological insulators based on Bi_2Te_3

T.S. Kunkel¹, L.N. Lukyanova², A.V. Ankudinov^{2,3}, O.A. Usov¹

¹ SPbPU, 195251, St. Petersburg, Russia

² FTI of A.F. Ioffe, 194026, St. Petersburg, Russia

³ University ITMO, 197101, St. Petersburg, Russia

It has been found possible to switch the conductivity of the contact between the probe and the surface with decreasing resistance by five or more orders of magnitude. In contrast to the local effect on the film, on the micro flake, the created region of increased conductivity could propagate to the entire surface of the film.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) и морфология межслоевой поверхности (0001) пленок и микрочешуек $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ [1], приготовленных методом механического последовательного отслаивания, исследовались в АСМ при комнатной температуре, нормальном и пониженном до 1 Па атмосферном давлении. Использовались кантилеверы НА_С/W₂С с балкой 264 нм. Невозмущающее зондирование рельефа проводилось в тэппинг режиме с амплитудой свободных колебаний около 20 нм. Для измерений ВАХ АСМ переводился в контакт с силой прижима ~10 нН.

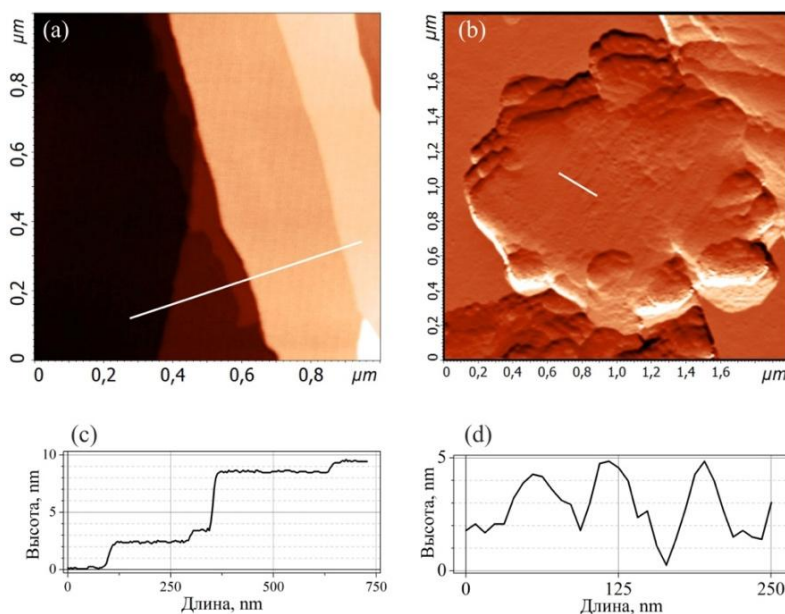


Рисунок 1. Топография (а) и профиль высоты (с) поверхности пленки $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$. Аналогичные данные (б) и (д) для микрочешуйки.

На Рис. 1(a) приведено тоновое изображение ступенчатой морфологии поверхности (0001) монокристаллической пленки $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$. Профиль рельефа, см. Рис. 1(c), показывает, что скачки сигнала на ступеньках кратны 1 nm , т.е. толщине характерного для Bi_2Te_3 квинтета (пятислойного атомного пакета). На градиентном изображении на Рис. 1(b) визуализирована микрочешуйка $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, лежащая на оксиде индия-олова. Верхняя поверхность чешуйки отстоит от подложки примерно на 250 nm и имеет достаточно плоский рельеф, о чем свидетельствуют нанометровые осцилляции сигнала в профиле высоты на Рис. 1(d).

Рис.2. иллюстрирует эффект локального переключения контакта АСМ зонда с поверхностью $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ из изолирующего состояния (ИС) в проводящее состояние (ПС).

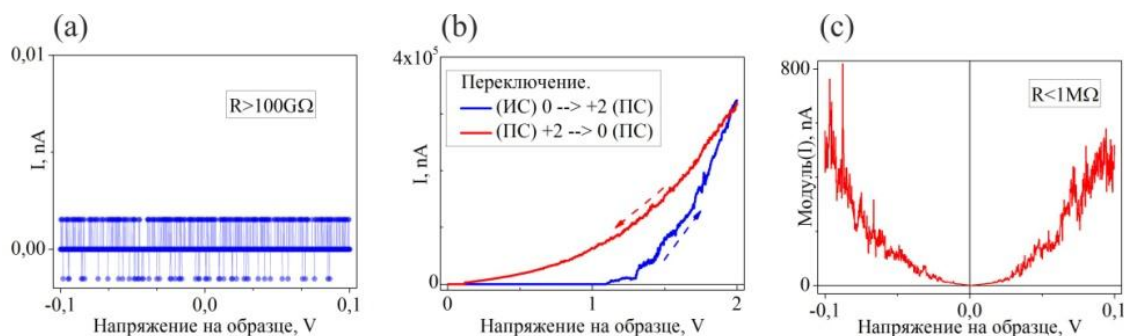


Рисунок 2. Локальные ВАХ на поверхности пленки $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$: исходная (a); в процессе переключения (b); в проводящем состоянии (c).

1. Л.Н. Лукьянова и др. *ФТТ* **58**, 1390 (2016)

Применение фокусированных ионных пучков для формирования АСМ-зондов

А.С. Коломийцев, С.А. Лисицын, А.А. Федотов

*Южный федеральный университет, 347922, г. Таганрог, Россия
askolomiytsev@sfedu.ru*

Представлены результаты исследований по формированию острия зондов для АСМ методом фокусированных ионных пучков. Сформированы зонды для методики CD AFM с высотой острия около 1 мкм и радиусом – 20 нм. Применение таких зондов позволяет повысить точность измерения рельефа по сравнению со стандартными зондами.

Application of focused ion beams for the fabrication of AFM probes

A.S. Kolomiytsev, S.A. Lisitsyn, A.A. Fedotov

Southern Federal University, 347922, Taganrog, Russia

The results of studies on the formation of the AFM probe tips using focused ion beams are presented. Probes for the CD AFM technique with a tip height of about 1 μm and a radius of 20 nm were formed. The use of such probes allows to improve the accuracy of the relief measurement in comparison with standard probes.

В настоящее время атомно-силовая микроскопия (АСМ) является одним из наиболее перспективных методов исследования структуры и свойств поверхности твердых тел с нанометровым пространственным разрешением [1]. Разрешающая способность АСМ во многом определяется формой и радиусом закругления используемого зонда. Значения этих параметров ограничены применяемыми технологическими процессами традиционной микроэлектроники, что влечет за собой появление артефактов при АСМ исследованиях. Используя локальные методы наноразмерного структурирования можно создавать острия АСМ-зондов с параметрами в значительной степени отличающимися от стандартных, что позволит свести к минимуму артефакты, повысить точность и разрешающую способность микроскопии. Одним из перспективных методов формирования острия АСМ-зондов является применение фокусированных ионных пучков (ФИП) [2]. Сущность метода ФИП заключается в локальном ионно-лучевом распылении материала потоком ионов галлия, сфокусированных до диаметра около 7 нм. При локальной подаче в зону воздействия ФИП химически активных газов можно реализовать операции локального ионно-стимулированного осаждения материалов (углерода, вольфрама, платины и др.). Сочетание прецизионного ионно-лучевого травления и ионно-стимулированного осаждения материалов позволяют формировать острия АСМ-зондов с параметрами, которые недостижимы при применении традиционных технологических процессов изготовления зондов. Особый интерес представляет применение фокусированных ионных пучков для формирования зондов для специализированных методик зондовой микроскопии, таких как апертурные зонды для ближнепольной оптической микроскопии или зонды для сканирующей зондовой микроскопии вертикальных поверхностей (методика CD AFM) [3]. В основе CD AFM лежит принцип детектирования силового взаимодействия боковой поверхности острия зонда с рельефом вертикальных плоскостей исследуемой структуры. Для этого на боковой поверхности зонда аксиально симметрично формируются выступы длиной около 20 нм.

В данной работе проведены экспериментальные исследования по формированию зондов для CD AFM методом фокусированных ионных пучков. Исследования производились с использованием растрового электронного микроскопа с системой фокусированных ионных пучков Nova NanoLab 600 (FEI Company). Острия CD AFM зондов формировались на основе стандартных АСМ кантилеверов NSG-11 с

поврежденным после интенсивного использования острием. На начальном этапе исследований методом ионно-лучевого травления ФИП удалялись остатки изношенного острия и формировалось основание для наращивания нового. Ток ионного пучка при травлении составил 1 нА, ускоряющее напряжение – 30 кэВ, время воздействия в точке – 1 мкс. На следующем этапе формировалось острие зонда методом ионно-стимулированного осаждения углерода. Высота сформированного зонда составила около 1,2 мкм, а диаметр – около 150 нм. Параметры ионно-стимулированного осаждения: ток ионного пучка – 0,1 нА, время воздействия в точке – 100 мкс, ускоряющее напряжение – 30 кэВ. После этого перпендикулярно острию острие формировались округлые выступы длиной около 120 нм и радиусом закругления 20 нм (рис. 1,а).

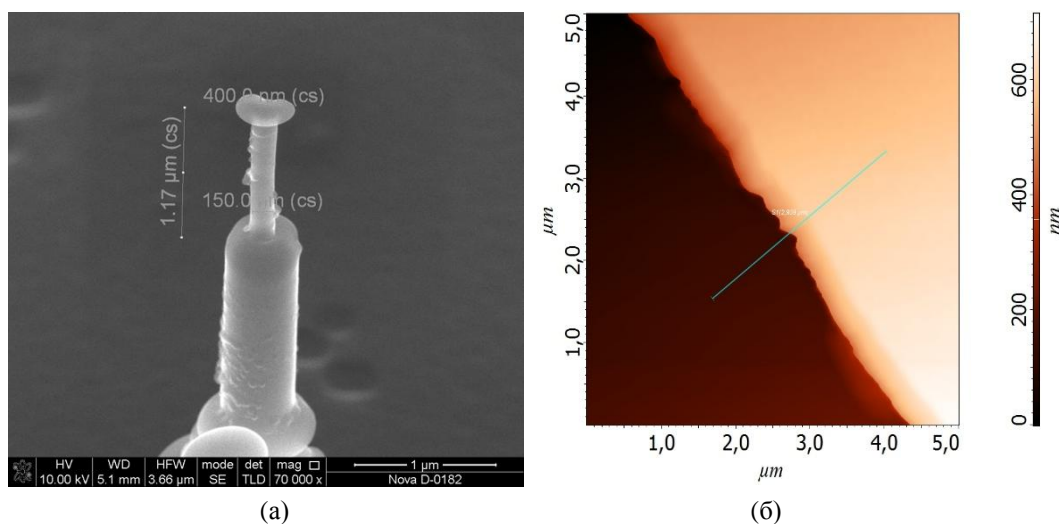


Рисунок 1. РЭМ-изображение сформированного острия зонда (а) и АСМ-изображение боковой поверхности фоторезиста (б).

Для тестирования сформированных зондов была изготовлена структура, представляющая собой ступеньку фоторезиста ПММА высотой 500 нм на поверхности кремния. АСМ-исследование шероховатости боковой поверхности осуществлялось на зондовой нанолaborатории Ntegra Vita (НТ-МДТ) с использованием стандартного зонда NSG-11 и зонда, сформированного методом ФИП. Было установлено, что применение стандартных зондов не позволяет оценить шероховатость поверхности боковых граней, тогда как использование модифицированного зонда позволило оценить шероховатость рельефа боковой грани (рис. 1,б), которая составила $9,44 \pm 1,96$ нм.

Таким образом, в работе показана перспективность применения технологии фокусированных ионных пучков для формирования АСМ-зондов для специализированных задач зондовой нанодиагностики. Показаны преимущества изготовленных зондов над коммерчески доступными при исследовании шероховатости боковых граней поверхности структур.

Работа выполнена в рамках Гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (Проект № МК-6163.2016.8).

1. N.G. Orji, R. G. Dixon, *Meas. Sci. Technol.* **18**, 448 (2007).
2. B.G. Konoplev, O.A. Ageev, V.A. Smirnov, et al., *Russ. Microelectron.* **41** (2012).
3. O.A. Ageev, A.V. Bykov, A.S. Kolomiitsev, et al., *Semiconductors*, **49**, 13 (2015).

Исследование коэффициента жесткости и собственных частот микрокантилеверов для колебательных методик АСМ

Ю.Ю. Житяева, А.В. Быков

*Южный Федеральный Университет, 347900, Таганрог, Россия
zhityaeva@sfnu.ru*

Исследовано влияние геометрических параметров кантилеверов из поликристаллического кремния прямоугольной и треугольной формы на нормальное отклонение и резонансную частоту. При изменении длины кантилеверов в диапазонах 60-300 и 50-200 мкм, толщины 0,5-2,5 мкм, сила прижима от 0,05 до 1,1 мкН амплитуда изменялась от 4 до 98 нм, а частота от 37-6907 кГц.

Research of the stiffness coefficient and frequency characteristics microcantilevers for the vibrational methods of AFM

J.Y. Jityaeva, A.V. Bykov

Southern Federal University, 347900, Taganrog, Russia

The influence of geometric parameters of polycrystalline silicon of I- and V- shapes cantilevers on the normal deflection and resonant frequency were investigation. The length of the cantilevers changed from 60 to 300 and 50-200 μm , thickness 0.5-2.5 μm , clamping force from 0.05 to 1.1 μN , amplitude varied from 4 to 98 nm, and the frequency from 37-6907 kHz.

Атомно-силовая микроскопия – современный метод исследования поверхности материалов в нанометровом разрешении. Разработано множество аналитических методик, позволяющих проводить комплексное изучение от топологии и фазового контраста до спектральных характеристик. Причем, для каждой методики, конструкция кантилевера должна обеспечивать оптимальное соотношение функциональных параметров, включая коэффициент жесткости и резонансную частоту, которое определяется свойствами выбранных материалов и геометрическими размерами подвижной части. Оптимизация конструкции промышленных кантилеверов, а также разработка новых конструктивно-технологических решений позволяет наилучшим образом подобрать параметры. Целью этой работы является моделирование механических и частотных характеристик кантилеверов различной геометрии для оптимизации конструкции кантилеверов из поликристаллического кремния.

В работе проведено численное моделирование методом конечных элементов с использованием неравномерной тетраэдрической сетки. Обе конструкции закреплены с одной стороны и имеют следующие начальные размеры: прямоугольный - $95 \times 30 \times 2$ мкм, треугольной - $100 \times 14 \times 2$ мкм. Выполнено моделирование влияния длины, толщины и силы прижима на отклонение и резонансную частоту. Рассчитанные значения нормального отклонения вершины острия в статическом режиме при изменении силы прижима от 0,05 до 1,1 мкН составили 5-95 нм для прямоугольного и 4-86 нм для треугольного. Изменение толщины с 0,5 до 2,5 мкм приводит к увеличению резонансной частоты с 82 до 463 кГц.

Резонансная частота выше у кантилеверов с треугольной формой, чем у прямоугольных. Причем разница между ними не превышает 26 % для длин до 100 мкм, и уменьшается при увеличении длины. Значения частот снижаются при увеличении длины и уменьшении толщины, что обусловлено увеличением эффективной массы и уменьшением жесткости конструкции.

Результаты, полученные в работе, позволили выработать рекомендации по проектированию кантилеверов из поликристаллического кремния для различных методик АСМ.

Работа выполнена с использованием инфраструктуры НОЦ «Нанотехнологии» ЮФУ.

Контроль параметров бислойного полиэлектролитного покрытия методом сканирующей Кельвин-зонд микроскопии

А.В. Козловский, С.В. Стецюра

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», 410012, Саратов, Россия
kozlowsky@bk.ru*

В работе исследовалось бислойное покрытие полиэтиленимин/глюкозооксидаза на поверхности Si/SiO₂ методом Кельвин-зонд силовой микроскопии (КЗСМ). При помощи КЗСМ удалось определить влияние освещения и типа проводимости Si на количество адсорбированных молекул GOx.

Control of bilayer polyelectrolyte coating parameters using the Kelvin probe microscopy

A.V. Kozlowski, S.V. Stetsyura

Saratov State University, 410012, Saratov, Russia

The bilayer coating of polyethyleneimine/glucose oxidase on the Si/SiO₂ surface was studied by Kelvin probe force microscopy (KPFM). Using KPFM, the influence of illumination and a silicon substrate conductivity type on the number of adsorbed GOx molecules was determined.

Кельвин-зондовая силовая микроскопия (КЗСМ) является эффективным методом для характеристики поверхности металлов и полупроводников, а также гибридных структур на их основе [1]. Особую значимость КЗСМ имеет при создании гибридных структур «полупроводник – мультислойное органическое покрытие», т.к. позволяет провести контроль изменения поверхностного потенциала после каждого нанесения монослоя полиэлектролитных молекул [2].

В данной работе исследовалось изменение потенциала Кельвина поверхности гибридной структуры на основе монокристаллического кремния со слоем SiO₂ после нанесения монослоев молекул катионного полиэлектролита полиэтиленимина (ПЭИ) и молекул анионного фермента глюкозооксидазы (GOx) при варьировании режимов адсорбции GOx, а именно уровня освещенности пластины кремния в процессе нанесения молекул GOx.

Для эксперимента использовали пластины монокристаллического кремния (100) с электронным и дырочным типами проводимости и удельным сопротивлением (для пластин *n*-типа 8 Ω·см и для *p*-типа – 10 Ω·см). Пластины предварительно подвергали перекисно-аммиачной обработке, в результате которой на поверхности Si/SiO₂ происходила активация отрицательно заряженных в воде при нейтральном pH OH-групп. Молекулы ПЭИ и GOx адсорбировались на поверхность Si методом послойной адсорбции из раствора в соответствии с режимами, описанными в [3].

Измерения методом КЗСМ проводили на зондовой станции NTEGRA Spectra (НТМДТ) по двухпроходной методике. Использовались кантилеверы HA_NC/Pt с платиновым покрытием. По КЗСМ-сканам были определены средние значения потенциала Кельвина Δφ для поверхности Si/SiO₂, после нанесения слоя ПЭИ, а также после нанесения слоя GOx. Получено, что после нанесения положительно заряженного слоя ПЭИ на поверхность Si после перекисно-аммиачной обработки значение Δφ увеличивается на 750–1000 mV независимо от типа проводимости Si. Увеличение Δφ связано с закреплением на поверхности Si, активированной OH-группами, положительно заряженных аминокрупп, входящих в состав ПЭИ. Последующее нанесение отрицательно заряженного слоя GOx на поверхность структуры Si/SiO₂/ПЭИ в темноте приводит к

уменьшению $\Delta\varphi$ на 400–600 mV, т. е. изменение при темновой адсорбции поверхностного потенциала $\delta\varphi$ структуры происходит в среднем на 45%. Значение $\delta\varphi$ определяли по формуле

$$\delta\varphi = \frac{\Delta\varphi_{PEI} - \Delta\varphi_{GOx}}{\Delta\varphi_{PEI}} \cdot 100\% ,$$

где $\Delta\varphi_{PEI}$ и $\Delta\varphi_{GOx}$ — средние значения потенциала Кельвина, измеряемые после нанесения слоя ПЭИ и GOx соответственно. На Рисунке 1 показано, что при изменении освещенности структуры Si/SiO₂/ПЭИ в процессе нанесения GOx происходит изменение $\delta\varphi$. Причем с увеличением освещенности в случае использования пластины *p*-Si происходит уменьшение $\delta\varphi$ по сравнению с адсорбцией GOx в темноте всего в 2–2.5 раза, а в случае *n*-Si — увеличение в 10–12 раз.

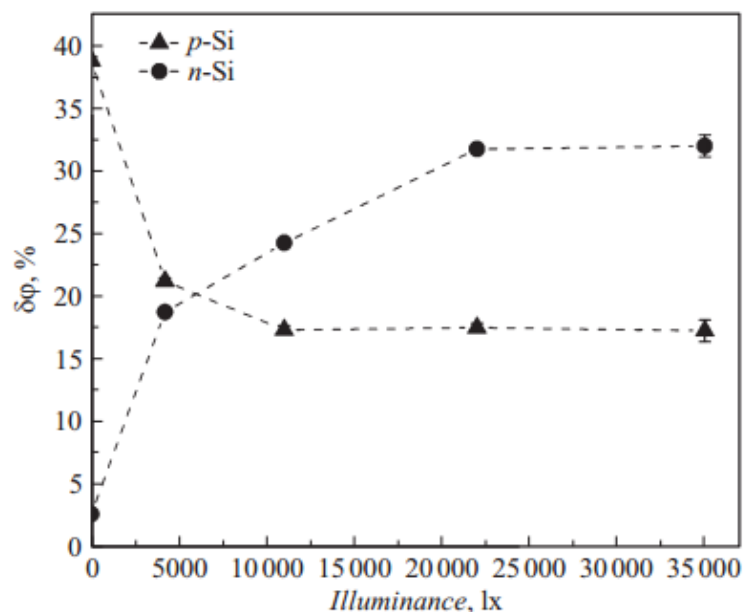


Рисунок 1. Кривые изменения $\delta\varphi$ после нанесения слоя GOx от уровня освещенности подложек *n*-Si и *p*-Si.

Значение $\delta\varphi$ пропорционально количеству адсорбированных молекул GOx в предположении (оправданно в условиях малых и средних концентраций GOx), что заряд у всех молекул GOx в растворе одинаковый. В этом случае большее количество адсорбированных молекул на участке той же площади приведет к большему значению $\delta\varphi$.

Таким образом, измерения методом КЗСМ позволили установить, что освещение понижает количество адсорбированных молекул GOx на поверхности *p*-Si и увеличивает их число на поверхности *n*-Si, то подбором уровня освещения можно добиться одинаковой N_{GOx} на подложке, имеющей вдоль поверхности области *n*- и *p*-типов (из Рис. 1 следует, что для проведенных исследований, это уровень освещенности около 10000 lx). Без использования освещения закрепление молекул GOx на такой подложке будет происходить крайне неравномерно и «темновые» концентрации молекул GOx, закрепленных над областями *n*-Si и *p*-Si, могут отличаться в 10–15 раз.

Исследования проведены при поддержке РФФИ (проект № 16-08-00524_a).

1. Li et al., *Chem. Mater.*, **14**(3), 1159-1165 (2002).
2. D.A. Gorin et al., *Langmuir*, **25**(21), 12529–12534 (2009).
3. S.V. Stetsyura, A.V. Kozlowski, *Technical Physics Letters*, **43**(3), 285–288 (2017)

Uncovering the origin of local electrochemical response in $\text{Ce}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$

B.N. Slautin¹, D.O. Alikin^{1,2}, A.D. Ushakov¹, S.A. Bondarev¹, E. Mishuk³,
I. Lubomirsky³, A. Tselev², V.Ya. Shur¹, A.L. Kholkin^{1,2}

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620100, Russia*
bslautin@yandex.ru

²*Department of Physics & CICECO- Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Portugal*

³*Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science, Rehovot 76100, Israel*

Cerium oxide (CeO) has a wide range of different applications such as gas sensing, water splitting and others. CeO is an attractive alternative to yttria-stabilized zirconia as an electrolyte for low-temperature fuel cells because of its high ionic conductivity, low reactivity and good chemical compatibility with many mixed conducting cathode materials [1].

Recently, the giant electromechanical response (EM) was demonstrated in CeO associated with specific electrostriction mechanism coupled with off-center shift Ce^{4+} ions in the cubic oxygen environment from oxygen vacancies [3]. Understanding of the processes driving this electrostriction mechanism at the nanoscale is a way to improve performance of the material through the modification of the sample preparation pathway and various doping strategies, especially at high frequencies. On the other hand, the authors performed nanoscale studies were confused to give a single opinion about EM response at the nanoscale [2, 4]. The EM signal in CeO was usually discussed as Vegard strain due to voltage induced motion either oxygen vacancies [2] or polarons [4].

Here we combined laser interferometry [5] and scanning probe microscopy (SPM) to study origin of EM response in CeO. An effective electrostriction coefficient $Q_{33} = 7,2 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2/\text{V}^2$ for the frequency range from 2 kHz to 20 kHz was determined in macroscopic measurements, while SPM EM signal we attributed not to Vegard strain but to coupled electrostriction and electrostatic phenomena. The ratio between electrostatic and electrostrictive contributions for the different SPM tips used in the measurements was estimated using COMSOL computer modelling. We showed the possibility of separation the electrostriction during local EM measurements with stiff enough cantilevers and quantitative estimation of the electrostriction coefficients distribution within thin film microstructure.

The equipment of the Ural Center for Shared Use “Modern nanotechnology” UrFU was used. This research was made possible in part by RFBR (Grant No. 15-52-06006 MNTI_a). This work was supported by the Israeli Ministry of Science and Technology within the program of IsraelRussian Federation Scientific Collaboration, Grant No. 12421-3. A.L.K. and A.T. acknowledge the CICECO– Aveiro Institute of Materials POCI-01-0145-FEDER-007679 (Ref. FCT UID /CTM /50011/2013), financed by national funds through the FCT/MEC and when applicable co- financed by FEDER under the PT2020 Partnership Agreement. This work has been supported in part by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under Project No. 3.9534.2017/BP.

1. V.V. Kharton et al., *Journal of material science*, 1105 (2001)
2. A. Kumar et al., *Nanotechnology*, **24**, 145401 (2013)
3. R. Korobko et al., *Adv. Mater.*, **24**, 5857 (2012)
4. Q.N. Chen et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 201602 (2014)
5. A.D. Ushakov et al., *Appl. Phys. Lett.* **110** 142902 (2017)

Характеризация углеродного нанопокрывтия оптического волокна с помощью атомно-силовой микроскопии и спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света

С.В. Сапарина, С.С. Харинцев

*Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, 420008, г. Казань, Россия
sveta.saparina@yandex.ru*

Оптические волокна с углеродным покрытием различной толщины были исследованы методами атомно-силовой микроскопии и спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света с целью определения оптимальных параметров защитного покрытия.

Characterization of carbon nanolayer of optical fibers via Atomic Force Microscopy and Tip-Enhanced Raman spectroscopy

S.V. Saparina, S.S. Kharintsev

Kazan Federal University, 420008, Kazan, Russia

Optical fibers with different carbon coatings thicknesses were investigated by atomic force microscopy and Tip-Enhanced Raman spectroscopy in order to determine the optimal parameters for the protective layer.

Одной из важных задач в области оптоволоконных технологий является создание оптических волокон, устойчивых к внешним экстремальным условиям. Для решения этой задачи сегодня в мире используются обычные кварцевые волокна, покрытые аморфным слоем углерода [1]. Однако проблема по определению оптимальных параметров защитного покрытия, таких как: толщина слоя, его аморфность и шероховатость до сих пор остается открытой.

С этой целью нами были исследованы оптические волокна с различной толщиной наносимого углеродного покрытия (от 1.4 нм до 98.6 нм) с помощью атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. В спектрах комбинационного рассеяния мы наблюдали две характерные моды колебаний: 1360 см^{-1} (D линия), которая обусловлена дефектами на краях и внутри графитовых плоскостей и 1590 см^{-1} (G линия), которая связана с C-C растяжениями в пентагонах углерода. По отношению интенсивностей I_G/I_D линий производители оптических волокон судят о степени кристалличности углеродного слоя волокна, как о критерии качества наносимого покрытия [2]. Однако по результатам таких исследований не удается определить толщину, при которой наблюдается оптимальное сочетание всех параметров [3].

Для получения более полной информации мы исследовали структуру аморфного слоя углерода за пределами дифракции света, используя золотую наноантенну для увеличения сечения комбинационного рассеяния света. В TERS (англ. аббр. – «Tip-Enhanced Raman Spectroscopy») спектре помимо основных G и D линий впервые были обнаружены дополнительные спектральные линии: 210 см^{-1} (RBM линия), 1200 см^{-1} (D4 линия), 1500 см^{-1} (D3 линия), 1620 см^{-1} (D2 линия), отвечающие различным режимам вибрации углеродных аллотропов. Соотношения между интенсивностями этих компонент спектра позволяют более глубоко исследовать структуру наносимого покрытия, дать характеристику аморфности углеродного покрытия, дефектности графитовых пластин, концентрации сажи, образованной в качестве побочного продукта, а также определить производственную толщину углеродного слоя.

1. S.S Chakravarthy, W.K.S. Chiu, *J. Lightwave Technol.* **24**, 1356 (2006).
2. S. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* **43**, 1731 (2005).
3. G. Bolognini, A. Hartog, *Opt. Fiber Technol.* **19**, 678 (2013).

Измерительно-аналитический комплекс для исследования локальных вольт-фарадных характеристик полупроводниковых барьерных структур на базе АСМ

Д.С. Кусакин, В.Г. Литвинов, А.В. Ермачихин

ФГБОУ ВО Рязанский государственный радиотехнический университет, 390005, Рязань, Россия
kusakin.d.s@rsreu.ru

Разработан автоматизированный измерительный комплекс для локального исследования вольт-фарадных характеристик полупроводниковых структур на основе зондовой системы атомно-силового микроскопа.

Measuring-analytical complex for investigation of local C-V- characteristics of semiconductor barrier structures on the basis of AFM

D.S. Kusakin, V.G. Litvinov, A.V. Ermachikhin

Ryazan State Radio Engineering University, 390005, Ryazan, Russia

Automated measuring complex for local research of capacitor-voltage characteristics of semiconductor structures based on the probe system of an atomic force microscope has been developed.

Одним из перспективных направлений при развитии методик исследования электрофизических свойств полупроводниковых структур является объединение существующих электрофизических методов и адаптация их к использованию совместно с техникой зондовой микроскопии, что позволит локализовать области исследования до 10 нм, связанное с использованием проводящих зондов атомно-силового микроскопа (АСМ) [1]. Для создания контакта зонд-образец используется проводящий зонд АСМ. Причем зонд должен быть целиком изготовлен из проводящего материала. В процессе измерения проводящие покрытия подвержены термическому разрушению, что делает невозможным проведение экспериментальных исследований.

АСМ используется для поиска исследуемого нанообъекта при сканировании и подвода зонда в нужную точку. Кроме того, в АСМ возможно подключение дополнительных измерительных приборов непосредственно к зонду (генератора, осциллографа, высокочувствительного усилителя, RLC-метра и т.д.), что делает возможным исследование изменения емкости, заряда, протекающего постоянного, переменного, релаксационного электрического тока через систему зонд-образец от времени при импульсном воздействии напряжением [1].

На базе атомно-силового микроскопа был собран измерительно-аналитический комплекс (Рис. 1).

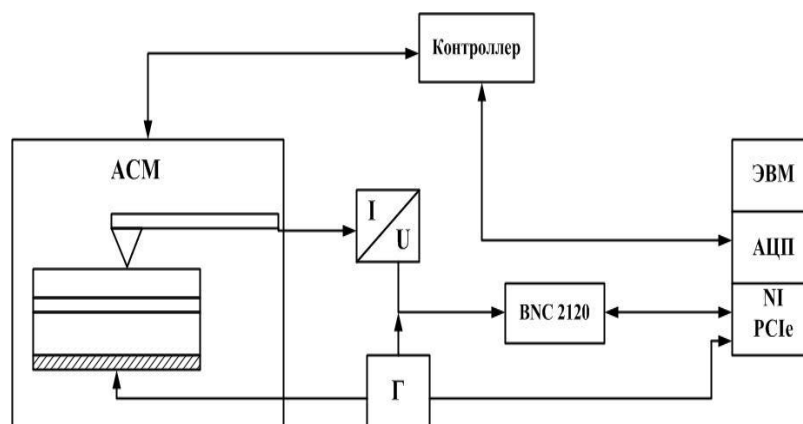


Рисунок 1. Структурная схема измерительно-аналитического комплекса [2].

С помощью контроллера осуществляется подвод/отвод проводящего зонда к образцу и сканирование поверхности образца. Управление сканированием осуществляется с помощью специализированной программы, установленной на ЭВМ. ЭВМ подключена к контроллерам через плату ЦАП-АЦП [2].

Преобразователь ток-напряжение был изготовлен с использованием быстродействующего операционного усилителя LTC с уровнем входного тока 1пА. Для минимизации электрической емкости соединения преобразователь был помещен в корпус измерительного столика АСМ [3].

С генератора импульсов подаются непосредственно на образец импульсы напряжения пилообразной формы [3]. Сигнал поступает на преобразователь ток-напряжение. Далее сигнал поступает через плату АЦП в ЭВМ, где обрабатывается. Результатом обработки является локальная вольт-фарадная характеристика точечного барьерного контакта, сформированного зондом АСМ. Для обработки и визуализации полученных результатов в среде программирования LabVIEW разработана программа [2]. В Таблице 1 представлены технические характеристики разработанного измерительного комплекса.

Таблица 1 – Характеристики измерительно-аналитического комплекса

Параметр	Значение
Диапазон измеряемой емкости	100 аФ...100 пФ
Диапазон напряжений	-5... +5 В
Диапазон измеряемых токов	2 пА ... 10 мкА
Диапазон dU/dt	0,1...10 ⁵ В/с

Таким образом, в данной работе описан разработанный измерительно-аналитический комплекс для исследования локальных вольт-фарадных характеристик. В качестве измерительной ячейки используется АСМ микроскоп. Контакт осуществляется с помощью проводящего зонда АСМ. Комплекс применяется для локальных электрофизических исследований материалов полупроводниковой электроники [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-32-00342) с использованием оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования (РЦЗМкп) при ФГБОУ ВО «РГРТУ» (срп.rsreu.ru) в НОЦ неупорядоченных и наноструктурированных материалов и устройств на их основе (ННМУ).

1. Д.С. Кусакин, В.Г. Литвинов, *Измерение электрической емкости точечного барьерного контакта металл-полупроводник*, Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета, **4(54-2)**, 132 (2015).
2. Д.С. Кусакин, А.В. Ермачихин, В.Г. Литвинов *Измерительный комплекс для локального исследования электрофизических свойств полупроводниковых структур*, XV Международная конференция NIDays-2016, 157 (2016).
3. Д.С. Кусакин, В.С. Литвинова, В.Г. Литвинов, Ю.В. Воробьев, Н.Б. Рыбин, *Методика локального измерения электрической емкости фемтофардного диапазона точечного барьерного контакта металл-полупроводник*, Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета, **4(50-2)**, 122 (2014).
4. Д.С. Кусакин, В.Г. Литвинов, А.В. Ермачихин, *Программа управления измерительным комплексом для локального исследования вольт-фарадных характеристик полупроводниковых материалов и структур*, Свидетельство о государственной регистрации программы ЭВМ № 2016618137, (21 июля 2016 г.).

Определение модуля упругости и силы адгезии материалов методом атомно-силовой микроскопии с применением модифицированных зондов

Г.Б. Мельникова, А.А. Маханек, А.С. Петровская, Е.Э. Константинова, С.А. Чижик

*Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова
Национальной академии наук Беларуси», 220072, Минск, Беларусь
galachka@gmail.com*

В работе представлены результаты расчета модуля упругости полидиметилсилоксана и мембран тромбоцитов, рассчитанные по модели Джонсона-Кенделла-Робертса и Герца на основании данных, полученных методом атомно-силовой микроскопии в различных режимах индентирования.

Using atomic force microscopy with modified probes for determination modulus of elasticity and adhesion strength of the materials

G.B. Melnikova, A.A. Makhanek, A. S. Petrovskaya, E.E. Konstantinova, S.A. Chizhik

A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, 220072, Minsk, Belarus

The results of calculation of elasticity modulus of polydimethylsiloxane and platelet membranes calculated by the Johnson-Kendell-Roberts and Hertz models are presented on the basis of data obtained by atomic force microscopy in various indentation regimes.

Цель – определить модуль упругости полидиметилсилоксана (ПДМС) и мембраны тромбоцитов в различных режимах статической силовой спектроскопии с использованием модифицированных зондов.

Материалы и методы. Тромбоциты фиксировали глутаровым альдегидом на пластинах слюды [1]. ПДМС получали методом полива раствора на стеклянную подложку. Время полимеризации 60 мин.

Процедуру статической силовой спектроскопии проводили на атомно-силовом микроскопе НТ-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) с применением коллоидных зондов CSG30_BIО жесткостью 0,6 Н/м, материал сферы SiO₂ диаметром 650 нм («TipsNano», Эстония) при различных временах индентирования от 12,59 до 128,4 с, и нагрузках кантилевера на поверхность образца – 40 и 60% от максимально допустимой. Модуль упругости рассчитывали по модели Герца [2] и Джонсона – Кенделла – Робертса (ДКР) [3]. Расчет всех параметров проводили по кривой отвода кантилевера от поверхности образца.

Результаты и их обсуждение. В результате проведенных исследований получено, что с увеличением нагрузки кантилевера на поверхность ПДМС увеличивается максимальная глубина внедрения от 70 до 100 нм (определено по модели Герца). При расчете по модели ДКР эти величины составляют 170 и 220 нм соответственно. При расчете по модели ДКР увеличение значений глубины внедрения связано с выбором точек контакта, соответствующих этим моделям. С увеличением нагрузки кантилевера и изменением времени индентирования модуль упругости и сила адгезии не изменяется в пределах экспериментальной ошибки при уровне значимости $p = 0,05$. Значение модуля упругости, рассчитанные по модели ДКР, составляет $330,1 \pm 9,4$ КПа ($AV \pm SE$), по модели Герца – $801,1 \pm 12,7$ КПа, силы адгезии $10,2 \pm \pm 0,3$ нН.

Максимальная глубина внедрения кантилевера возрастает при увеличении нагрузки внедрения в поверхность мембраны тромбоцитов: от 12,7 до 16,0 нм. При различных временах задержки и нагрузке кантилевера на поверхность мембраны тромбоцитов модуль упругости и сила адгезии не изменяется в пределах экспериментальной ошибки при уровне значимости $p = 0,05$. При глубине внедрения 5 нм модуль упругости

составляет $29,64 \pm 3,87$ МПа, сила адгезии $6,6 \pm 1,8$ нН. Данные величины не зависят от применяемой модели расчета. Следует также отметить, что при анализе кривых индентирования, выборе точки контакта и расчете по модели ДКР достижение постоянных значений модуля упругости наблюдается при глубинах внедрения 0,5–5 нм.

Так как увеличение времени индентирования к изменению значений модуля упругости не приводит, можно сделать вывод об отсутствии проявления вязких свойств исследуемых образцов. Различие в экспериментальной ошибке значений модуля упругости и силы адгезии для ПДМС и мембраны тромбоцитов обусловлено структурными особенностями исследуемой поверхности образцов.

1. G.V. Melnikova et al, *Series on Biomechanics*, **4**, 29, 12 (2015).
2. С.П. Тимошенко, Дж. Гудьер, *Теория упругости*, М. : Наука (1979).
3. K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts, *Proc. R. Soc. Lond.*, **324**. 301(1971).

Контроль формы наконечника наноиндентора с помощью пьезорезонансного зонда с тестовой решёткой

А.А. Русаков¹, Е.В. Гладких¹, К.С. Кравчук¹, Т.В. Казиева², С.В. Норкин², В.Н. Решетов²

¹*ФГБНУ ТИСНУМ, 108840, Троицк, Москва, Россия*
Alexey.A.Rusakov@yandex.ru

²*НИЯУ МИФИ, 115409, Москва, Россия*

Контроль формы алмазного пирамидального наконечника можно проводить с помощью пьезорезонансного зонда с тестовой решёткой. Рассмотрены факторы, влияющие на ошибку определения истинной формы острия наконечника и возможные способы её минимизации.

Shape verification of the nanoindenter's tip using a piezoresonance probe with a test grating

A.A. Rusakov¹, E.V. Gladkikh¹, K.S. Kravchuk¹, T.V. Kazyeva², S.V. Norkin², V.N. Reshetov²

¹*FSBI TISNCM, 108840, Troitsk, Moscow, Russia*

²*NRNU MEPhI, 115409, Moscow, Russia*

Shape verification of the diamond pyramidal tip can be carried out using a piezoresonance probe with a test grating. Factors influencing the tip's true shape determination error and possible ways of its reducing are considered.

Определение формы наконечника (индентора) – важная часть процедуры калибровки инструментальных нанотвердомеров, сильно влияющая на точность проводимых измерений. Для её контроля придумано множество прямых и косвенных методов [1]. Наиболее важной и трудной для определения формы частью индентора является его остриё. Форма острия отличается от идеальной пирамиды из-за особенностей процедуры огранки и изнашивания острия в процессе проведения индентационных испытаний. Для проведения корректных измерений твёрдости и модуля упругости в субмикронном диапазоне глубин погружения индентора требуется определение формы его острия с нанометровой точностью. Логичным для решения данной задачи является использование АСМ для характеристики формы индентора. Такого рода исследования с использованием метрологических АСМ, сопряжённых с трёхкоординатным лазерным гетеродинным интерферометром, проводились неоднократно. Опыт, полученный при такого рода исследованиях, позволил поставить вопрос о разработке специализированного компактного измерительного модуля, способного производить прецизионные измерения формы индентора в составе стандартного нанотвердомера любого производителя.

Типичный пьезокерамический зонд камертонной конструкции, используемый в сканирующих нанотвердомерах семейства НаноСкан, имеет рабочую длину биморфных веточек камертона 5 мм, ширину 2 мм и толщину 1 мм. Такого рода зонд допускает установку стандартной тестовой решётки типа TGZ или TGT (размером 5x5x0,5 мм) непосредственно на кончике веточки камертона. Размещение такого зонда на трёхкоординатном нанопозиционере позволяет оперативно получать изображения острия индентора просто установив такой измерительный модуль в качестве тестового образца и подведя исследуемое острие к поверхности тестовой решётки.

Оптимальным вариантом используемого тестового объекта является решётка типа TGT, содержащая массив находящихся на расстоянии 3 мкм кремниевых остриёв с хорошим аспектным отношением и радиусом кривизны кончика менее 10 нм. Типичная картина, получающаяся в ходе сканирования таким пьезорезонансным зондом алмазного индентора в форме пирамиды Берковича, представлена на Рисунке 1. Высота остриёв, расположенных на решётке TGT, не превышает 0,5 мкм, и этот фактор ограничивает

размер контролируемой таким образом области алмазного индентора. Для контроля функции формы на больших глубинах нужны тестовые структуры с большей глубиной и меньшим периодом [2].

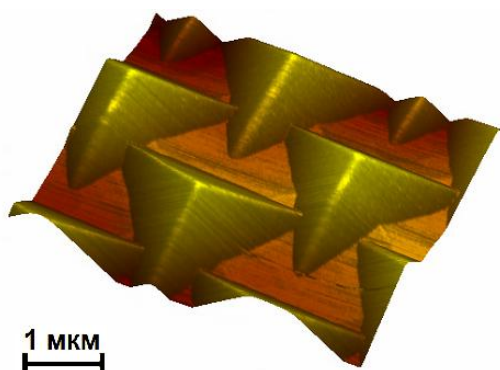


Рисунок 1. СЗМ-изображение алмазной пирамиды.

Предложенный метод контроля формы индентора предполагает неизменность зондирующих остриёв, участвующих в процессе сканирования формы алмазного индентора. Учитывая тот факт, что индентор является алмазным, вполне реальным в ходе сканирования становится износ кремниевого зондирующего острия. Простейшим способом проверки произошедшего износа может быть повторное сканирование индентора областью решетки, превышающей по размеру первую, и включающую её в качестве средней области.

Истирание остриёв в ходе сканирования является одним из факторов, искажающих истинную форму индентора. Как было показано в [3], для пьезорезонансных зондов, используемых в приборах НаноСкан, наиболее действенным методом уменьшения скорости износа тестовых остриёв является уменьшение амплитуды колебаний зонда и снижение уровня прижима зонда к индентору, то есть рабочего сдвига резонансной частоты камертонного зонда.

Величина допустимого уровня прижима задается формулой $\frac{\Delta f}{f_0} < \frac{R^2}{k_0 A^2} \frac{H^4}{E^{*3}}$ и для кремниевых остриёв приводит к оценке $\Delta f/f_0 < 10^{-4}$, что вполне достижимо для НаноСкан.

Вторым фактором, влияющим на определяемую таким способом форму острия индентора, является ошибка, обусловленная тем, что в процессе сканирования зондирующее остриё касается поверхности алмазного индентора разными участками своей поверхности. Учитывая типичную величину радиуса кривизны остриёв решётки TGT (10 нм) и угла заточки индентора Берковича (65,3°), данная ошибка может достигать 10 нм и требует учёта при определении истинной функции формы алмазного индентора. В случае стачивания острия ошибка становится еще больше, приводя к завышению функции площади исследуемого индентора. К сожалению, устранение данной методической ошибки в такого рода измерениях невозможно только на основе результатов сканирования формы индентора.

Одним из путей преодоления данного вида неопределенности при измерении формы индентора является использование определенного рода предположений о форме индентора и верификация модельных представлений по результатам сканирования линейных структур с точно известными линейными размерами типа решеток TGZ [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 15-08-06298.

1. А. Усеинов, К. Кравчук, К. Гоголинский, *Наноиндустрия* **40**, 2, 38 (2013).
2. К.В. Гоголинский, К.Л. Губский, А.П. Кузнецов и др. *Измерительная техника* **4**, 18 (2012).
3. К.В. Гоголинский, И.И. Маслеников, В.Н. Решетов, А.С. Усеинов *Приборы и техника эксперимента* **5**, 90 (2013).

Реализация профилирования в твердомерах с использованием подходов СЗМ

Е.В. Гладких, К.С. Кравчук, И.И. Маслеников, А.А. Русаков, С.В. Прокудин, А.С. Усеинов

*ФГБНУ ТИСНУМ, 108840, Троицк, Москва, Россия
ekat.gladkih@yandex.ru*

Реализован режим профилирования на твердомерах семейства «НаноСкан-4D», основанный на регистрации фазового сдвига между возбуждающей силой и возникающими колебаниями. Были определены оптимальные режимы работы, обеспечивающие высокую скорость профилирования при минимальном механическом воздействии на поверхность образца.

Implementation of profiling in hardness testers with application of SPM methods

E.V. Gladkikh, K.S. Kravchuk, I.I. Maslenikov, A.A. Rusakov, S.V. Prokudin, A.S. Useinov

FSBI TISNCM, 108840, Troitsk, Moscow, Russia

The profiling mode in NanoScan-4D family hardness testers is based on recording the phase shift between the generating force and the excited oscillations. Optimal parameters were determined to provide a high velocity of profiling with minimal mechanical influence on the surface of the sample.

Отличительной особенностью современных сканирующих зондовых микроскопов является использование миниатюрных кремниевых кантилеверов для фиксации факта контакта острия зонда с исследуемой поверхностью. Типичный наноиндентер, то есть прибор для измерения твёрдости и модуля Юнга материала методом инструментального индентирования, использует подвижную сенсорную систему весом в миллионы раз большим, чем вес стандартного кантилевера. При этом жёсткость системы подвеса твердого индентора в сотни и тысячи раз выше жёсткости кантилевера. Резонансные частоты сенсорного модуля наноинденторов редко превышают сотню герц, то есть в тысячи раз ниже, чем у типичного кантилевера. Таким образом, типичный наноиндентор является достаточно грубым с точки зрения СЗМ прибором, мало пригодным для исследования топографии поверхности. Тем не менее, благодаря высокому разрешению по силе и смещению, работая в режиме резонансного возбуждения, типичный наноиндентор может быть использован для изучения изделий сложной формы и измерения механических и фрикционных свойств объёмных материалов и тонких покрытий во время сканирования с микронным пространственным разрешением [1].

В качестве нанотвердомера в представленном исследовании использовался прибор НаноСкан-4D с резонансной частотой системы подвеса индентора 80 Гц, массой подвижной части 30 г и жесткостью системы подвеса 7 кН/м. При этом добротность системы подвеса индентора Q равнялась 30, минимально регистрируемое смещение 0,1 нм, а порог обнаружения по силе 1 мкН, в полосе частот 0,1 Гц–1 кГц. Типичным режимом работы наноинденторов при профилировании является сканирование в режиме постоянной силы прижима. Это своеобразный аналог контактного режима в АСМ. Благодаря высокому разрешению по силе и использованию высокоэффективных систем виброизоляции, типичный наноиндентор может сканировать поверхность при уровне прижима в несколько мкН (типичная величина для приборов типа НаноСкан-4D и G200 от 5 мкН до 10 мкН, специальные модули наноинденторов фирмы Hysitron обещают сканирование с уровнем прижима в несколько сотен нН [2]). В таком режиме с использованием датчика боковой силы можно одновременно с профилем рельефа поверхности получать информацию о коэффициенте сухого трения острия индентора о

поверхность материала. Неприятной особенностью такого режима работы является неизбежная модификация поверхности исследуемого изделия.

Существенно повысить качество сканирования поверхности прибором НаноСкан-4D удалось, реализовав режим, аналогичный режиму полуконтактного резонансного возбуждения кантилевера. Из двух возможных режимов контроля прижима колеблющегося зонда к поверхности (по изменению амплитуды и по изменению сдвига фазы) был выбран режим фазового контроля сдвига резонансной частоты, так как последний обеспечивает как большее быстродействие, так и наименее подвержен влиянию разного рода возмущающих факторов. Использование динамического метода контроля контакта зондирующего острия с поверхностью позволило на порядок понизить уровень среднего значения силы взаимодействия острия с поверхностью за счет использования резонансного режима возбуждения сенсорной системы подвеса [3]. Было испытано несколько алгоритмов измерения сдвига резонансной частоты при контакте с поверхностью, а также режимы работы с различной амплитудой колебаний зондирующего острия.

Пример протяжённого профиля сложной пресс-формы, полученный с использованием прибора НаноСкан-4D, представлен на Рисунке 1 (амплитуда колебаний зондирующего острия была 100 нм, уровень силы взаимодействия составлял менее 1 мкН).

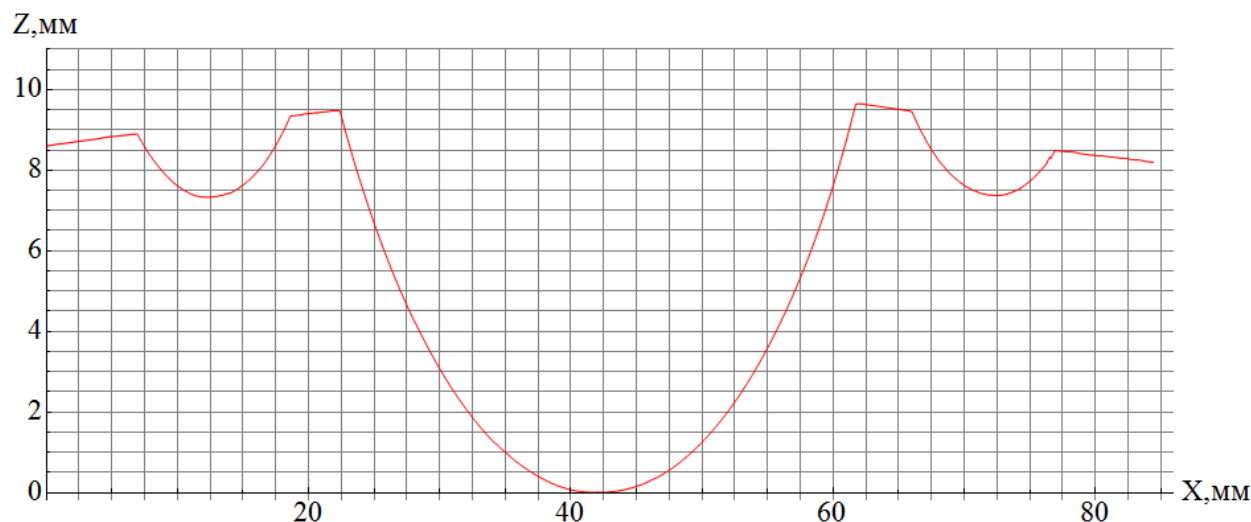


Рисунок 1. Пример профиля, полученного на твердомере НаноСкан-4D.

Проведённое исследование показало, что оптимальная амплитуда резонансных колебаний должна на порядок превышать уровень сейсмического шума в лабораторном помещении, а самым эффективным и быстрым способом контроля контакта является метод регистрации фазового сдвига между возбуждающей силой и возникшими колебаниями.

1. И.И. Маслеников, В.Н. Решетов, Б.А. Логинов, А.С. Усеинов Картографирование механических свойств наноструктурированных материалов с помощью пьезорезонансного зонда, *Приборы и техника эксперимента*, **3** (2015).
2. www.hysitron.com
3. А.С. Усеинов, В.Н. Решетов и др. Исследование свойств тонких покрытий в режиме динамического механического анализа с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-4D», *Наноиндустрия*, **1** (2016).

Зондовые методы испытания адгезионных и вязко-упругих свойств поверхности некоторых эластомеров

Д.Л. Загорский^{1,2}, Р.В. Гайнутдинов¹, О.О. Щербакова², Т.И. Муравьева²

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Россия

²Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, 119526, Москва, Россия
shcherbakovaoo@mail.ru

В работе исследовалось влияние различных модификаторов (технический углерод, оксид графена и фторсодержащий модификатор) на эксплуатационные свойства низкотемпературных уплотнительных резин. Показано, что введение технического углерода, приводит к значительному увеличению прочности и модулей при растяжении.

Probe Microscopy of Adhesive and Viscous parameters of Elastomers

D.L. Zagorskiy^{1,2}, R.V. Gainutdinov¹, O.O. Shcherbakova², T.I. Muravyeva²

¹ Center of Crystallography and Photonics of RAS, Moscow

² Institute for Problems in Mechanics of RAS, Moscow

The influence of different Modifying Agents (Technical Carbon (TC), Graphene Oxide and fluorine composite) on operating parameters of Low-temperature Rubbers was investigated. It was shown that addition of TC leads to significant increase of strength and strain modulus.

Эластомеры активно применяются в различных областях народного хозяйства, в частности в качестве элементов уплотнителей, используемых в экстремальных условиях. В настоящей работе исследовался один из типов эластомеров - низкотемпературные уплотнительные резины. Все резины были синтезированы на основе полипропиленоксидного каучука, свойства которого хорошо известны [1]. Изучалось влияние модификаторов различного типа (технический углерод (ТУ), оксид графена (ОГ) и фторсодержащий модификатор) на эксплуатационные свойства и свойства поверхности. Условия эксплуатации моделировались на трибометре UMT-2. Исследовались образцы до и после трибологических тестов. Поверхности образцов изучались методами СЭМ и СЗМ. СЭМ FEI QUANTA 650 использовался в режиме низкого вакуума. Применялись СЗМ SMART SPM-TM и NTEGRA Prima (НТ-МДТ). Первый использовался в режиме тейпинга. (Применялся зонд fpN01 с жесткостью балки ~ 3.7 Н/м и резонансной частотой $f \sim 150$ кГц, $R \sim 15$ нм). Вторым использовался для изучения адгезионных и вязко-упругих свойств поверхности образцов. Применялись зонды HA-NC ScanSens, (жесткость балки $k \sim 3.5$ Н/м, р. частота $f \sim 140$ кГц).

На Рисунке 1 приведены полученные результаты (на примере образца с фторсодержащим компонентом): СЭМ изображения до и после испытаний и СЗМ изображение после испытаний.

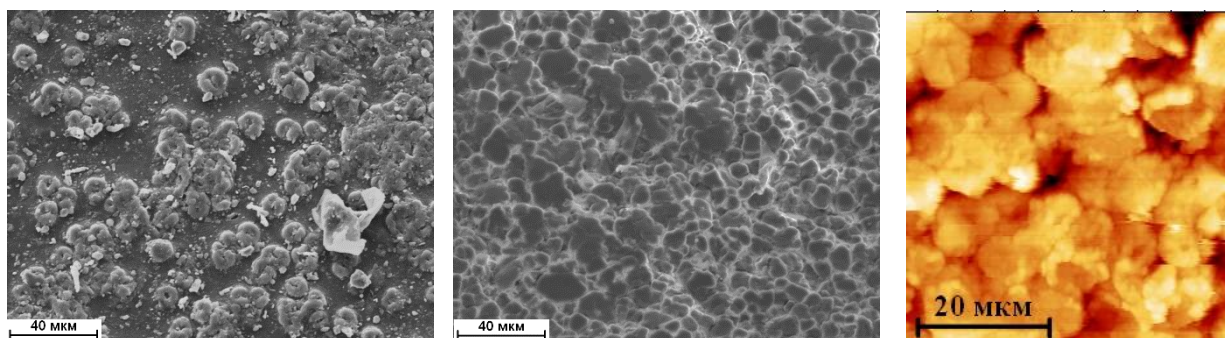


Рисунок 1. СЭМ изображения поверхности: слева - до трибологических испытаний, в середине - после испытаний, справа – соответствующее СЗМ- изображение.

Анализ изображений показывает, что после трибологических испытаний произошло сглаживание поверхности и более равномерное распределение различных фаз по поверхности. Хорошо видно, что результаты, полученные двумя методами микроскопии взаимно дополняют друг друга.

«Дополнительные» моды СЗМ: Методом силовых кривых изучены адгезионные свойства поверхности. На Рисунке 2 приведены результаты для образца (модифицированного двумя компонентами -ТУ и фторсодержащим) до и после трибологических испытаний.

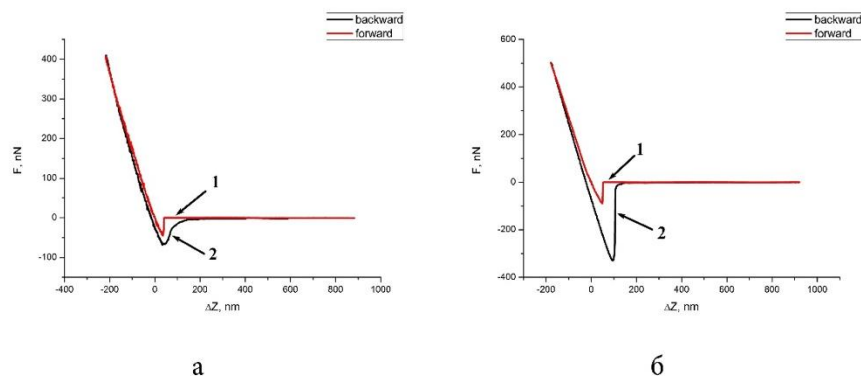


Рисунок 2. Кривые подвода-отвода (силовые кривые; 1- подвод, 2- отвод), а - образец после трибологических испытаний, б - исходный образец.

Анализ силовых кривых позволяет также оценить адгезию исследуемого материала к материалу острия кантилевера, которая определяется величиной силы, при которой происходит резкий отрыв острия кантилевера от поверхности образца при его отводе.

Упругие характеристики изучались также и методом модуляции силы, заключающемся в изучении затухания колебаний в образце (последнее определяется упругими свойствами поверхности). Метод состоит в том, что сканер с образцом совершает вертикальные колебания на резонансной частоте сканера (в данном случае 7 кГц). Зонд регистрирует осцилляции образца. В зависимости от жесткости поверхности образца меняется амплитуда колебаний системы «зонд – образец». Получены для того же образца результаты-топография и карта амплитуды после испытаний (Рис. 3).

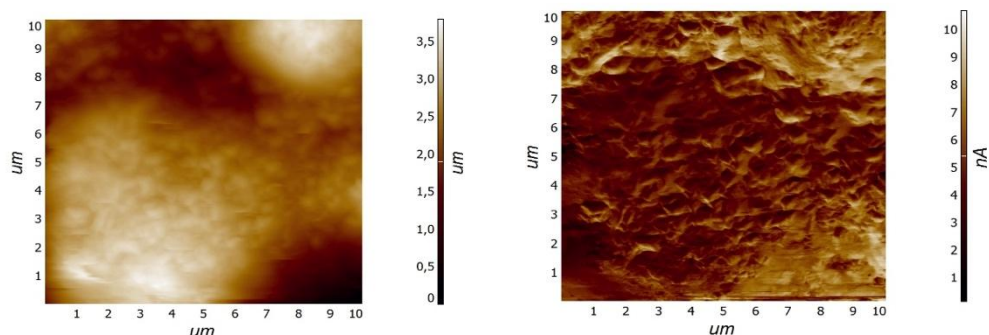


Рисунок 3. Образец после испытаний: слева – топография, справа – соотв. карта амплитуды.

Таким образом, показано, что все исследованные композиции обладают достаточно высокими прочностными свойствами, достаточными для применения разработанных резин в качестве уплотнительных материалов. Введение ТУ, который представляет собой активный усиливающий наполнитель [2], приводит к увеличению прочности и модулей при растяжении, что связано с высоким уровнем межфазного взаимодействия каучука и наполнителя. Очевидно, ТУ является лучшим модификатором.

Работа проведена при поддержке гранта РФФ 14-29-00198.

1. В.В. Портнягина, Н.Н. Петрова *Каучук и резина*. **6**, 40 (2014).
2. А.Е. Корнев *Технология эластомерных материалов*. –М: Из-во «Эксим»,– 288 (2000).

Оценка микрорельефа поверхности кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей методом атомно-силовой микроскопии

Ю.Ю. Журавлева, О.Н. Малинкина, А.Б. Шиповская, Д.Н. Браташов

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
zhuravleva11.03@mail.ru

Методом атомно-силовой микроскопии проведены оценки микрорельефа поверхности кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей, полученных по золь-гель технологии. Все синтезированные образцы характеризуются сложным поверхностным рельефом с дефектами в виде впадин неправильной или сферической формы и выступов различной высоты и диаметра. Обнаружено влияние молекулярной массы и концентрации хитозана на масштаб шероховатости поверхности материала.

Evaluation of the surface microrelief of silicon-chitosan-containing glycerogrogels by atomic force microscopy

Yu.Yu. Zhuravleva, O.N. Malinkina, A.B. Shipovskaya, D.N. Bratashov

Saratov State University, 410012, Saratov, 83 Astrakhanskaya Str.

The method of atomic force microscopy was used to estimate the microrelief of the surface of silicon-chitosan-containing glycerogrogels obtained by sol-gel technology. All synthesized samples are characterized by a complex surface relief with defects in the form of depressions of irregular or spherical shape and protrusions of various heights and diameters. The influence of the molecular weight and the concentration of chitosan on the scale of the surface roughness of the material was found.

Биосовместимые гидрогелевые системы на основе солей хитозана с фармакопейными органическими кислотами являются перспективными материалами для применения в медицине и фармакологии и косметологии, т.к. ранозаживляющим и иммуностропным действием. Также для них характерно проявление дермо- и мукоадгезивных свойств, обусловленных микрорельефом (шероховатостью) поверхности. Известно, что масштаб шероховатости определяет площадь поверхности и способность гидрогелевого субстрата к клеточной адгезии и пролиферации. В настоящее время наиболее перспективным методом анализа шероховатости поверхности является атомно-силовая микроскопия (АСМ), позволяющая проводить исследование без предварительной пробоподготовки и разрушения структуры материала, т.е. в близких к нативным условиям.

Методом АСМ исследовался микрорельеф поверхности кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей, полученных золь-гель синтезом с использованием хитозана (ХТЗ) с ММ = 38 и 200 кДа, водного раствора гликолевой кислоты и тетраглицеролата кремния в разном соотношении компонентов. Образцы формировали на стеклянной подложке, толщина гидрогелевого слоя ~100 мкм. Шероховатость оценивали на зондовой установке «Интегра-Спектра» с использованием Si-кантилеверов (ЗАО «НТ-МДТ», г. Зеленоград). Получение и обработку изображений осуществляли по программе *Gwyddion*.

Анализ АСМ-изображений показал, что все синтезированные образцы характеризуются сложным поверхностным рельефом. На их поверхности обнаруживаются дефекты, впадины неправильной или сферической формы (глубина ~0.1–0.4 мкм, ширина ~0.5–12 мкм), а также выступы разной высоты и диаметра. Для образцов обеих ММ вертикальный шаг неровностей варьируется в диапазоне 0.2 - 0.9 мкм, горизонтальный – ~1–10 мкм. При этом масштаб шероховатости определяется не только ММ полимера, но и содержанием ХТЗ в системе. Для концентрированных по полимеру гидрогелей на основе ХТЗ-38 в большей степени характерно наличие выступов, а на основе ХТЗ-200 – впадин.

Самоорганизация трипептида L-глицил- L-глицил -L-глицин в пленках до и после взаимодействия с парами органических веществ по данным АСМ

А.С. Морозова¹, С.А. Зиганшина², А.А. Бухараев^{1,2}, М.А. Зиганшин¹

¹ Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, 420008, г. Казань, Россия
morozova_anna_s@mail.ru

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского центра РАН, 420029, г. Казань, Россия

Методом АСМ исследовано влияние паров органических соединений и подложки на морфологию поверхности пленок трипептида L-глицил- L-глицил -L-глицин.

Self-organization of tripeptide L-glycyl-L-glycyl-L-glycine in films before and after interaction with vapors of organic substances according to AFM

A.S. Morozova¹, S.A. Ziganshina², A.A. Bukharaev^{1,2}, M.A. Ziganshin¹

¹ Kazan Federal University, 420008, Kazan, Russia

² The Kazan E. K. Zavoisky Physical-Technical Institute of the Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 420029, Kazan, Russia

The effect of vapors of organic compounds and substrates on the morphology of the surface of L-glycyl-L-glycyl-L-glycine tripeptide films was studied by AFM.

Биосовместимые материалы на основе олигопептидов активно исследуются благодаря возможности их применения в различных технологиях [1]. Главной особенностью олигопептидов, вызвавшей интерес, является их способность к самоорганизации с образованием разнообразных наноструктур в зависимости от условий [2]. Такие наноструктуры находят практическое применение в оптике, в системах для хранения и преобразования энергии, при изготовлении биосенсоров. Благодаря биосовместимости наноструктуры на основе олигопептидов применяются в здравоохранении [3]. Глицин входит в состав многих белков и биологически активных соединений. В организме человека используется в качестве источника энергии и участвует в синтезе глюкозы, играет важную роль в функционировании мозга [4]. Исследования свойств трипептида на основе глицина представляют большой интерес в связи с возможностью его использования при производстве биологически активных и лекарственных препаратов.

В настоящей работе методом атомно-силовой микроскопии исследована самоорганизация трипептида L-глицил-L-глицил-L-глицин (GGG) в пленке под действием паров органических соединений (спирты, азотсодержащие и хлорпроизводные соединения) и воды на различных подложках. Исследования проводили на микроскопе Solver P47Pro (НТ-МДТ, Россия) с помощью стандартных кантилеверов NSG11.

Для получения пленок GGG на поверхность подложек методом капельного испарения наносилось 40 мкл раствора трипептида с концентрацией 1 мг/мл в смеси метанол-вода (в соотношении 1:1). В качестве подложек были использованы высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) и слюда. Насыщение парами органических соединений проводили в течение 2-3 часов при комнатной температуре.

Были получены АСМ изображения пленок GGG, нанесенных на ВОПГ (Рис. 1а) и слюду (Рис. 1б). Установлено, что подложка оказывает значительное влияние на морфологию начальной пленки трипептида. В случае гидрофобного пирографита на поверхности формируется аморфная пленка трипептида (Рис. 1а). Шероховатость на скане 10x10 составляет 5.8 нм. Для гидрофильной слюды наблюдается самоорганизация

трипептида с образованием протяженных слоев толщиной от 3 до 6.5 нм (Рис. 1б). Шероховатость на скане составила 19.2 нм.

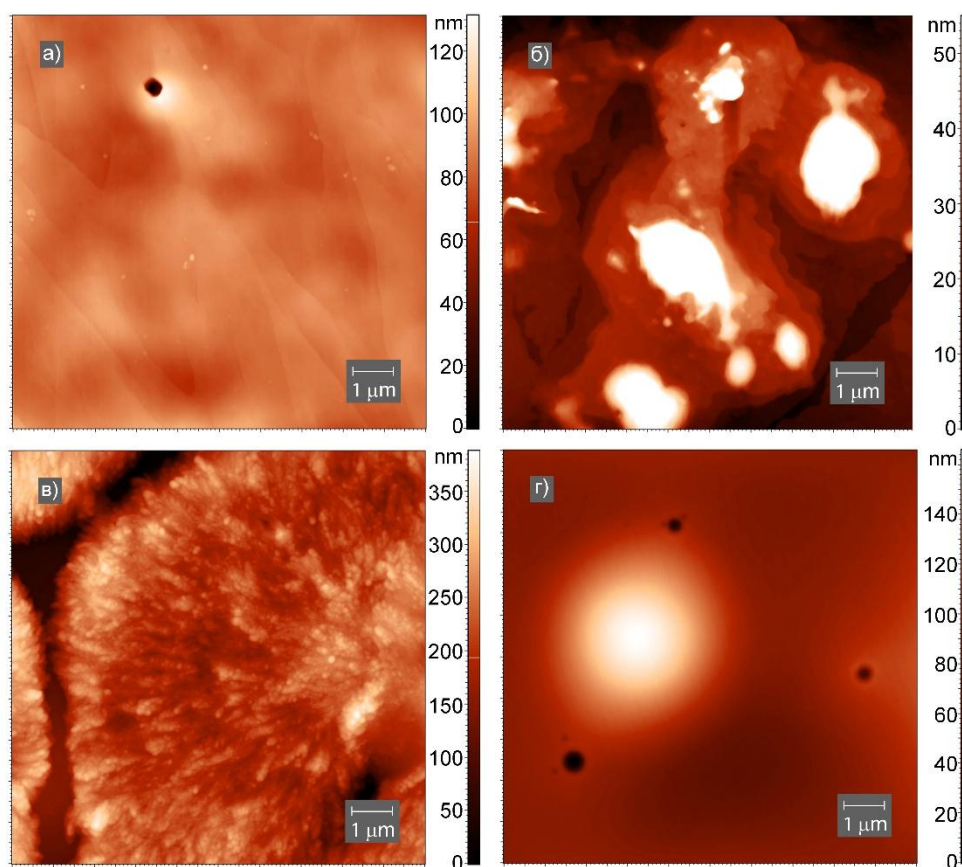


Рисунок 1. АСМ изображение пленок GGG, нанесенных на ВОПГ (а, в) и слюду (б, г), до (а, б) и после (в, г) насыщения парами бензола.

Изучено влияние паров органических соединений, относящихся к различным классам, на морфологию поверхности пленок трипептида GGG. Насыщение парами бензола пленки, нанесенной на ВОПГ, приводит к образованию кристаллических наноструктур (рис. 1в). В случае пленки, нанесенной на слюду, при насыщении парами бензола происходит выравнивание пленки и формирование пор глубиной 70 нм (рис 1г). Похожим действием обладают пары пиридина. Насыщение парами хлороформа и дихлорметана пленок GGG, нанесенных на слюду, не приводит к изменению их морфологии. В то время как у пленок, нанесенных на ВОПГ, наблюдается значительное набухание поверхности и формирование небольших слоистых кристаллов. Действие паров спиртов на пленку GGG независимо от подложки приводит к формированию кристаллических наноструктур.

Таким образом, в зависимости от типа подложки трипептид GGG образует аморфную пленку (ВОПГ) или протяженные слои (слюда). В результате действия паров органических соединений на пленки GGG преимущественно образуются слоистые кристаллы. Исключение составляет действие ароматических соединений (бензол, пиридин). Полученные результаты могут быть полезными для разработки методики управляемой самоорганизации короткоцепных олигопептидов под действием паробразных соединений.

1. J.J. Panda, V.S. Chauhan, *Polym. Chem.* **5**, 4418 (2014)
2. N. Habibi, N. Kamaly, A. Memic, H. Shafiee, *Nano Today.* **11**, 41 (2016)
3. S. Kim, J.H. Kim, J.S. Lee, C.B. Park, *Small.* **30**, 3623 (2015).
4. M. Akram, M. Altaf, Kabir-ud-Din, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* **82**, 217 (2011).

Piezoelectric properties of α -glycine and DL-alanine single crystals

T.D. Gubarev¹, S.G. Vasilev¹, P.S. Zelenovskiy¹, I. Lubomirsky², A.L. Kholkin^{1,3}, V.Ya. Shur¹

¹ School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620002, Ekaterinburg, Russia
gubarev-t@mail.ru

² Weizmann Institute of Science, 7610001, Rehovot, Israel

³ Department of Physics & CICECO – Materials Institute of Aveiro, University of Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal

Glycine and alanine are amino acids that are used in the biosynthesis of proteins. The L-isomer of alanine is one of the 20 amino acids encoded by the human genetic code. D-alanine occurs in bacterial cell walls and in some peptide antibiotics. Recently, strong pyroelectric properties of mixed DL-alanine single crystals have been found [1]. α -glycine is crystallized in form of centrosymmetric nonpolar crystals and, therefore does not exhibit piezoelectric properties. However, recently was demonstrated that doping nonpolar crystals of amino acid with another amino acid leads to developing pyroelectric properties [2].

We present the results of studying piezoelectric properties in pure DL-alanine and α -glycine crystals doped with amino acids: L-alanine, L-serine, and phase transformations in pure DL-alanine crystals. Crystals were provided by Weizmann Institute of Science. Piezoelectric properties have been measured with high spatial resolution by piezoresponse force microscopy (PFM) using Asylum MFP 3D (Asylum Research, USA). Phase transformation was visualized by PFM.

α -glycine crystals doped with L-alanine demonstrated strong piezoelectric properties with the value of d_{eff} up to 50 pm/V. Crystals doped with L-serine demonstrated weaker piezoelectric properties with d_{eff} value up to 35 pm/V. Pure DL-alanine crystals demonstrated very weak piezoelectric properties and measured value of d_{eff} up to 10 pm/V. Furthermore, piezoresponse was measured at different angles between cantilever and crystallographic c-axis (vector PFM mode).

The temperature dependence of piezoelectric response was measured in the temperature range from 25 to 110°C. For doped α -glycine crystals piezoresponse reversibly decreases with temperature. While for pure DL-alanine crystals piezoresponse decrease is irreversible. However, after two weeks measurements were repeated experiment and found piezoresponse was back to its initial level.

Moreover, the kinetics of the phase transformation from piezoelectric to non-piezoelectric phase was investigated in DL-alanine crystals by in situ PFM visualization. The phase transformation was induced by high humidity (above 50%). The measured constant velocity of the phase boundary motion is about 4 nm/s.

1. E. Mishuk, I. Weissbuch, M. Lahav, I. Lubomirsky, *Crystal Growth & Design*, **14**, 3839 (2014).
2. S. Piperno, E. Mirzadeh, E. Mishuk, D. Ehre, S. Cohen, M. Eisenstein, M. Lahav, I. Lubomirsky. *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 6513 (2013).

Измерения локальных модулей Юнга микро- и нанотрубок дифенилаланина

В.В. Южаков¹, А.С. Нураева¹, С.Г. Васильев¹, П.С. Зеленовский¹, Д.С. Чезганов¹,
А.Л. Холкин^{1,2}, В.Я. Шур¹

¹*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, 620000, Россия
vladimir.yuzhakoff@mail.ru*

²*Department of Physics & CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Aveiro, 3810-193
Portugal*

Значения локальных модулей Юнга микро-и нанотрубок дифенилаланина были получены методом механического наноиндентирования. Показано, что в неполярной плоскости модуль Юнга зависит от содержания воды в наноканалах. Впервые получены экспериментальные значения модуля Юнга в полярной плоскости.

Measurements of local Young's moduli of diphenylalanine micro- and nanotubes

V.V. Yuzhakov¹, A.S. Nuraeva¹, S.G. Vasilev¹, P.S. Zelenovskiy¹, D.S. Chezganov¹,
A.L. Kholkin^{1,2}, V.Ya. Shur¹

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000 Ekaterinburg, Russia
vladimir.yuzhakoff@mail.ru*

²*Department of Physics & CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Aveiro, 3810-193
Portugal*

The values of the local Young's moduli of micro- and nanotubes of diphenylalanine were obtained by mechanical nanoindentation. It is shown that in the nonpolar plane the Young's modulus depends on the water content in the nanochannels. The experimental values of Young's modulus in the polar plane were obtained for the first time.

Самоорганизация биоорганических материалов является удобным инструментом для изготовления различных функциональных микро- и наноустройств [1]. Недавно внимание исследователей привлекли нанотрубки ароматического дипептида дифенилаланина (ДФА), состоящего из двух молекул аминокислоты фенилаланин (ФА), которые обладают выраженными пьезоэлектрическими [2], сегнетоэлектрическими [3], и пирозлектрическими [4] свойствами и могут быть использованы для создания новых биосенсоров и биоэлектронных и биомолекулярных устройств. Однако их механические свойства, в особенности в направлении, параллельном полярной оси нанотрубки, изучены недостаточно.

В данной работе представлены результаты систематических исследований модулей Юнга микро- и нанотрубок ДФА, выращенных из раствора мономера (Bachem AG, Швейцария) в смеси воды с гексафторизопропанолом (1,1,1,3,3,3-Гексафторо-2-пропанол, НФР). Модули Юнга измерялись локально в 2 направлениях (перпендикулярном и параллельном полярной оси трубки) при помощи сканирующего нанотвердомера НаноСкан-4D (ФГБНУ ТИСНУМ, Россия). Уменьшение количества воды в наноканалах производилось путём контролируемого нагрева микро- и нанотрубок в муфельной электропечи, а также методом лиофильной сушки.

В направлении, перпендикулярном полярной оси микро- и нанотрубок, было обнаружено бимодальное распределение значений локального модуля Юнга с характерными значениями $E_1=8$ ГПа и $E_2=24$ ГПа, что было отождествлено с различной степенью заполнения наноканалов микро- и нанотрубок молекулами воды. Для проверки этой гипотезы были проведены контролируемый отжиг исходных микро- и нанотрубок при температуре 80°C в течение 8 часов, а также лиофильная сушка в течение 3 часов. В обоих случаях

наблюдалось смещение распределения модуля Юнга в область малых значений с одним характерным значением $E=4,7$ ГПа. Данное значение близко к значению, рассчитанному в приближении РВЕ [5] для нанотрубки, канал которой не содержит воду, что подтверждает гипотезу о зависимости значений локального модуля Юнга микроотрубок ДФА от содержания воды в наноканалах.

Для проведения измерений в направлении, параллельном полярной оси, микроотрубки ДФА заливались эпоксидной смолой для фиксации микроотрубок в вертикальном положении. Показано, что модуль Юнга в полярной плоскости обладает одномодальным распределением с характерным значением, близким к полученным ранее расчётным значениям 15,85 ГПа [5] и 15,91 ГПа [6].

Исследование выполнено с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых (МК-2294.2017.2) и Правительства РФ (акт 211, соглашение 02.А03.21.0006).

1. J.-M. Lehn, *Science* **295**, 2400 (2002).
2. S. Vasilev et al, *J. Phys. Chem. Solids* **93**, 68 – 72 (2016)
3. Z. Gan, X. Wu, X. Zhu, J .Shen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **52**, 2056 (2013).
4. A. Esin et al, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 142902 (2016).
5. I. Azuri et al, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 963 (2014).
6. P. Zelenovskiy, I. Kornev, S. Vasilev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 29681 (2016).

Converse Piezoelectricity and Ferroelectricity in Crystals of Lysozyme Protein Revealed by Piezoresponse Force Microscopy

A. Stapleton^{1,2}, M. Ivanov³, M.R. Noor^{2,4}, C. Silien^{1,2}, A.A. Gandhi^{1,2}, T. Soulimane^{2,4}, A.L. Kholkin³, S.A.M. Tofail^{1,2}

¹*Department of Physics and Energy, University of Limerick, Limerick, Ireland*

²*Bernal Institute, University of Limerick, Limerick, Ireland*

³*Department of Materials and Ceramic Engineering and CICECO, University of Aveiro, Aveiro, Portugal*

⁴*Chemical and Environmental Science Department, University of Limerick, Limerick, Ireland*
tofail.syed@ul.ie, kholkin@ua.pt

In recent years, piezoresponse force microscopy (PFM) has been used to investigate the piezoelectric and ferroelectric behaviour of many biological materials. Piezoelectricity has been studied in fibrous proteins such as collagen [1, 2] and elastin [3], with the later also demonstrating ferroelectricity. However, a comprehensive understanding of piezoelectricity and ferroelectricity in *non-fibrous proteins* is lacking.

In the classical sense, piezoelectricity can only occur in materials with a non-centrosymmetric structure. It is not known whether this classical theory of piezoelectricity applies to protein piezoelectricity. As non-fibrous proteins can be crystallized, they present a unique perspective from which to address these questions. Such studies have not been realized to date, perhaps because of the challenges associated with electroding fragile protein crystals while maintaining their hydration. Here, we grow crystals of the globular protein lysozyme within a film. PFM in both contact mode and hybrid mode were used to investigate if lysozyme crystals demonstrate the converse piezoelectric effect. Hybrid PFM was employed to map the mechanical properties of lysozyme crystals at the surface. Ferroelectricity in lysozyme crystals was also detected by switching-spectroscopy PFM (SS-PFM). We explain these findings using crystallographic principles and propose that the presence of defects within the crystal may lower the symmetry of lysozyme to a polar one. Our findings point towards the potential of exploiting lysozyme and other proteins in technical applications, especially those in which biocompatibility is critical.

Acknowledgement: Funding from the Irish Research Council Embark Postgraduate Scholarship (2012-2015) is acknowledged. CICECO and FCT are acknowledged via grant Pest-C/CTM/LA0011/013.

1. M. Minary-Jolandan, M.F. Yu, *Nanotechnology*, **20**, 8 (2009).
2. D. Denning et al., *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **102**, 2 (2014).
3. Y. Liu et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **111**, 27 (2014).

Chemically stable diphenylalanine peptide microtubes: structure, properties, application.

A. Nuraeva¹, S. Kopyl², S. Vasilev¹, P. Zelenovskiy¹, V.V. Yuzhakov¹, S. Tofail³,
V.Ya. Shur¹, A.L. Kholkin^{1,2}

¹ School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000 Ekaterinburg, Russia

² Department of Physics and CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal

³ Department of Physics & Energy, University of Limerick, V94 T9PX, Limerick, Ireland
svitlanakopyl@ua.pt

The diphenylalanine (FF) is one of the self-assembling peptides which have recently become a focus of intensive research in the field of nanomaterials due to its promising applications in various technological fields [1]. FF structures possess unique physical and chemical properties such as high rigidity [2], unique optical properties related to quantum confinement of electrons and holes [3], appreciable thermal stability as well as exceptional piezoelectric effect [4] and ferroelectricity [5]. FF structures have shown great potential to be employed in nano and micro devices [1,5,6]. The chemical stability of these structures is a necessary prerequisite for their successful application. However, in solution, the peptide nanotubes can easily be dissolved in several solvents including water. The instability of FF tubes in solution is a major limitation to realizing FF structures.

In the present work we report the results of our recent studies on the growth and characterization of chemically stable microtubes from diphenylalanine. The stable microtubes were fabricated by modifying well-known procedure [7], they were grown in a solution with a low water content. The modifications introduced into the procedure led to the formation of large microtubes that remain stable in the aqueous environment for at least 21 days. These materials were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction techniques, RAMAN spectroscopy for determining the structure of microtubes. It was established that obtained tubes have cyclo-diphenylalanine (cycloFF) structure. CycloFF is an FF derivative. The mechanism of tubes formation under these conditions is discussed. The piezoelectric and mechanical properties of obtained microtubes were investigated. It was found, that piezoelectric coefficients are comparable to that for FF tubes, Young's modulus is several times smaller than that of FF tubes.

Thus, the obtained chemically stable microtubes are an attractive material for the fabrication of future generation of micro devices.

The equipment of Ural Center for Shared Use “Modern Nanotechnology” UrFU has been used. The work was financially supported by the Government of the RF (Act 211, Agreement 02.A03.21.0006) and by the joint project Portugal-Turkey (TUBITAK/0006/2014).

1. L. Adler-Abramovich, E. Gazit, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6881(2014).
2. P. Zelenovskiy, I. Kornev, S. Vasilev, A.L. Kholkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 2968 (2016).
3. Q. Li, Y. Jia, L.R. Dai, Y. Yang, J.B. Li, *ACS Nano*, **9**, 2689 (2015).
4. A.L. Kholkin, N. Amdursky, I. Bdikin, E. Gazit, G. Rosenman, *ACS Nano*, **4**, 610 (2010).
5. A. Heredia, I. Bdikin, S. Kopyl et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 46 (2010).
6. E.D. Bosne, A. Heredia, S. Kopyl et al., *Appl. Phys. Lett.* **102**, 073504 (2013).
7. M. Reches, E. Gazit, *Science*, **300**, 625 (2003).

Высокоскоростное точное осаждение клеток с помощью импульсного электрогидродинамического метода печати

А.В. Макаев, Е.А. Мингалиев, В.Р. Карпов, И.В. Зубарев, В.Я. Шур

¹*Институт естественных наук и математики, Уральский Федеральный Университет, 620000, Екатеринбург, Россия*
andrey.makaev@urfu.ru

Было проведено исследование генерации микро-капель питательной среды с живыми клетками методом импульсной электродинамической печати. *In-situ* визуализация с помощью высокоскоростной камеры позволила измерить характерные времена процесса генерации капель и определить оптимальные параметры печати. На стеклянную подложку были осаждены дрожжи и клетки Hela и определена их выживаемость.

High-speed precise cell patterning by pulsed electrohydrodynamic jet printing

A.V. Makaev, E.A. Mingaliev, V.R. Karpov, Y.V. Zubarev, V.Ya. Shur

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000 Ekaterinburg, Russia*

The generation of micro-droplets of nutrient medium with living cells by pulsed electrohydrodynamic printing has been studied. *In-situ* visualization by high-speed camera made it possible to measure the characteristic times of droplet generation process and to determine the optimal printing parameters. The yeast and Hela cells were deposited on the glass substrate and their survival was determined.

Развитие аддитивного производства, известное как трехмерная (3D) печать, позволило разработать инновационные решения во многих областях, таких как машиностроение, производство, искусство, образование и медицина. В настоящее время ведутся исследования применения 3D-печати биосовместимыми материалами в регенеративной медицине для удовлетворения потребностей в тканях и органах, пригодных для трансплантации. Существуют несколько основных методов 3D-биопечати – струйная печать, микровыдавливание и печать с помощью лазера. В последнее время все чаще начинают применять метод электродинамической печати, который лишен многих недостатков присущих другим методам и обеспечивает высокую скорость и точность печати, а также хорошую выживаемость клеток.

В данной работе был исследован метод импульсной электродинамической печати для нанесения капель питательной среды с живыми клетками на стеклянную подложку. Схема экспериментальной установки показана на рисунке 1а. В качестве питательной среды использовались водный раствор желатина и среда DMEM. Для генерации капель между иглой шприца заполненного средой и стеклянной подложкой с металлическим напылением прикладывались прямоугольные импульсы высоковольтного напряжения с частотой 100 Гц (рисунок 1б). Шприц с питательной средой был закреплен на порталном трех координатном роботе Janome 3A00-0H3. Для *in situ* визуализации процесса генерации капель с частотой 10000 кадров в секунду использовалась высокоскоростная камера FASTCAM Mini UX100.

Были определены основные стадии генерации капли при превышении значения напряжения V_1 порогового значения: деформация мениска капли в форме конуса, образование струи, осаждение капли на подложке, затухающие колебания мениска. Время между передним фронтом импульса и моментом касания стекла струей составило 0,4 мс и не зависело от величины поля. При этом длительность касания составила менее 0,1 мс. Однако длительность затухающих колебаний превышала несколько миллисекунд и существенно зависела от знака фонового напряжения V_2 .

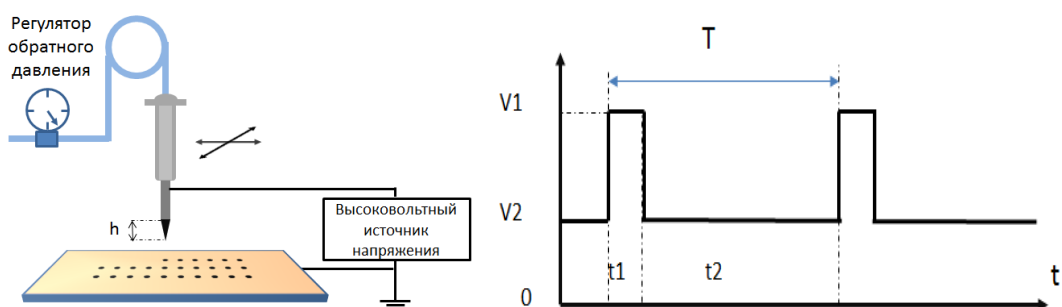


Рисунок 1. а) Схема установки; б) параметры прикладываемого напряжения.

При фоновом напряжении V_2 больше нуля продолжительность затухающих колебаний составила около 10 мс (рис.2а). При этом наблюдалась вторичная генерация капель, что приводило к нарушению периода напечатанной структуры.

Показано, что при отрицательном значении фонового напряжения V_2 значительно уменьшается амплитуда осцилляций мениска и сокращается их продолжительность, повышается стабильность генерации и не происходит вторичной генерации капель (рис.2б).

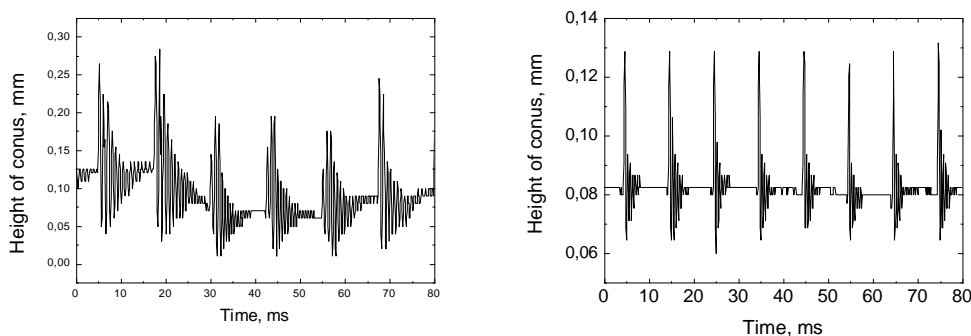


Рисунок 2. а) Колебания конуса жидкости с положительным фоновым напряжением; б) колебания конуса жидкости с отрицательным фоновым напряжением.

С помощью импульсной электрогидродинамической печати были успешно осаждены клетки дрожжей в растворе желатина (рис.3), а также клетки HeLa в питательной среде, подкрашенные трипановым синим красителем. На рисунке 3 представлена 2D структура из капель желатина, в центре которых расположены клетки дрожжей. Процент живых клеток превысил 90%.

Таким образом, показано, что с помощью метода импульсной электродинамической печати можно с высокой скоростью и точностью генерировать микро-капли, а также подобраны оптимальные параметры поля для стабильной генерации капель.

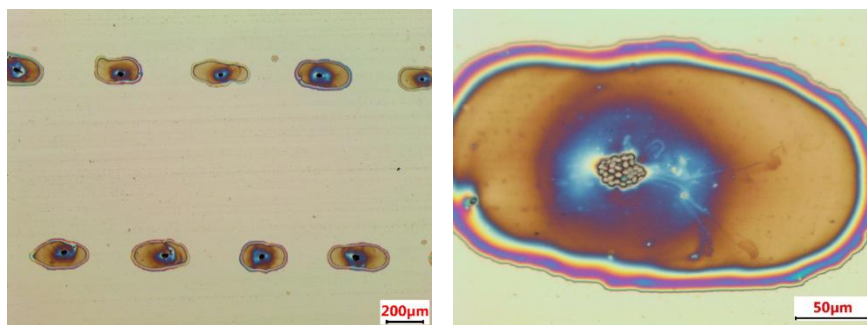


Рисунок 3. Клетки дрожжей в желатиновой матрице.

Исследование выполнено с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ, при финансовой поддержке Правительства РФ (акт 211, соглашение 02.А03.21.0006).

Piezoelectric properties of the crystals of *ortho*-carboranyl (*S*)-phenylalanine and (*S*)-valine derivatives

D.A. Gruzdev¹, A.S. Nuraeva², V.O. Ustinova^{1,2}, P.A. Slepukhin^{1,3},
P.S. Zelenovskiy², V.P. Krasnov¹, V.Ya. Shur²

¹Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Russian Academy of Sciences (Ural Branch), 620990, Ekaterinburg, Russia.

gruzdev-da@ios.uran.ru

²School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia

³Institute of Chemical Engineering, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia

Piezoelectric response of the crystals of carborane-containing *pseudo*-dipeptides was measured using the piezoresponse force microscopy. Observable piezoefficients of the crystals reached 76.2 pC/N. Structure and stereo configuration of compounds affected the piezoelectric response of the crystals.

The development of novel piezoelectric and ferroelectric organic materials is an important trend of modern chemical physics [1, 2]. Organic piezoelectrics are flexible, biocompatible and environmental friendly. Recently we used the piezoresponse force microscopy to study the piezoelectric properties of diphenylalanine nanotubes [3] and crystals of some carborane-containing amino acid derivatives [4, 5].

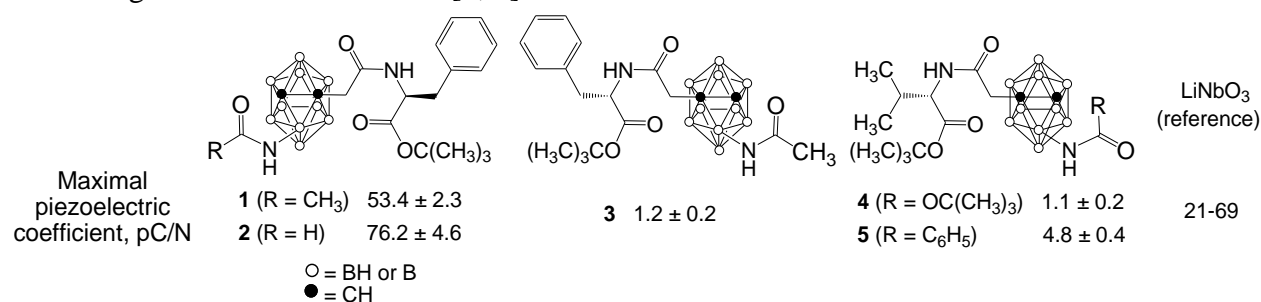


Figure 1. Structure of carborane derivatives and maximal observable piezoelectric coefficients.

In this work, single crystals of protected *pseudo*-dipeptides **1-5** bearing the carborane moiety and the residues of natural amino acids, (*S*)-phenylalanine and (*S*)-valine were obtained. Morphological study and X-ray diffraction analysis of crystals **1-5** were performed. The crystals belong to chiral space groups which allow non-zero piezoelectric tensors. Piezoelectric response of the crystals was measured using the piezoresponse force microscopy in vertical and lateral dimensions at various cantilever-crystal relative orientations in the plane.

It has been established that the crystals of compounds **1** and **2** possess strong piezoelectric activity (comparable with that of LiNbO₃). Piezoelectric response of the crystals of compounds **3-5** was significantly lower. It has been demonstrated that piezoelectric properties depend on the stereo configuration of the chiral plane in carborane fragment (compounds **1** and **3**).

The equipment of Ural Center for Shared Use “Modern Nanotechnology” UrFU has been used. The work was financially supported by Russian Foundation for Basic Research (grant no. 16-33-60122).

1. K.A. Werling, M. Griffin, G.R. Hutchison, D.S. Lambrecht, *J. Phys. Chem. A* **118**, 7404 (2014)
2. A.A. Gagrai, V.R. Mundlapati, D.K. Sahoo, H. Satapathy, H.S. Biswal, *ChemistrySelect* **1**, 4326 (2016)
3. S. Vasilev, P. Zelenovskiy, D. Vasileva, A. Nuraeva, V. Shur, A. Kholkin, *J. Phys. Chem. Solids* **93**, 68 (2016)
4. A.S. Nuraeva, D.S. Vasileva, S.G. Vasilev, P.S. Zelenovskiy, D.A. Gruzdev, V.P. Krasnov, V.A. Olshevskaya, V.N. Kalinin, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **496**, 1 (2016)
5. A.S. Nuraeva, P.S. Zelenovskiy, A. Slashchev, D.A. Gruzdev, P.A. Slepukhin, V.A. Olshevskaya, V.P. Krasnov, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **509**, 113 (2017)

Изучение структурной окраски чешуек крыла бабочки

Д.К. Кузнецов, В.И. Пряхина, И.В. Зубарев, Ш.К. Боймурадова,
К.В. Волчецкая, В.Я. Шур

Институт естественных наук и математики, Уральский Федеральный Университет, 620000, Екатеринбург, Россия
dimak@urfu.ru

Исследовалась структурная окраска чешуек крыла экзотических бабочек, которые приобретались в екатеринбургском Парке бабочек. С помощью сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения выявлены особенности в строении чешуек, характерные для различных окрасок. С помощью компьютерного моделирования показано, что структурная окраска чешуек определяется наноструктурами на боковых гранях балок чешуйки.

Study of structural coloration of butterfly wing scales

D.K. Kuznetsov, V.I. Pryakhina, I.V. Zubarev, S.K. Boymuradova,
K.V. Volchetskaya, V.Ya. Shur

School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000 Ekaterinburg, Russia
dimak@urfu.ru

Structural color of butterfly wing scales has been studied experimentally by high resolution scanning electron microscopy. The exotic butterflies were supplied by Ekaterinburg Butterfly Garden. Visualization of scales structures allowed to distinguish correlation between nanostructures on the scales and its color.

Исследовалась структурная окраска чешуек крыльев бабочек *Pieridae*, *Papilio palinurus*, *Troides Rhadamantus*, *Graphium*, *Papilio demoleus*, *Doleschallia bisaltide*, *Parthenos Sylvia*. Визуализация структуры чешуек проводилась с помощью аналитического сканирующего электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss, Германия) и рабочей станции Auriga CrossBeam™ (Carl Zeiss, Германия) со сфокусированным ионным пучком.

Показано, что поверхность чешуйки бабочки имеет сложную разветвленную структуру, которая состоит из балок и перемычек. Анализ изображений поверхности чешуек показал, что период балок черной чешуйки *Troides Rhadamantus* около 1.5 мкм, период перемычек около 500 нм.

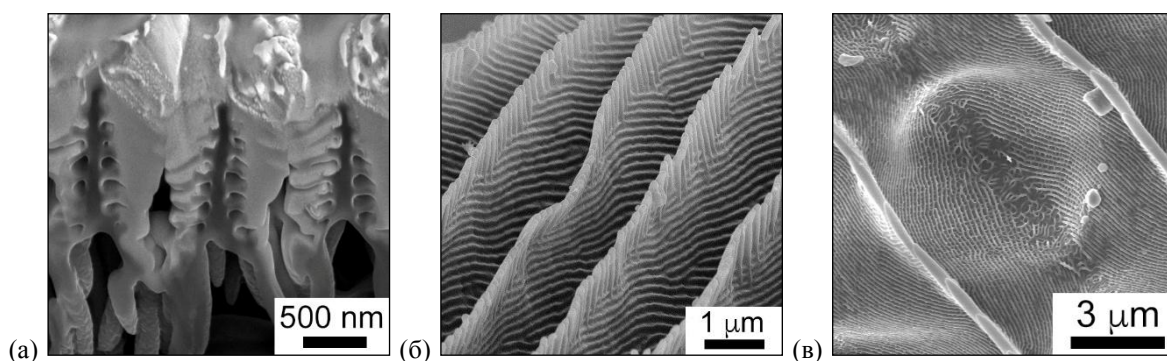


Рисунок 1. (а) Поперечный срез балок оранжевой чешуйки *Pieridae*. (б) Структура балки желтой чешуйки *Troides Rhadamantus*. (в) Структура балки зеленой чешуйки *Papilio palinurus*

Детальное исследование структуры чешуек позволило установить, что окраска чешуйки определяется наноструктурами на боковых гранях балок. Поперечный срез чешуйки *Pieridae*, сделанный с помощью сфокусированного ионного пучка, показал, что

балки чешуек оранжевого цвета состоят из уложенных параллельно друг другу тонких пластинок толщиной около 50 нм и периодом около 200 нм (Рис.1а).

Желтый цвет *Troides Rhadamantus* также определяется уложенными друг на друга пластинками, но под углом относительно верхней границы балки (Рис.1б). Бабочки других окрасок имеют качественно другую структуру. Например, зеленая окраска бабочки *Papilio palinurus* определяется наноструктурой в виде концентрических полуокружностей, заполняющих пространство между балками чешуйки (Рис.1в).

Экспериментально определенные параметры наноструктур чешуек использовались для проведения компьютерного моделирования спектра отражения света. Было показано качественное совпадение спектров отражения.

Исследование выполнено с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ, при финансовой поддержке Правительства РФ (акт 211, соглашение 02.А03.21.0006).

Комбинация атомно-силовой микроскопии и масс-спектрометрии для регистрации целевых белков в образцах сыворотки крови детей с расстройствами аутистического спектра

А.Л. Кайшева¹, Т.О. Плешакова¹, А.Т. Копылов¹, И.Д. Шумов¹, И.Ю. Юров²,
С.Г. Ворсанова², Ю.Б. Юров², А.А. Изотов¹, А.И. Арчаков¹, Ю.Д. Иванов¹

¹Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича", 119121, Москва, Российская Федерация
kaysheva1@gmail.com

²Научный центр психического здоровья, 115522, Москва, Российская Федерация;

Показана возможность детекции целевых белков, ассоциированных с развитием аутистических расстройств у детей, с помощью комбинированного метода АСМ/МС. Метод основан на комбинации аффинного обогащения белков из биообразцов, их АСМ-визуализации и МС-анализе с количественной детекцией целевых белков.

Combination of atomic force microscopy and mass spectrometry for the target protein in the serum samples of children with autism spectrum disorders

A.L. Kaysheva¹, T.O. Pleshakova¹, A.T. Kopylov¹, I.D. Shumov¹, I.Y. Iourov², S.G. Vorsanova²,
Y.B. Yurov², A.A. Izotov¹, A.I. Archakov¹, Y.D. Ivanov¹

¹Institute of Biomedical Chemistry, 119121, Moscow, Russia

²Mental Health Research Center, 115522, Moscow, Russia

Possibility of detection of target proteins associated with development of autistic disorders in children with use of combined AFM/MS method is demonstrated. The proposed method is based on the combination of affine enrichment of proteins from biological samples, visualization of these proteins by AFM and MS analysis with quantitative detection of target proteins.

По данным ВОЗ около 67 млн человек во всем мире страдают от аутизма, и его уровень возрастает на 14% каждый год. Из-за сложности постановки диагноза в России официальных данных по количеству детей-аутистов нет. В начале 2000-х гг были аннотированы гены, ассоциированные с развитием аутистических расстройств (РАС), указывая на их наследуемость [1]. Однако, гены, ассоциированные с развитием РАС, не однородны и могут участвовать в развитии других психиатрических и неврологических расстройств [2]. Более полное понимание причин развития аутизма может быть достигнуто путем выявления функциональных белковых маркеров наряду с анализом поведенческих реакций. Для определения биомаркеров заболеваний необходима разработка высокочувствительных и эффективных методов их количественной регистрации в биоматериале [3].

В настоящей работе показана возможность высокочувствительного обнаружения целевых белков в образцах сыворотки крови детей, страдающих РАС. В качестве целевых белков были выбраны следующие мишени – регулятор апоптоза (Bcl-2, UniProt AC P10415), металлотионеин-3 (MT3, UniProt AC P25713) и тимидилатсинтаза (TYMS, UniProt AC P04818). Разработанный метод основан на аффинном концентрировании целевых белков из сыворотки крови на поверхности чипов для атомно-силового микроскопа (АСМ-чипы) с последующей визуализацией сформированных аффинных комплексов в комбинации с масс-спектрометрическим количественным анализом содержания целевых белков в биообразцах. Исследованы 4 контрольных образца сыворотки крови здоровых добровольцев и 5 образцов детей с аутистическими расстройствами, которые были предоставлены Научно-исследовательским клиническим

институтом педиатрии имени академика Ю.Е. Вельтищева ГБОУ ВПО РНИМУ им. Н.И.Пирогова.

В результате выполненного АСМ-МС анализа в 2-х образцах крови детей, страдающих РАС, был обнаружен белок Vcl-2 и в 1-м образце – белок TYMS. Оценка количества целевых белков в образцах сыворотки крови детей, страдающих РАС, показала, что обнаруженные белки содержатся в концентрационном диапазоне 1,5-200 пикомоль/л.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-25-00132. Шумов И.Д. является получателем стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики на 2016-2018 годы (СП-4280.2016.4).

1. C.M. Freitag, W. Staal, S.M. Klauck, E. Duketis, R. Waltes, *Psychiatry* **19** (2010).
2. A.G. Garraud, V. Layet, A. Rosier, S. Briault, F. Bonnet-Brilhault, *Arch Gen Psychiatry* **66** (2009).
3. S.L. Hartley, M.M. Seltzer, J.L. Abbeduto, *Int J Behav Dev* **36** (2012).

Ранние радиационные повреждения внеклеточного матрикса тазовых органов, выявляемые методами нелинейно-оптической и атомно-силовой микроскопии

В.А. Тимофеева¹, С.Л. Котова¹, М.В. Кочуева², К.В. Бабак³, А.В. Масленникова²,
А.Б. Соловьева¹

¹ *ФГБУН Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991, Москва, Россия
vik.timofeeva@gmail.com*

² *ГБОУ ВПО "Нижегородская государственная медицинская академия",
Министерства здравоохранения РФ, Нижний Новгород, Россия*

³ *Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

Побочные реакции в нормальных тканях после облучения злокачественных опухолей имеют важное значение в современной радиационной онкологии. Мы применили нелинейно-оптическую и атомно-силовую микроскопию для выявления ранних повреждающих эффектов ионизирующего излучения на коллагеновые структуры мочевого пузыря и прямой кишки крыс.

Early radiation-induced damage of the extracellular matrix of pelvic organs tracked by nonlinear optical and atomic force microscopies

V.A. Timofeeva¹, S.L. Kotova¹, M.V. Kochueva², K.V. Babak³, A.V. Maslennikova²,
A.B. Solovieva¹

¹ *N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, 119991, Moscow, Russia*

² *Nizhny Novgorod State Medical Academy, 603005, Nizhny Novgorod, Russia*

³ *N.I.Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, 603950, Nizhny Novgorod, Russian Federation*

Adverse events in normal tissues after irradiation of malignant tumors are of great importance in modern radiation oncology. In our study, we have applied nonlinear optical and atomic force microscopies to track early damaging effects of ionizing radiation on the collagen structures in the bladder and rectum of rats.

Лучевая терапия широко используется при лечении разнообразных злокачественных новообразований в области малого таза. Однако применение лучевой терапии неизбежно связано с радиационным повреждением здоровых тканей в поле облучения. В данном исследовании, мы применили нелинейно-оптическую (генерация второй гармоники) и атомно-силовую микроскопию для выявления ранних повреждающих эффектов ионизирующего гамма-излучения на коллагеновые структуры в области подслизистого слоя мочевого пузыря и прямой кишки экспериментальных животных (крыс). Животных облучали локальным полем в дозах от 2 до 40 Гр, исследования структуры коллагена проводили через 1 день, 1 неделю и 1 месяц после облучения.

Микроскопия второй гармоники позволяет наблюдать структуру коллагеновых волокон и их пучков без дополнительного окрашивания. Сканирование остро сфокусированным лазерным пучком дает возможность получать изображения, детально отражающие особенности укладки коллагена в ткани. Через неделю после облучения наблюдали признаки повреждения эпителия и отека подслизистого слоя, особенно сильно выраженные для высокой дозы (40 Гр). Сигнал второй гармоники при этом снижался, что отражает процессы деградации коллагеновых структур как в мочевом пузыре, так и в прямой кишке. Через месяц после облучения наблюдали увеличение поперечных размеров и числа коллагенсодержащих структур (в наибольшей степени выраженные для дозы 40 Гр) что указывало на начало процессов радиационно-индуцированного фиброза.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) позволяет визуализировать коллагеновые структуры внеклеточного матрикса на микро- (коллагеновые волокна и их пучки) и

наноуровнях (коллагеновые фибриллы, составляющие волокна). Первые признаки воздействия низкой дозы облучения (2 Гр) визуализировались уже через неделю после облучения на уровне изменения упаковки коллагеновых фибрилл. Наблюдаемое разрыхление упаковки фибрилл и увеличение доли неволоконистых элементов матрикса свидетельствовали о начальной стадии разрушения коллагенового каркаса после облучения. Последующие изменения (утолщение коллагеновых волокон с появлением плотной квазипараллельной укладки фибрилл) через месяц после облучения указывали на начало фиброзных изменений.

По данным АСМ, ранний повреждающий эффект облучения в высоких дозах (от 8 до 40 Гр), наблюдаемый через сутки после облучения, оказался пропорционален дозе облучения и времени после облучения – от относительно небольших изменений в упаковке коллагена при 8 Гр к прогрессированию разрушения коллагеновой матрицы при более высоких дозах и полному разрушению исходной трехмерной коллагеновой структуры с появлением признаков фиброзных изменений при высоких дозах (22 и 40 Гр).

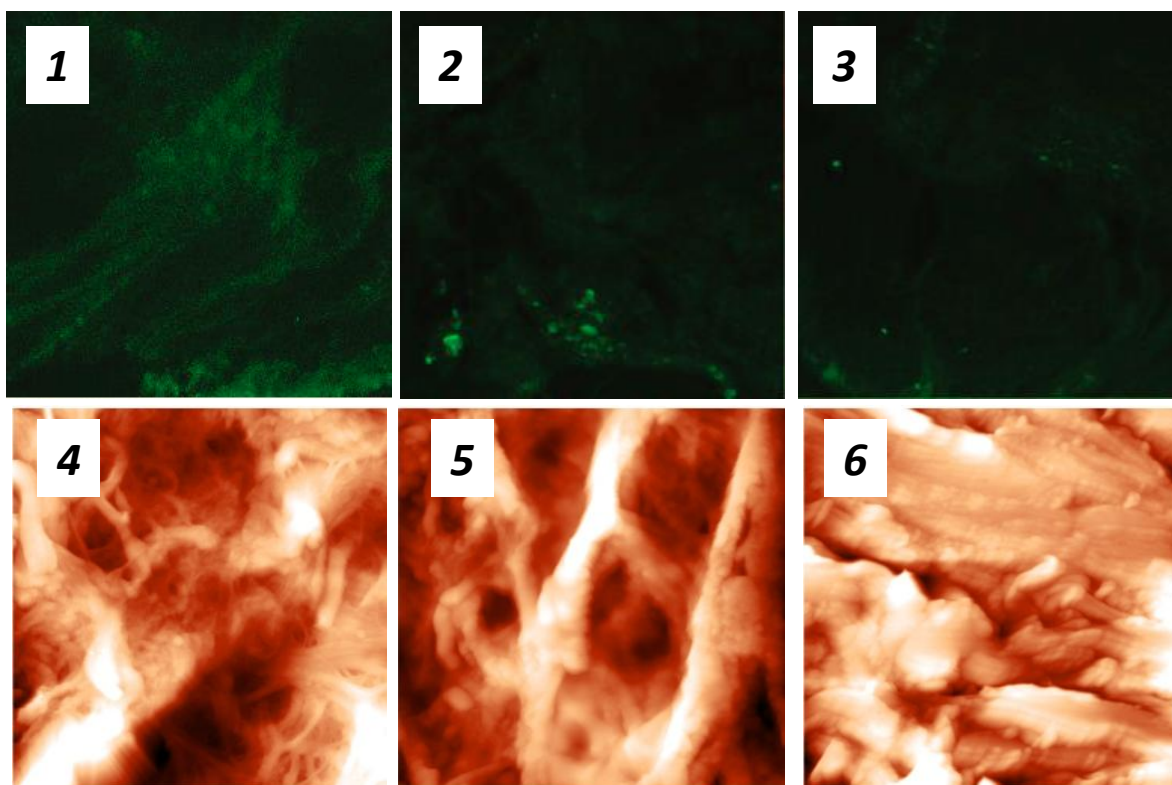


Рисунок 1. Усиление повреждающего эффекта гамма-облучения на внеклеточный матрикс прямой кишки крыс при увеличении дозы облучения по данным микроскопии генерации второй гармоники (1-3) и АСМ (4-6).

1,4 – интактная ткань.

2,3 – дозы 10 и 40 Гр, 1 неделя после облучения.

5,6 – дозы 8, 22 Гр, 1 сутки после облучения.

Таким образом, методами нелинейно-оптической микроскопии и АСМ было показано, что процессы развития повреждения и последующего ремоделирования внеклеточного матрикса органа под воздействием ионизирующего излучения носят этапный характер и начинаются с дезорганизации и деградации коллагена на уровне волокон и пучков. Следующим этапом ответа ткани на радиационное повреждение является восстановление — процесс неоколлагеногенеза, начало которого было зафиксировано уже через 1 нед после повреждающего воздействия. Через месяц после облучения наблюдаются признаки начала радиационно-индуцированного фиброза. Установлено, что скорость процессов ремоделирования внеклеточного матрикса зависит от дозы облучения.

Нанодиагностика соединительной ткани с помощью методики PF QNM на атомном силовом микроскопе

А.А. Фролова¹, А.А. Акованцева¹, П.С. Тимашев^{1,2}

¹ *Институт Фотонных Технологий, Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, 142190, Москва, Троицк*

² *Институт Регенеративной Медицины Университет Сеченова, 119991, Москва*
NastyFr@yandex.ru

Проводилось исследование биологических образцов, а именно срезов соединительной ткани: хрящ и голосовые складки. Изучалось различие строений нормальной и повреждённой ткани с помощью методики PF QNM на атомном силовом микроскопе.

Nanodiagnostics connective tissue using PF QNM technique of atomic force microscopy

A.A. Frolova¹, A.A. Akovantseva¹, P.S. Timashev^{1,2}

¹ *Institute of Photonic Technologies, Federal Scientific Research center "Crystallography and Photonics", RAS, Troitsk, Moscow, 142190, Russia*

² *Institute for Regenerative Medicine, Sechenov University, Moscow, 119991, Russia*

A study was conducted of biological samples, namely sections of connective tissue: cartilage and vocal cords. We studied the difference in structures of normal and defective tissue using the method PF QNM atomic force microscope.

Метод атомной силовой микроскопии (АСМ) широко распространён для изучения структуры поверхностей различных материалов. Но просто изучение рельефа поверхности иногда бывает недостаточно. Компания Bruker разработала методику PF QNM работающую на атомном силовом микроскопе Multi Mode 8, которая позволяет расширить возможности обычного сканирования. PF QNM (англ.- Peak Force QNM (Quantitative NanoMechanics)) - это сканирование в режиме измерения различных свойств материала, позволяющее выполнить количественные измерения в нанометровом масштабе, таких характеристик как модуль упругости, адгезия, деформация и ряд других. Данная методика является довольно трудоёмкой. Большой акцент делается на калибровку зонда, чтобы в дальнейшем при обработке изображения получить наиболее точные результаты. Отличие методики PF QNM от обычного индентирования состоит в том, что на АСМ происходит одновременное измерение нескольких характеристик помимо модуля упругости. А так же после измерений на АСМ исследуемый образец остаётся не повреждённым, и с ним можно проводить дальнейшие манипуляции, что нельзя сказать об индентировании.

В данной работе были исследованы биологические образцы, а именно срезы соединительной ткани: хрящ и голосовые складки. Изучалось различие строений нормальной и повреждённой ткани. Соединительная ткань в основном состоит из коллагеновых волокон, которые хорошо видны с помощью АСМ. Соединительная ткань в живых организмах бывает трех видов: волокнистом (связки), твёрдом (кости) и гелеобразном (хрящи). Существуют различные заболевания или повреждения соединительной ткани, что приводит к образованию рубца (т.е. рубцовой ткани). С помощью АСМ можно увидеть, как уложены коллагеновые волокна, и определить их модуль упругости. По полученным данным модуля упругости, адгезии и других характеристик, можно проанализировать, как изменяются свойства ткани в зависимости от её повреждения.

Современные возможности для биомедицинских исследований в Санкт-Петербургском Государственном Университете

Я.Г. Борисов, М.Г. Воробьев, Н.А. Костин

*Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Россия
gis.ib88@gmail.com*

Ресурсный Центр «Развитие молекулярных и клеточных технологий», созданный на базе Научного Парка Санкт-Петербургского государственного университета, обеспечивает возможность выполнения широкого спектра научных исследований в области биологии и биомедицины.

РЦ «Развитие молекулярных и клеточных технологий» предоставляет как все виды рутинного оборудования для пробоподготовки с использованием современных технологий, так и уникальные биомедицинские аналитические инструменты, что позволяет решать сложные задачи в исследовании как фиксированных, так и живых биологических образцов.

В список методов предоставляемых пользователям входят: флуоресцентная и конфокальная микроскопия, конфокальная микроскопия с использованием диска Нипкова и сверхразрешающая конфокальную микроскопию (STED-CW); широкопольная микроскопия; количественная FRET микроскопия в сочетании с FLIM и FCS; электронная микроскопия представлена просвечивающими электронными микроскопами с возможностью рутинной работы с фиксированными или замороженными образцами, а также проведения электронной и криоэлектронной томографии; сканирующим электронным микроскопом позволяющим исследовать как высушенные, так и с замороженные образцами, с возможностью работы в высоком и низком вакууме, оснащённым системой энергодисперсионного микроанализа.

Также широко представлена пробоподготовка для электронной микроскопии, включая системы замораживания-скальвания, напыления, криопереноса, ультратомии и криоультратомии, замораживания на сетках, криозамещения и полимеризации блоков. Полученные данные могут быть проанализированы с помощью различных программных пакетов, позволяющих визуализировать изображения, проводить их анализ, морфометрию и деконволюцию, обработку временных серий и многоканальных изображений, 3D-визуализацию, 3D-реконструкцию и томографию.

Использование атомно-силовой микроскопии для оценки морфофункционального состояния тромбоцитов пациентов с терминальной стадией хронической сердечной недостаточности

Л.В. Кухаренко¹, С.А. Чижик², Е.С. Дрозд², М.В. Гольцев¹, Н.Н. Мороз-Водолажская³

¹*Белорусский государственный медицинский университет, 220116, Минск, Беларусь
KukharenkoLV@bsmu.by*

²*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 220072, Минск, Беларусь*

³*Республиканский научно-практический центр спорта, 220007, Минск, Беларусь*

В работе методом АСМ определялись морфометрические характеристики тромбоцитов и тромбоцитарных агрегатов, а также локальные вязко-упругие характеристики мембраны кровяных пластинок (локальный модуль упругости, адгезия, жесткость) пациентов с терминальной стадией хронической сердечной недостаточности.

Application of atomic force microscopy to evaluate the morphofunctional state of platelets in patients with end-stage heart failure

L.V. Kukharenko¹, S.A. Chizhik², E.S. Drozd², M.V. Goltsev¹, N.N. Maroz-Vadalazhskaya³

¹*Belorussian State Medical University, 220116, Minsk, Belarus
KukharenkoLV@bsmu.by*

²*A.V. Luikov heat and mass transfer institute of the National academy of sciences of Belarus, 220072, Minsk, Belarus*

³*Republican Scientific Center of Sports, 220007, Minsk, Belarus*

In the study, the morphometric characteristics of platelets and platelet aggregates, as well as local viscoelastic characteristics of platelet membrane (local modulus of elasticity, adhesion, stiffness) of patients with end-stage heart failure were investigated by atomic force microscopy.

Изучение морфофункциональных особенностей тромбоцитов с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволяет выявить ранние этапы их внутрисосудистой активации, охарактеризовать гемостазиологический статус пациентов, а также контролировать применение фармакологических средств, влияющих на их функции.

Цель данной работы состояла в использовании АСМ для оценки внутрисосудистой активации тромбоцитов, а так же для определения локальных вязко-упругих характеристик мембраны тромбоцитов (локальный модуль упругости, адгезия, жесткость) пациентов с терминальной стадией хронической сердечной недостаточности с использованием имплантируемого одно- или двухжелудочкового вспомогательного сердца на этапах до операции и интраоперационно: до введения гепарина, после введения гепарина, после нейтрализации гепарина протамином.

Исследование упругих свойств тромбоцитов осуществлялось при помощи специализированного экспериментального комплекса, состоящего из атомно-силового микроскопа NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) с возможностями микропозиционирования зонда над образцом в пределах площадки 10x10 мм и оптической системы (НПРУП «ЛЭМТ» БелОМО, Беларусь). Статическая силовая спектроскопия выполнялась кремниевыми зондами («MikroMasch» Co., Эстония) CSC38 с жесткостью консоли 0,03 Н/м. Радиус закругления острия игл, используемых для оценки упругих свойств, составлял 60 нм. Суть статической силовой спектроскопии состоит в реализации контактного деформирования исследуемого объекта острием зонда и в измерении зависимости силы взаимодействия зонда с поверхностью образца от расстояния между ними. Расчет модуля упругости выполнялся по регистрируемым кривым с использованием модели Герца.

Исследование топографии поверхности тромбоцитов осуществлялось с помощью АСМ Nanoscope (R) IIIa (Veeco) в режиме прерывистого контакта на воздухе с использованием стандартных кремниевых кантилеверов ($k=29-57$ Н/м, Nanosensors GmbH). Наряду с топографией поверхности поточно определялись локальная жесткость и адгезия тромбоцитов методом Pulse Force Modulation с использованием стандартных кремниевых кантилеверов NSC12/Si3N4/50 ($k=0,65$ Н/м, MikroMasch).

Для того чтобы исследуемые морфологические признаки тромбоцитов соответствовали их функциональному состоянию в кровотоке, забор крови из локтевой вены проводился максимально быстро с последующей фиксацией 2 мл крови в 4 мл 0,125% глутаральдегида.

Циркулирующие в кровотоке тромбоциты при отсутствии патологических активирующих факторов интактны, практически не взаимодействуют друг с другом, с другими клетками крови и эндотелием сосудов и имеют дисковидную или овальную форму. С помощью АСМ показано, что тромбоциты пациентов на этапе интраоперационного исследования до введения гепарина имели дисковидную форму с диаметром 1,8 – 2,5 мкм и высотой 400 - 550 нм (Рисунок 1).

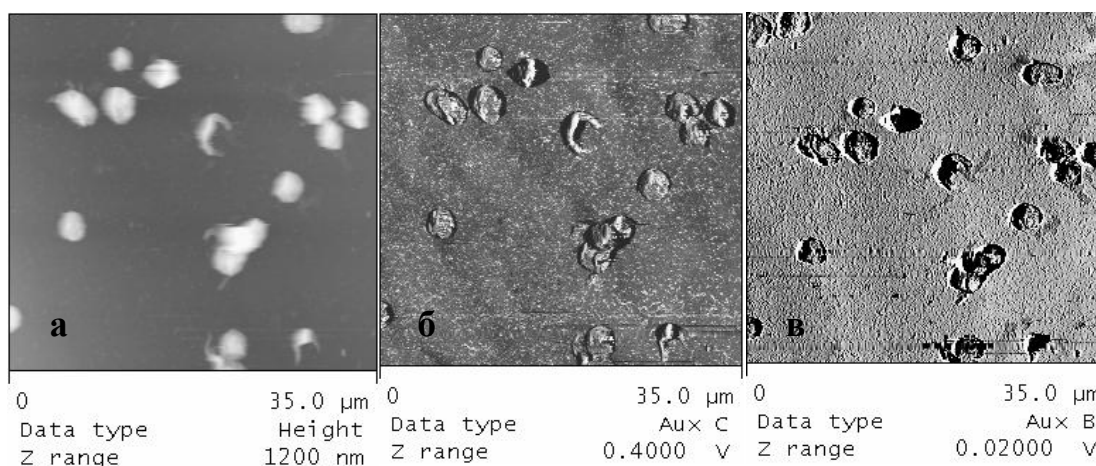


Рисунок 1. АСМ-изображения тромбоцитов пациента с терминальной стадией хронической сердечной недостаточности на этапе интраоперационного исследования до введения гепарина: а - топография; б - контраст адгезионных сил; в - контраст упругих сил.

Большое количество кровяных пластинок имели короткие филоподии длиной от 500 нм до 2,5 мкм. Наблюдалось небольшое количество сфероцитов высотой 900 нм. Визуализированы тромбоцитарные агрегаты диаметром от 5 до 13 мкм. Количество тромбоцитов в агрегатах варьировало от 2 до 11. После введения гепарина наблюдалось уменьшение количества тромбоцитов с филоподиями, а так же тромбоцитарных агрегатов. Визуализировано наличие тромбоцитов сферической формы диаметром от 1,9 до 2,2 мкм и высотой 900 нм на этапе интраоперационного исследования после нейтрализации гепарина протамином, а так же уменьшение количества тромбоцитов с филоподиями и тромбоцитарных агрегатов. Контраст адгезионных сил на АСМ-изображениях показал, что силы, обусловленные адгезионным взаимодействием острия зонда с поверхностью тромбоцитов, меньше на этапе интраоперационного исследования после введения гепарина и на этапе интраоперационного исследования после нейтрализации гепарина протамином. Так же наблюдалось уменьшение жесткости мембраны кровяных пластинок после введения гепарина и после нейтрализации гепарина протамином.

В результате оценки модуля упругости методом атомно-силовой микроскопии было установлено, что модуль упругости тромбоцитов у пациентов с терминальной стадией хронической сердечной недостаточности ($E=111,8\pm 6,9$ кПа) достоверно выше, чем в группе здоровых лиц ($E=62,6\pm 6,2$ кПа).

The use of atomic force microscopy for structural and surface morphological analysis of Fanconi anemia patient fibroblasts before and after exposure to γ -radiation

L.V. Kukharenskiy¹, Th. Schimmel², H. Fuchs³, M. Barczewski², T.V. Shman⁴, A.V. Tarasova⁴

¹*Belarusian State Medical University, 220116, Minsk, Belarus
KukharenskiyLV@bsmu.by*

²*Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, 76344, Karlsruhe, Germany*

³*Center for Nanotechnology and Institute of Physics, University of Münster, 48149, Münster, Germany*

⁴*Belarusian Center for Pediatric Oncology and Hematology, 223040, Pos. Lesnoe, Belarus*

The surface morphological changes of Fanconi anemia patient fibroblasts after exposure to γ -radiation were investigated by AFM and foci immunofluorescence staining. The reorganization of the actin cytoskeleton was found, having resulted in reduction of the membrane stiffness and increase of adhesion in nuclear and lamellipodial regions of the cell.

Atomic force microscopy (AFM) has proven to be a powerful tool for fibroblasts study. In addition to high resolution visualization, elastic properties of fibroblasts can be detected with the AFM [1, 2]. In this work the reorganization of cytoskeleton structure of Fanconi anemia (FA) patient fibroblasts and the change in the mechanical properties (stiffness, hardness, elasticity) of cell membrane after exposure to γ -radiation were studied by AFM and fluorescence microscopy.

Two strains of skin fibroblasts isolated from an FA patient were evaluated for their in vitro radiosensitivity using AFM and foci immunofluorescence staining. While one set of cells left untreated (control cells), the other one was exposed to γ -radiation at 5 Gy.

Primary skin fibroblasts were obtained from FA patient by minimal invasive 3-mm punch biopsy. Small pieces of skin were incubated in the appropriate medium (Dulbecco's Modified Earle's minimal essential medium (DMEM) supplemented with 10% fetal bovine serum (FBS) and 1% antibiotic-antimycotic in 6-well plates under the cover slides at 37°C. Fibroblast's growth was observed after 10-14 days of cultivation. To expose FA fibroblasts to ionizing radiation 50,000 cells were transferred into the culture dishes with glass slides at the bottom and incubated 24 hours at 37°C. Then several plates containing attached fibroblasts were exposed to γ radiation at 5 Gy, then incubated 24 hours at 37°C. For AFM investigation cells were fixed with 2% glutaraldehyde for 30 min.

All data were obtained on a Nanoscope (R) IIIa MultiMode AFM (Digital Instruments/Veeco). Force modulation mode (FMM) was used to study mechanical properties (local stiffness and adhesion) of the fibroblasts. The AFM capabilities can be extended by using FMM, which enables to obtain information about relative difference in cell surface elasticity with nanometer-scale resolution. The AFM images were acquired by using silicon nitride cantilevers (NSC12/50) with a nominal force constant of 0.65 N/m (NT-MDT, Zelenograd, Russia). The measurements were performed in air at room temperature. AFM images were processed with the Nanoscope software (Digital Instruments/Veeco).

To stain actin and tubulin fibroblasts were grown into the chambers on slides. After exposure cells to irradiation slides were washed and fixed in 4 % paraformaldehyde solution for 30 minutes at +4°C. Then samples were washed twice and permeabilized in 0.1% Triton X-100 for 15 minutes. Then samples were incubated with Alexa Fluor 488 anti- α -tubulin antibody (1:1000) and Alexa Fluor 633-Phalloidin (1:500) (Molecular Probes) for 1 hour at 37°C, washed twice in PBS. Slides were additionally stained with propidium iodide to detect nucleus. Fluorescence was analyzed by confocal laser scanning microscope Leica TCS SPE.

AFM images of skin fibroblasts isolated from an FA patient exhibited the characteristic spindle shaped cells with irregularly shaped flat lamellipods. Fibroblasts cellular length varied from 70 to 120 μ m. Nuclear region height was about 600 – 950 nm with lamellipodia thickness

from 80 to 380 nm. The AFM images of untreated FA fibroblasts demonstrate that actin stress fibers form densely packed parallel arrays with lateral size from 30 to 200 nm traversing the nucleus area. The structure of actin stress fibers appears better defined in the error signal image. Zooming in on the nucleus the granular structure of elongated bundles of actin filament with minimum measured granule size of 30 nm was visualized.

Irradiated FA fibroblasts revealed densely packed parallel long, straight actin stress fibers with average fiber diameter in the range of 30-70 nm. Thick parallel actin stress fibers with the lateral size from 100 to 320 nm extending throughout the nucleus were also visualized for FA fibroblasts in 24 hours after exposure to γ -radiation. The AFM study also showed a decreased height of nucleoli in the nucleus of irradiated FA fibroblasts as compared to nucleus of untreated fibroblasts. Disruptions of actin filaments were visualized in irradiated FA fibroblasts.

The topographic, adhesion and stiffness images of the FA fibroblasts in 24 hours after exposure to γ -radiation at 5 Gy are given in Figure 1. Darker parts in the adhesion and stiffness images correspond to low adhesion and stiffness value on fibroblast membrane.

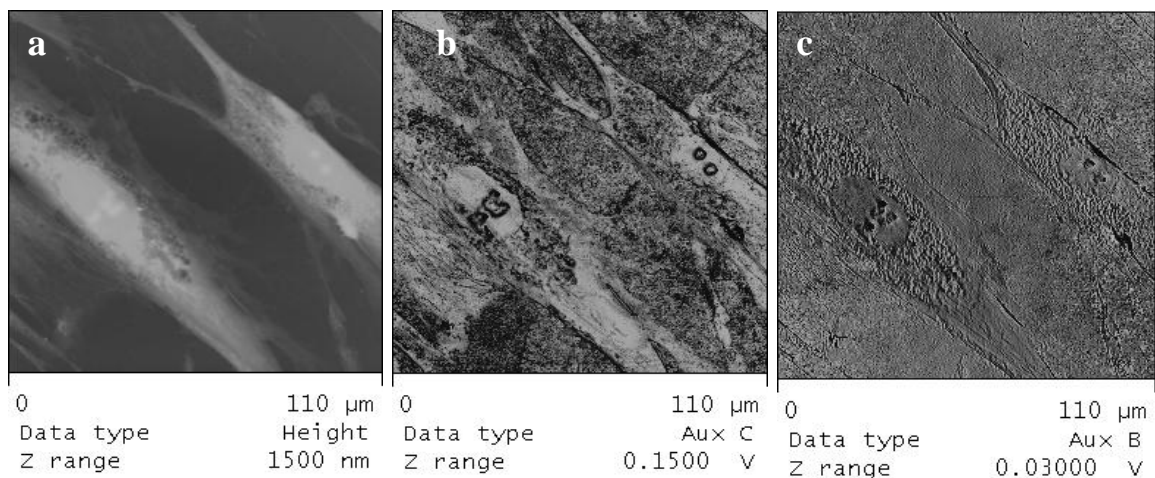


Figure 1. AFM images of FA fibroblasts (a- height, b- adhesion, c- stiffness) in 24 hours after exposure to γ -radiation at 5 Gy.

The reorganization of the actin cytoskeleton occurs in irradiated FA fibroblasts, resulting in reduction of the cell membrane stiffness and adhesion increase in nuclear and lamellipodial regions of the cell. As seen from the AFM images (Fig.1) the FA fibroblasts appear less stiff even in thinner lamellipodial regions.

The mechanical properties of fibroblasts most likely are regulated by the actin cytoskeleton structure. According to the fluorescent images of irradiated FA fibroblasts microtubules originated from the center and formed a radiating network near the nucleus. Moreover actin stress fibers traversing the nucleus area were less evident and the stress fibers were not as well stretched as in FA fibroblasts before irradiation. Fluorescent images revealed that actin stress fibers appeared more concentrated at the periphery of irradiated FA fibroblasts. Disruption of actin filaments and change of spatial organization of the actin cytoskeleton in 24 hours after exposure to γ -radiation lead to a softening of the FA fibroblasts' membrane. The pulsed force mode of AFM revealed that nuclei of untreated FA fibroblasts are more adhesive and less rigid than the surrounding nucleus region and the peripheral (lamellipodial) regions. The stiffest part of untreated fibroblasts corresponds to the lamellipodial region of the cell. The reorganization of the fibroblasts cytoskeleton structure after exposure to γ -radiation leads to change in the mechanical properties of cells, so it is possible to use the cell mechanical parameters as certain markers of the pathology.

1. J. Solon, L. Levental, K. Sengupta et al, *Biophysical Journal* **93**, 4453 (2007).
2. Sh. Hiratsuka, Yu. Mizutani, M.Tsuchiya et al, *J. Ultramicroscopy* **109**, 937 (2009).

Физико-механический образ поверхности клеток на основе данных АСМ в контактном режиме

М.Н. Стародубцева¹, И.Е. Стародубцев¹, Н.И. Егоренков¹,
Н.С. Кужель², Е.Э. Константинова², С.А. Чижик²

¹Гомельский государственный медицинский университет, 246000 г. Гомель, Республика Беларусь

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 220072 г. Минск, Республика Беларусь
marysta@mail.ru

Изучены физико-механические образы поверхности фибробластов и раковых эпителиальных клеток человека, созданные на основе данных атомно-силовой микроскопии в контактном режиме по средним значениям сил трения, упругости и адгезии и параметров пространственного распределения механических свойств клеточной поверхности.

Physical-mechanical image of the cell surface on the base of AFM data in contact mode

M.N. Starodubtseva¹, I.E. Starodubtsev¹, N.I. Yegorenkov¹,
N.S. Kuzhel², E.E. Konstantinova², S.A. Chizhik²

¹Gomel State Medical University, 246000 Gomel, Belarus

²A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus
marysta@mail.ru

Physical-mechanical images of the cell surface of human fibroblasts and cancerous epithelial cells that were formed using the average values of the parameters of friction, elastic and adhesive forces and the spatial distribution parameters of mechanical properties obtained by atomic force microscopy in contact mode were studied.

Физико-механические свойства поверхности клеток, которая представляет собой слоистый композитный материал, включающий гликокаликс, липидный бислой и примыкающий к внутренней стороне мембраны цитоплазматический слой с кортикальным цитоскелетом, являются маркерами состояния клетки в целом. Основной вклад в определяемые с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) физико-механические свойства поверхностного слоя клеток вносит кортикальный слой цитоскелета, как опорного элемента клетки. При использовании контактного режима с помощью атомно-силового микроскопа можно определить комплекс параметров, таких как модуль упругости, параметры силы адгезии и трения, который можно рассматривать как физико-механический образ клеточной поверхности [1]. Комплекс параметров, формирующих физико-механический образ поверхности клеток, может включать в себя не только усредненные характеристики упругих, адгезионных и фрикционных свойств, но и параметры, характеризующие пространственное распределение этих свойств по клеточной поверхности.

Материалы и методы. АСМ-сканирование поверхности клеток проводили на атомно-силовом микроскопе «НТ-206» («МикроТестМашины», Беларусь) в контактном режиме сканирования с использованием CSC38 игл-зондов («MicroMash»): уровни А и В, $k=0,01-0,08$ Н/м. Записывали карты латеральных сил на участках площадью $1-9$ мкм² в двух противоположных направлениях сканирования для оценки параметров сил трения (среднего значения, $F_{тр}$, и шероховатости, $R_{q-тр}$). Оценку локальных значений модуля упругости (E) и сил адгезии (F_a) осуществляли методом силовой спектроскопии с использованием NSC11 ($k=3$ Н/м). В работе использованы культуры первичных фибробластов кожи, культуры эпителиальных клеток карцином легкого (A549), гортани (HEP-2c) и молочной железы (MCF-7) человека. Культуры фибробластов и эпителиальных

клеток выращивали на специально подготовленных стеклах размером 10 мм × 10 мм. После обработки клеток глутаровым альдегидом (0,5 % водно-солевой раствор) препараты клеток высушивали на воздухе при комнатной температуре. АСМ-изображения обрабатывали с помощью программы «SurfaceXplore 1.3.11» («МикроТестМашины», Беларусь). Оценку фрактальной размерности АСМ-изображений (D_F) и её зависимости ($D_F=f(t)$) от коэффициента масштабирования по оси Z (t) проводили с помощью разработанного программного комплекса.

Для изучаемых типов клеток при комнатной температуре был проанализирован комплекс параметров: средние значения модуля упругости (E), силы адгезии (F_a), силы трения ($F_{тр}$); шероховатость карт латеральных сил (сил трения, $R_{q-тр}$), среднее квадратическое отклонение для модуля упругости и силы адгезии, а также зависимость фрактальной размерности карт латеральных сил от коэффициента масштабирования по оси Z ($D_F=f(t)$). Последний параметр характеризует структуру поверхности, включая карты латеральных сил, более полно в сравнении со значением фрактальной размерности без применения операции масштабирования изображения по оси Z , а также в сравнении со значением шероховатости этой поверхности [2].

Выявлено, что средние значения модуля упругости, силы адгезии и трения для микромасштабных участков поверхности фибробластов больше средних значений соответствующих параметров для эпителиальных клеток всех трех исследованных типов рака. Полученные данные по средним значениям упругих и адгезионных сил согласуются с данными литературы для клеток раковых линий [3]. Эти изменения связывают с общими особенностями состояния кортикального цитоскелета фибробластов и эпителиальных клеток раковых линий [3].

В отличие от средних значений параметры, характеризующие распределение физико-механических свойств по клеточной поверхности, различаются для разных типов клеток, что свидетельствует об особенностях структур, определяющих механическое поведение поверхности клеток на наноуровне.

Физико-механический образ поверхности клеток, характеризующий механический фенотип клеток, следует формировать на основе данных АСМ не только с учетом усредненных параметров механических свойств клеточной поверхности на микроуровне, но и с учетом параметров пространственного распределения механических свойств на микро- и наноуровнях. Выявлены различия физико-механических образов поверхности фибробластов, раковых эпителиальных клеток линий А549, МСF-7 и НЕр-2с.

1. T.G. Kuznetsova, M.N. Starodubtseva, N.I. Yegorenkov, S.A. Chizhik, R.I. Zhdanov. *Micron*. **38**, 824 (2007).
2. M.N. Starodubtseva, I.E. Starodubtsev, E.G. Starodubtsev. *Micron*. **96**, 96 (2017).
3. M. Lekka, K. Pogoda, J. Gostek, O. Klymenko, S. Prauzner-Bechcicki, J. Wiltowska-Zuber, J. Jaczewska, J. Lekki, Z. Stachura. *Micron*. **43**, 1259 (2012).

Начальная стадия роста Ge на поверхности Au(111)

А.В. Путилов¹, Д.А. Музыченко², А.И. Орешкин², С.И. Орешкин³, С.С. Уставщиков¹,
А.Ю. Аладышкин¹

¹*Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, 603950, Россия*
alputilov@ipmras.ru

²*МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, 119992, Россия*

³*Государственный астрономический институт имени П.К. Штернберга, Москва, 119992, Россия*

В данной работе изучен процесс абсорбции германия на поверхности Au(111) и проведен анализ особенностей роста сформированных структур методом СТМ. При напылении на холодную подложку формируется аморфный слой. При напылении на нагретую подложку обнаружены несколько типов кристаллических структур.

Initial Stage of Ge growth on Au(111) surface

A.V. Putilov¹, D.A. Muzychenko², A.I. Oreshkin², S.I. Oreshkin³, S.S. Ustavshikov¹,
A.Yu. Aladyshkin¹

¹*Institute for Physics of Microstructures RAS, Nizhny Novgorod, 603950, Russia*

²*Physics Faculty, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119992, Russia*

³*Sternberg Astronomical Institute, Moscow, 119992, Russia*

We investigate absorption of Ge atoms on Au(111) surface and the formed structures are analyzed via STM. Germanium deposited on a room temperature substrate forms an amorphous layer. In case of deposition on the hot substrate we observe several types of crystalline structures.

Открытие графена и его уникальные физические свойства повлекли за собой бурное исследование и поиск других двумерных кристаллических материалов. В частности, в 2012 году был синтезирован силицен [1], аналог графена на основе кремния. Следующий элемент четвертой группы периодической таблицы – германий – тоже может формировать двумерную кристаллическую структуру толщиной один монослой, названную германен [2]. В данной работе мы исследуем абсорбцию германия и формирование упорядоченной двумерной структуры на поверхности золота Au(111).

В качестве подложки для напыления германия использовалась эпитаксиально выращенная плёнка золота Au(111) на слюде. Очистка поверхности образца производилась до получения на поверхности Au(111) "herringbone" $22 \times \sqrt{3}$ реконструкции. Германий наносился методом электронно-лучевого напыления. Давление в сверхвысоковакуумной камере в процессе напыления Ge на поверхность Au(111) оставалось в пределах диапазона 10^{-10} Торр. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) выполнена вольфрамовыми иглами при температуре 77 К и давлении 1×10^{-10} Торр.

После напыления 0.06 монослоя германия на поверхность Au(111) реконструкция поверхности золота $22 \times \sqrt{3}$ подвергается серьёзному изменению (Рис. 1a), хотя её типичные особенности по-прежнему наблюдаемы. На поверхности появляются новые объекты - тёмные пятна, отсутствовавшие на первоначальной структуре, площадь которых увеличивается с ростом степени покрытия поверхности Ge. Проведённые DFT-вычисления показали, что атом германия на поверхности золота Au(111) должен выглядеть как адатом, а не как тёмное пятно. Появление тёмных областей на СТМ изображении может быть обусловлено замещением поверхностного атома золота атомом германия, вследствие этого замещённые Au атомы группируются на поверхности, образуя дополнительный слой атомов золота.

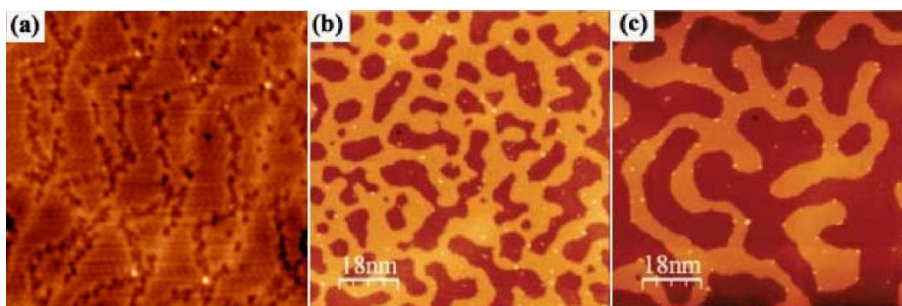


Рисунок 1. СТМ изображения поверхности образца после нанесения (а) 0.06 монослоя Ge, $25 \times 25 \text{ nm}^2$ и (b), (c) 0.8 монослоя Ge, $90 \times 90 \text{ nm}^2$; (a), (b) – топографические изображения непосредственно после нанесения Ge, (c) – после прогрева образца до температуры $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

При дальнейшем нанесении атомов германия они могут замещать атом золота как в первом, так и во втором слоях. Таким образом, наблюдаемая в СТМ экспериментах структура обоих слоёв выглядит одинаково. Рисунок 1 (b) показывает СТМ изображение образца после напыления на поверхность золота 0.8 монослоя германия при комнатной температуре, отчётливо видно существование двух поверхностных слоёв, различающихся на высоту, равной высоте моноатомной ступени золота (Рис 1b,c). При последующем нагреве образца до температуры $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (Рис. 1c) внутренняя структура первого и второго слоёв становится более упорядоченной.

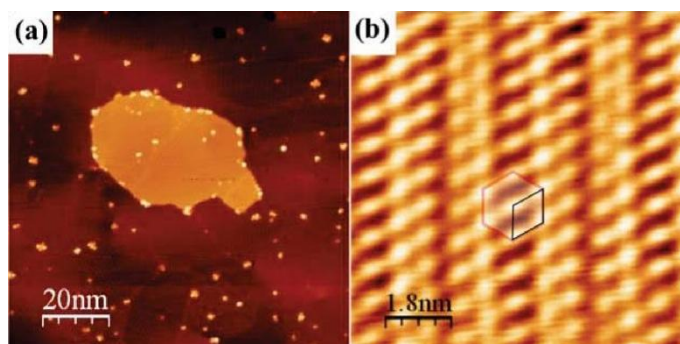


Рисунок 2. СТМ изображение поверхности Au(111) после нанесения одного монослоя Ge с последующим отжигом образца до температуры $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Рисунок 2(a) показывает поверхность золота Au(111) после нанесения одного монослоя Ge с последующим отжигом образца до температуры $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Высота островка над окружающей поверхностью равна 0.24 nm и соответствует высоте атомной ступени золота в плоскости (111). На рисунке 2(b) приведено СТМ изображение высокого разрешения на поверхности островка. Полученное изображение хорошо соответствует структуре германена $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{-R}19.1^\circ$ по отношению к поверхности золота или $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ по отношению к германену [2].

Таким образом, синтез германена на поверхности Au(111) является двухступенчатым процессом. При начальном напылении германия на поверхность золота (меньше одного монослоя) происходит зарождение затравочной поверхностной фазы, представляющей собой двухслойную поверхностную структуру, каждый слой которой состоит из неупорядоченной группировки атомов золота и германия, что находится в хорошем согласии с данными фазовой диаграммы системы (Au)-(Ge). Дальнейшее увеличение степени покрытия поверхности Au(111) германием приводит к возникновению на поверхности структуры $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{-R}19.1^\circ$.

Работа была поддержана грантом РФФИ №16-02-00818_a.

1. P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 155501 (2012).
2. M.E. Davila, L. Xian, S. Cahagirov et al., *New Journal of Physics* **16**, 095002 (2014).

Исследование электропроводности олигонуклеотидов

Г.Д. Акбутин, Т.И. Шарипов

Башкирский государственный университет, 450076, г.Уфа, Россия
gaziz.akbutin@yandex.ru

В докладе представлены результаты экспериментов электропроводности искусственно синтезированных молекул ДНК. В ходе работы изготовили проводящую подложку и нанесли на нее олигонуклеотиды. После детектирования молекул ДНК на подложке, измерили их вольт-амперные характеристики.

Investigation of the electrical conductivity of oligonucleotides

G.D. Akbutin, T.I. Sharipov

Bashkir state university, 450076, Ufa, Russia

The report presents the results of experiments on the electrical conductivity of artificially synthesized DNA molecules. In the course of the work, a conducting substrate was made and oligonucleotides were adsorbed to it. After visualization the DNA molecules on the substrate, their I-V curves were measured.

В последнее время интенсивно ведутся исследования в области органической электроники. Интерес обусловлен тем, что органические молекулы имеют уникальные свойства. Известно, что из молекул ДНК можно создать амперометрические биосенсоры. Однако между исследователями есть некоторые разногласия в результатах исследований некоторых физических свойств, в частности электропроводности [1-3].

В нашей работе мы исследовали электропроводность синтезированных молекул ДНК - олигонуклеотидов, состоящих из случайной нуклеотидной последовательности. Для начала мы напылили золото на кремниевую подложку на установке ВУП-4. Полученную подложку сканировали на АСМ, чтобы посмотреть степень шероховатости поверхности. Приготовив рабочий раствор, мы иммобилизовали олигонуклеотиды на поверхности золотой подложки. Чтобы снять вольтамперные характеристики необходимо получить СТМ-изображение для идентификации олигонуклеотидов на поверхности. На СТМ-изображении олигонуклеотиды представляются темными пятнами. Это связано с тем, что они имеют меньшую проводимость по сравнению с золотом. После нахождения олигонуклеотидов на подложке в режиме спектроскопии снимали вольтамперные характеристики в тех точках, где предположительно находились исследуемые молекулы. Обработав полученные результаты, получили усредненную ВАХ.

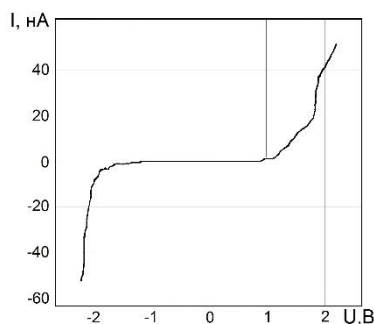


Рисунок 1. ВАХ молекул ДНК

1. Н.В. Новик, Ю.А. Берашевич, В.Е. Борисенко, *Доклады БГУИР*, том 1, 2, Минск: Учреждение образования "БГУИР", 20-28 (2003).
2. D. Porath, R. Di Felice, G. Cuniberti, *Topics in Current Chemistry*, 183-228 (2004).
3. I. Kratochvílová, K. Král, M. Bunčák, A. Víšková, S. Nešpůrek, A. Kochalska, T. Todorciuc, M. Weiter, B. Schneider. *Biophysical Chemistry* **138**, 3-10 (2008).

Исследование локального транспорта заряда в фотоактивных смесях на основе полимера РТВ7

А.М. Алексеев^{1,2}, А.Т. Едрисов¹, Г. Хедли³, И. Самуэль³, Н.А. Дюжев², К.А. Байгарин¹

¹ *Национальная Лаборатория Астана, Назарбаев Университет, 010000, Астана, Казахстан
alexander.alekseev@nu.edu.kz*

² *Национальный Исследовательский Университет «МИЭТ», 124498, Москва, Россия*

³ *Университет г. Сент-Эндрюс, KY16 9AJ, Шотландия, Великобритания*

Изучены фотоактивные пленки на основе перспективного полупроводящего полимера РТВ7 методами СЗМ. Методом регистрации локального тока растекания изучен локальный транспорт заряда. Определены диапазоны подвижности дырок в различных смесях РТВ7.

Study of the local charge transport in photoactive blends based on polymer PTB7

A.M. Alekseev^{1,2}, A.T. Yedrissov¹, G.J. Hedley³, I.D.W. Samuel³,
N.A. Dyuzhev², K.A. Baigarin¹

¹ *National Laboratory Astana, Nazarbayev University, 010000 Astana, Kazakhstan*

² *National Research University "MIET", 124498 Moscow, Russia*

³ *School of Physics and Astronomy, University of St. Andrews, KY16 9AJ, Scotland, United Kingdom*

The photoactive films based on promising semiconducting polymer PTB7 are studied by SPM. Conductive-AFM is used for investigation of local charge transport in the films. The ranges of hole mobilities in various compounds are determined.

В последние годы в мире активно изучаются солнечные элементы на основе органических материалов. Одним из наиболее перспективных направлений является разработка полимерных солнечных батарей, эффективность преобразования энергии которых превысила 10% [1-2]. Нами исследовались образцы фотоактивной пленки на основе производной политиофена с общепринятой аббревиатурой РТВ7 (Poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl})) и акцептора на основе фуллерена PC₇₁BM ([6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester). Именно для этой смеси с добавкой 3% дийодоктана (DIO) было получено рекордное значение эффективности преобразования энергии однослойного полимерного солнечного элемента равное 9.2% [3]. Данная смесь активно изучалась различными методами и в целом структура данного фотоактивного слоя достаточно хорошо изучена [4].

В данной работе использована микроскопия токов растекания для анализа транспорта дырок через фотоактивный слой, содержащий РТВ7 и PC₇₁BM. Использовался контактный режим атомно-силовой микроскопии с кантилевером, покрытым золотом. Образец представлял собой слоистую структуру стекло/оксид индия олова/полимер PEDOT:PSS/фотоактивный слой. При этом оксид индия олова заземлялся, и ток измерялся на поверхности фотоактивной пленки. Измеряемый ток преимущественно представлял собой дырочный ток через полимер.

Нами исследовались три типа пленок: РТВ7, РТВ7:DIO, РТВ7:PC₇₁BM:DIO. Результаты измерений тока выявили воспроизводимые наноразмерные неоднородности даже в чистом РТВ7 (рисунок 1). Измерение 400 локальных вольт-амперных характеристик (ВАХ) выявило заметный разброс электрических свойств на поверхности пленки РТВ7 (рисунок 2). На рисунке 2 показаны ВАХ с минимальными и максимальными значениями тока, а также усредненная ВАХ. Аналогичные результаты

были получены для двух других типов пленок. Анализ полученных ВАХ, построенных в двойных логарифмических координатах, показал наличие тока ограниченного объемным зарядом, т.е. приблизительно квадратичную зависимость тока от напряжения, для всех трех типов изученных пленок (рисунок 2). Степень в показателе превышающая 2 может быть объяснена эффектом Френкеля. Для чистого РТВ7 превышение степени 2 находилось в диапазоне 0.13-0.4. С помощью полуэмпирической модели, предложенной в [5], определены средние значения подвижности дырок в РТВ7, минимальное и максимальное значения подвижности, а также стандартное отклонение. Различие этих параметров для трех типов пленок объяснено на основе известных структурных данных для данных смесей. Проведено сравнение установленных значений подвижности дырок на наномасштабе с известными макроскопическими значениями, измеренными другими методами. Полученные данные могут быть использованы при установлении зависимости между структурой новейших органических солнечных батарей и их эффективностью.

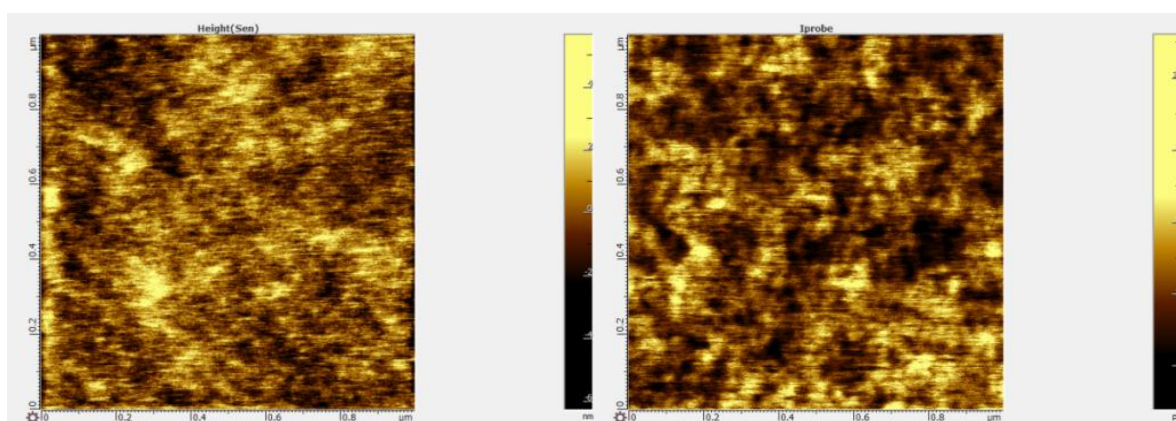


Рисунок 1. Пленка чистого РТВ7: рельеф поверхности (слева) и распределение тока при $U_{tip}=+0.5$ В (справа), полученные одновременно.

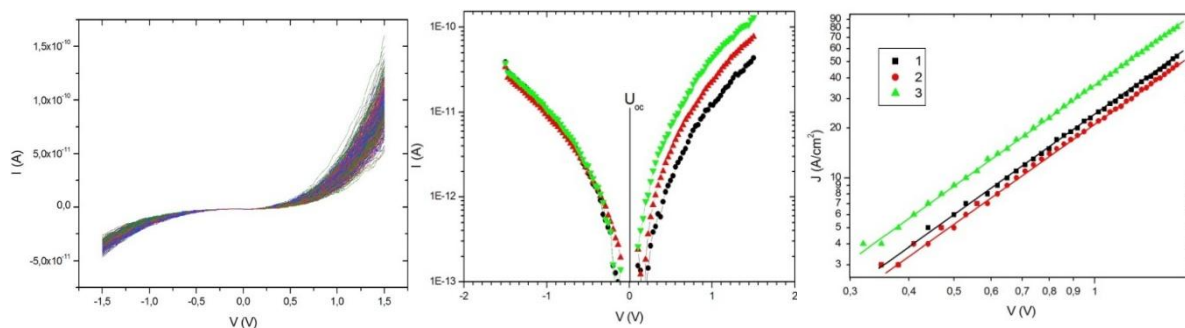


Рисунок 2. Пленка чистого РТВ7: 400 ВАХ (20 на 20 точек) (слева), максимальная, минимальная и средняя ВАХ (в центре). Справа: усредненные I-V кривые, полученные на площади 1×1 мкм (20x20 точек) для РТВ7 (3), РТВ7:DIO (2) и смеси РТВ7:PC₇₁BM:DIO (1).

Работа поддержана МОН Республики Казахстан (Программа НУ-Беркли 0115РК03029) и Минобрнауки РФ ГК № 14.578.21.0188 (Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57816X0188)

1. W. Zhao, D. Qian, S. Zhang, S. Li, O. Inganäs, F. Gao, J. Hou. *Adv. Mater.*, **28**, 4734 (2016).
2. S. Zhang, L. Ye, J. Hou. *Adv. Energy Mater.*, **6**, P1502529 (2016).
3. Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, Y. Cao, *Nat. Photon.* **6**, 591 (2012).
4. A. Alekseev, G.J. Hedley, A. Al-Afeef, O.A. Ageev, I.D.W. Samuel, *J. Mater Chem. A* **3**, 8706 (2015).
5. O.G. Reid, K. Munechika, D.S. Ginger, *Nano Lett.* **8**, 1602 (2008).

Исследование поверхностного потенциала в области p-n перехода на сколах GaAs гетероструктур методами атомно-силовой микроскопии

А.О. Михайлов^{1,2}, П.А. Алексеев¹, М.С. Дунаевский¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Россия
alex.mikhaylov94@gmail.com

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия

Недавно был обнаружен эффект увеличения пробойного напряжения GaAs/AlGaAs диодов с неpassивированной поверхностью вследствие многократного циклического увеличения обратного напряжения, сопровождавшегося незначительными токами утечки. В данной работе методами атомно-силовой микроскопии путём сопоставления изменений в топографии поверхности и в распределении электрического потенциала на поверхности скола изучен эффект увеличения пробойного напряжения GaAs/AlGaAs диодов при возникновении поверхностных токов утечки.

Study of surface potential in location of p-n junction on the chip of the GaAs heterostructures using atomic-force microscopy

A.O. Mikhaylov^{1,2}, P.A. Alekseev¹, M.S. Dunaevskiy¹

¹Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, 194021, Saint-Petersburg, Russia

²Saint Petersburg Academic University of the Russian Academy of Sciences, 194021, Saint-Petersburg, Russia

Recently it has found the process of increasing the breakdown voltage of GaAs/AlGaAs unpassivated diodes after cyclic increasing of bias voltage. This work shows the comparison of topography changes, electric potential distribution and surface leakage current on the chip of the GaAs/AlGaAs heterostructures, which explain the increasing of breakdown voltage. The researching was carried out by using atomic-force microscopy.

В данной работе проводилось исследование поверхностного потенциала на сколе гетероструктуры с p-n переходом на основе GaAs методом ГКЗМ. Сканирующая градиентная Кельвин-зонд микроскопия (ГКЗМ) позволяет измерять распределения электрических потенциалов с нанометровым разрешением. Для определения распределения приложенного напряжения в объёме структуры записывают распределение поверхностного потенциала заземлённой и смещённой структуры с последующим вычитанием одного из другого [1,2]. Исследование проводилось на поверхности скола гетероструктуры, выполненном перпендикулярно направлению эпитаксиального роста. Использовался атомно-силовой микроскоп Ntegra Aura производства компании NT-MDT (г. Зеленоград, г. Москва).

Были получены картины распределения поверхностного потенциала в области p-n перехода при отсутствии внешнего смещения и при подаче 6 и 20 вольт. Было обнаружено, что, с течением времени, профиль распределения потенциала в области p-n перехода существенно трансформируется. При снятии внешнего смещения был обнаружен положительный заряд в p-области и отрицательный в n-области, что свидетельствовало о зарядке поверхности. Накопление заряда существенно искажает поверхностное распределение внешнего приложенного напряжения. Для корректного определения распределения напряжения в объёме структуры необходимо учитывать данный эффект.

Также был обнаружен эффект увеличения напряжения пробоя структуры путем циклического увеличения внешнего напряжения, подаваемого на структуру. Такой процесс называется “тренировка”. Тренировка проводилась как в атмосферных условиях,

так и в вакууме. На рисунке 1 представлены топография, профили поверхности и вольт-амперные характеристики, соответствующие 3 стадиям тренировки.

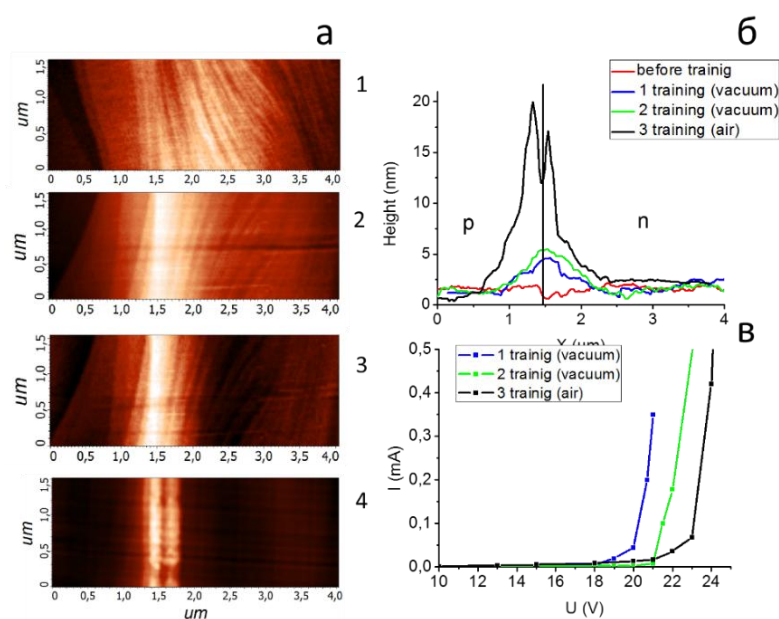


Рисунок 1. а) Топография поверхности:

1. До процесса тренировки.
2. После первой тренировки (вакуум)
3. После второй тренировки (вакуум).
4. После третьей тренировки (атмосферные условия).

б) Профили поверхности, соответствующие топографии.

в) Вольт-амперные характеристики, соответствующие каждому процессу тренировки.

Сопоставив поведение вольт-амперной характеристики для разных тренировок с изменениями в топографии поверхности приходим к выводу, что напряжение пробоя структуры зависит от высоты образованного окисла. А именно окисел блокирует канал поверхностных токов утечки.

Таким образом, было обнаружено накопление заряда в области р-п перехода в гетероструктурах на основе GaAs. Данный эффект необходимо учитывать при определении распределения внешнего напряжения в объеме структуры методом Кельвинзонд микроскопии. Также был обнаружен эффект увеличения напряжения пробоя в зависимости от высоты образованного окисла в области р-п перехода. Окисел блокирует каналы поверхностных токов утечки, что приводит к увеличению напряжения пробоя.

1. А.В. Анкудинов и др, *ФТП*, **40**(8) (2006)
2. С.-S. Jiang et al, *J. Appl. Phys*, 104 (2008)

АСМ-анализ поверхности профилированной сульфокатионообменной мембраны после диализа растворов фенилаланина

Е.А. Голева, В.И. Васильева

*Воронежский государственный университет, 394018, г. Воронеж, Россия
viv155@mail.ru*

Методом атомно-силовой микроскопии исследована поверхность профилированной катионообменной мембраны МК-40пр до и после диализа растворов аминокислоты. Определены микропрофили и среднестатистические параметры шероховатости поверхности исходной кондиционированной мембраны и образца после контакта с раствором фенилаланина.

AFM-analysis of the surface of a profiled sulfocation-exchange membrane after dialysis of phenylalanine solutions

E.A. Goleva, V.I. Vasil'eva

Voronezh State University, 394018, Voronezh, Russia

The profiled cation-exchange membrane МК-40pr surface is explored by methods of an atomic-force microscopy before and after dialysis the amino acid solution. The microprofiles and the average statistical parameters of roughness of a surface of initial conditioned membrane and sample after contact with phenylalanine are obtained.

Задача данной работы – установление влияния алкилароматической аминокислоты фенилаланина на микрорельеф и шероховатость поверхности профилированной сульфокатионообменной мембраны.

В качестве объектов исследования использовали гетерогенную сульфокатионообменную мембрану МК-40пр с геометрически неоднородной (профилированной) поверхностью. Изучались кондиционированные образцы и мембраны после диализа раствора фенилаланина концентрации 0,15 М в течение 600 часов. Исследования микрорельефа поверхности мембраны проводили методом атомно–силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели Solver P47 Pro (Россия, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме на воздушно–сухих образцах. Результаты оценивали по представлению рельефа в виде топографической карты в виде двумерных и трёхмерных цифровых изображений поверхности. Анализ полученных АСМ–изображений осуществлялся с помощью программного обеспечения АСМ Solver P47 Pro Nova RC1 и заключался в анализе амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности в соответствие с международными стандартами ISO 4287/1 и ANSI B. 46.1: R_y – размах высот (максимальный перепад высот между самой верхней и нижней точками поверхности профиля), R_a – средняя арифметическая шероховатость, R_q – средняя квадратичная шероховатость, R_z – шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам.

На Рисунке 1 представлены АСМ-изображения и микропрофили при площади сканирования 10×10 мкм поверхности профилированной мембраны МК-40пр до и после контакта с раствором фенилаланина. Изображение поверхности кондиционированного образца сульфокатионообменной мембраны МК-40пр имеет вид развитой хаотичной структуры с шероховатостью в микрометрическом масштабе: средняя арифметическая шероховатость R_a соответствует 186,4 нм при $R_z=953,1$ нм.

Влияние фенилаланина на свойства поверхности исходной сульфокатионообменной мембраны МК-40пр заключается в снижении величин всех амплитудных параметров шероховатости. Поверхность мембраны после контакта с фенилаланином становится

более однородной: шероховатость поверхности R_z соответствует 745,0 нм, а средний арифметический масштаб шероховатости R_a – 172,8 нм.

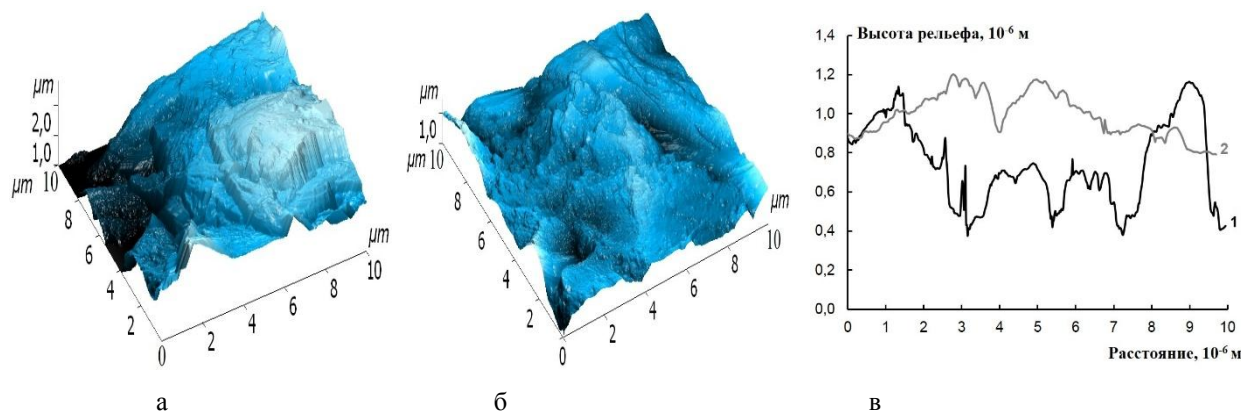


Рисунок 1. Трехмерное АСМ-изображение поверхности (а, б) и микропрофили (в) профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40пр до (а; в, кривая 1) и после (б; в, кривая 2) контакта с раствором фенилаланина.

На Рисунке 2 сопоставлены гистограммы плотности распределения высот на поверхности кондиционированного образца мембраны МК-40пр и после диализа раствора фенилаланина. Для кондиционированного образца мембраны МК-40пр максимальная плотность соответствует среднему значению шероховатости поверхности 1 мкм, а для образца мембраны после контакта с фенилаланином гистограмма характеризуется размытым максимумом и уменьшением среднего значения шероховатости до 0,6–0,8 мкм.

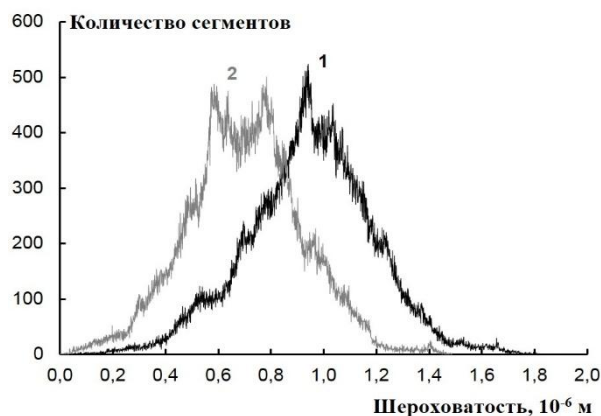


Рисунок 2. Гистограммы плотности распределения значений высот при площади сканирования 10×10 мкм поверхности мембраны МК-40пр до (1) и после (2) диализа раствора фенилаланина.

Таким образом, визуализированы различия свойств поверхности образцов профилированных гетерогенных сульфокатионообменных мембран до и после диализа раствора фенилаланина. Установлено возрастание однородности поверхности мембраны после контакта с аминокислотой.

АСМ-изображения получены в ЦКПНО ВГУ. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 17-19-01486).

СЗМ и другие методы микроскопии в изучении поверхности неоднородных материалов

Т.И. Муравьева¹, О.О. Щербаклова¹, Д.Л. Загорский^{1,2}, Е.В. Торская¹

¹ *Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, 119526, Москва, Россия
shcherbakovaoo@mail.ru*

² *ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Россия*

Тонкие покрытия, состоящие из оксидов Al, Zr и Y, нанесенных на стальную подложку из нержавеющей стали, исследовались до и после триботехнических испытаний. Показано, что покрытия на основе диоксида циркония, стабилизированного иттрием, увеличивают ресурс работы материала.

Probe microscopy and another microscopy methods for investigation of the surface of non-homogeneous materials

T.I. Muravyeva¹, O.O. Shcherbakova¹, D.L. Zagorskiy^{1,2}, Torskaya E.V.¹

¹ *Institute for Problems in Mechanics of RAS, Moscow*

² *Centre of Crystallography and Photonics of RAS, Moscow*

Thin over layers (Al, Zr and Y oxides), deposited on stainless steel substrate, were investigated before and after the friction tests. It was shown that covering by zirconium oxide (stabilized by yttrium) leads to increase of operation life of composition.

Формирование и исследование различных плёнок и покрытий на поверхности материалов представляет огромный практический интерес. Во многих случаях такие покрытия специально формируются на поверхности и имеют определённые функциональные задачи. Так, нанесение износостойких антифрикционных покрытий является одним из эффективных способов улучшения рабочих характеристик и увеличения долговечности деталей и узлов трения.

Существует множество различных способов формирования таких покрытий - однако, в большинстве случаев они являются достаточно дорогостоящими, требуют специального оборудования и ограничены узкими рамками конкретных применений [1]. В последнее время появился ряд перспективных методик, к числу которых относится т.н. «карбоксилатный» метод - низкотемпературный способ термодеструкционного нанесения покрытий из специальных составов-композиций [2]. Однако и здесь остаётся целый ряд невыясненных вопросов. Какой способ формирования таких покрытий является оптимальным? Как эти покрытия влияют на свойства поверхности - защитные? фрикционные? упрочняющие? В настоящей работе предприняты попытки ответить на часть из этих вопросов - изучены полученные таким способом на поверхности стали плёнки различных составов.

Конкретной целью исследования являлось изучение морфологии и пространственной геометрии поверхности тонких пленок (толщиной 150 – 500 нм), состоящих из оксидов Al, Zr и Y, нанесенных на подложки из нержавеющей стали до и после испытаний на абразивную износостойкость. Для изучения поверхности образцов с оксидными покрытиями использовались оптический микроскоп (ОМ) «Neophot-2» и сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) «SmartSPM™».

Пример полученных на оптическом микроскопе изображений поверхности различных плёнок представлен на Рисунке 1.

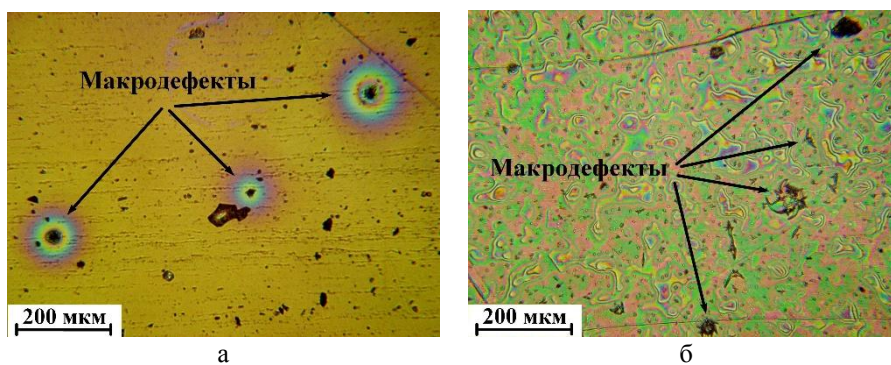


Рисунок 1. Поверхность образца: а - с покрытием Al (1 слой), б - с покрытием Zr–Y (3 слоя).

Из рисунка видно, что поверхность покрытия имеет структурные особенности, такие как макродефекты, которые обусловлены технологическими факторами нанесения покрытий. Дальнейшее исследование с целью определения параметров этих дефектов было проведено с использованием метода СЗМ. Пример полученных результатов приведены на Рисунке 2.

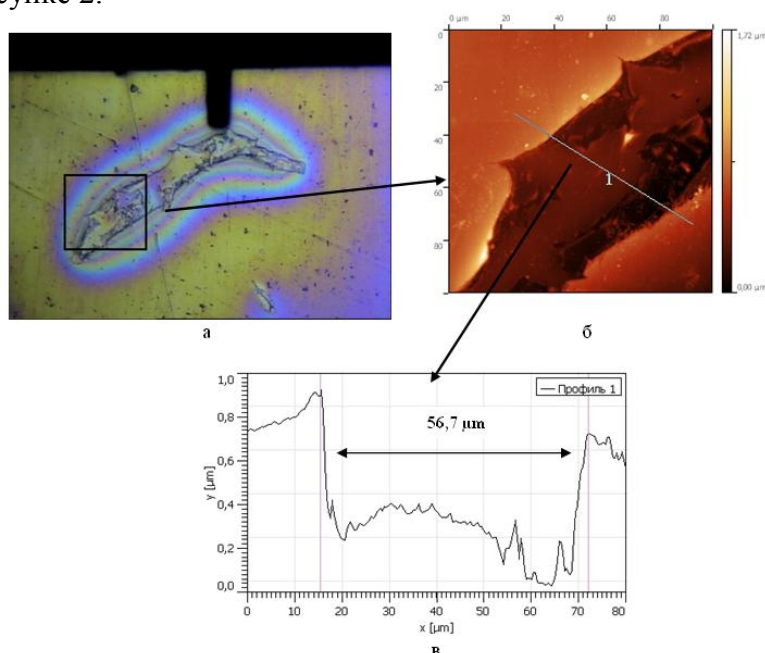


Рисунок 2. Дефект поверхности образца с покрытием Al (1 слой): а - общий вид, б – фрагмент поверхности, в – профиль дефекта.

СЗМ – исследования показали, что на микро и наноуровне также имеются дефекты в виде трещин, царапин, каверн и т.п. На рисунке 2 показан один из дефектов: ширина трещины достигает 60 мкм, глубина достигает 0,3 мкм. Вместе с тем было установлено, что наношероховатость поверхности покрытий всех исследуемых образцов имеет близкие значения R_a (среднее арифметическое отклонение профиля)- до 2 нм и R_{max} (максимальная высота неровностей) до 20 нм.

Поверхность образцов затем была изучена после триботехнических испытаний. Было установлено, что пленочное покрытие на основе диоксида алюминия в процессе трения стерлось с поверхности подложки - данное покрытие не повышает износостойкость. Покрытия же на основе диоксида циркония, стабилизированного иттрием, увеличивают ресурс работы материала. Причем если однослойное покрытие протерлось в локальной зоне, то покрытие, нанесенное в 3 слоя, полностью сохранилось на поверхности.

Работа проведена при поддержке гранта РФФИ 15-08-06298.

1. Р.В. Литвин *Порошковая металлургия*, №1-2, 133 (2008).
2. Е.В. Торская и др. *Трение и Износ*, **34**, №2, 129 (2013).

Формирование низко-размерных проводящих каналов с помощью технологии перьевой нанолитографии

А.В. Лукьяненко^{1,2}, Т.Е. Смолярова^{1,2}

¹ ИФ СО РАН, 660036, Красноярск, Россия
lav@iph.krasn.ru

² Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, Россия

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) занимает важное место в современной нанотехнологии. СЗМ может быть использована не только для анализа и характеристики поверхности, но и для её модификации посредством зондовой литографии. Одним из методов зондовой литографии является «перьевая нанолитография». Перьевая нанолитография является мощным инструментом на основе атомно-силового микроскопа. Она обеспечивает идеальный «конструктивный» литографический инструмент с прямой записью, который позволяет наносить материалы с помощью зонда СЗМ на поверхность с высокой точностью. Стабильная технология, позволяющая воспроизводить объекты с высокой точностью может найти применение в ряде областей, от полупроводниковой промышленности до медицины и биотехнологии. В работе рассматривается изготовление низко-размерных проводящих каналов с помощью технологии нанолитографии и жидкостного химического травления.

Fabrication of low-dimensional conducting channels by Dip-Pen Nanolithography

A.V. Lukyanenko^{1,2}, T.E. Smolyarova^{1,2}

¹ Kirensky Institute of Physics, 660036, city, Krasnoyarsk, Russia
lav@iph.krasn.ru

² Siberian federal university, 660041, Krasnoyarsk, Russia

Scanning probe microscopy (SPM) occupies an important place in modern nanotechnology. SPM can be used not only for analysis and surface characteristics, but also for its modification through probe lithography. One of the methods of probe lithography is "Dip-Pen nanolithography." Dip-Pen nanolithography is a powerful tool based on an atomic force microscope. It provides an ideal "constructive" lithographic tool with direct recording, which allows you to apply materials with the help of the SPM probe to the surface with high accuracy. A stable technology that allows reproducing objects with high accuracy can find application in a number of areas, from the semiconductor industry to medicine and biotechnology. The paper deals with the fabrication of low-dimensional conducting channels by means of nanolithography and liquid chemical etching.

Метод перьевой нанолитографии (DPN) использует в качестве пишущего элемента зонд атомно силового микроскопа, покрытого «чернилами», в качестве которых используется полимер МНА-Acetonitrile. Кроме того, используя метод DPN, возможно работать с широким разнообразием «чернил», таких как ДНК, полимеры, белки и может создавать шаблоны на ряде различных материалов (золото, кремний, металл, стекло). Таким образом, используя технологию перьевой нанолитографии, возможно создавать наноструктуры различной геометрии.

В настоящее время ведутся интенсивные исследования по созданию высокочувствительных биохимических сенсоров на основе наноразмерных каналов (нанопроводов) [1]. Для нужд клинической медицины, для ранней диагностики заболеваний существует необходимость регистрировать белковые биомаркеры с очень низким уровнем концентрации в биологической жидкости пациентов. Решение этой задачи кроется в использовании биосенсоров, позволяющих проводить регистрацию макромолекул в режиме реального времени. Именно с этим связаны активные разработки

нанопроволочных биосенсоров. Биосенсор дает возможность улавливать различные типы изменений, такие как высвобождение тепла, свет, изменения pH или массы, поток электронов или образование новых химических веществ. Благодаря использованию биосенсоров снижается риск ошибок при постановке диагноза.

Ввиду их небольших размеров и простоты эксплуатации, а так же высокой чувствительности, диагностика, например, раковых заболеваний на ранней стадии, приобретает более удобный и эффективный характер. В настоящее время, для анализа биомолекул, кремниевые нанопровода, выполненные в виде полевых транзисторов, представляются одним из наиболее перспективных и мощных инструментов. Кремниевые нанопроволоки это квазиодномерные (1D) структуры с диаметром менее чем 100 нм. Небольшие размеры проволок дают возможность их широкого использования в электронных устройствах [2]

Метод перьевой нанолитографии позволяет создавать низко-размерные токопроводящие каналы различной ширины. Изменяя скорость движения зонда по поверхности подложки, можно с высокой точностью задавать размеры шаблонов. Таким образом, для создания нанопроводов была выбрана структура Au/Fe/Si/SiO₂/Si(111). Пленки Au, Fe и Si были получены методом термического испарения в сверхвысоком вакууме на атомарно чистой подложке SiO₂/Si(111) [3]. Эксперимент проводился с использованием заостренного SiN зонда, с покрытием наконечника полимером ODT-Acetonitrile.

После подготовки шаблона и проведения процедуры DPN подложка с полученным МНА-узором обрабатывалась в 1:1:1:1 (v/v/v/v) водном растворе 0.1M Na₂S₂O₃, 1.0M KOH, 0.01M K₃Fe(CN)₆, и 0.001M K₄Fe(CN)₆ в течение ~ 18 минут для травления Au и в 5% водном растворе HCl для травления Fe [4].

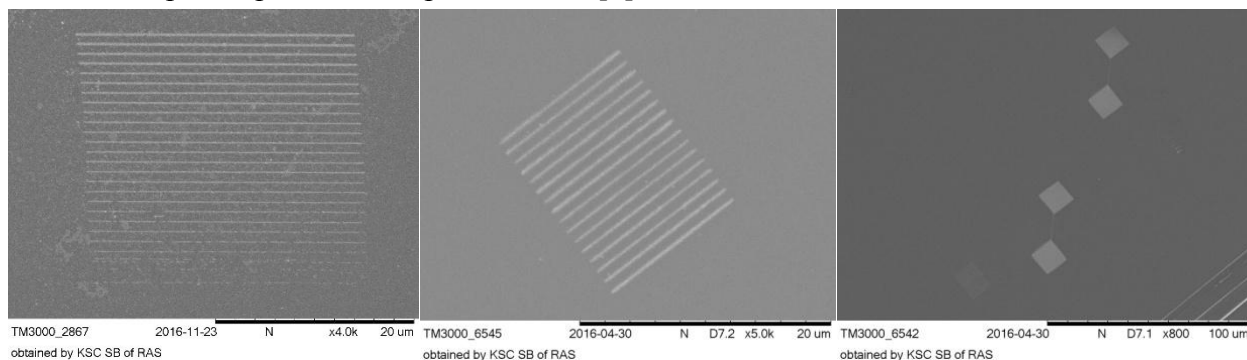


Рисунок 1. СЭМ изображения линий различной ширины, полученные с помощью технологии нанолитографии и жидкостного химического травления.

С точки зрения применения, электронные устройства на основе кремниевых нанопроводов являются естественным развитием МДП полупроводникового транзистора. Из материалов, используемых в изготовлении сенсоров, кремний занимает особое положение ввиду его превосходных полупроводниковых, механических и оптических свойств, а также хорошо налаженной технологией изготовления структур на его основе.

1. F. Patolsky, G. Zheng, Ch.M. Lieber, *Anal. Chem.* **78**, 4261 (2006).
2. T. Mikolajick, A. Heinzig, J. Trommer, S. Pregl, M. Grube, G. Cuniberti, W.M. Weber, *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.* **7**, 793–799 (2013)
3. С.Н. Варнаков, А.А. Лепешев, С.Г. Овчинников, А.С. Паршин, М.М. Коршунов, *ИТЭ* **6**, 126 (2004).
4. D.H. Kim, E.A. Rozhkova, I.V. Ulasov, S.D. Bader, M.S. Lesniak, *Nature Materials* **10**, 165 (2010).
5. D. Liu, Kangxin Mo, Xidong Ding, Liangbing Zhao, Guocong Lin, Yueli Zhang, Dihu Chen, *Applied Physics Letters* **107**, 103 (2015).

Формирование наноструктур для применения в биомедицине методом перьевой нанолитографии

Т.Е. Смолярова^{1,2}, А.В. Лукьяненко^{1,2}

¹*Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, Россия
smol.nano@yandex.ru*

²*ИФ СО РАН, 660036, Красноярск, Россия*

Сканирующая зондовая микроскопия может быть использована не только для анализа и характеристики поверхности, но и для её модификации зондовой литографией. Перьевая нанолитография (Dip Pen Nanolithography – DPN), основанная на переносе молекул с зонда на подложку диффузией частиц через мениск воды, соединяющей зонд и подложку, может быть использована для получения любой низкоразмерной структуры.

Fabrication of nanostructures applied in biomedicine by Dip-Pen Nanolithography

T.E. Smolyarova^{1,2}, A.V. Lukyanenko^{1,2}

¹*Siberian federal university, 660041, Krasnoyarsk, Russia*

²*Kirensky Institute of Physics, 660036, Krasnoyarsk, Russia*

Scanning probe microscopy (SPM) usually used for surface analysis and characteristic can be used also for surface modification by SPM lithography. Dip-Pen Nanolithography based on transport of molecules from the tip to the surface by diffusion through water meniscus connecting tip and surface can be used for creation of almost any low-dimensional structure.

Метод перьевой нанолитографии (DPN) использует в качестве пишущего элемента зонд атомно силового микроскопа (АСМ), покрытого “чернилами” - полимером МНА-Acetonitrile. В качестве чернил можно использовать ДНК, полимеры и белки и создавать шаблоны на ряде различных материалов (золото, кремний, металл, стекло) и структуры нанометрового разрешения для электроники, фотоники и биомедицины.

В настоящее время большое внимание уделяется биосовместимым магнитным частицам, которые применяются в медицине для удаления злокачественных опухолей. С помощью DPN возможно получать массивы точек (нанодисков) различного диаметра. В переменном магнитном поле происходит смещение вихря магнитных сил внутри диска, создавая колебания, передающие механическую силу в клетку опухоли, разрушающие мембрану и приводящие к гибели клетки [1].

Эксперимент проводился с использованием заостренного Si зонда, с покрытием наконечника МНА-Acetonitrile, подготовленного погружением кончика зонда в раствор и сушкой сжатым N₂. При проведении эксперимента с помощью камеры контроля искусственного климата поддерживалась температура 26-28°C и влажность RH = 36-40%.

В качестве образца для получения структурированного массива дисков, была выбрана гетероструктура Si(111)/Fe₃Si/Au. Пленки Fe₃Si толщиной 16 нм и Au толщиной 18 нм были нанесены термическим испарением в сверхвысоком вакууме [2,3]. После подготовки шаблона и проведения процедуры DPN подложка с полученным МНА-узором обрабатывалась в 1:1:1:1 (v/v/v/v) водном растворе 0.1M Na₂S₂O₃, 1.0M KOH, 0.01M K₃Fe(CN)₆, и 0.001M K₄Fe(CN)₆ [4] в течение 22 минут при постоянном помешивании, чтобы полностью удалить Au из областей, не покрытых МНА. Затем образец обрабатывался в 5% растворе HNO₃ в течение 8 минут для травления Fe₃Si. В результате был получен структурированный массив Fe₃Si/Au дисков на Si(111) подложке. После промывки в ацетоне (CH₃—C(O)—CH₃), воде (H₂O) и сушки с азотом (N₂), образец был исследован на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TM3000.

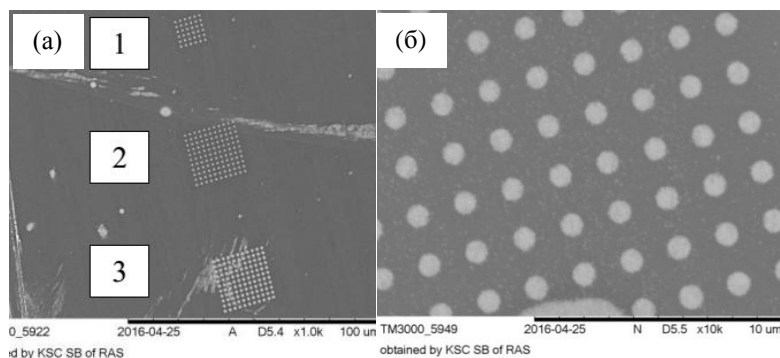


Рисунок 1. СЭМ изображения структуры Au/Fe₃Si/Si(111).

На Рисунке 1(а) показаны структурированные массивы дисков с различным временем выдержки зонда: 1 – 8 с, 2 – 9 с, 3 – 10 с. На Рисунке 1(б) изображены диски радиусом 500 нм и расстоянием между центрами дисков 2000 нм.

В режиме магнитной силовой микроскопии (МСМ) была исследована топография поверхности и распределение магнитных сил (рис. 2).

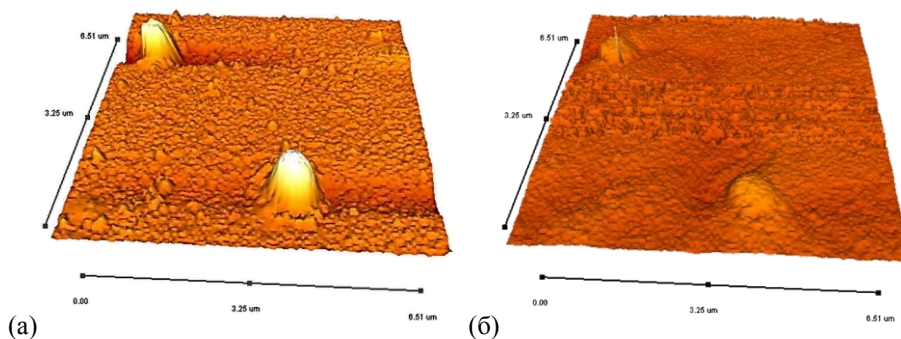


Рисунок 2. МСМ изображения структуры Au/Fe₃Si/Si(111): (а) топография поверхности, (б) фазовое распределение сил.

Светлые точки на дисках, подтверждают наличие магнитного вихревого состояния. Профиль поверхности фазового распределения магнитных сил с исследованием магнитных вихрей представлен на Рисунке 3. Результаты обработаны в программе Pacific Nanotechnology.

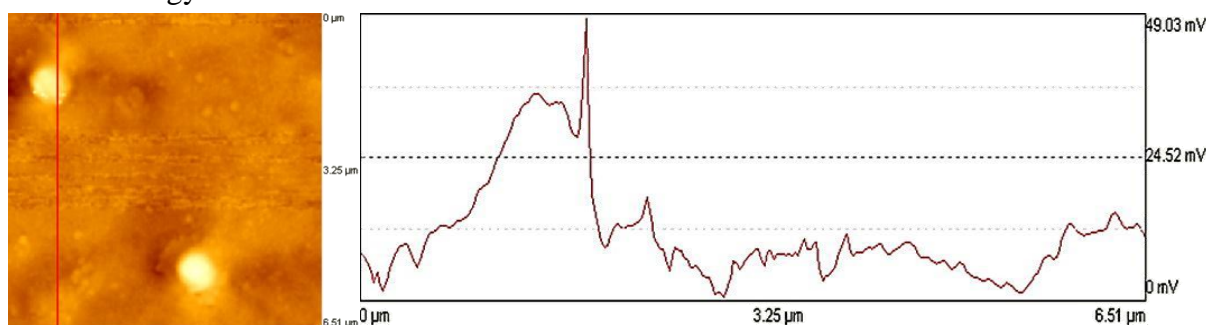


Рисунок 3. Профиль фазового распределения магнитных сил структуры Au/Fe₃Si/Si(111).

Таким образом, с помощью DPN можно получать магнитные нанодиски для терапии злокачественных опухолей.

1. D.H. Kim, E.A. Rozhkova, I.V. Ulasov, S. D. Bader¹, M.S. Lesniak, *Nature Materials* **10**, 165 (2010).
2. С.Н. Варнаков, А.А. Лепешев, С.Г. Овчинников, А.С. Паршин, М.М. Коршунов, *ИТЭ* **6**, 126 (2004).
3. J.C. Hulteen, R.P. Van Duyne, *Vac. Sci. J. Technol* **13(1)**, 155 (1995).
4. D. Liu, K. Mo, X. Ding, L. Zhao, G. Lin, Y. Zhang, D. Chen, *Applied Physics Letters* **107**, 103 (2015).

Исследование трибологических свойств поверхности полимерных термоэластопластов в режиме латеральных сил АСМ

Т.А. Кузнецова¹, Т.И. Зубарь¹, В.А. Лапицкая¹, С.А. Чижик¹,
А.Л. Диденко², В.М. Светличный², М.Э. Вылегжанина², Т.Е. Суханова²

¹Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, 220072, Минск, Беларусь
kuzn06@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004 Санкт-Петербург, Россия

Приведены результаты определения сил и коэффициентов трения между поверхностью модифицированных термоэластопластов и кремниевым наконечником зонда АСМ. Показана зависимость определяемых характеристик от скорости движения зонда. Выполнены исследования изменения Ктр в зависимости от количества циклов сканирования.

Tribology properties investigation of the thermoplastic elastomers surface with the AFM lateral forces mode

T.A. Kuznetsova¹, T.I. Zubar¹, V.A. Lapitskaja¹, S.A. Chizhik¹,
A.L. Didenko², V.M. Svetlichnyi², M.E. Vylegzhanina², T.E. Sukhanova²

¹A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS Belarus, 220072, Minsk, Belarus

²Institute of Macromolecular Compounds of RAS, 199004, Saint-Petersburg, Russia

The results of friction forces and friction coefficients (Ffr and Cfr) determination between the modified thermoplastic elastomers surfaces and the silicon tip of AFM probe are presented. The dependence of Ffr and Cfr on the probe speed is shown. A study of the changes in Cfr depending on the number of scan cycles was made.

Полиимидные (ПИ) пленки могут с успехом применяться для создания покрытий трибологического назначения на деталях трибосопряжений, работающих при повышенных температурах. Изменяя химическое строение и соотношение жестких и гибких блоков в соПУИ, можно менять их структуру, морфологию, механические и термические свойства. Существенное влияние на состояние поверхности модифицированных ПИ пленок оказывает технология термообработки, концентрация и скорость испарения растворителя. Именно поверхностные свойства ПИ пленок играют определяющую роль для таких покрытий. АСМ является незаменимым исследовательским инструментом при исследовании локализованных в поверхности фаз и позволяет оценить не только микрогеометрию их поверхности, но и выявить распределение сил трения по поверхности ПИ пленок в микро- и нанодиапазоне.

В работе проведены исследования морфологии поверхности, выявлено наличие различных фаз в режиме контраста латеральных сил для новых пленкообразующих соПУИ на основе диангида 1,3-бис(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола (диангидрид Р) и диамина СОД-пара с различными эфирными фрагментами, и алифатического сополиэфира Alt, вторично терминированного 2,4-толуиленидиизоцианатом. Исследования проведены с использованием АСМ модели НТ-206 (Беларусь). Установлено влияние компонентов полиимидных пленок на шероховатость поверхности и трибологические свойства. При циклических испытаниях на трение на одном и том же участке поверхности на первых 20-25 циклах Ктр составляет около 0,06, далее в промежутке от 25 до 120 циклов возрастает до значения 0,9, а на следующем этапе от 120 до 200 циклов снижается и достигает минимума 0,01 и далее остается постоянным до 250 цикла. Таким образом модифицированные соПУИ пленки представляются весьма перспективными для трибологических применений в условиях повышенных температур.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-53-00178 и БРФФИ № Ф16Р-142.

Исследование режимов профилирования наноразмерных структур методами силовой зондовой нанолитографии и плазмохимического травления

Р.В. Томинов, В.А. Смирнов

*Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения
347928, Таганрог, Россия
roman.tominov@gmail.com*

Представлены результаты экспериментальных исследований режимов профилирования наноструктур методами силовой зондовой литографии и плазмохимического травления. Показано, что применение методов силовой зондовой литографии и плазмохимического травления позволяет профилировать поверхность кремния с характерными размерами 122 ± 17 нм.

Investigation of profiling of nanostructures by scratching probe nanolithography and plasma chemical etching

R.V. Tominov, V.A. Smirnov

*Southern federal university, Institute of Nanotechnologies, Electronics, and Equipment Engineering,
347928, Taganrog, Russia*

This work presents the results of the experimental investigations nanostructure profiling using scratching probe nanolithography and plasma chemical etching. It is shown, combination of these methods allows to profile silicon surface with dimensions 122 ± 17 nm.

Уменьшение размеров элементов интегральных микросхем (ИМС) является одной из основных задач микро- и наноэлектроники. В настоящее время уровень развития технологий требует формирование элементов, имеющих размеры менее 100 нм. Из-за предела разрешающей способности методы фотолитографии не могут быть использованы для формирования структур, имеющих столь малые геометрические размеры. Поэтому возникает необходимость в разработке новых технологий, позволяющих изготавливать элементы ИМС в нанометровом масштабе [1, 2]. Одним из перспективных методов формирования наноструктур является силовая зондовая нанолитография (СЗН) с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) [3]. Метод СЗН представляет собой модификацию поверхности фоторезиста (ФР) с помощью зонда, при этом в ФР получают профилированные наноразмерные структуры (ПНС), через которые можно осуществлять плазмохимическое травление (ПХТ) подложки. Целью работы является исследование режимов профилирования наноразмерных структур методами СЗН и ПХТ.

Фоторезист ФП-383 смешивался с разбавителем РПФ-383 в соотношении 1:10. Полученный раствор наносился на подложку кремния методом центрифугирования при 5000 об/мин. Толщина полученной пленки составила 19 ± 3 нм.

На Рисунке 1 представлены результаты СЗН на поверхности ФР. СЗН проводилась на зондовой нанолaborатории Ntegra (НТ-МДТ, Россия) в контактном режиме АСМ с использованием кантилеверов марки NSG 11. В результате на разных областях площадью 3×3 мкм² были сформированы массивы ПНС (Рис. 1) с диаметром от $1,08\pm 0,17$ мкм до $0,12\pm 0,04$ мкм.

На Рисунке 2 представлены результаты плазмохимического травления подложки кремния через сформированные ПНС.

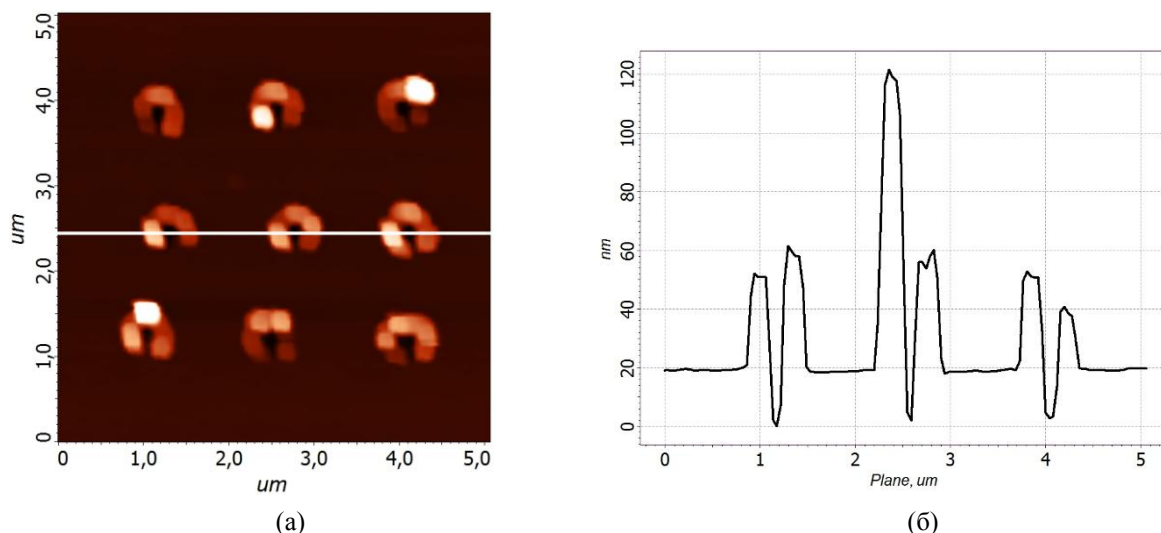


Рисунок 1. Профилированные наноразмерные структуры на поверхности ФР:
 а) – АСМ-изображение; б) – Профилограмма вдоль белой линии на (а).

ПХТ проводилось при следующих режимах: поток газов SF₆-15 Ar-100, мощность емкостной плазмы 50 Вт, мощность индуктивно-связанной плазмы 300 Вт, давление 1-2 Па, температура 30°C. АСМ-изображения сформированных кремниевых структур получены в полуконтактном режиме (Рис. 2).

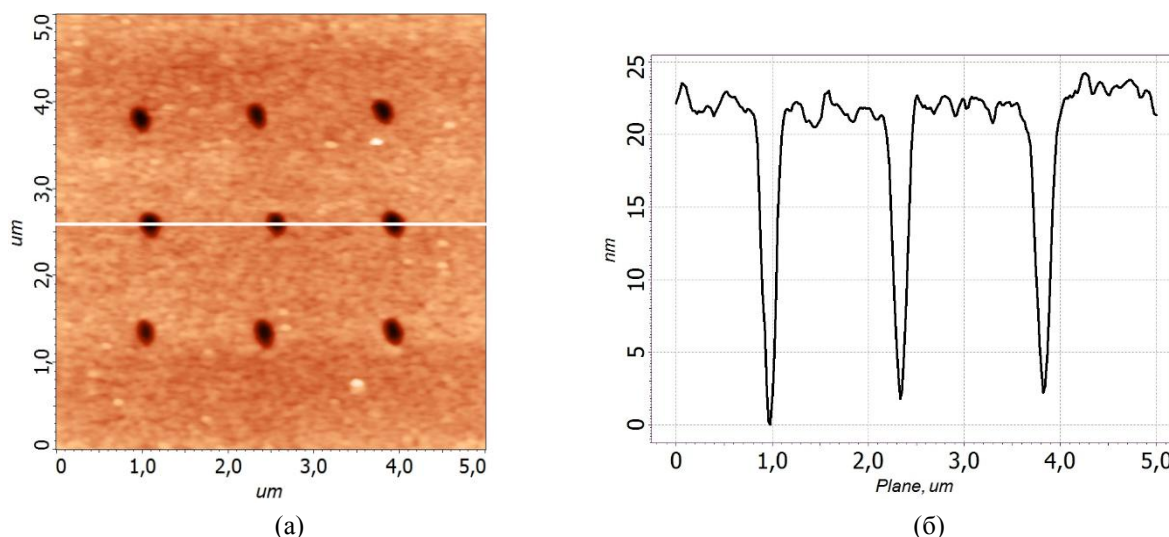


Рисунок 2. Профилированные наноразмерные структуры на поверхности кремния:
 а) – АСМ-изображение; б) – профилограмма вдоль белой линии на (а).

В результате было показано, что применение методов силовой зондовой нанолитографии и плазменного химического травления позволяет проводить профилирование поверхности кремния с характерными размерами 122 ± 17 нм.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке конструкции и технологических процессов изготовления элементов микро- и нанoeлектроники, микро- и наносистемной техники методами зондовых нанотехнологий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-32-00069 мол_а, № 16-29-14023 офи_м).

1. А.А. Бухараев, Д.А. Бизяев, Н.И. Нургазизов, Т.Ф. Ханипов, *Микроэлектроника* **2**, 90 (2012)
2. В.И. Авилов, О.А. Агеев, В.А. Смирнов, М.С. Солодовник, О.Г. Цуканова, *Российские нанотехнологии* **3**, 42 (2015)
3. I.-H. Sung, D.-E. Kim, *Applied Surface Science* **2**, 209 (2005).

Пьезоэлектрический эффект в неравномерно деформированных углеродных нанотрубках

М.В. Ильина, Ю.Ф. Блинов, О.И. Ильин, А.А. Коньшин, О.А. Агеев

*Южный федеральный университет, НОЦ «Нанотехнологии», 347922, Таганрог, Россия
mailina@sfedu.ru*

Экспериментально установлено, что неравномерно деформированные углеродные нанотрубки (УНТ) обладают поверхностным потенциалом, значение которого зависит от величины деформации. Оценено значение пьезоэлектрического коэффициента УНТ, которое составило $0,107 \pm 0,032$ Кл/м².

Piezoelectric effect in non-uniform strained carbon nanotubes

M.V. Iilina, Yu.F. Blinov, O.I. Il'in, A.A. Konshin, O.A. Ageev

Southern Federal University, REC "Nanotechnologies", 347922, Taganrog, Russia

We have experimentally established that non-uniformly strained carbon nanotubes have a surface potential the value of which depends on the magnitude of the deformation. The value of the piezoelectric coefficient of carbon nanotubes was estimated to be 0.107 ± 0.032 C/m².

Переход электроники в наноразмерную область привел к тому, что на электрические свойства материалов существенное влияние оказывают флексоэлектрический эффект, определяющий связь между поляризацией и градиентами деформации, и поверхностный пьезоэлектрический эффект, которые в объемных материалах не учитывались из-за их малой величины. В связи с этим развитие получила новая область науки – пьезотроника, использующая флексо- и пьезоэлектрические свойства наноразмерных структур для разработки и исследования новых приборов и устройств [1]. Фундаментальные основы пьезотроники заложены менее десяти лет назад [1], а поиск материалов для практической реализации данного направления продолжают и в настоящий момент. В связи с этим появляются сообщения о том, что углеродные наноструктуры могут проявлять флексо- и пьезоэлектрические свойства [2], которые при высоких значениях прочности и упругости углеродных наноструктур открывают широкую область их применения в пьезотронике.

Целью данной работы является исследование пьезоэлектрического эффекта неравномерно деформированных ориентированных углеродных нанотрубок (УНТ) методом зонда Кельвина.

В качестве исследуемого образца использовался массив вертикально ориентированных УНТ с диаметром 92 нм и высотой 2,1 мкм, выращенный методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 (НТ-МДТ, Россия). Структурный анализ исследуемого образца методом рамановской спектроскопии показал наличие D- и G-мод, характерных для УНТ, и отсутствие моды RBM в диапазоне 0-200 см⁻¹, что указывало на их многостенность.

Исследования распределения поверхностного потенциала выполнялось методом зонда Кельвина атомно-силовой микроскопии (АСМ) на зондовой нанолaborатории Ntegra (НТ-МДТ). Для исследования пьезоэлектрического эффекта в УНТ на первом проходе проводилось сканирование поверхности массива в полуконтактном режиме АСМ, в результате чего образовывались пучки УНТ [3], испытывающих неравномерные изгибные деформации (Рис. 1а). Во время второго прохода измерялся поверхностный потенциал пучков деформированных УНТ на расстоянии 12 нм от поверхности массива. Полученное изображение распределения поверхностного потенциала пучков УНТ представлено на Рисунке 1б.

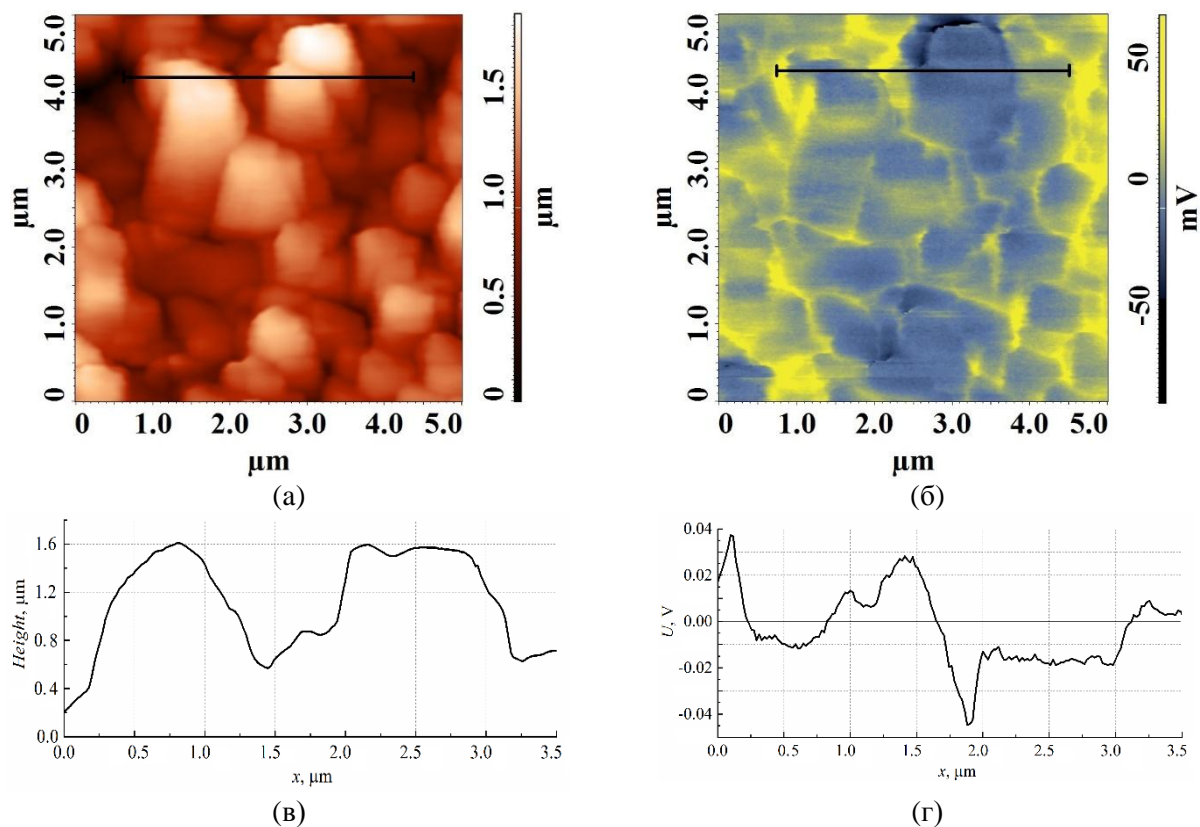


Рисунок 1. Исследование поверхностного потенциала неравномерно деформированных углеродных нанотрубок, образующих пучок:
 (а) топология поверхности;
 (б) распределение потенциала;
 (в, г) сечения вдоль линии.

Анализ полученных АСМ-изображений показал, что на вершинах пучков УНТ диаметром до 500 нм (Рис. 1в) наблюдается отрицательный поверхностный потенциал величиной до -42 мВ, а вблизи основания пучков – положительный потенциал величиной до 40 мВ (Рис. 1г). Причем величина формируемого потенциала зависит от диаметра пучка и величины деформации нанотрубок в нем (Рис. 1в,г). При этом потенциал на вершинах индивидуальных нанотрубок был близок к нулю. Наличие поверхностного потенциала на пучках деформированных УНТ согласуется с результатами исследований, подтверждающих возможность проявления в углеродных наноструктурах пьезоэлектрического эффекта [2]. Анализ экспериментальных исследований неравномерно деформированных УНТ позволил оценить значение пьезоэлектрического коэффициента, величина которого составила $0,107 \pm 0,032$ Кл/м². Рассчитанное значение сопоставимо с пьезоэлектрическим коэффициентом графена [2].

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов формирования устройств пьезотроники и наносистемной техники на основе ориентированных углеродных нанотрубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-29-14023 офи_м и №16-37-00101 мол_а).

1. Z.L. Wang, *Adv. Mater.*, **19**, 889 (2007).
2. S. Chandratre, P. Sharma, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 023114 (2012).
3. О.А. Агеев, О.И. Ильин, А.С. Коломийцев, Б.Г. Коноплев, М.В. Рубашкина, В.А. Смирнов, А.А. Федотов *Микро- и наносистемная техника*, **3**, 9 (2012).

Зондовое нанопрофилирование поверхности кремния методом локального анодного окисления

В.В. Полякова

*Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, 347928, г. Таганрог, Россия
vpolyakova@sfedu.ru*

В работе представлены результаты профилирования поверхности подложки кремния методом локального анодного окисления с использованием атомно силового микроскопа. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов производства изделий нанoeлектроники на основе методов зондовых нанотехнологий.

Nanoprofiling silicon surface by the method of local anodic oxidation

V.V. Polyakova

Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies, Electronics, and Electronic Equipment Engineering, 347900, Taganrog, Russia

The paper presents the results of surface treatment of silicon substrate by the method of local anodic oxidation using an atomic force microscope. The results can be used in the development of technological processes of manufacturing of nanoelectronics components based on silicon using the probe nanotechnology.

На сегодняшний день одной из актуальных задач является разработка технологий формирования элементов нанoeлектроники. Метод локального анодного окисления (ЛАО) с использованием атомно силового микроскопа (АСМ) позволяет формировать оксидные наноразмерные структуры (ОНС) на поверхности различных материалов, которые могут быть применены при разработке и создании элементов микро- и нанoeлектроники, элементов резистивной памяти на основе мемристорных структур, литографических масок, а также каталитических центров для выращивания нитевидных наноструктур [1]. Одними из перспективных элементов нанoeлектроники являются мемристорные структуры, позволяющие изготавливать элементы резистивной памяти (RRAM) с контролируемыми параметрами [2]. Актуальность использования методов зондовой нанолитографии, обусловлена возможностью контроля роста структур в режиме реального времени. Однако, для разработки технологии получения мемристорных структур методом локального анодного окисления необходимо проведение дополнительных теоретических и экспериментальных исследований процессов формирования оксидных наноразмерных структур и проявления мемристорного эффекта в них. Целью работы является зондовое нанопрофилирование поверхности кремния методом ЛАО.

Нами была разработана методика, по которой с помощью зондовой нанолaborатории Ntegra («НТ-МДТ», Россия) проводилась нанолитография методом ЛАО поверхности кремния в контактном режиме АСМ. Для ЛАО кремния применялись кантилеверы марки NSG 11 с проводящим покрытием из Pt.

Статистическая обработка полученных АСМ-изображений проводилась с использованием программного пакета Image Analysis 3.5 по разработанной методике выполнения измерений, аттестованной в соответствии с ГОСТ Р8.563-96. Для исследования режимов профилирования кремния, полученные методом ЛАО оксидные наноразмерные структуры удалялись методом жидкостного травления в водном растворе HF (1:3) при комнатной температуре. В результате на поверхности кремния формировались матрицы из 49 ПНС.

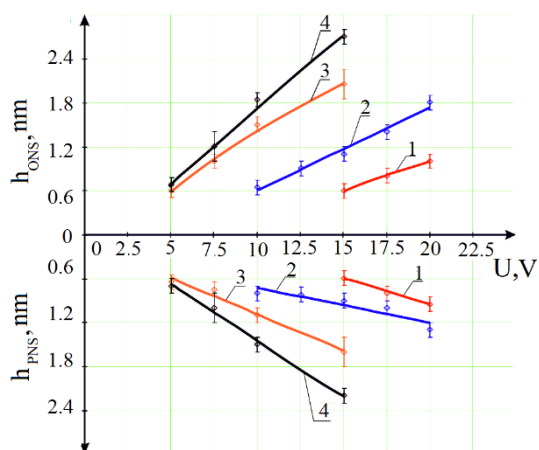


Рисунок 1. Зависимость отношения высоты ОНС и глубины ПНС сформированных при относительной влажности 1-30%, 2-50%, 3-70%, 4-90% соответственно.

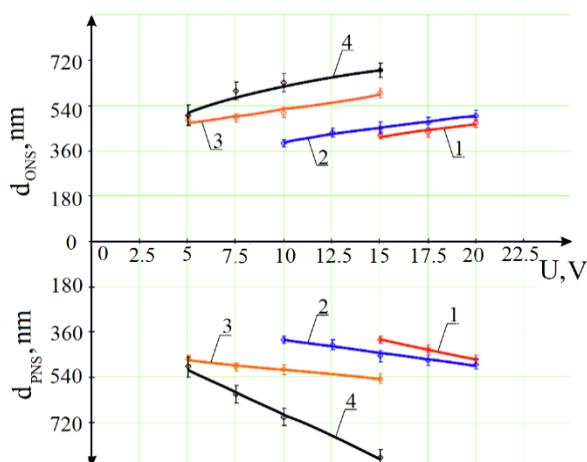


Рисунок 2. Зависимость отношения диаметра ОНС и диаметра ПНС сформированных при относительной влажности 1-30%, 2-50%, 3-70%, 4-90% соответственно

На Рисунке 1 и Рисунке 2 представлены зависимости высоты и диаметра полученных структур при различной влажности и напряжения приложенного в системе зонд подложка.

Анализ полученных зависимостей показал, что при напряжении 15 В и относительной влажности $70 \pm 1\%$ высота и ширина ОНС составляет $1,5 \pm 0,5$ нм и 390 ± 30 нм, соответственно. После травления полученных ОНС в HF глубина и диаметр составили $1 \pm 0,5$ нм и 390 ± 25 нм соответственно. Увеличение приложенного напряжения от 5 до 20 В приводит к увеличению получаемых оксидных наноразмерных структур, это объясняется тем что, согласно увеличению амплитуды импульсов приложенного напряжения приводит к увеличению напряженности электрического поля в системе и увеличению потока ионов кислорода в поле к реакционной области.

Таким образом, показано, что локальное анодное окисление является перспективным методом нанолитографии, использование которого позволяет проводить профилирование поверхности с нанометровым разрешением. Полученные результаты могут быть использованы при разработке и исследовании элементов нанoeлектроники и наносистемной техники с использованием методов зондовой нанолитографии.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» Южного Федерального университета.

1. V.A. Smirnov, V.I. Avilov, L.R. Saubanova, M.S. Solodovnik, V.V. Polyakova, O.G. Tsukanova, S.Yu. Krasnoborodko. *Izvestiya SFedU. Engineering Sciences* **9**, 84 (2015).
2. Sungjun Kima, Hyungjin Kima, Sunghun Junga, Min-Hwi Kima, Sang-Ho Leea, Seongjae Chob, Byung-Gook Parka, *J. of Alloys and Compounds* **5**, 419 (2016).

Изготовление дифракционной плоской решетки методом растровой динамической силовой литографии

Н.Г. Меньшикова, М.А. Панова, Н.А. Осипова

*Череповецкий государственный университет, 162612, Череповец, Россия
eosipov49@gmail.com*

В работе описывается создание дифракционной решетки методом сканирующей зондовой литографии с помощью прибора NanoEducator, разрешающая способность которого составляет несколько ангстрем.

The production of a diffraction grating by the method of raster dynamic force lithography

N.G. Menshikova, M.A. Panova, N.A. Osipova

Cherepovets State University, 162612, Cherepovets, Russia

The paper describes the creation of a diffraction grating by the method of scanning probe lithography with the help of the NanoEducator, whose resolving power is several angstroms.

Целью работы было создание дифракционной решетки методом сканирующей зондовой литографии (СЗЛ) на приборе NanoEducator размером 132,86x132,86 мкм на образцах фотопленки, магнитной пленки и полиэтиленовой пленки.

Наилучший результат получился на фотопленке.

Размер образца фотопленки 1x1 см, размер дифракционной решетки, исследуемого образца 12,67x12,67 мкм.

Для данного образца в ходе эксперимента были проделаны следующие этапы:

- Поиск резонанса
- Произведен подвод зонда к образцу
- Установка параметров литографии (Рис. 1) и выбор области сканирования
- Получена дифракционная решетка размером 132,86x132,86 мкм (Рис. 2)
- В лаборатории оптики исследована дифракционная решетка, полученная на фотопленке, с помощью гелий-неонового лазера (длина волны $\lambda=632,8$ нм)

В результате проведенных измерений был определен период дифракционной решетки, который составил $d = (2.403 \pm 0.004)$ мкм.

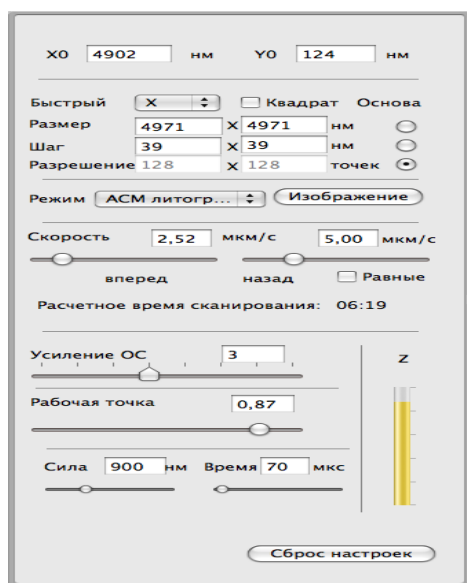


Рисунок 1. Параметры литографии.

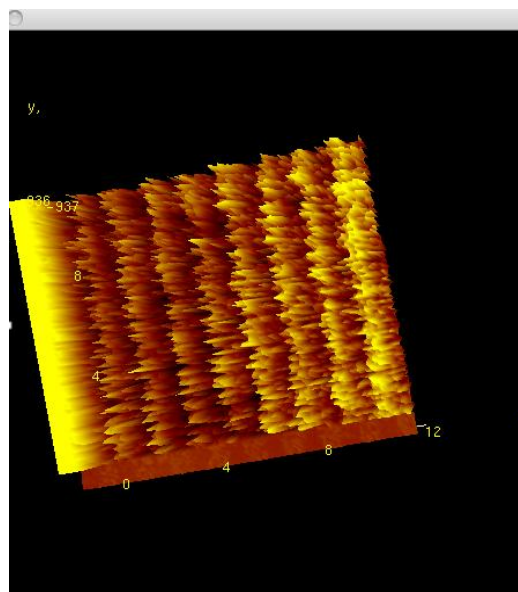


Рисунок 2. 3D-изображение дифракционной решетки, полученное на фотопленке.

С использованием АСМ динамической литографии модификация поверхности происходит за счет формирования углублений на поверхности образца колеблющимся зондом, при этом используется прерывисто-контактный метод сканирования. Такой метод нанолитографии свободен от сдвиговых искажающих воздействий, решает проблему торсионных искажений и позволяет производить визуализацию сформированного рисунка без серьезного воздействия на поверхность подложки или резистах [1].

1. М. Ратнер, Д. Ратнер. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи = *Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea*. - М.: «Вильямс», 2006.
2. К. Жоаким, Л. Плевер. Нанонауки. *Невидимая революция*. - М.: КоЛибри, 2009.

Исследование формы нанодоменов в объеме релаксорных сегнетоэлектриков: монокристаллов SBN и керамики PLZT

Л.В. Гимадеева¹, В.В. Федоровых¹, Д.С. Чезганов¹, П.С. Зеленовский¹,
А.С. Мерзлякова¹, А.Л. Холкин^{1,2}, В.Я. Шур¹

¹Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620000, Россия
lv.gimadeeva@urfu.ru

²Центр исследований в области керамики и композиционных материалов, Университет Авейру, Авейру, 3810-193, Португалия

Проведено исследование формы сегнетоэлектрических доменов в приповерхностном объеме монокристаллов SBN и PLZT-керамики методами силовой микроскопии пьезоотклика и сканирующей электронной микроскопии.

Study of nanodomain shape in the bulk of relaxor ferroelectrics: SBN single crystal and PLZT ceramics

L.V. Gimadeeva¹, V.V. Fedorovych¹, D.S. Chezganov¹, P.S. Zelenovskiy¹, A.S. Merzliakova¹,
A.L. Kholkin^{1,2}, V.Ya. Shur¹

¹School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620000, Russia

²Department of Physics & CICECO-Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Aveiro, Portugal

We have studied initial nanodomain structures in the bulk of relaxor SBN single crystals and PLZT ceramics by domain visualization using piezoresponse force microscopy (PFM) and scanning electron microscopy (SEM).

В настоящее время релаксорные сегнетоэлектрики широко используются для создания элементов оптических устройств, актюаторов, сенсорных датчиков и модуляторов благодаря своим выдающимся электромеханическим, пьезоэлектрическим и электрооптическим свойствам [1]. При охлаждении ниже температуры замерзания без приложения внешнего поля в релаксорных сегнетоэлектриках формируются нанодоменные структуры «лабиринтового» типа [2-4].

Исследованы образцы монокристаллов $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN_x) и керамики состава $Pb_{1-x}La_x(Zn_{0,65}Ti_{0,35})_{1-x/4}O_3$ (PLZT x/65/35, где x = 6, 8 и 9%). При помощи силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и сканирующей электронной микроскопии была визуализирована исходная доменная структура изменения формы и размеров в зависимости от глубины расположения относительно поверхности кристалла. Исследование доменных структур в объеме стало возможным благодаря созданию механо-химической полировкой «наклонного среза» и использованию ионного травления. Нанодоменные структуры характеризовались фрактальной размерностью, средним периодом и длиной корреляции. Зависимости основных параметров от глубины и скорости охлаждения были получены для различных составов в PLZT и степени легирования Ni в SBN. В PLZT-керамике выявлена зависимость корреляционной длины структуры от размера и ориентации зерна. Было также показано, что усредненное значение пьезоэлектрического отклика уменьшается при приближении к границе зерен.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-02-00821 - а).

1. G.A. Samara, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R367 (2003).
2. E.V. Nikolaeva, V.Ya. Shur, E.I. Shishkin et al., *Ferroelectrics* **340**, 137 (2006).
3. J. Dec, V.V. Shvartsman, W. Kleemann, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 212901 (2006).
4. V.Ya. Shur, V.A. Shikhova, D.V. Pelegov et al., *Physics of the Solid State* **53** (11), 2311 (2011).

Исследование локального переключения поляризации на неполярном срезе ниобата лития при облучении ионным пучком

А.П. Турыгин, Е.О. Власов, Д.С. Чезганов, В.Я. Шур

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, 620000, Россия
anton.turygin@urfu.ru*

Было проведено исследование формирования изолированных доменов на неполярном Y-срезе ниобата лития, легированного оксидом магния под действием ионного пучка.

Investigation of local polarization switching on nonpolar surface of lithium niobate single crystals under beam irradiation

A.P. Turygin, E.O. Vlasov, D.S. Chezganov, V.Ya. Shur

School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000 Ekaterinburg, Russia

The formation of isolated domains under the action of ion beam irradiation on a non-polar Y-cut of lithium niobate crystal doped by magnesium oxide was studied.

В работе исследовалось формирование доменной структуры при облучении ионным пучком поверхности неполярного Y-среза ниобата лития, легированного оксидом магния (MgO:LN). Облучение осуществлялось с помощью двухлучевой рабочей станции Auriga Crossbeam (Carl Zeiss). Система ионно-лучевой литографии Elphy Multibeam (Raith) использовалась для контроля параметров облучения и положения пучка [1]. Обратная сторона образцов покрывалась сплошным Cr электродом толщиной 100 нм, который заземлялся во время облучения. Визуализация доменной структуры проводилась с помощью сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика.

В результате точечного облучения поверхности образца формировались клинообразные домены, вытянутые вдоль полярной оси. Длина клиновидных доменов линейно увеличивалась с ростом дозы облучения. Аналогичная зависимость размера домена от приложенного напряжения была обнаружена ранее при переключении поляризации зондом СЗМ на неполярном срезе ниобата лития [2]. Такая зависимость характерна для переключения поляризации проводящим зондом сканирующего зондового микроскопа. Было показано, что уменьшение расстояния между точками облучения при записи ряда клиновидных доменов приводит к уменьшению их длины и ширины, а также к невозможности воспроизведения размеров. Селективное химическое травление в HF показало, что глубина доменов составляет 40-60 нм. При помощи сканирующей микроскопии зонда Кельвина показано, что время релаксации заряда, формирующегося при облучении ионным пучком, составляет около 3 часов.

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования “Современные Нанотехнологии” УрФУ. Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 14-12-00826).

1. V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, D.S. Chezganov, A.I. Lobov, I.S. Baturin, M.M. Smirnov, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 242903 (2013).
2. D.O. Alikin, A.V. Ievlev, A.P. Turygin et.al., *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 182902 (2015).

Изучение эволюции доменной структуры монокристаллов релаксорного сегнетоэлектрика 0.63PMN-0.37PT при охлаждении в электрическом поле

А.Д. Ушаков¹, А.Р. Ахматханов¹, Ч. Ху¹, Л. Сунь¹, А.А. Есин¹, Д.С. Чезганов¹,
А.П. Турыгин¹, С. Вей², В.Я. Шур¹

¹Институт естественных наук и математики, Уральский Федеральный Университет, 620000, Екатеринбург, Россия
bddah@ya.ru

²Центр исследования диэлектрических свойств, Сианьский Транспортный Университет, 710049, Сиань, Китай

Монокристаллы 0.63PMN-0.37PT, были исследованы *in situ* при охлаждении в поле. Доменная структура исходного и поляризованного состояний кристалла была визуализирована с помощью микроскопии пьезоотклика и сканирующей электронной микроскопии, что позволило выявить лабиринтные и иглообразные домены и определить их характерные особенности.

Study of domain structure evolution in 0.63PMN-0.37PT single crystal during field cooling

A.D. Ushakov¹, A.R. Akhmatkhanov¹, Q. Hu¹, L. Sun¹, A.A. Esin¹, D.S. Chezganov¹,
A.P. Turygin¹, X. Wei², V.Ya. Shur¹

¹ School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000 Ekaterinburg, Russia

² Center for Dielectric Research, Xi'an Jiaotong University, 710049 Xi'an, China

Single crystals of relaxor based ferroelectric 0.63PMN-0.37PT were investigated *in situ* during field cooling. As-grown and poled state domain structures were visualized by piezoresponse force microscopy and scanning electron microscopy which allowed us to reveal maze and needle-like domains and to define its characteristic features.

За последние двадцать лет релаксорный сегнетоэлектрик $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) в значительной степени привлёк внимание научной общественности за счёт выдающихся пьезоэлектрических свойств, превосходящих материалы на основе $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) [1,2]. PMN-PT наиболее широко используется среди всех релаксорных монокристаллов из-за его широкой морфотропной фазовой границы (МФГ) [3]. Однако в настоящее время большинство научных групп исследуют кристаллы PMN-PT с различным составом вблизи или на МФГ [4], тогда как с кристаллами в тетрагональной фазе ($x > 0,35$) проведено лишь несколько исследований.

В данной работе монокристаллы релаксорного сегнетоэлектрика $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ с $x = 0,37$, выращенные с помощью модифицированного метода Бриджмена и ориентированные в плоскости [001], были исследованы *in situ* с помощью оптической микроскопии при охлаждении в электрическом поле 300 В/мм, приложенном в направлении [100]. Выделены основные стадии эволюции доменной структуры и их характерные особенности. Статичные доменные конфигурации до и после поляризации были визуализированы с помощью сканирующей зондовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и сканирующей электронной микроскопии. Исходная (до поляризации) доменная структура состояла из сочетания лабиринтообразных (ширина 0,5 - 3 мкм) и иглоподобных доменов (ширина 150 нм) (Рис. 1а,б). После охлаждения в электрическом поле лабиринтообразная доменная структура распалась, однако появились удлиненные домены шириной до 20 мкм, а иглообразные домены уширились до 600 нм (Рис. 1в,г).

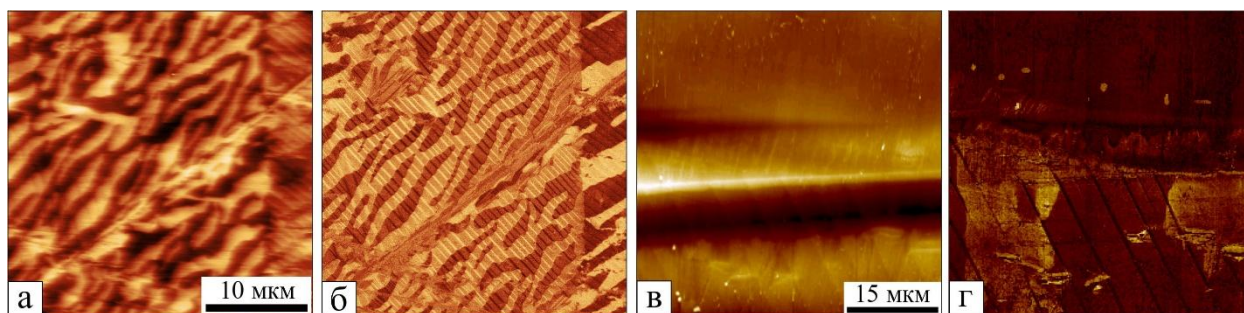


Рисунок 1. Статические доменные структуры в 0.63PMN-0.37PT, полученные с помощью микроскопии пьезоотклика: (а) топография и (б) амплитуда исходного состояния кристалла, (в) топография и (г) амплитуда после охлаждения в электрическом поле.

Исследование выполнено с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при финансовой поддержке гранта Правительства РФ (акт 211, соглашение 02.A03.21.0006), а также государственного задания Министерства науки и образования РФ (проект 1366.2014/236).

1. S.E. Park, T.R. Shroud, *J. Appl. Phys.* **82**, 1804-1811 (1997).
2. H. Fu., R.E. Cohen, *Nature* **403**, 281-283 (2000).
3. S. Zhang, F. Li., *J. Appl. Phys.* **111**, 031301 (2012).
4. R. Zhang, B. Jiang, W. Cao, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* **82**, 3737-3739 (2003).

Применение методов СЗМ для изучения возможных пьезоэлектрических свойств мелкодисперсных фаз ЦТС

Ю.А. Куприна, М.А. Бунин, О.А. Бунина

*НИИ физики и физический факультет ЮФУ, 344090, г. Ростов-на-Дону, Россия.
kupra@rambler.ru*

Методами KPFM и PFM измерены пьезоотклик (PR) и потенциал поверхности синтезированного при низкой температуре мелкодисперсного поликристаллического твердого раствора $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. Показано, что PR обусловлен пьезосвойствами вещества, а не электрострикцией.

The SPM methods application to the eventual piezoelectric properties of the PZT low-dispersed phases

Yu.A. Kuprina, M.A. Bunin, O.A. Bunina

Research Institute of Physics and Faculty of physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Russia

The low-dispersed powders of solid solution $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ were synthesized at low temperature. Its electric potential and piezoresonance (PR) measured by the KPFM and PFM methods, proved the PR is caused by the piezoelectric properties and not the electrostriction.

Исследован мелкодисперсный поликристаллический твердый раствор $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$, полученный при низкой температуре синтеза. Рентгенографическое изучение процессов фазообразования выполнено на дифрактометрах Rigaku Ultima IV и ДРОН 7 с температурной приставкой Anton Paar. При комнатной температуре образцы обладают тетрагональной симметрией с отличным, по сравнению с ранее исследованными твердыми растворами того же состава, соотношением параметров решетки. Средний рентгенографический размер областей когерентного рассеяния – 30 нм.

Тонкий, не осыпающийся и крепко держащийся на металлической подложке слой порошка приготавливался высушиванием эмульсии в 0.05% растворе nafion. Измерения выполнены на СЗМ Veeco Multimode VS методами силовой микроскопии пьезоотклика (PFM) и силовой микроскопии зонда Кельвина (KPFM) по стандартным методикам с зондом MESP. Сканы размером 40×40 мкм получены на одном и том же месте поверхности: сначала измерен потенциал, затем дважды – PR: при смещении на подложке: +6 V, затем –6 V; частота измерительного поля 48 kHz, амплитуда 5 V. Затем сразу вновь измерялся потенциал, и еще одно его изображение получено через 20 час.

На сканах топографии поверхности размеры отдельных частиц ~ 0,5—1,5 мкм. Распределение потенциала на его первом скане имеет сложную форму, не соответствующую, в целом, картинке рельефа. Поскольку концентрация связующего вещества очень невелика и не должна изменять свойств частиц, их потенциал может быть обусловлен, в том числе, пьезосвойствами, наличие которых можно проверить, измерив пьезоотклик. Распределение PR по скану, в целом, не коррелирует с топографией поверхности. При изменении полярности смещающего поля контраст изменяется на противоположный, как должно происходить при переключения направления поляризации в электрически активных веществах. Потенциал, измеренный сразу после последнего скана PR, распределен иначе, чем в первом скане, сделанном до воздействия смещающего поля, что подтверждает возможность переключения поляризации, а сохранение картинки поля через 20 час. – что PR обусловлен пьезосвойствами порошка, а не электрострикцией.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-02-00616А.

Преподавание курсов по зондовой микроскопии: новые возможности

Б.А. Логинов

*Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, Москва, Зеленоград, Россия
b_loginov@mail.ru*

Преподавание курсов по зондовой микроскопии для студентов и школьников с использованием новых разработанных нами микроскопов-конструкторов СММ-2000 пополнилось новыми приёмами. Учащиеся сами собирают микроскопы, стараются увидеть существуют ли на самом деле атомы, приобщаются к мировой науке, и выполняют учебные работы в виде исследований. Это делает освоение зондовой микроскопии эмоциональным, и подготавливает учащихся к занятиям наукой.

Learning courses on scanning probe microscopy: new opportunities

B.A. Loginov

National Research University of Electronic Technology "MIET", 124498, Moscow, Zelenograd, Russia

Traditional courses on scanning probe microscopy for students using our new designed microscopes «SMM-2000» has replenished with four new techniques. Now students can assemble microscopes themselves, try to see and ascertain whether the materials actually made of atoms, making scans of actual samples of scientists, and perform a serious research. This makes full and emotional learning, orienting and preparing students to serious science.

История преподавания в России учебных курсов по зондовой микроскопии берет начало в середине 1990-х годов. Тогда на основе сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ), разработанных в нашем институте (МИЭТ, г. Зеленоград), впервые в России были начаты курсы у нас в МИЭТ и в МГТУ им. Н.Э. Баумана [1]. После 2000 года такие курсы начали возникать повсеместно как на основе наших микроскопов СММ-2000 и «Наноздьюкатор» фирмы НТ-МДТ. Проведение учебных курсов на этих приборах было связано с определенными трудностями.

В 2005 году автора, являющегося разработчиком СЗМ СММ-2000, пригласили в МИФИ провести учебный курс на основе класса микроскопов СММ-2000. К удивлению автора, он неожиданно оказался в неприятной ситуации. Автор не мог продемонстрировать, как микроскоп показывает атомы. Дело в том, что выпускаемые не только в России, но и в мире серийные микроскопы этого типа не делались настолько основательно, чтобы показывать атомы. Используя ресурсы своей организации, автор ушел в разработку новой итерации микроскопа СММ-2000, которая должна была показывать атомы непосредственно на парте в руках студента.

Переработка микроскопа СММ-2000 с целью получения надежного атомного разрешения неожиданно привела к упрощению конструкции. Микроскоп стал состоять лишь из 16 совершенно надежных деталей, скручиваемых винтами. Наподобие конструктора Лего, мы стали давать студентам чемоданчик с деталями и отвертками (рис.1), и они стали собирать микроскопы на занятиях. Это привело к возникновению новых возможностей в преподавании зондовой микроскопии.

Во-первых, стало возможным показать, что мир состоит из атомов. Учащиеся сами видят на собранном своими руками микроскопе, что при увеличении порядка миллиона с удивлением видят, что рельеф поверхности состоит из множества атомов. Степень удивления при этом можно сравнить с удивлением людей в прежние времена, когда они узнавали что Земля вертится. Наличие эмоционального восприятия делает курс по зондовой микроскопии незабываемым, стимулирует к новым знаниям и высоким профессиям.

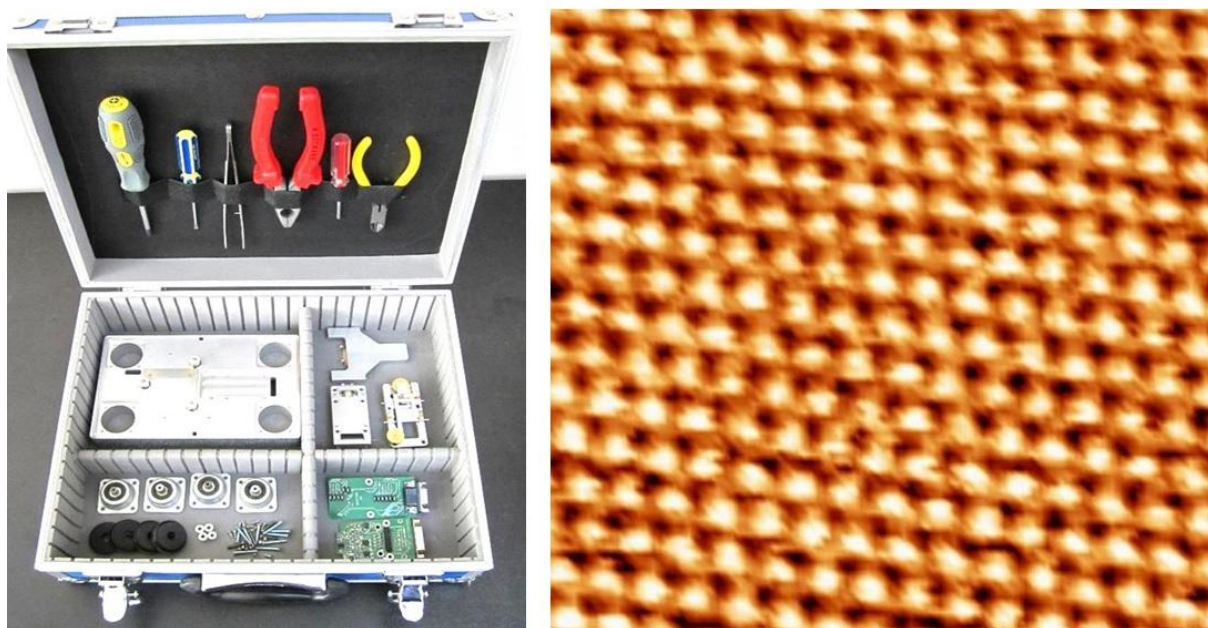


Рисунок 1. Чемоданчик с деталями микроскопа-конструктора СММ-2000 для сборки учащимися и пример получаемых кадров атомов пиролитического графита.

Во-вторых, ввиду того, что учащиеся сами рассматривают детали и собирают из них микроскоп своими руками, глубина освоения микроскопа абсолютным большинством группы учащихся увеличивается настолько, что микроскоп для них становится просто «обычным инструментом». Он не остается волшебной коробочкой, как это зачастую на других учебных курсах по зондовой микроскопии. Это очень важно, так как чтобы в современной науке сделать открытия, чаще всего требуется не просто пользоваться стандартным микроскопом, а делать разные дополнительные приспособления, например, подогреть образец, подать напряжение или поместить в вакуум. Вероятность сделать открытие стандартной техникой очень мала ввиду того что стандартной техникой уже пользовалось очень большое количество пытливых людей. Конечно же, как-то переделать микроскоп под условия своего эксперимента может только тот, кто досконально знает микроскоп и из-за этого не боится рискнуть, знает что не сломает его. Кроме того, собравший микроскоп учащийся начинает понимать, что «не боги горшки обжигают», и что вполне можно самому сделать любой такой же сложный научный прибор – это особенно важно в современных условиях засилия в российских ВУЗ-ах кажущейся недостижимой зарубежной научной аппаратурой.

В-третьих, микроскоп СММ-2000, заимев надежное атомное разрешение из-за требований учебного процесса, работая на любых стандартных профессиональных зондах (кантилеверах) и будучи внесенным в государственный реестр средств измерений РФ (№46918) - заодно стал и передовым научным прибором, к работе на котором есть интерес профессионалов - исследователей и научных людей всего мира. Имея такие микроскопы, преподаватель зондовой микроскопии может обратиться к любым ему знакомым исследователям в своем ВУЗ-е, в знакомых научных институтах, да и к любым незнакомым ему исследователям мира с предложением послать ему образцы на реальные исследования. И далее дать эти образцы учащимся, чтобы они исследовали их под его руководством и под руководством исследователя, приславшего образец, и передающего учащемуся свою искру научного поиска. Это совсем не похоже на выдачу стандартных лабораторных образцов с целью повторения известных результатов. Это – вовлечение учащихся в реальную мировую науку. При этом, если исследование образца было правильным и полезным, чаще всего исследователи, получив бесплатную возможность изучения образца, вписывают учащегося в соавторы научных публикаций. Это стимулирует учащихся к продолжению занятий наукой, дает им бесценный начальный

научный опыт, и создает им их «научную историю», которую уже можно показывать при подаче грантов, продвижении в учебе, карьере или поступлении на работу. Представляется также весьма полезным, используя полученные учащимися данные исследований, учить их и стимулировать к оформлению этих результатов в формате настоящей научной статьи, со всеми её элементами в виде названия, аннотации, введения, результатов, обсуждения, заключения, списка литературы и т.д. По результатам двух лет проведения курсов в МИФИ автор этой статьи издал пособие с рекомендациями по оформлению студентами статей и статьями учащихся [2], и наблюдал повышение после этого самооценки учащимися в своих глазах как настоящих научных деятелей.

В четвертых, преподавание курса по зондовой микроскопии, проводимое на микроскопе СММ-2000, дает практически неограниченное число очень нужных ВУЗ-ам современных тематик для курсовых, дипломных и аспирантских работ. Этот микроскоп представляет собой «маленькую вселенную» по методам исследования. Он имеет три базовых режима получения кадров рельефа поверхности – сканирующей туннельной и атомно-силовой контактной и вибрационной микроскопии, но также имеет более 25 дополнительных режимов, которые дают с нанометровой точностью карты распределения различных физических свойств на полученном рельефе в широком диапазоне температур: электропроводности, электрических потенциалов, ёмкости, намагниченности, электролюминесценции, фоточувствительности, электронной плотности, полупроводниковых свойств, теплопроводности, трения, адгезии, упругости, вязкости, акустических свойств, пьезо- и ферро- свойств, и даже элементного и молекулярного состава. Умножением количества исследуемых в разных режимах свойств на количество возможных типов объектов исследования как раз и получается практически неограниченное число тематик, например, далеко не исчерпанное автором за 7 лет его преподавания на кафедре КФН МИЭТ.

Таким образом, с появлением нового типа учебного пособия по зондовой микроскопии – «Микроскопа сканирующего зондового СММ-2000» - в России появились новые возможности преподавания, не имеющиеся пока в настоящее время больше нигде в мире, что может привести к созданию задела для опережающего развития России как в данном направлении, так и во многих областях науки и техники, использующих сканирующую зондовую микроскопию. Разработанный автором учебный курс [3] «Сканирующая зондовая микроскопия» уже внедрен в ряде ВУЗ-ов [4,5] и получил высокую оценку учебно-методического объединения по нанотехнологиям в лице председателя УМО, нобелевского лауреата ак. Алферова Ж.И., его заместителя чл.-корр. Чаплыгина Ю.А., а также председателя рабочей группы, чл.-корр. Горбачевича А.А.

1. С.Д. Карпухин, Ю.А. Быков, М.А. Щекотов, Сканирующая туннельная микроскопия. Аппаратура, принцип работы, применение: учебное пособие. - М.: МГТУ им. Н.Э.Баумана, 1999г., 48с.
2. Б.А. Логинов, Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия: учебно-методическое пособие. – М.: МИФИ, 2008г., 224с.
3. Б.А. Логинов, Учебная программа курса «Сканирующая зондовая микроскопия», URL: <http://www.z-proton.ru/> (дата обращения 15.02 2017г.)
4. Б.В. Шульгин, И.Г. Григоров, Б.А. Логинов. Методы и средства микроскопии: методические указания. Екатеринбург: ГОУ ВПО Уральский гос. технический университет - УПИ», 2005, 188с.
5. С.Б. Нестеров, Б.А. Логинов, О.С. Зилова, Н.Р. Сабирзянов, Сканирующие зондовые микроскопы. Учебное пособие. – М.: Издательский дом МЭИ, 2007г., 200с.

Управление степенью композиционного упорядочения перовскитов Pb_2YbMO_6 (M- Nb, Ta) с помощью механоактивации

И.П. Раевский¹, А.А. Гусев², В.П. Исупов², С.И. Раевская¹, С.П. Кубрин¹, В.В. Титов¹,
М.А. Малицкая¹, Е.И. Ситало¹

¹НИИ физики и физический факультет Южного федерального университета, 344090,
г. Ростов-на-Дону, Россия
igorraevsky@gmail.com

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, Россия

Установлено, что степень композиционного упорядочения ионов Yb^{3+} и M^{5+} (M-Nb, Ta) и соответственно - температуру и степень размытия сегнетоэлектрического фазового перехода в керамиках Pb_2YbMO_6 можно изменять в широких пределах с помощью высокоэнергетической механоактивации. В частности впервые получены разупорядоченные модификации без использования каких-либо добавок.

Control of the degree of compositional ordering of Pb_2YbMO_6 (M - Nb, Ta) perovskites by means of mechanical activation

I.P. Raevski¹, A.A. Gusev², V.P. Isupov², S.I. Raevskaya¹, S.P. Kubrin¹, V.V. Titov¹,
M.A. Malitskaya¹, E.I. Sitalo¹

¹Research Institute of Physics and Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090,
Rostov-on-Don, Russia

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, SB RAS, 630128, Novosibirsk, Russia

It was found out that compositional ordering degree of the Yb^{3+} and M^{5+} (M - Nb, Ta) ions in Pb_2YbMO_6 ceramics and correspondingly both the temperature and diffusion of ferroelectric phase transition can be varied within wide limits by means of high-energy mechanical activation. In particular, for the first time disordered modifications of Pb_2YbMO_6 were obtained without the use of any additives.

Тройные оксиды Pb_2YbMO_6 (M - Nb, Ta) со структурой типа перовскита (ОСП) широко используются в качестве компонентов пьезоэлектрических материалов. Как правило, эти оксиды кристаллизуются в структуре эльпасолита – перовскита ABO_3 в котором ионы Yb^{3+} и M^{5+} (M - Nb, Ta) распределены по внутриоктаэдрическим узлам В упорядоченно – по типу NaCl [1]. Разупорядоченная модификация Pb_2YbNbO_6 , которую до сих пор удавалось получить только с помощью введения добавок Li_2CO_3 [2], проявляет релаксорные свойства - максимум диэлектрической проницаемости сильно размыт, а его высота и температура сильно зависят от частоты. Нами установлено, что высокоэнергетическая механоактивация исходных оксидов позволяет получить керамики разупорядоченных модификаций Pb_2YbMO_6 без использования каких-либо добавок. Степень композиционного упорядочения ионов Yb^{3+} и M^{5+} (M-Nb, Ta) и соответственно - температуру и степень размытия сегнетоэлектрического фазового перехода в керамиках Pb_2YbMO_6 можно изменять в широких пределах варьируя условия механоактивации, а также температуру обжига.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 17-03-01293_a) и Проектной части Госзадания Минобрнауки № 3.1649.2017/ПЧ.

1. А.А. Вокон, I.P. Rayevsky, *Ferroelectrics* **90**, 125 (1989).
2. I.P. Raevski, V.Yu. Shonov, M.A. Malitskaya, et al, *Ferroelectrics* **235**, 205 (1999).

**Диэлектрические и мессбауэровские исследования
керамик на основе ASnO_3 и $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ (A-Ba, Cd; B- Nb, Sb)
с гигантским диэлектрическим откликом**

С.И. Раевская¹, М. Savinov², А.В. Пушкарев³, Н.М. Олехнович³, М.А. Малицкая¹,
Ю.В. Радюш³, С.П. Кубрин¹, И.П. Раевский¹, В.В. Титов¹, И.Н. Захарченко, Е.И. Ситало¹

¹НИИ физики и физический факультет Южного федерального университета, 344090,
г. Ростов-на-Дону, Россия
sveta.raevskaya@mail.ru

²Институт физики АН ЧР, 18221, Прага, Чешская Республика

³Научно-практический центр материаловедения НАН Беларуси, 220072, Минск, Беларусь

Установлено, что гигантские значения диэлектрической проницаемости керамик на основе ASnO_3 и $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ (A-Ba, Cd; B- Nb, Sb) обусловлены релаксационной поляризацией Максвелл-Вагнеровского типа. Из исследований мессбауэровских спектров получена информация о валентности Sn и Fe в данных материалах.

**Dielectric and Mossbauer studies of ASnO_3 - and $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ - based
ceramics (A-Ba, Cd; B- Nb, Sb) exhibiting giant dielectric response**

S.I. Raevskaya¹, M. Savinov², A.V. Pushkarev³, N.M. Olekhovich³, M.A. Malitskaya¹,
Y.V. Radyush³, S.P. Kubrin¹, I.P. Raevski¹, V.V. Titov¹, I.N. Zakharchenko¹, E.I. Sitalo¹

¹Research Institute of Physics and Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090,
Rostov-on-Don, Russia

²Institute of Physics, AS CR, 18221, Prague, Czech Republic

³Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 220072, Minsk, Belarus

Giant dielectric permittivity of ASnO_3 - and $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ - based ceramics (A-Ba, Cd; B- Nb, Sb) was shown to be due to Maxwell-Wagner relaxation. Information on the valence of Sn and Fe ions was obtained from Mössbauer studies.

Полупроводниковые керамики на основе ASnO_3 и $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ (A-Ba, Cd; B- Nb, Sb) имеют гигантские (10^4 - 10^5) значения диэлектрической проницаемости, которые сильно зависят от частоты. Перовскитная модификация $\text{CdFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ получена впервые путем синтеза под высоким (6 ГПа) давлением. На основании результатов исследования частотных и температурных зависимостей диэлектрической проницаемости сделан вывод, что гигантские значения диэлектрической проницаемости керамик на основе ASnO_3 и $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ (A-Ba, Cd; B- Nb, Sb) обусловлены релаксационной поляризацией Максвелл-Вагнеровского типа.

Исследования мессбауэровских спектров ^{119}Sn показали, что даже в наиболее проводящих керамиках ASnO_3 ионы олова являются 4-валентными. В то же время в керамике $\text{CdFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ наряду с трехвалентными ионами железа содержатся также двухвалентные. Мессбауэровский спектр $\text{CdFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ представляет собой суперпозицию синглета, соответствующего областям с высокой степенью химического упорядочения ионов Fe^{3+} и Sb^{5+} и дублета, обусловленного областями, где степень такого упорядочения мала. Степень дальнего порядка, оцененная по соотношению интенсивностей дублета и синглета в мессбауэровском спектре ^{57}Fe составляет для керамики около 0,4.

Работа выполнена при поддержке Проектной части Госзадания Минобрнауки № 3.1649.2017/ПЧ.

Исследование естественно униполярного и полярного состояния в тонких пленках ЦТС при изменением содержания свинца

В.В. Осипов^{1,2}, Е.Ю. Каптелов², С.В. Сенкевич², Д.А. Киселев³, И.П. Пронин²

¹РГПУ им. А.И. Герцена, 191186, Санкт-Петербург, Россия
shao_90@mail.ru

²ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Россия

³МИСЦ, 119049, Москва, Россия

Целью данной работы является исследование методом атомно-силовой микроскопии естественно униполярных и поляризованных в сильном электрическом поле тонких пленок $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ при варьировании сверх стехиометрического содержания свинца в твердых растворах.

Investigation of the unipolar and polarized thin PZT films under variation of lead excess

V.V. Osipov^{1,2}, E.Yu. Kaptelev², S.V. Senkevich², D. A. Kiselev³, I. P. Pronin²

¹Herzen State Pedagogical University of Russia, 191186, St. Petersburg, Russia

²Ioffe Institute, 194021, St. Petersburg, Russia

³MISIS, 119049, Moscow, Russia

The aim of the work is to study the self-poled and polarized thin $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ films under variation of over stoichiometric content lead using piezoelectric force microscopy

Тонкие пленки твердых растворов цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ со структурой перовскита являются базовыми материалами для создания устройств микроэлектромеханики. С практической точки зрения наибольшую значимость представляют тонкие слои ЦТС, в которых макроскопическое полярное состояние образуется в процессе их формирования (без приложения внешнего электрического поля).

Формирование тонких слоев ЦТС осуществлялось методом ВЧ магнетронного осаждения из керамической мишени на платинированную кремниевую подложку по двухстадийной технологии. Толщина слоев ЦТС составляла 800 нм. В процессе изготовления пленок варьировалось давление рабочего газа ($\text{Ar}+\text{O}_2$) от 2 до 8 Па, тем самым обеспечивая изменение количества свинца в пленке. Для исследования униполярности использовался атомно-силовой микроскоп MFP-3D SA, Asylum Research в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика. Методика исследования заключалась в подаче на проводящий кантилевер напряжения 5 В, с частотой 100 Гц, и регистрации смещения поверхности в точке приложения напряжения за счет обратного пьезоэффекта относительно первоначально снятой топографии как по величине, так и по фазе. Данные пьезоотклика дают представления о направлении, распределении по площади и величине вектора униполярности. Для количественного и качественного анализа были построены гистограммы распределения пьезоэлектрического отклика по площади сканирования (Рис.1).

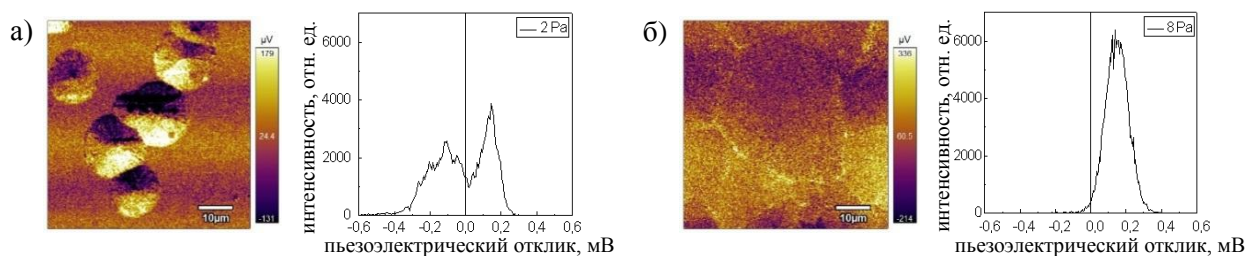


Рисунок 1. Пьезоэлектрический отклик и гистограмма распределения пьезоэлектрического отклика по полю сканирования при 2 Па (а), и при 8 Па (б).

Исследование изменения размеров доменов полимерной сегнетоэлектрической системы во внешнем электрическом поле

Т.О. Петрова¹, О.Г. Максимова², Р.А. Герасимов¹, А.В. Максимов²

¹Южный федеральный университет, 344006, Ростов-на-Дону, Россия
to_87@bk.ru

²Череповецкий государственный университет, 162600, Череповец, Россия

С помощью метода Монте-Карло проведено изучение влияния внешнего электрического поля на свойства фазовых переходов и размеров домена в полимерных сегнетоэлектрических системах. Показано, что включение поля приводит к изменению размеров домена, увеличению критической температуры T_C и «размытию» фазового перехода.

Investigation of the change in the dimensions of the domains of a polymer ferroelectric system in an external electric field

T.O. Petrova¹, O.G. Maksimova², R.A. Gerasimov¹, A.V. Maksimov²

¹Southern Federal University, 344006, Rostov-on-Don, Russia

²Cherepovets State University, 162600, Cherepovets, Russia

Using the Monte Carlo method carried out to study the influence of an external electric field on the properties of phase transitions and the domain sizes in the ferroelectric polymer systems. It is shown that the inclusion of the field leads to a change in the domain size, an increase in the critical temperature of the T_C , and a "blurring" of the phase transition.

Целью данной работы является исследование размеров домена во внешнем электрическом поле в полимерных сегнетоэлектрических системах.

В качестве модели использована модифицированная трехмерная решеточная модель Готлиба. Энергия взаимодействия сегментов описана потенциалом Штокмайера, представляющим собой потенциал Леннарда-Джонса с дополнительными слагаемыми, учитывающими как энергию ориентационных внутри- и межмолекулярных взаимодействий, так и взаимодействие сегментов макромолекул с внешним электрическим полем. Следует отметить, что значения потенциалов ориентационных взаимодействий зависят от температуры, в отличие от взаимодействий, описываемых потенциалом Леннарда-Джонса. Показано, что с ростом температуры вклад энергии ориентационных взаимодействий в общий потенциал системы становится все менее значительным, причем этот факт оказывает влияние на плотность расположения сегментов и, соответственно, на относительные размеры системы.

Рассчитаны температурные зависимости межцепного расстояния и дальнего ориентационного порядка при различных значениях глубины потенциальной ямы в потенциале Леннарда-Джонса и напряженности внешнего электрического поля. Увеличение внешнего электрического поля смещает точку фазового перехода в сторону более высоких температур и приводит к «размытию» этого перехода, что подтверждается расчетами температурных зависимостей восприимчивости. Показано, что введение электрического поля приводит к уменьшению поперечных и увеличению продольных размеров домена, причем в системах с меньшим значением глубины потенциальной ямы изменение размеров домена становится более значительным.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ «Методы микроструктурного нелинейного анализа, волновой динамики и механики композитов в исследовании и дизайне современных метаматериалов и элементов конструкций на их основе» (№ 15-19-10008).

Изотропная и анизотропная дифракция когерентного света на периодически поляризованных доменных структурах в кристалле ниобата лития

А.Е. Мандель¹, Е.Н. Савченков¹, С.М. Шандаров¹, М.В. Бородин¹, С.В. Смирнов¹,
А.Р. Ахматханов^{2,3}, В.Я. Шур^{2,3}

¹Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
634050, Томск, Россия
a_e_mandel@mai.ru

²Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000
Екатеринбург, Россия

³ООО «Лабфер», 620014, Екатеринбург, Россия

Мы сообщаем об экспериментальных исследованиях и численном анализе изотропной и анизотропной брэгговской дифракции когерентного светового пучка ($\lambda = 655$ нм), распространяющегося через периодически поляризованную доменную структуру с пространственным периодом $\Lambda = 8,79$ мкм, образованную в кристалле MgO:LiNbO₃.

Isotropic and anisotropic diffraction of coherent light on periodically poled domain structures in the lithium niobate crystal

A.E. Mandel¹, E.N. Savchenkov¹, S.M. Shandarov¹, M.V. Borodin¹, S.V. Smirnov¹,
A.R. Akhmatkhanov^{2,3}, V.Ya. Shur^{2,3}

¹Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 634050, Tomsk, Russia

²School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia

³Labfer Ltd., 620014, Ekaterinburg, Russia

We report on experimental investigations and numerical analysis of isotropic and anisotropic Bragg diffraction for the coherent light beam ($\lambda = 655$ nm) propagating through the periodically poled domain structure with the spatial period $\Lambda = 8.79$ μm formed in a MgO:LiNbO₃ crystal by the electric reversal method.

Дифракция света на периодически поляризованных доменных структурах (ППДС) в сегнетоэлектрических кристаллах является эффективным неразрушающим методом контроля их характеристик и контроля качества [1,2]. В отсутствие внешнего приложенного электрического поля такая дифракция обусловлена возмущениями оптических свойств кристалла доменными стенками [1,3,4]. В рамках известной модели распределения поляризации в доменной стенке [5], в работе [3] получены выражения для создаваемых ею возмущений компонент тензора диэлектрической непроницаемости в кристаллах симметрии $3m$. Из них следует возможность реализации, наряду с изотропным типом, коллинеарного и анизотропного видов дифракции на ППДС. Экспериментально коллинеарная дифракция наблюдалась на ППДС с пространственным периодом $\Lambda = 6.89$ мкм в кристалле LiNbO₃:5% MgO [3].

В настоящей работе рассмотрены особенности изотропной и анизотропной брэгговской дифракции когерентного светового пучка, распространяющегося в плоскости XY кристалла ниобата лития, в котором методом электрической переполаризации создана ППДС с пространственным периодом $\Lambda = 8.79$ мкм.

В экспериментах по исследованию дифракции света использовался образец ППДС, изготовленный в ООО ЛАБФЕР в монокристаллической пластине LiNbO₃:5% MgO методом переполаризации во внешнем электрическом поле. Пластина имела размеры $40 \times 2 \times 1$ мм³ вдоль осей X, Y и Z соответственно. Период доменной структуры имел значение $\Lambda = 8,79$ мкм, а доменные стенки были перпендикулярны оси X кристалла и

параллельны плоскости YZ . Доменная структура полностью занимала пространство между гранями образца перпендикулярно оси Y ($d = 2$ мм) и оси X ($L = 40$ мм).

Результаты экспериментов по измерению эффективности дифракции Брэгга из обыкновенного (индекс “ o ”) или необыкновенного (индекс “ e ”) светового пучка с длиной волны $\lambda = 655$ нм на составляющих Фурье-спектра возмущений оптических свойств с пространственными частотами $2\pi p/\Lambda$ ($p = 1, 2, 3, \dots$), в дифрагированный пучок соответствующей поляризации, представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Эффективность брэгговской дифракции для световых пучков, распространяющихся в плоскости XY кристалла

p	1	2	3	4	5	6	7	8
$\eta_{oo} \times 100$	0.219	0.526	0.113	0.028	0.045	0.010	0.003	0.002
$\eta_{ee} \times 100$	0.743	7.170	1.273	0.447	0.513	0.064	0.063	0.022
$\eta_{oe} \times 100$	–	–	–	0.102	0.023	0.025	0.006	0.002
$\eta_{eo} \times 100$	–	–	–	0.130	0.022	0.030	0.017	0.004

Как следует из Таблицы 1, интенсивность максимумов нечетных порядков при изотропной брэгговской дифракции отлична от нуля, а ее максимальная эффективность наблюдается для вторых порядков ($p = \pm 2$). Эти особенности могут быть обусловлены тем, что созданные при синтезе ППДС две периодические системы стенок с поляризацией, изменяющейся вдоль координаты x с $-P_S$ на P_S и с P_S на $-P_S$, могут иметь пространственный сдвиг, отличающийся от половины периода $\Lambda/2$ на некоторую величину Δx [4].

Сопоставление теоретической зависимости эффективности анизотропной дифракции от ее порядка p с приведенными в Таблице 1 экспериментальными данными показало, что основной вклад в нее вносят возмущения компонент $\Delta\epsilon_{23} = \Delta\epsilon_{32}$ тензора диэлектрической проницаемости, создаваемые ППДС за счет эффектов электрострикции и фотоупругости [3].

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания на 2017-2019 г.г. (№. 3.8898.2017/8.9, 3.4993.2017/6.7, 3.4973.2017/7.8), РФФИ (грант № 16-29-14046-ofi_m) и Правительства РФ (акт 211, соглашение 02.A03.21.0006).

1. A.L. Aleksandrovskii, O.A. Gliko, I.I. Naumova, V.I. Pryalkin, *Quant. Electron.* **27**, 641(1996).
2. M. Müller, E. Soergel, K. Buse, C. Langrock, M.M. Fejer, *J. Appl. Phys* **97**, 044102 (2005).
3. S.M. Shandarov, A.E. Mandel, S.V. Smirnov, T.M. Akylbaev, M.V. Borodin, A.R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **496**, 134 (2016).
4. S.M. Shandarov, A.E. Mandel, A.V. Andrianova, G.I. Bolshanin, M.V. Borodin, A.Yu. Kim, S.V. Smirnov, A.R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **508**, 49 (2017).
5. V.A. Zhirnov *Soviet Physics JETP-USSR* **8**, 822(1959).

Магнитная структура и проводимость пленок $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Me}_y\text{O}_z)_{1-x}$

И.В. Антонец¹, Е.А. Голубев², Л.Н. Котов¹

¹ФГБОУ ВО СГУ им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия

²Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар, Россия
golubev@geo.komisc.ru

Приведены результаты исследования наноструктуры, проводимости и магнитной структуры аморфных гранулированных композитных пленок состава $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Me}_y\text{O}_z)_{1-x}$, $0.30 < x < 0.75$. Результаты получены с использованием АСМ, МСМ и СЭМ.

Magnetic structure and conductivity of films $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Me}_y\text{O}_z)_{1-x}$

И.В. Антонец¹, Е.А. Голубев², Л.Н. Котов¹

¹Syktывkar State University, Syktывkar, Russia

²Institute of Geology of Komi SC of Uralian Branch of RAS, 167982, Syktывkar, Russia

The nanostructure, conductivity and magnetic structure of amorphous granulated $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Me}_y\text{O}_z)_{1-x}$ ($0.30 < x < 0.75$) composite films is studied by AFM, MFM, and SEM.

Значительный интерес вызывают исследования влияния наноструктуры на проводящие и отражающие свойства наногранулированных композитных пленок. Например, для пленок $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Zr}_2\text{O}_3)_{1-x}$ выявлено превышение на два-четыре порядка динамической проводимости в диапазоне СВЧ над статической, измеренной на постоянном токе [1], причем еще до порога перколяции металлической фазы. Результаты, полученные с помощью АСМ и СЭМ показывают, что наногранулированная структура композитных пленок оказывает непосредственное влияние на их проводящие и отражающие свойства в диапазоне СВЧ [2,3]. Приводятся результаты исследований рельефа, магнитных и проводящих свойств аморфных композитных пленок составов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{ZrO})_{1-x}$ и выявления взаимосвязи между их наноструктурой и проводящими, отражающими и магнитными свойствами. Пленки были изготовлены в Воронежском ГТУ методом ионно-лучевого напыления [4]. Исследование проводилось с помощью АСМ Ntegra Prima (NT-MDT). Использовались режимы изучения топографии, сопротивления растекания и магнитно-силовой.

Выявлено, что от содержания металлической фазы значительно изменяются как средние размеры зерен Φ , так и проводимость пленок σ , причем характер зависимости схож с таковым для тонких металлических и металл-диэлектрических пленок [1-3]. Показано, что наноструктура гранулированных композитных пленок влияет на их проводящие свойства, а зависимости проводимости и среднего размера зерен от содержания металлической фазы коррелируют между собой. Методом МСМ визуализирована магнитная доменная структура пленок. С ростом содержания металлов структура магнитных доменов существенно изменяется. В пленках с содержанием металлической фазы до 45% магнитной структуры не обнаружено. При увеличении содержания металлов наблюдалась хорошо упорядоченная полосовая доменная структура, что указывает на перпендикулярную магнитную анизотропию в пленках.

1. И.В. Антонец, Л.Н. Котов, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, В.Г. Шавров, В.И. Щеглов, *Письма в ЖТФ*, **40** (14), 1 (2014).
2. И.В. Антонец, Е.А. Голубев, Л.Н. Котов, *Известия КИЦ УрО РАН* **21**, 13 (2015).
3. И.В. Антонец, Е.А. Голубев, Л.Н. Котов, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников *ЖТФ*. **86(3)**, 98 (2016).
4. Ю.Е. Калинин, А.Т. Пономаренко, А.В. Ситников, О.В. Стогней *Физика и химия обработки материалов*. **5**, 14 (2001).

Domain structure investigation of Mn-doped PIN-PMN-PT relaxor ferroelectric single crystals

Yongyong Zhuang, Yangbin Liu, Ye Zhao, Xiaotian Fu, Xin Liu, Peng Luan, Weigang Zhao, Xiaoyong Wei, Zhenrong Li, Zhuo Xu,

Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education & International Center for Dielectric Research, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

PMN-PT single crystal has excellent piezoelectric properties ($d_{33}>1500$ pC/N, $k_{33}\sim 90\%$), while low Curie temperature (T_c) and low rhombohedral–tetragonal phase transition temperature (T_{R-T}) limit its application. As a result, ternary system PIN-PMN-PT which have higher T_c (180-200 °C), T_{R-T} (100-150 °C) and larger coercive field are widely investigated and grown. Meanwhile, “Hard dopant” as a kind of chemical modification is usually used to harden PIN-PMN-PT expecting higher Q_m and larger coercive field.

In our work, 0.2mol% Mn doped PIN-PMN-PT single crystal were successfully fabricated. The composition, domain structure, and properties of obtained single crystal along the growth direction were investigated. The effect domain structure on the properties of the crystal were studied.

Определение размера ферритных наночастиц внутри полимерной матрицы

А.Х. Жакина, А.К. Амирханова, О.В. Арнт, Е.П. Василец

*Институт органического синтеза и углехимии РК, 100000, Караганда, Казахстан
alzhakina@mail.ru*

В работе для изучения морфологии поверхности был использован модифицированный композит на основе гумата натрия, поливинилового спирта и магнитной жидкости с функционализацией дисперсной фазы ионами никеля. Показано, что структурные единицы композита имеют сферическую форму и состоят из агрегатов с размерностью от 18 до 100 нм.

Determination of ferrite nanoparticles size inside the polymer matrix

A.Kh. Zhakina, A.K. Amirkhanova, O.V. Arnt, E.P. Vassilets

Institute for organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, 100000 Karaganda, Kazakhstan

In our work for surface morphology study we used modified composite on the basis of sodium humate, polyvinyl alcohol and magnetic fluid with disperse phase functionalization by nickel ions. It was demonstrated that composite structural units have spherical shape and consist of aggregates with sizes from 18 to 100 nm.

В настоящее время в материаловедении весьма востребованы нонодисперсные порошки. Например, использование наноразмерных наполнителей в производстве композиционных материалов позволяет получать новые классы материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Известно, что модификация полимеров дисперсными частицами зависит от таких характеристик наполнителя, как размер и форма частиц, их объемная доля, распределение частиц по размерам и однородность распределения частиц наполнителя по объему матрицы.

Для изучения морфологии поверхности модифицированного композита на основе гумата натрия, поливинилового спирта и магнитной жидкости, с дальнейшей функционализацией дисперсной фазы магнитной жидкости ионами никеля использован растровый электронный микроскоп MIRA 3 фирмы TESCAN (Рис.1).

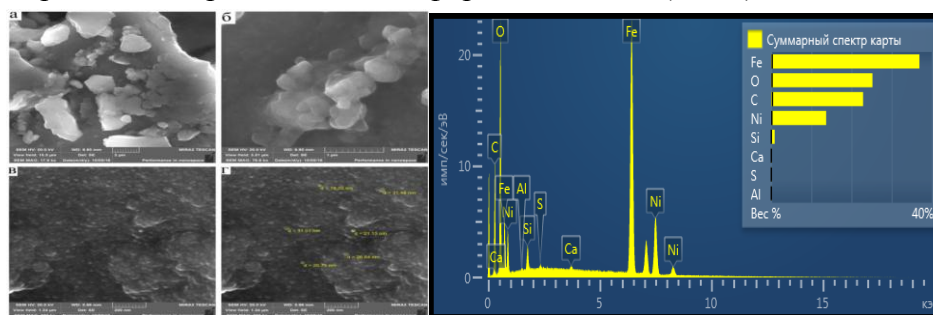


Рисунок 1. Электронно-микроскопические снимки NiFe_2O_4 -ГNa-ПВС и результаты рентгеновского энергодисперсионного микроанализа элементного состава.

Как видно из топографического изображения образца, крупные пластинчатые частицы поликомплекса имеют вытянутую форму, на их внешней поверхности наблюдаются более мелкие частицы с четкими контурами, а также участки выпуклой формы без четкой огранки контура. Структурные единицы композита имеют сферическую форму и состоят из агрегатов с размерностью от 18 до 100 нм. Средний размер полученных частиц составил от 18 до 49 нм.

Работа выполнена при поддержке МОН Республики Казахстан (грант № 4864/ГФ4).

Study of magnetically active sorbents surface morphology using scanning electronic microscopy

A.Kh. Zhakina, A.K. Amirkhanova, G.K. Kudaibergen, E.P. Vassilets

Institute for organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, 100000 Karaganda, Kazakhstan
gulshahar90@mail.ru

Over recent years nanodisperse powders synthesis and investigation of their properties, as well as production of different materials on their basis, is the leading direction in material science. Modification of polymers using disperse nanoparticles in the process of composites production gives possibility to produce new constructional materials with the improved performance characteristics. Nowadays magnetic nanomaterials are of great interest due to their unique magnetic characteristics and combination of unusual physical properties of nanoparticles, which enables us to use them in the magnetically active sorbents in water reclamation technologies. Nanoparticles surface modification using polymer materials with high sorption capacity can become an important tool to manage magnetic properties in nanostructures. Humic acids are counted among the promising polymers in nanotechnology and they are already used in the technology of natural and waste water treatment [1].

We used humic acid with further modification by magnetic fluid in the process of magnetically active sorbent synthesis [2], we have studied their structural properties with the help of the scanning probe microscope (SPM) JSPM-5400 made by JEOL (Japan)(Fig. 1).

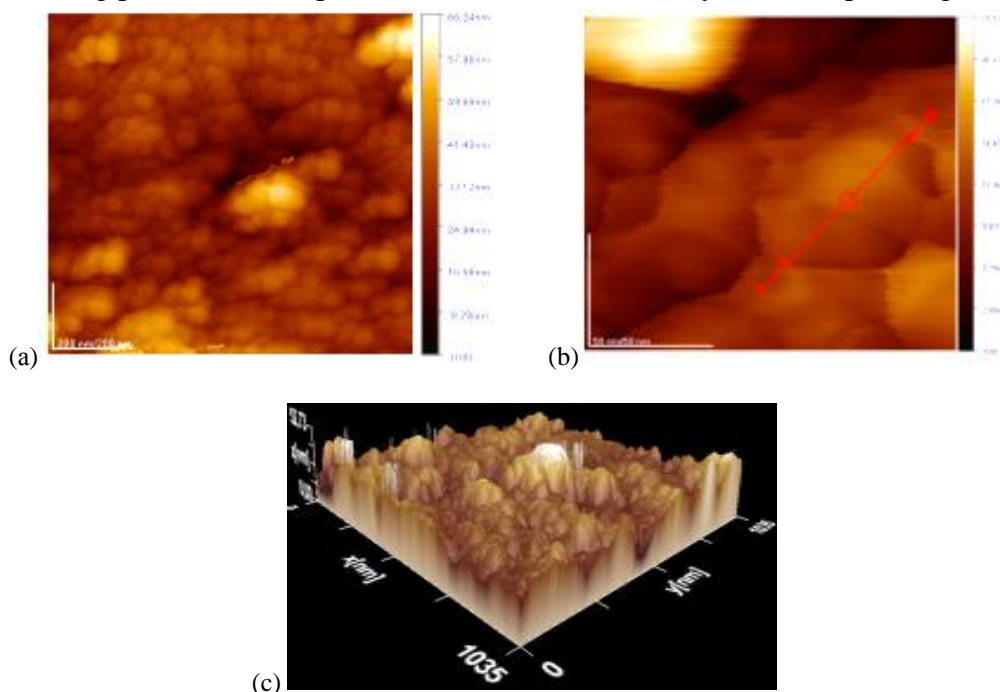


Figure 1. SPM pictures of magnetically active sorbents surface on the basis of humic acid:
 (a) 1000×1000 nm; (b) 151×151 nm; (c) quasi 3D image.

Electron microscopy study showed that particles have shape that is close to spherical, they have narrow size distribution and are present both as individual particles and as aggregates. Nanosized particles are distributed in the matrix homogeneously enough, medium diameter of a particle is 75,7 nm, height is 11,79-13,04 nm.

1. A.Yu Polyakov, A.E. Goldt, T.A. Sorkina, I.V. Perminova, D.A. Pankratov, E.A. Goodilin, Y.D. Tretyakov, *Cryst .Eng. Comm.* **14**, 8097 (2012).
2. A.Kh. Zhakina, Z.G. Akkulova, A.K. Amirkhanova, G.K. Kudaibergen, E.P. Vassilets. *ISJ Theoretical & Applied Science* **26**, 12 (2015).

Магнитно-силовая микроскопия нанопроволок железа в полимерной матрице

С.А. Бедин^{1,2}, Д.А. Бизяев³, А.А. Бухараев³

¹ *Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Россия
bserg5@gmail.com*

² *Московский педагогический государственный университет, 119991, Москва, Россия*

³ *Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН, 420029, Казань, Россия*

Методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ) визуализированы нанопроволоки железа, сформированные электрохимическим осаждением в трековых каналах полимерной мембраны. Исследовано влияние внешнего магнитного поля различной ориентации по отношению к нанопроволокам на их МСМ изображения.

Magnetic force microscopy of iron nanowires in a polymer matrix

S.A.Bedin^{1,2}, Bizyaev³, A.A. Bukharaev³

¹ *Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" RAS, 119333, Moscow, Russia*

² *Moscow pedagogical state university, 119991, Moscow, Russia*

³ *The Kazan E.K. Zavoisky Physical-Technical Institute RAS, 420029, Kazan, Russia*

Iron nanowires formed by electrochemical deposition in track channels of a polymer membrane were visualized by magnetic force microscopy (MFM). The effect of an external magnetic field of different orientations in relation to nanowires on their MFM images is studied.

Один из видов наноматериалов - нанопроволоки в последние годы привлекает к себе большое внимание. Интерес к этим объектам обусловлен как физическими эффектами, происходящими в таких 1D-структурах, так и возможностями разнообразных практических применений – сенсоры, устройства для считывания информации, а также для записи и хранения информации с высокой плотностью.

Одним из способов получения таких структур является метод матричного (темплейтного) синтеза, при котором требуемый материал осаждается в поры матрицы (с заданными параметрами), формируя множество нанопроволок (НП) [1-3]. В качестве ростовых матриц в настоящее время применяют пористый оксид алюминия (анодированный алюминий) и полимерные трековые мембраны (ТМ). Параметры получаемых НП определяются как характеристиками матриц, так и режимом их заполнения, и, следовательно, могут варьироваться в широких пределах [2]. Получаемые структуры (НП как из чистых металлов группы железа, так и их сплавы) изучены во многих работах. Однако работ по исследованию магнитных свойств отдельных НП очень мало. Изучению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

В настоящей работе массивы НП из железа были получены на основе трековых мембран из полиэтилентерефталата с диаметрами пор 60 и 110 нм и поверхностной плотностью пор порядка 10^8 см⁻², производства ОИЯИ, г. Дубна. Для получения НП использовался электролит следующего состава: FeSO₄·7H₂O – 120 г/л; H₃BO₂ – 45 г/л; аскорбиновая кислота – 2 г/л; лаурилсульфат натрия – 0,5 г/л; pH – 2,3; температура электролита 20-25°C. Осаждение проводилось в потенциостатическом режиме при напряжении на ячейке 1200 мВ [4,5].

Предварительная оценка полученных структур проводилась методом оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Основные микроскопические исследования проводились с помощью сканирующих зондовых микроскопов фирмы НТ-МДТ Solver P47 и Smena-A, работающих в режимах атомно-силовой микроскопии (АСМ)

и магнитно-силовой микроскопии (МСМ). За счет дооснащения микроскопов дополнительными магнитами были получены МСМ изображения, заглубленных в полимерную матрицу нанопроволок железа, как в отсутствие, так и при приложении внешнего магнитного поля. В работе использовались коммерческие магнитные кантилеверы марки N18/Co-Cr с покрытием из Co-Cr фирмы (MikroScience).

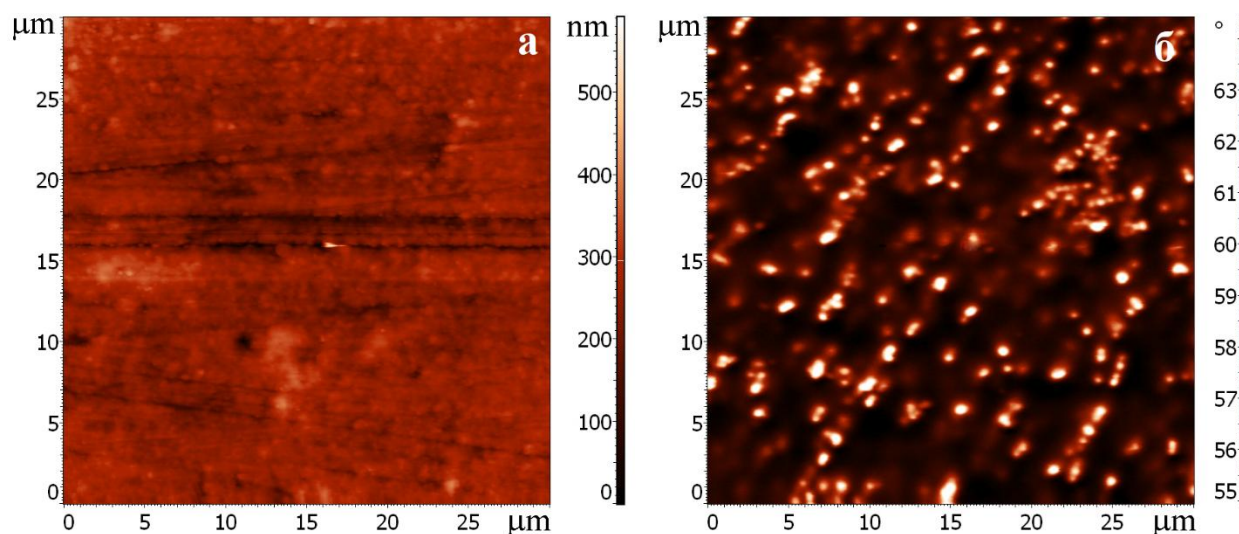


Рисунок 1. (а) АСМ изображение участка поверхности полимерной матрицы с треками диаметром 110 нм, заполненными железом; (б) МСМ изображение того же участка поверхности в магнитном поле 400 Э, направленном вдоль нанопроволок.

На АСМ изображения поверхности образца, представленном на Рисунке 1а, трудно различить нанопроволоки, так как они находятся внутри полимерной матрицы. В тоже время на МСМ изображении этого же участка поверхности фиксировался отклик от отдельных нанопроволок, расположенных вблизи поверхности, за счет высокого градиента магнитного поля на их концах. Использование внешнего магнитного поля вдоль легкой оси намагничивания нанопроволок значительно увеличивало однородность их намагниченности и приводило к формированию более высокого градиента на их концах. В результате на МСМ изображении появлялся контраст от нанопроволок, которые были заглублены в полимерной матрице (Рис. 1б). Изменение величины и направления внешнего поля приводило к трансформации МСМ изображений, связанных с перестройкой структуры намагниченности как в самих нанопроволоках, так и в используемых магнитных кантилеверах.

Таким образом, в работе показано, что метод МСМ позволяет детектировать отдельные магнитные нанопроволоки в толще полимерной матрицы и исследовать процессы их перемагничивания внешним полем.

Получение нанопроволок проведено при поддержке гранта РФФИ 15-08-04949.

1. А.Д. Давыдов, В.М. Волгин, *Электрохимия*, **52**, 905 (2016).
2. В.В. Коротков, В.Н. Кудрявцев и др., *Гальванотехника и обработка поверхности*, **19**, 23 (2011).
3. S.A. Ziganshina, A.P. Chuklanov et al., *Journal of Surface Investigation* **10**, 942 (2016).
4. S.A. Bedin, O.G. Rybalko et al., *Inorganic Materials: Applied Research*, **1**, 4, 359 (2010).
5. D.L. Zagorskiy, V.V. Korotkov et al., *Physics Procedia* **80**, 144 (2015).

Локальный пьезоэлектрический отклик и пьезоэлектрический эффект в пленках танталата лития

К.Д. Бакланова¹, А.В. Солнышкин¹, Д.А. Киселев², Р.Н. Жуков², М.Д. Малинкович²

¹ Тверской Государственный университет, 170100, Тверь, Россия
ch.baklanova@gmail.com

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва, Россия

В работе получены пленочные образцы танталата лития, сформированные на кремниевых подложках. Проведены исследования физических свойств, включающие локальные пьезоэлектрические и пьезоэлектрические свойства.

Последние несколько лет танталат лития (LiTaO_3) широко изучался в связи с отличными пьезоэлектрическими, нелинейно - оптическими и сегнетоэлектрическими характеристиками. Пленки танталата лития обладают хорошими пьезоэлектрическими свойствами в большом диапазоне температур, что может использоваться в термочувствительных микросхемах. Объемный пьезоэлектрический коэффициент кристалла LiTaO_3 ($230 \text{ мкКл}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$) практически в три раза больше, чем для ниобата лития (LiNbO_3) ($70 \text{ мкКл}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$). Именно поэтому пленки LiTaO_3 более привлекательны для изучения, чем их аналог из ниобата лития.

Пленки танталата лития толщиной 150 нм наносили на подложку из монокристаллического кремния методом магнетронного распыления монокристаллической мишени в плазме смеси газов кислорода и аргона в объемном соотношении 40:60. При напылении танталата лития использовали следующие параметры технологического процесса: мощность ВЧ-магнетрона 150 Вт; вращение подложки 2 об/мин; давление смеси газов в камере $4,3 \cdot 10^{-3}$ торр. Полученный образец, подвергали двум отжигам в естественной атмосфере печи резистивного нагрева. Первый отжиг проходил при $550 \text{ }^\circ\text{C}$, второй при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$, оба отжига проводились в течении одного часа.

Изображения поверхности и доменной структуры пленок танталата лития получены на атомно-силовых микроскопах Solver Pro (NT-MDT) и MFP-3D SA (Asylum Research) в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП). Среднеквадратичная шероховатость поверхности составила 3 нм.

В режиме спектроскопии переключения (SS-PFM) получены остаточные петли локального пьезоэлектрического гистерезиса в разных участках поверхности пленки LiTaO_3 , обозначенные на Рисунке 1б: для участка (I) наблюдается ярко выраженный гистерезис, свойственный сегнетоактивной области пленки, для участка (II) гистерезис отсутствует, что ассоциируется нами как несегнетоактивная область пленки LiTaO_3 (вторая фаза).

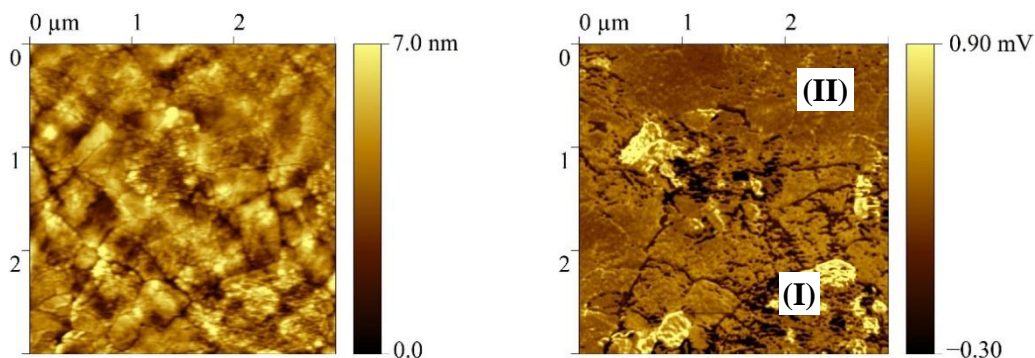


Рисунок 1. (а) Изображение поверхности и (б) доменной структуры пленки LiTaO_3 , полученные в режиме СМП.

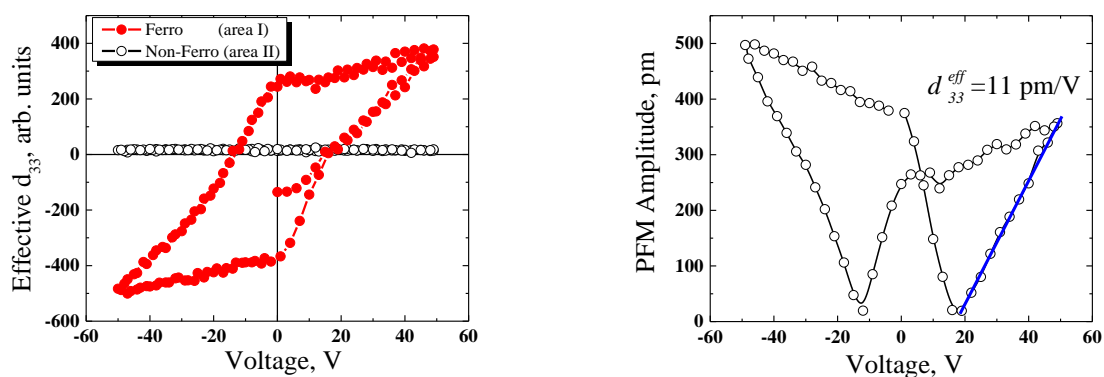


Рисунок 2. (а) Локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса (сигнал $\text{Ampl} \times \cos(\text{phase})$) для участков, отмеченных на Рисунке 1б; (б) петля деформации (амплитуда пьезоотклика) пленки LiTaO_3 .

На Рисунке 2б показана типичная зависимость изменения деформации пленки LiTaO_3 от приложенного напряжения. По линейному участку петли при $V_{\text{DC}} \geq V_{\text{C}+}$ можно рассчитать значения эффективного пьезоэлектрического коэффициента d_{33} , которое составило 11 пм/В, что согласуется с литературными данными для монокристаллического образца танталата лития [1].

Исследования пьезоэлектрических свойств выполнены динамическим методом при воздействии на тонкопленочный образец теплового потока, модулированного импульсами прямоугольной формы в диапазоне частот $10 \div 3 \cdot 10^3$ Гц. В качестве источника использовался лазерный модуль «CLM – 1845 IR – 980» мощностью 220 мВт. Результаты исследования показали, что воздействие модулированного лазерного излучения на структуру $\text{Ag/LiTaO}_3/\text{Si}$ приводит к появлению сигнала, обусловленного как пьезоэлектрическим, так и фотовольтаическим эффектами. Анализ формы пьезоэлектрического отклика, полученного при различных частотах модуляции теплового потока, позволяет разделить пьезоэлектрический и фотовольтаический вклады. Рассчитанное значение пьезоэлектрического коэффициента тонкой пленки танталата лития приблизительно на порядок меньше, чем для монокристалла. Это может быть обусловлено большим содержанием несегнетоэлектрической фазы в пленке.

Работа выполняется при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы») (ID проекта RFMEFI58716X0035).

1. Yu. Wang, J. Yi-Jian, *Optical Materials* 23 (1) 403-408 (2003).

Формирование доменной структуры внешним механическим воздействием

Е.В. Барабанова¹, О.В. Малышкина¹, Г.М. Акбаева²

¹*Тверской государственный университет, 170100, Тверь, Россия
pechenkin_kat@mail.ru*

²*Южный федеральный университет, 344006, Ростов-на-Дону, Россия*

В работе изучается формирование лабиринтообразной доменной структуры под воздействием механической обработки (полировки). В частности, влияние размера абразивных частиц полировального материала на размер образующихся доменов.

Formation of the domain structure by external mechanical effects

E.V. Barabanova¹, O.V. Malysheva¹, G.M. Akbaeva²

¹*Tver State University, 170100, Tver, Russia*

²*Southern Federal University, 344006, Rostov-on-Don, Russia,*

We study the formation of labyrinthine domain structure under mechanical treatment (polishing). In particular, the effect of particle size of the abrasive polishing material on the size of the formed domains.

Создание градиентных структур является одним из актуальных направлений современного материаловедения. Оно направлено на решение как задач прикладного характера (получение материалов с заданными свойствами), так и фундаментальных (исследование зависимости физических свойств от градиента состава и/или структуры). Создание градиентных структур развивается по двум основным направлениям: создание (или модифицирование) поверхностных слоев и создание градиента в объеме. Достаточно много работ проводится в области улучшения механических свойств конструкционных материалов. В частности создаются поверхностные слои увеличивающие прочность, износостойкость, твердость материалов и т.д. [1-3]. При исследовании сегнетоэлектрических материалов, напротив, основная масса работ посвящена влиянию на свойства градиента состава и структуры в тонкопленочных материалах [4,5]. Создание поверхностных слоев в данных материалах освещено слабо [6].

В работе исследовались процессы формирования поверхностных слоев со структурой отличной от структуры объема сегнетоэлектрического материала путем механической обработки (полировки). В качестве исследуемых материалов была выбрана керамика системы цирконата-титаната свинца (ЦТС). Наблюдение микроструктуры и доменной структуры образцов осуществлялось на атомно-силовом микроскопе фирмы NT-MDT в режиме силовой микроскопии пьезоотклика. Полировка образцов производилась алмазными пастами различной дисперсности в течении равного времени.

Как было показано ранее [7], при полировке образца происходит разрушение обрабатываемого слоя и формирование лабиринтообразной доменной структуры. При этом данная доменная структура не совпадает с доменной структурой, наблюдаемой в объеме материала и на необработанной поверхности. Она является достаточно термостабильной и не исчезает при нагреве до температуры несколько выше температуры Кюри. Так как данная доменная структура формируется именно в процессе полировки, то интересным представляется изучение взаимодействия абразивных частиц и обрабатываемого материала.

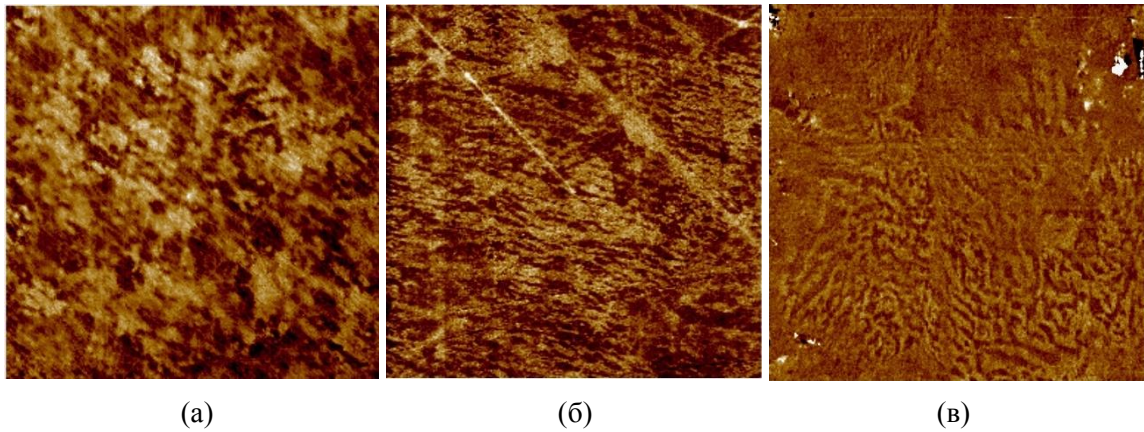


Рисунок 1. Изображение сигнала пьезоотклика поверхности керамики системы ЦТС, подвергнутой полировке алмазной пастой дисперсности: (а) 5/3 (размер 50X50 мкм), (б) 2/1 (размер 30X30), (в) 1/0 (размер 10X10).

В результате проведенных экспериментов установлено, что размер абразивных частиц алмазной пасты влияет на размер формируемых доменов. На Рисунке 1а представлено изображение сигнала пьезоотклика поверхности образца, подвергнутой полировке алмазной пастой дисперсностью 5/3. Это соответствует размеру абразивных частиц порядка мкм. В этом случае лабиринтообразные домены имеют размер больший, чем домены, полученные при полировке пастами дисперсностью 2/1 и 1/0 (рис. 1б-в). При полировке пастами с дисперсностью более 10/7 (шлифовке) лабиринтная доменная структура не выявляется. Причиной формирования такого рода доменов, вероятно, является прямой пьезоэлектрический эффект, возникающий при деформации поверхности образца абразивными частицами пасты.

Следует отметить, что данные образцы по своим механическим свойствам являются достаточно хрупкими и являются сегнетомягкими материалами. Это отличает их от систем ЦТС иного состава (например, ЦТС-46), в которых при полировке лабиринтная доменная структура практически не возникает.

Таким образом, можно сделать вывод, что подбирая сегнетоэлектрический материал, обладающий определенными механическими и сегнетоэлектрическими свойствами, а также абразивный материал, можно создавать сегнетоэлектрические градиентные структуры.

1. Ю.П. Миронов, Л.Л. Мейснер, А.И. Лотков, *Журнал технической физики* **78**, 118 (2008).
2. А.Ф. Лисовский, *Сверхтвердые сплавы* **4**, 36 (2010).
3. Г.Н. Чернышев, А.Л. Попов, В.М. Козинцев, И.И. Пономарев, *Остаточные напряжения в деформируемых твердых телах* (Физматлит), 240 (1996).
4. J.V. Mantese, S.P. Alpay, *Graded Ferroelectrics, Transpacitors and Transponents* (New York: Springer), 153 (2005).
5. Д.Н. Хмеленин, О.М. Жигалина, К.А. Воротилов, А.С. Сигов, *Материалы IV международной научно-технической конференции INTERMATIC 2*, 7 (2008).
6. J.C. Harker, *Measuring and Altering Ferroelectric Domain Structures in Lead Perovskite Single-Crystals* (University of Rochester), (2011).
7. E.V. Varabanova, O.V. Malyshkina, Y.V. Kuznetsova, G.M. Akbaeva, *Ferroelectrics* **496**, 157 (2016).

Изучение процессов переполяризации в сегнетоэлектрических полимерных материалах методами компьютерного моделирования

Р.А. Герасимов¹, В.И. Егоров², О.Г. Максимова², Т.О. Петрова¹, А.В. Максимов²

¹Южный федеральный университет, 344006, Ростов-на-Дону, Россия
roman-gerasimoff@yandex.ru

²Череповецкий государственный университет, 162600, Череповец, Россия

Для дискретной модели, описывающей сегнетоэлектрический полимер, проведено компьютерное моделирование процессов переполяризации в зависимости от параметров внешнего электрического поля и энергетических констант модели. Показано, что при определенной частоте внешнего излучения существует максимум поглощательной способности системы.

Study of the processes of repolarization in ferroelectric polymer materials using computer simulation methods

R.A. Gerasimov¹, V.I. Egorov², O.G. Maksimova², T.O. Petrova¹, A.V. Maksimov²

¹Southern Federal University, 105/42 Bolshaya Sadovaya Str., Rostov-on-Don, 344006, Russia

²Cherepovets State University, 5 Lunacharskii Av., Cherepovets, 162600, Russia

For a discrete model which describes a ferroelectric polymer, we perform computer simulation of the repolarization processes in dependence on the parameters of the external electric field and the energy constants of the model. We have shown that at the certain frequency the maximum of the absorbing capacity of the system exist.

Для описания взаимодействий между сегментами полимерных цепей в данной модели был использован потенциал Штокмайера, представляющий собой потенциал Леннарда-Джонса с дополнительным слагаемым, учитывающим дипольные взаимодействия между ближайшими сегментами (энергия Кезома). Методом Монте-Карло с применением алгоритма Метрополиса при заданной температуре на каждом шаге изменения внешнего электрического поля определена равновесная конфигурация системы. Построены зависимости параметра дальнего порядка и среднего межцепного расстояния от величины внешнего электрического поля при различных значениях температуры и глубины ε потенциальной ямы энергии Леннарда-Джонса (Рис. 1, 2).

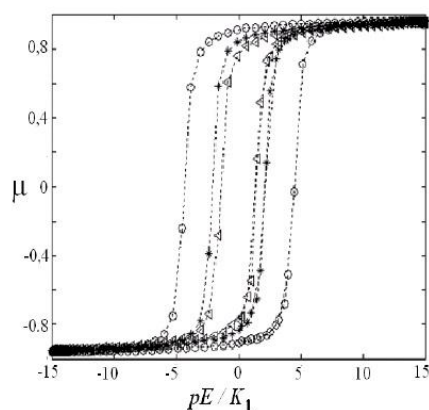


Рисунок 1. Зависимости параметра дальнего ориентационного порядка μ от величины внешнего электрического поля pE/K_1 при различных значениях относительной глубины потенциальной ямы $\varepsilon/K_1 = 0,01$ (o), $0,1$ (*), 1 (Δ).

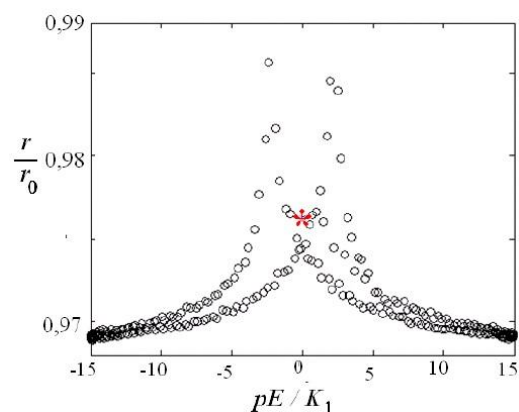


Рисунок 2. Зависимость относительной поперечной деформации системы r/r_0 от величины внешнего электрического поля pE/K_1 , где r_0 – первоначальная толщина системы p – дипольный момент сегмента цепи.

Исследовано влияние температуры, параметров внешнего электрического поля (частоты и амплитуды), а также энергетических констант внутри- (K_1) и межцепных (K_2) взаимодействий на площадь кривой гистерезиса, определяющей коэффициент поглощения системой энергии электромагнитного излучения.

Показано, что для сегнетоэлектрических систем существует частота внешнего поля, на которую приходится максимум поглощательной способности системы. Результаты моделирования качественно согласуются с экспериментальными данными, полученными при исследованиях процессов переполяризации в сегнетоэлектриках [1].

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ «Методы микроструктурного нелинейного анализа, волновой динамики и механики композитов в исследовании и дизайне современных метаматериалов и элементов конструкций на их основе» (№ 15-19-10008).

1. E. Burcsu, G. Ravichandran, K. Bhattacharya *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1698 (2000).

Температурная эволюция доменной структуры и спонтанная униполярность сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$

М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананева КНЦ РАН, 184209, г. Апатиты, Россия
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru*

В исходно полидоменных и монодоменизированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в результате высокотемпературного отжига в условиях короткого замыкания обнаружено существенное увеличение униполярности. Эффект сопровождается проявлением диэлектрической дисперсии и аномалиями на температурных зависимостях проводимости $\sigma(T)$ и диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$.

The temperature evolution of the domain structure and the spontaneous unipolarity of strongly doped $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ crystals

M.N. Palatnikov, V.A. Sandler, N.V. Sidorov, O.V. Makarova

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, 184209, Apatity, Russia

Rise in unipolarity were detected in originally polydomain and turned to single domain state $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ crystals as the result of high temperature annealing in short-circuit conditions. The effect is accompanied by the appearance of dielectric disperse and anomalies on $\sigma(T)$ and $\varepsilon(T)$.

Монодоменизация кристаллов ниобата лития не приводит к идеальной униполярности и в результате в объёме монодоменизированного кристалла, как правило, содержатся антипараллельные домены.

Процесс монодоменизации обычно представляет собой охлаждение кристалла в постоянном электрическом поле от температур, несколько превышающих точку Кюри $T_c \sim 1500\text{K}$ и не слишком отличающихся от области плавления. При этом ионная проводимость кристалла (главным образом, по Li^+) превышает $10^{-4} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$. В этих условиях электроды, полностью обратимые по Li^+ , неосуществимы. То есть, в электрическом поле фактически происходит твердофазный электролиз кристалла. По сути это электрохимический процесс, который в условиях высокой ионной проводимости в температурной области монодоменизации и неполной обратимости электродом по литию приводит к возникновению градиентов концентраций основных компонентов и образованию антиструктурных кластерных центров, что обуславливает некоторую дестабилизацию электрофизических, ухудшение оптических характеристик, снижение степени униполярности кристалла. Кроме того, образование структурных дефектов может стабилизировать «упрямую» доменную структуру кристаллов LiNbO_3 . Поскольку в процессе проведения процедуры высокотемпературной монодоменизации монокристаллов ниобата лития происходит изменение композиционного состава с возникновением градиента концентрации основных компонентов и антиструктурных кластерных центров, чрезвычайно актуальной задачей является поиск путей достижения монодоменного (униполярного) состояния кристалла без приложения внешнего электрического поля.

Установлено, что в исходно полидоменных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, легированных в области «пороговых» концентраций примеси ($\sim 5.4 < C_p \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве) в результате высокотемпературных измерений ($\sim 300 - 900\text{K}$) и высокотемпературного отжига в условиях короткого замыкания (температура и время отжига: $1120 - 1270\text{K}$, 48 часов), обнаружено возникновение существенной спонтанной униполярности. При этом значение измеренного в статическом режиме пьезомодуля $d_{333} = 16.2 \cdot 10^{-12}$ C/N исходно

полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ превышает максимальные значения, приводимые в справочной литературе для монодоменизированных номинально чистых кристаллов LiNbO_3 . По-видимому, этот эффект обусловлен неустойчивостью полидоменного состояния в легированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ при высокой температуре и проводимости, а также распадом кластеров структуры, стабилизирующих заряженные доменные границы. С точки зрения статического пьезоэлектрического эффекта, подобное состояние кристалла можно считать близким к монодоменному и, следовательно, метастабильным. Эффект увеличения униполярности сопровождается проявлением выраженной низкочастотной диэлектрической дисперсии и скачкообразными аномалиями на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости.

Скачкообразные аномалии зависимостей $\sigma(T)$ и $\varepsilon(T)$, как и существенное увеличение униполярности в результате высокотемпературных измерений и высокотемпературного отжига в условиях короткого замыкания наблюдаются и для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, подвергнутых монодоменизации. Заметное увеличение униполярности, сопровождаемое увеличением значения пьезомодуля d_{333} , наблюдающееся для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, подвергнутых принудительной монодоменизации, однозначно указывает на наличие в них «непереклоченных» в процессе монодоменизации остаточных или «упрямых» доменов, которые разрушаются в процессе высокотемпературной обработки без приложения электрического поля.

Наличие аномалий на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости при вполне определенной температуре (в исследованных образцах $\sim 800 \pm 10\text{K}$), говорит о том, что процесс эволюции доменной структуры запускается, скорее всего, термическим распадом заряженных кластеров, стабилизирующих заряженные доменные границы, что приводит к скачкообразной инжекции дополнительных носителей заряда.

При исследовании методами импеданс-спектроскопии и прямыми измерениями поляризационного заряда диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости исходно полидоменных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ в более широком диапазоне концентраций легирующей добавки ($\sim 4.0\text{--}9.0$ мол.% ZnO в расплаве) показано, что эффект возникновения самопроизвольной униполярности при высокотемпературном отжиге характерен только для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$, выращенных из расплавов в «пороговой» области концентраций ($\sim 5.4 < C_p \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве). При этом величина скачка пьезомодуля Δd_{333} линейно возрастает с увеличением скачка удельной проводимости $\Delta \sigma$ вблизи температуры $T^* \approx 800\text{K}$. Отличное от кристаллов из области «пороговых» концентраций примеси ($\sim 5.4 < C_p \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве) поведение кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, относящиеся к «предпороговому» ($\sim 4.0 < C_p \leq 5.4$ мол.% ZnO в расплаве) и «послепороговому» ($\sim 6.8 < C_p \leq 9.0$ мол.% ZnO в расплаве) концентрационным участкам, обусловлено, по-видимому, различной структурой и термической устойчивостью полярных кластеров, стабилизирующих доменные границы в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$.

Таким образом, показано, что возможно достижение монодоменного (сильно униполярного) состояния исходно полидоменных и существенное увеличение степени униполярности предварительно монодоменизированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ без приложения внешнего электрического поля. При этом величина пьезомодуля d_{333} монодоменизированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ существенно увеличивается, а исходно полидоменных возрастает до значений, близких к максимальным значениям, приводимым в справочной литературе для монодоменизированных номинально чистых кристаллов LiNbO_3 . Следовательно, включение высокотемпературного отжига в закороченном состоянии в технологию исходно полидоменных и предварительно монодоменизированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, возможно, позволит достигать сильно униполярного состояния без процедуры принудительной монодоменизации во внешнем электрическом поле.

Functional properties of the charged domain walls and phase boundaries in the BiFeO₃ thin films and bulk ceramics

D.O. Alikin^{1,2}, A.P. Turygin¹, A.S. Abramov¹, I.V. Koryakovskiy¹,
J. Walker³, E.B. Araujo⁴, T. Rojac⁵, V.Ya. Shur¹, A.L. Kholkin^{1,2}

¹School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620100, Ekaterinburg, Russia
denis.alikin@urfu.ru

²Department of physics & CICECO, University of Aveiro, Portugal

³Materials research institute, Pennsylvania state university, PA, USA

⁴São Paulo State University, Ilha Solteira - SP, Brazil

⁵Electronic ceramic department, Jožef Stefan institute, Ljubljana, Slovenia

In this contribution, we go deeper in understanding the local properties of the interfaces in BFO thin films and RE-BFO ceramics in order to build a comprehensive behavioral model that captures both local and macroscopic electromechanical properties in the same materials.

Bismuth ferrite (BFO) is a material possessing an unique set of properties such as large piezoelectric coefficients, abnormal photovoltaic effect and large values of photocurrents, coupling of spontaneous polarization and magnetic moment coexisting at room temperature [1]. BFO is a prime candidate lead-free electroceramic with wide sweeping potential as a multiferroic, piezoelectric and nanoelectronic material [2]. Rare-earth modified bismuth ferrites (RE-BFO) have enhanced magnetic [3] and electrical properties [4] as well as a simple chemistry, making them an excellent system for mapping the composition-structure-property evolution in BFO-based solid solutions.

The different interfaces exhibited in BFO: neutral and charged domain walls, phase and grain boundaries have an enhanced conductivity which play a specific role in the macroscopic material properties [5]. The strong relation between dielectric, piezoelectric properties of the material and the microscopic mechanism of the charge transfer across the interfaces was revealed in BFO ceramics [6,7].

In this contribution, we go deeper in understanding the local properties of the interfaces in BFO thin films and RE-BFO ceramics in order to build a comprehensive behavioral model that captures both local and macroscopic electromechanical properties in the same materials.

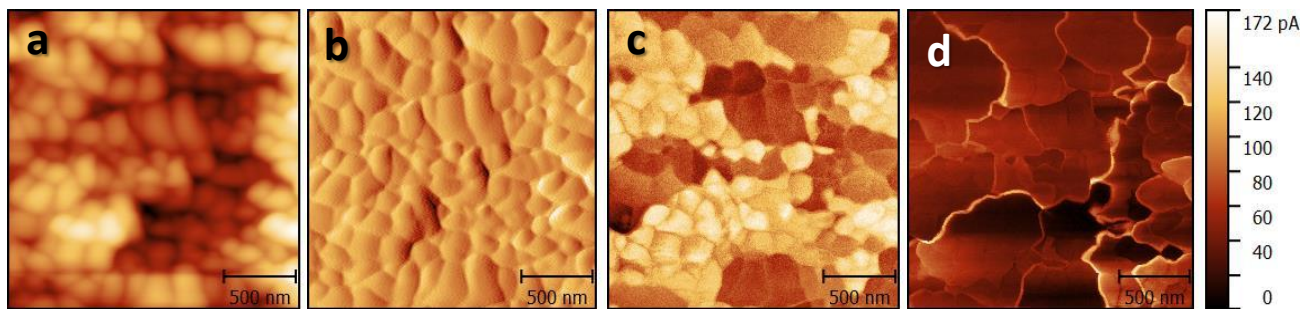


Figure 1. Correspondence between photoconductivity and domain structure in the BFO thin films: (a) topography, (b) differential topography, (c) vertical PFM phase, (d) photo-current.

We demonstrated that thin films BFO produced by sol-gel process exhibit in the state where polarization is oriented preliminary in one crystallographic direction (Figure 1). This is not correlated with tetragonal symmetry revealed by X-ray. Such a polarization “self-orientation” could be occurred at the stage of the thin film crystallization and leads to the formation of the cluster-like domain structure where the preliminary single domain areas are confined in the clusters with average size about 500 nm – 1 μm consisted of 10-20 grains. The boundaries of the clusters possesses enhanced conductivity one order higher the bulk. The polarization switching

does not change the position of the conductive boundaries, which could be a sign that they were built-in at the stage of film crystallization.

Analysis of BFO ceramics doped with Sm with the composition near the morphotropic phase boundaries by X-ray diffraction and piezoresponse force microscopy revealed structural state with coexistence anti-polar and polar phase. The phase boundaries between polar and non-polar phase and domain walls have a conductivity significantly higher than the bulk, which we addressed to their charge state. We showed possibility to modify the phase of the material using controllable action of the electric field inducing phase transition anti-polar to polar phase localized near the scanning probe microscopy tip. The formed state was stable for a long period (above 2 days).

The experiments with phase boundaries and domain walls in BFO suggest new ways for the enhancement of the macroscopic properties of the materials using domain wall and phase interface engineering.

The equipment of the Ural Center for Shared Use “Modern nanotechnology” UrFU was used.

1. S.Y. Yang, J. Seidel et al., *Nat. Nanotechnol.* **5**, 143 (2010).
2. J. Walker, P. Bryant et al., *Acta Mater.* **83**, 149 (2015).
3. G.L. Yuan, S.W. Or, *J. Appl. Phys.* **100**, 024109, 2006
4. D. Kan, L. Pálová et al., *Adv. Funct. Mater.* **20**, 1108, 2009
5. J. Seidel, L.W. Martin et al., *Nat. Mater.* **8**, 229 (2009).
6. T. Rojac, H. Ursic et al., *Adv. Funct. Mater.* **25**, 2099 (2015).
7. T. Rojac, A. Bencan et al., *Nat. Mater.* **1**, (2016).

Зависимость электрического поля от скорости в окрестности движущейся сегнетоэлектрической доменной стенки

А.Р. Удалов, В.Я. Шур

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия
artur.udalov@urfu.ru*

Проведено теоретическое исследование пространственного распределения электрического поля в сегнетоэлектрическом конденсаторе вблизи движущейся доменной стенки с учетом запаздывания объемного экранирования и диэлектрических зазоров, что является обобщением аналитических результатов из работ [1,2].

The velocity dependence of the electrical field near the moving ferroelectric domain wall

A.R. Udalov, V.Ya. Shur

School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia

The theoretical investigation of the electric field spatial distribution near the moving domain wall in the ferroelectric capacitor was conducted. The retardation of the screening of residual depolarization field and dead layers presence were taken into account. Current study is generalization of the analytical results of works [1,2].

Исследование базируется на основе аналитического выражения для пространственного распределения электрического поля, полученного путем точного решения граничной электростатической задачи. Граничные условия описывают трёхслойный сегнетоэлектрический конденсатор (Рис. 1) с двумя диэлектрическими слоями (L) примыкающими к металлическим электродам и слой одноосного сегнетоэлектрика (H) между ними. Процессы объемного экранирования в рассмотренной модели протекают с запаздыванием в пограничных слоях между диэлектрическими слоями и сегнетоэлектрическим слоем, а также подчиняются изотропному релаксационному уравнению на поверхностную плотность заряда, аналогичным образом экранировка была учтена в работе [2]. Движущаяся доменная стенка создаёт позади себя тормозящий шлейф экранирующего заряда. Распределение электрического поля от заряженного шлейфа в заданных граничных условиях является основным фактором определяющим динамику движения доменных границ [3], согласно общему кинетическому подходу [4]. В рассмотренной модели для доменной стенки использован равномерный закон движения.

Полученное аналитическое решение является обобщением аналитических результатов относительно работ [1,2], проведенное без использования ряда приближений и допущений. В модели использованы разрывные функции для описания пространственного распределения спонтанной поляризации. Пространственные координаты (x,y) выбирались соответствующими координатам доменной стенки.

Построены графики зависимости z-компоненты напряженности электрического поля в сегнетоэлектрическом слое в зависимости от скорости движения доменной стенки, полученные результаты количественно и качественно коррелируют с результатами работы [2].

Проведено исследование скоростной зависимости напряженности электрического поля на различных глубинах точек наблюдения (Рис. 2).

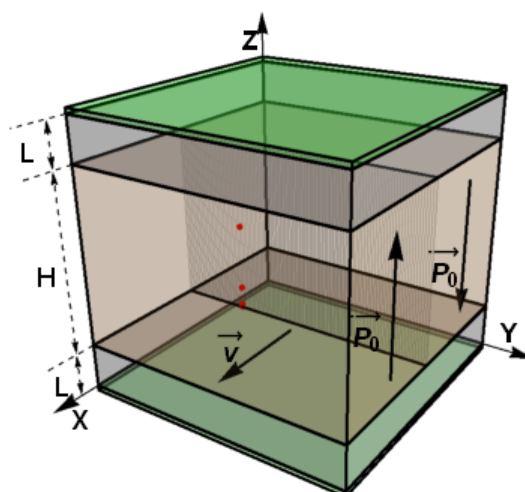


Рисунок 1. Схема сегнетоэлектрического конденсатора.

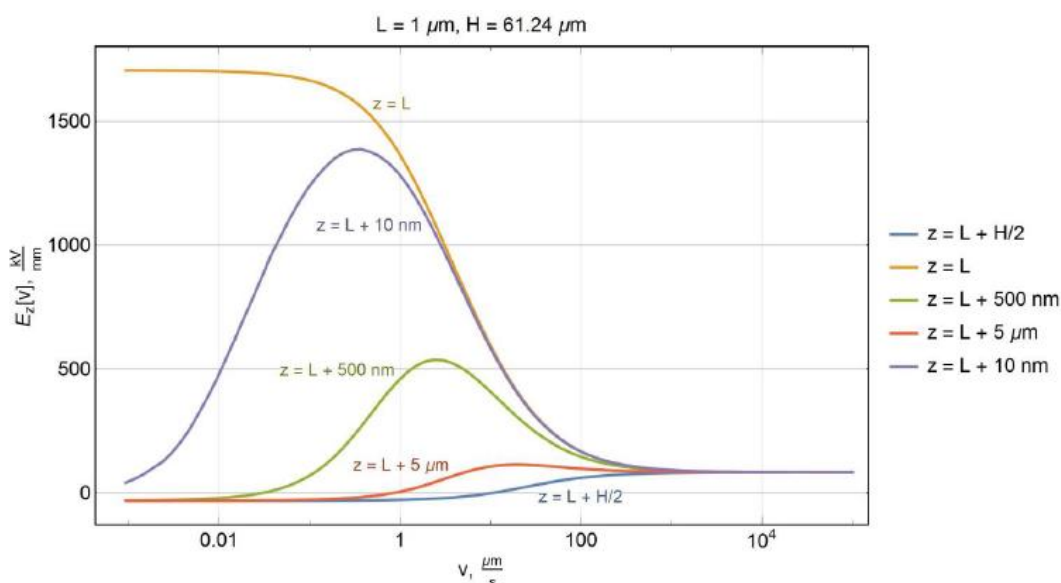


Рисунок 2. Скоростная зависимость напряженности z-компоненты электрического поля на различных глубинах точек наблюдения (z).

Показано, что вблизи поверхности сегнетоэлектрического слоя наблюдается качественно иной характер скоростной зависимости, чем на глубине конденсатора. Подобное поведение поля вблизи поверхности, вероятно, имеет место и в случае более сложных форм доменных границ, а значит, оценки динамической устойчивости форм необходимо проводить с учетом данного эффекта.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского Научного Фонда (проект №14-12-00826).

1. M.E. Drougard, R. Landauer, *Journal of Applied Physics* **30**, 11 (1959).
2. E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, G.S. Svechnikov, E.L. Rumyantsev, E.I. Shishkin, V.Ya. Shur, S.V. Kalinin, *Physical Review B* **78**, 245409 (2008).
3. A.R. Udalov, A.L. Korzhenevskii, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **476**, 1 (2015).
4. V.Ya. Shur, *Journal of Material Science* **41**, 1 (2006).

Изучение формирования доменов в результате облучения ионным пучком кристаллов танталата лития

Е.О. Власов, Л.В. Гимадеева, Д.С. Чезганов, П.С. Зеленовский,
М.С. Небогатиков, В.Я. Шур

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000,
Екатеринбург, Россия
evgeny.vlasov@urfu.ru*

Изучено формирование доменной структуры под действием сфокусированного ионного пучка в кристаллах танталата лития. Результаты использованы для создания регулярных доменных структур (РДС) с малыми периодами.

Study of domain formation induced by ion beam in lithium tantalate

E.O. Vlasov, L.V. Gimadeeva, D.S. Chezganov, P.S. Zelenovskiy,
M.S. Nebogatikov, V.Ya Shur

School of Natural Sciences and Mathematics, Ural federal university, 620000, Ekaterinburg, Russia

The domain formation induced by focused ion beam irradiation has been studied in congruent lithium tantalate single crystals. The obtained results have been used for periodical poling with short periods.

Изучение формирования доменной структуры под действием ионного пучка проводилось в пластинах конгруэнтного танталата лития (CLT) толщиной 0,5 мм, вырезанных перпендикулярно полярной Z-оси. Облучение осуществлялось с помощью двухлучевой рабочей станции Auriga Crossbeam (Carl Zeiss). Система ионно-лучевой литографии Elphy Multibeam (Raith) использовалась для контроля параметров облучения и положения пучка [1,2]. Облучаемая Z^+ полярная поверхность покрывалась 500 нм слоем резиста, а противоположная – 100 нм сплошным электродом, который заземлялся во время облучения. Визуализация доменной структуры проводилась с использованием оптической микроскопии для выявления рельефа селективного химического травления, а также сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика, конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (КМКР) и сканирующей микроскопии генерации второй гармоники (СМ-ГВГ) без травления.

В результате точечного облучения Z^+ полярной поверхности формировались изолированные домены круглой формы. Домен прорастал сквозь всю толщину пластины и появлялся на противоположной поверхности в форме скругленного треугольника. Размер изолированных доменов линейно увеличивался с ростом дозы облучения. Такого вида полевая зависимость характерна для переключения поляризации проводящим зондом сканирующего зондового микроскопа. При дозах свыше 30 пКл была обнаружена потеря устойчивости формы доменной стенки, что проявилось в виде волнообразной доменной стенки с доменными лучами, ориентированными вдоль Y-кристаллографических направлений. КМКР и СМ-ГВГ визуализация доменов в объеме показала изменение формы с глубиной от круглой формы к треугольной, что было объяснено с точки зрения кинетического подхода [3]. Полученные данные позволили оптимизировать процесс создания РДС. В результате были получены полосовые РДС с периодом 2 мкм.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых (МК-8441.2016.2) и Правительства РФ (акт 211, соглашение 02.A03.21.0006).

1. D.S. Chezganov, V.Ya. Shur, E.O. Vlasov, et al., *Appl. Phys. Lett.* **110**, 052708 (2017).
2. D.S. Chezganov, E.O. Vlasov, et al., *Ferroelectrics* **508**, (2017).
3. V.Ya. Shur, *J. Mater. Sci.* **41**, 199 (2006).

Кинетика доменной структуры в монокристаллах титанил-фосфата калия с поверхностным диэлектрическим слоем

Е.М. Васькина, А.Р. Ахматханов, Л.В. Гимадеева, Е.А. Гачегова, А.А. Есин, В.Я. Шур

Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия
Ekaterina.Vaskina@urfu.ru

Представлено исследование кинетики доменной структуры в монокристаллах титанил-фосфата калия с поверхностным диэлектрическим слоем. Показано, что переключение поляризации представляет собой образование и рост большого числа доменных лучей, ориентированных вдоль Y-кристаллографического направления. Проведены оценки скоростей движения доменных лучей. Определены минимальная ширина доменного луча и минимальное расстояние между ними.

Study of kinetics of domain structure in single crystals of potassium titanyl phosphate with a surface dielectric layer of the photoresist

E.M. Vaskina, A.R. Akhmatkhanov, L.V. Gimadeeva, E.A. Gachegova, A.A. Esin, V.Ya. Shur

School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000 Ekaterinburg, Russia

We present a study of domain kinetics in single crystals of potassium titanyl phosphate with surface dielectric layer. It was shown that the polarization reversal from single domain state started from formation and growth of a large number of domain rays oriented along Y crystallographic direction. Velocities of the domain rays were estimated. Minimal width of domain rays and minimal distance between them were defined.

В работе представлено исследование кинетики доменной структуры в монокристаллах титанил-фосфата калия (KTiOPO_4 , КТР) с поверхностным диэлектрическим слоем фоторезиста. Кристаллы КТР были выращены методом раствор-расплавной кристаллизации (ООО «Кристаллы Сибири», Новосибирск, Россия). Исследованные образцы представляли собой прямоугольные пластины толщиной 1 мм, вырезанные перпендикулярно полярной оси с объемной проводимостью около $2 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Перед переключением поляризации на Z+ полярную поверхность образца методом центрифугирования наносился слой фоторезиста толщиной 3,8 мкм. Для приложения электрического поля использовались жидкие электроды на основе насыщенного водного раствора LiCl.

Измерены полевые зависимости времени переключения в КТР с поверхностным слоем фоторезиста и без него. В обоих случаях время переключения демонстрировало активационную зависимость от внешнего поля [1]. Показано, что поле активации в образце с поверхностным слоем фоторезиста (41 кВ/мм) больше поля активации в образце без искусственного диэлектрического слоя (34 кВ/мм).

In situ визуализация кинетики доменной структуры показала, что переключение поляризации начинается с формирования большого количества доменных лучей на краю электрода с их последующим ростом вдоль Y кристаллографического направления. На следующей стадии основания доменных лучей на краю электрода сливаются, образуя протяженные доменные стенки. Проведена оценка скоростей движения доменных стенок и доменных лучей. Показано, что доменные лучи двигаются более чем в 10 раз быстрее доменных стенок.

Визуализация статической доменной структуры после частичного переключения методами сканирующей зондовой микроскопии показала, что вершина доменного луча образована двумя X_{+30} [2] доменными стенками, а боковая сторона – Y_+ доменными

стенками. Сравнение изображений доменной структуры на полярных поверхностях позволило показать, что рост доменных лучей происходит с Z^- полярной поверхности с последующим проращением до Z^+ поверхности. Минимальная измеренная ширина доменных лучей составляла 500 нм, минимальное расстояние – 100 нм.

Полученные результаты могут быть использованы для развития методов доменной инженерии в монокристаллах титанил-фосфата калия для создания регулярных доменных структур с субмикронными периодами для устройств нелинейной оптики [3].

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-02-00724-а) и Правительства РФ (акт 211, соглашение 02.A03.21.0006).

1. A.R. Akhmatkhanov, E.M. Vaskina, M.A. Chuvakova, E.V. Pelegova, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **508**, 1 (2017).
2. V.Ya. Shur, E.M. Vaskina, E.V. Pelegova, M.A. Chuvakova, A.R. Akhmatkhanov, O.V. Kizko, M. Ivanov, A.L. Kholkin, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 132901 (2016).
3. V.Ya. Shur, E.V. Pelegova, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin, *Ferroelectrics* **496**, 49 (2016).

Формирование дендритных доменных структур в монокристаллах ниобата лития

М.А. Чувакова, А.Р. Ахматханов, Е.Д. Савельев, А.А. Есин, Д.С. Чезганов,
П.С. Зеленовский, В.Я. Шур

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет
Екатеринбург, 620000, Россия
M.A.Chuvakova@urfu.ru*

Исследование роста дендритных доменных структур проведено в монокристаллах конгруэнтного ниобата лития (CLN) с искусственным диэлектрическим слоем при переключении поляризации при повышенных температурах. С помощью *in situ* визуализации проанализирована кинетика доменной структуры. Определены глубина и геометрические параметры сформированных доменных структур.

Formation of the dendritic domain structures in lithium niobate single crystals

M.A. Chuvakova, A.R. Akhmatkhanov, E.D. Savelev, A.A. Esin, D.S. Chezganov,
P.S. Zelenovskiy, V.Ya. Shur

School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000 Ekaterinburg, Russia

The growth of dendritic domain structures was studied in congruent lithium niobate (CLN) single crystals during polarization reversal with artificial dielectric layer at elevated temperatures. Using *in situ* visualization domain structure kinetics was analyzed. The depth and geometric parameters of static domain structures was identified.

Ранее нами было показано, что формирование изолированных дендритных доменов при переключении поляризации в конгруэнтном танталате лития и стехиометрическом ниобате лития при повышенных температурах ($T = 250-275^\circ\text{C}$) происходит за счет формирования неконтролируемого поверхностного диэлектрического слоя [1,2].

В данной работе переключение поляризации производилось в том же диапазоне температур в пластинах CLN с контролируемым диэлектрическим слоем. Исследовались пластины CLN, вырезанные перпендикулярно полярной оси Z , с шероховатостью поверхности около 1 нм. На Z^+ полярную поверхность методом электронно-лучевого испарения был нанесен слой диэлектрика. Переключение производилось с помощью сплошных металлических электродов. Прикладывались одиночные прямоугольные импульсы с амплитудой от 5 до 11 кВ/мм.

С помощью *in situ* визуализации с использованием оптической микроскопии был выявлен аномальный сценарий роста дендритных доменов. Выявлены процессы расщепления и ветвления доменных лучей. Выделены основные стадии формирования дендритного домена. Измерена полевая зависимость формы доменов. Проведен детальный анализ кинетики доменной структуры. Определена немонотонная зависимость скорости роста ветвей от времени. Исследована зависимость скорости роста дендритов от величины прикладываемого электрического поля и от размера и формы домена. Исследована зависимость скорости 3D зародышеобразования от времени. Выделены несколько механизмов зародышеобразования: вблизи границы электрода, на дефектах и стохастическое в объеме.

Наблюдение с высоким пространственным разрешением с помощью сканирующей электронной микроскопии полученных статических доменных структур, выявленных селективным химическим травлением, позволило измерить геометрические параметры дендритов. Визуализация доменной структуры в объеме с помощью конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния была использована для измерения глубины

дендритных доменов. Следует отметить, что форма дендритных доменов соответствует симметрии кристалла и практически совпадает с формой классических дендритных кристаллов, образующихся при кристаллизации из расплава [3].

В работе использовалось оборудование УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 14-12-00826).

1. V.Ya. Shur, D.S. Chezganov, M.S. Nebogatikov, I.S. Baturin, M.M. Neradovskiy, *J. Appl. Phys.* **112**, 10 (2012).
2. V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, D.S. Chezganov, A.I. Lobov, I.S. Baturin, M.M. Smirnov, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 242903 (2013).
3. R. Kobayashi, *Phys. D Nonlinear Phenom.* **63**, 410 (1993).

Magnetic force microscopy investigation of domain structure and magnetic recording patterns in high-coercive garnet films with low Curie temperature

Yu.E. Vysokikh¹, T.V. Mikhailova², S.Yu. Krasnoborodko¹, V.I. Shevyakov¹, A.R. Prokopov², A.S. Nedviga², A.N. Shaposhnikov², V.N. Berzhansky², Y.V. Danishevskaya^{2,3}

¹National Research University of Electronic Technology Moscow, 124498, Russia
visokihy@gmail.com

²Institute of Physics and Technology, V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, 295007, Russia

³Crimean University of Culture, Art and Tourism, Simferopol 295017, Russia

Authors present the investigation of domain structures and thermomagnetic recording patterns in iron garnet thin films by magnetic force microscopy. Iron garnet films with low Curie temperature and high coercivity were designed for recording process. Magnetic pattern of PC floppy disc was recorded in iron garnet film by contact printing method. Topography and magnetic structure of floppy disc and iron garnet film before and after thermomagnetic recording process are presented. Accuracy of thermomagnetic recording and parameters, which are influence on it, are discussed.

Iron garnet films are very perspective materials for thermomagnetic recording applications. For these purposes, iron garnet films with low Curie temperature and high coercivity are designed. The films can be used for contact printing of high density and weak residual magnetization records in criminalistics and, potentially, for trapping of ultra cold neutral atoms. Authors' goal was the investigation of features of domain structure after thermomagnetic recording including its resolution, in garnet thin film by precise magnetic force microscopy technique. The films of nominal composition $(\text{SmLuBi})_3(\text{FeGaAlSc})_5\text{O}_{12}$ were synthesized by liquid phase epitaxy on single-crystal substrates of gadolinium gallium garnet (GGG) with (111) crystallographic orientation. The increasing of mismatch between crystalline lattices of film and substrate and Sm incorporation in composition lead to increase of the film coercivity. Dilution of Al, Ga and Sc decreases the film Curie temperature. The film with thickness of 2.5 μm , Curie temperature of 70°C, coercivity of 62 Oe, saturation field of 280 Oe and the positive mismatch of the film-substrate lattice constants of 0.087 Å and surface roughness of 5 nm were selected for experiments. The magnetic domain structure before recording with average period of 9 μm and topography of film are shown in Figure 1.

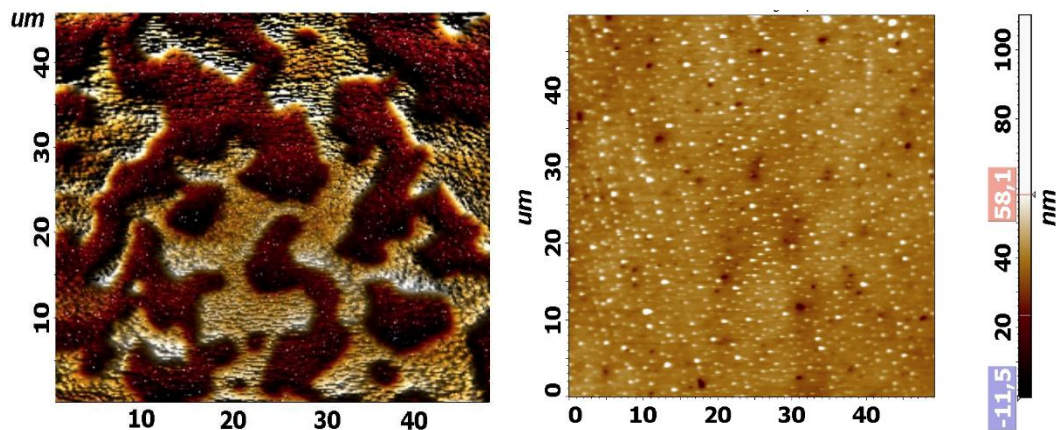


Figure 1. Domain structure (left) and topography (right) of iron garnet film. Images were obtained from the same area.

Thermomagnetic recording of PC floppy disc magnetic pattern in iron garnet film was performed by heating both of them with direct contact of their surfaces up to 100°C. Then floppy disc and the film were cooling in contact with each other down to ambient temperature.

Magnetic pattern of floppy disc is shown in Figure 2a. In thermomagnetic recording process film's domain structure is changed by applied magnetic field of floppy disc. As a result, the film domain structure repeats floppy disc's magnetic pattern (Figure 2b). Domain structure of the film after recording depends not only on floppy disc's magnetic field but also on film's surface features and defects in films. Recorded domain structure has rough borders because of the dislocations network was formed in the growth process (due to the high film-substrate lattice constants mismatch). Actually recording process goes via segments that free from dislocations. Formed dislocations network limits the size of segments to 1-3 μm [1,2]. The determined deviation of the shape of recorded boundaries from a straight lines is $\pm 0.4 \mu\text{m}$.

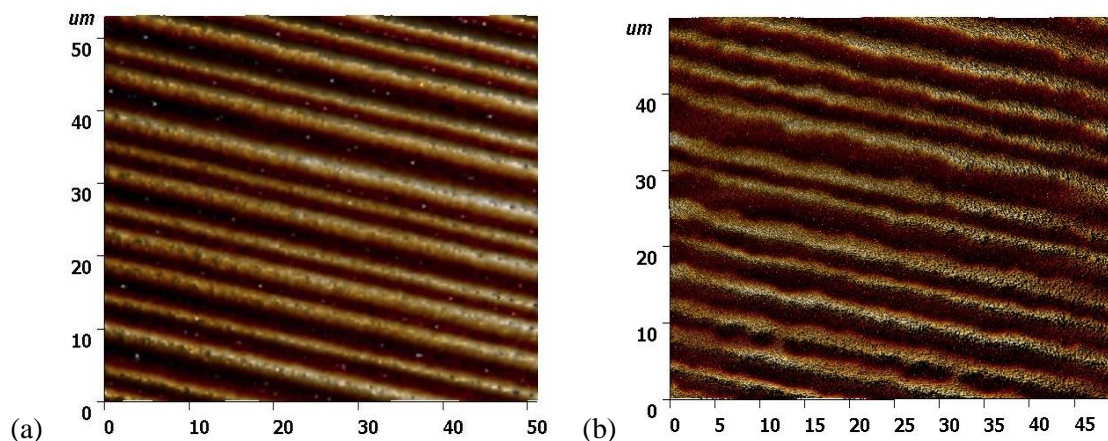


Figure 2. (a) Magnetic pattern of PC floppy disc and (b) contact printed recording in iron garnet film.

Floppy disc does not have domain structure in some areas. In this case after recording the film shows its own domain structure with average period of 6.4 μm . Border between two types of domain structure of the film is showed in Figure 3.

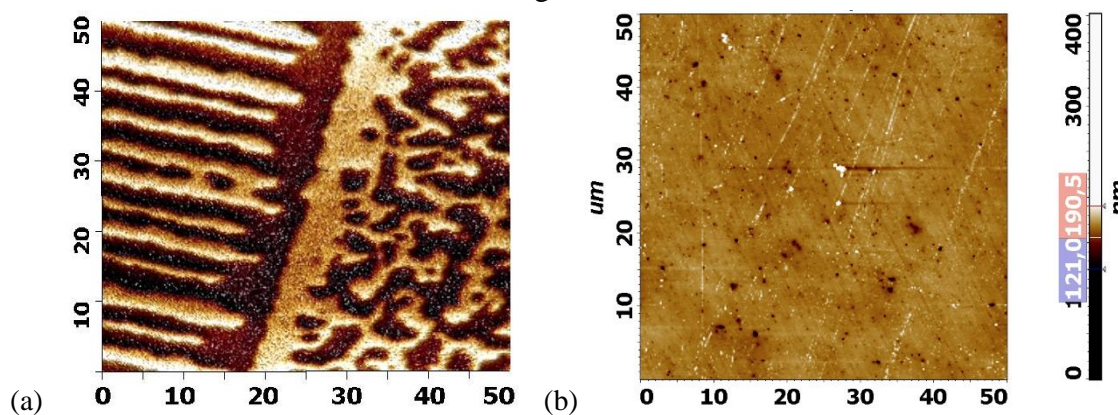


Figure 3. (a) Border between two types of domain structure in iron garnet film (recorded area left and thin film's own area right).
(b) Topography of the same area.

As a result of the investigation of thermomagnetic recording of PC floppy disc magnetic pattern in liquid phase epitaxial iron garnet film with high coercivity and low Curie temperature, it is shown that the resolution of any recording is limited by the network of defects in the crystal structure and the morphology of the surface created by them. It is expected that the recording resolution will correlate with the film-substrate lattice constants mismatch.

The authors from V.I. Vernadsky Crimean Federal University acknowledge support by the RF Ministry of Education and Science (project no. 3.7126.2017).

1. V.N. Berzhansky, A.S. Nedviga, V.G. Vishnevskii, A.R. Prokopov, *Solid State Phenomena* **11**, 152 (2009).
2. V.N. Berzhansky, Y.V. Danishevskaya, A.S. Nedviga, H.T. Milyukova, *J. of Physics: Conference Series* **741**, 012187 (2016).

Пьезокерамический материал на основе ЦТС для применения в актюаторах и гидроакустике

Г.М. Акбаева¹, А.В. Скрылёв², А.А. Панич², Л.А. Дыкина²

¹*Институт физики Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия*
gakbaeva@mail.ru

²*Институт высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия*

Исследованы электрофизические и механические свойства сегнетомягкого пьезокерамического материала на основе ЦТС с $E_c=6$ кВ/см и $T_C=150^\circ\text{C}$. Полученные данные и пьезоэлектрические характеристики свидетельствуют о возможности применения данного материала для использования в актюаторах и гидроакустических устройствах.

Piezoceramic material based on PZT for use in actuators and hydroacoustics

G.M. Akbaeva¹, A.V. Skrylev², A.E. Panich², L.A. Dykina²

¹*Research Institute of Physics Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia*

²*Institute of High Technologies and Piezotechnics Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia*

The electrophysical and mechanical properties of a ferrosoft piezoceramic material based on a PZT with $E_c = 6$ kV/cm and $T_C = 150^\circ\text{C}$ have been studied. The obtained data and piezoelectric characteristics testify to the possibility of using this material for use in actuators and hydroacoustics.

В результате исследования ряда сегнетомягких материалов было установлено, что они проявляют свойства, характерные для сегнетоэлектриков-релаксоров [1]. Беспорядок в окружении разных ионов, находящихся в кристаллографически эквивалентных положениях, характерен для сложных перовскитов. Именно этот композиционный беспорядок является важнейшей характеристикой релаксоров, способствующей образованию динамичных полярных нанобластей. Исследования микроструктуры, электрофизических и механических свойств свидетельствуют о наличии релаксорных признаков у исследуемого материала ПКП-12 ($\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-SrZrO}_3\text{-Pb(MgZn)}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$).

Из петель диэлектрического гистерезиса было определено коэрцитивное поле $E_c=6$ кВ/см. Диэлектрические характеристики неполяризованного материала и основные электрофизические параметры поляризованного материала были измерены в широком интервале температур $-150 - 250^\circ\text{C}$ и на частотах от 100Гц до 100кГц. На поляризованных образцах получены электрофизические и механические характеристики (Табл. 1) согласно методикам, действующего отраслевого стандарта [2], набор которых необходим для современного моделирования преобразователей в широком диапазоне температур.

Температурная зависимость пьезомодуля d_{31} , одной из основных характеристик материала для использования в актюаторах, приведена на Рисунке 1.

Из этой зависимости (Рис. 1) следует, что использование данного материала возможно в широком интервале температур.

Таблица 1. Характеристики материала ПКП-12.

Параметр	Единица измерения	Значение
T_c	°C	150
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (1кГц)	-	4950
$\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$ (1кГц)	-	4400
$tg\delta$ (1 кГц)	%	2
K_p	-	0,66
K_{15}	-	0,71
K_{33}	-	0,70
K_{31}	-	0,38
K_t	-	0,53
$ d_{31} $	$10^{-12} \cdot \text{Кл/Н}$	325
d_{33}	$10^{-12} \cdot \text{Кл/Н}$	660
d_{15}	$10^{-12} \cdot \text{Кл/Н}$	940
V_4^E	$10^3 \cdot \text{м/с}$	2770
V_4^D	$10^3 \cdot \text{м/с}$	2470
V_3^D	$10^3 \cdot \text{м/с}$	3700
Q_m	-	60
δ_p	-	0,34
ρ	кг/м ³	7400

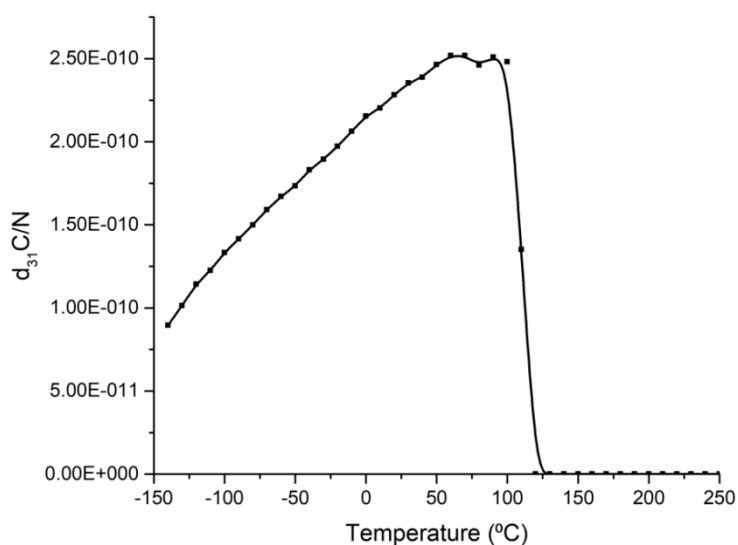


Рисунок 1. Температурная зависимость пьезомодуля d_{31} , материала ПКП-12.

1. Г.М. Акбаева, В.Г. Гавриляченко, А.Ф. Семенчев, Релаксационные свойства многокомпонентных твердых растворов на основе ЦТС (Сб. науч. Тр. Междунар. Симп. «ОДРО-13»), 111 (2010).

Особенности свойств бесвинцового сегнетокерамического материала ТБК-3 в области фазового перехода

А.В. Скрылёв¹, Г.М. Акбаева², А.А. Панич¹, А.И. Бурханов³, Р.В. Диков⁴, Е.В. Карюков¹

¹Институт высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия, skrylyov@sfnu.ru

²Институт физики Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

³Волгоградский государственный технический университет, 400005, Волгоград, Россия

⁴Волгоградский государственный медицинский университет, 400098, Волгоград, Россия

В работе исследована нелинейность диэлектрического отклика в сегнетопьезокерамике ТБК-3 в области фазового перехода.

Features of the properties of lead-free ferroelectric ceramic material ТБК-3 in the region of phase transition

A.V. Skrylev¹, G.M. Akbaeva², A.A. Panich¹, A.I. Burkhanov³, R.V. Dikov⁴, E.V. Karyukov¹

¹Institute of High Technologies and Piezotechnics Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia

²Research Institute of Physics Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia

³Volgograd State Technical University, 400005, Volgograd, Russia

⁴Volgograd State Medical University, 400098, Volgograd, Russia

The nonlinearity of the dielectric response in ТБК-3 ferroelectric piezoceramics in the region of the phase transition is studied.

В работе изучались свойства бесвинцового пьезокерамического материала ТБК-3 [1], полученного по стандартной керамической технологии. Получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь на частотах 100 Гц и 1 кГц; амплитудные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{\text{эфф}}(E)$ и эффективных диэлектрических потерь $\epsilon''_{\text{эфф}}(E)$; температурные зависимости максимальной поляризованности при различных амплитудах измерительного поля и температурные зависимости максимальной поляризованности при амплитуде измерительного $E=19,4$ кВ/см в области температур $T > T_{C-w}$. Результаты обсуждаются.

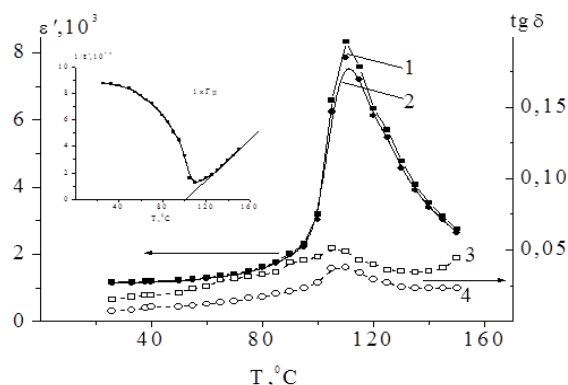


Рисунок 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ на частотах 100 Гц и 1 кГц (кривые 1,2) и (кривая 3,4), соответственно. Вставка: зависимость $1/\epsilon'(T)$ на частоте 1 кГц.

1. А.А. Панич, С.Н. Свирская, Е.В. Карюков, А.В. Скрылёв, А.Ю. Малыхин, Т.В. Вотина, *Современные проблемы науки и образования* 3, 43 (2014)

Температурная стабильность сегнетомягкой пьезокерамики, приготовленной при различных температурах

В.В. Ерёмкин, В.Г. Смотрakov, Е.И. Ситало

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
344090, Ростов-на-Дону, Россия
sitalo@sfedu.ru

В работе исследована температурная стабильность электрофизических свойств сегнетомягкой керамики на основе цирконата-титаната свинца, приготовленной при различных температурах.

On the temperature stability of soft piezoelectric ceramics, prepared at various temperatures

V.V. Eremkin, V.G. Smotrakov, E.I. Sitalo

Research Institute of Physics Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090, Russia

The present work is devoted to the study of the temperature stability functional parameters of soft piezoelectric ceramics prepared at various temperatures.

Большинство пьезокерамических материалов имеет температуру спекания выше 1200°C . Необходимость ее снижения вызвана разработкой многослойных преобразователей с малым управляющим напряжением и низким импедансом с использованием технологии, применяющейся для производства конденсаторов. Ранее [1] при использовании прекурсора $\text{Zr}_{0.518}\text{Ti}_{0.459}\text{Nb}_{0.023}\text{O}_{2.012}$, содержащего все элементы, входящие в позицию *B* перовскитовой решетки, и применении высокоэнергетического помола нам удалось понизить температуру спекания сегнетомягкого материала ЦТС-19 до 1000°C и получить керамику с функциональными параметрами, не уступающими свойствам керамики, приготовленной методом химического соосаждения. В настоящей работе исследован вопрос температурной стабильности ее параметров.

Известно [2], что для немодифицированной керамики $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ с уменьшением размера зерна от 10 до 0.5 мкм температура максимума диэлектрической проницаемости неполяризованной керамики возрастает примерно на 10°C , а ее величина в точке Кюри уменьшается в пять раз. Из этого следует, что мелкозернистая керамика, полученная при более низкой температуре, должна иметь, как минимум, не менее стабильные свойства, чем крупнозернистая. Соответствующие зависимости от температуры спекания для керамики ЦТС-19, полученные при охлаждении образцов, приведены на рисунке 1.

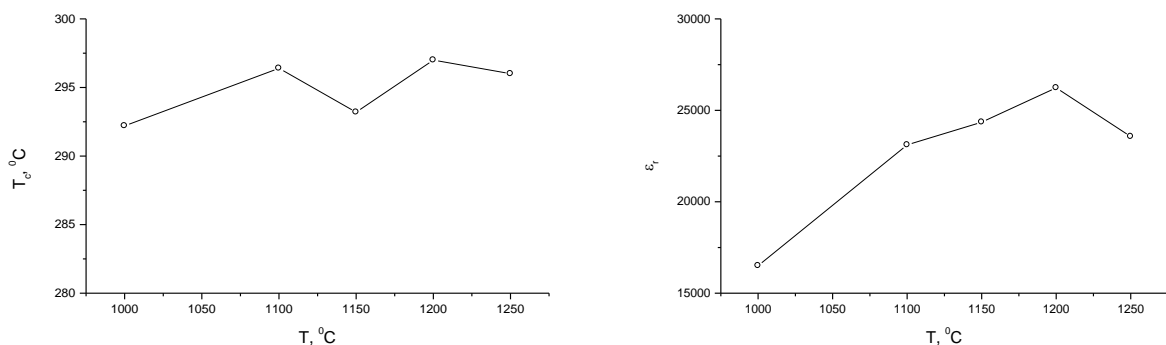


Рисунок 1. Зависимости температуры Кюри T_C и относительной диэлектрической проницаемости ϵ_r в точке Кюри от температуры спекания.

1. V.V. Eremkin, I.V. Galii, A.V. Nagaenko et al. *J. Nano & Microsystem Technique* N 6, 17 (2012)
2. T. Yamamoto, R. Tanaka, K. Okazaki, T. Ueyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, Suppl. 28-2, 63 (1989).

Электрическая поляризация, индуцированная фазовым расслоением в магнитоупорядоченном и парамагнитном состояниях GdMn_2O_5 , BiMn_2O_5

Б.Х. Ханнанов, В.А. Санина, Е.И. Головенчиц, М.П. Щеглов

¹Физико-Технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, Россия
boris.khannanov@gmail.com

Поляризация была обнаружена в мультиферроиках RMn_2O_5 в интервале температур от 5К до 330К. Сегнетоэлектрический дальний порядок, имеющий обменно-стрикционную магнитную природу, наблюдался в RMn_2O_5 только ниже температуры магнитного упорядочения ($T_N = 35 - 40$ К). Мы считаем, что наблюдаемая поляризация обусловлена замороженным суперпараэлектрическим состоянием, которое формируется динамически равновесными локальными полярными областями фазового расслоения.

Electric polarization induced by phase separation in magnetically ordered and paramagnetic states of GdMn_2O_5 , BiMn_2O_5

B.Kh. Khannanov, V.A. Sanina, E.I Golovenchits, M.P. Scheglov

¹A.F. Ioffe Physical Technical Institute RAS, 26 Politekhnicheskaya, 194021, St. Petersburg, Russia.

The polarization were revealed in multiferroics RMn_2O_5 at wide temperature interval (5 K - 330 K). The long-range ferroelectric order having an exchange-striktion magnetic nature had been observed at low temperatures ($T \leq T_C = 30 - 35$ K). We believe that the polarization we observed was caused by the frozen superparaelectric state, which was formed by the restricted polar domains resulting from phase separation and charge carriers self-organization.

Петли гистерезиса электрической поляризации (рис.1) были обнаружены в мультиферроиках RMn_2O_5 (R= Gd, Bi) в интервале температур от 5К до 330К [1]. Ранее сегнетоэлектрический дальний порядок, имеющий обменно-стрикционную магнитную природу, наблюдался в RMn_2O_5 только ниже температуры магнитного упорядочения ($T_N = 35 - 40$ К). При комнатной температуре RMn_2O_5 характеризуется центросимметричной (пр. гр. Pbam).

Установлено, что петли гистерезиса электрической поляризации в диапазоне температур 5-330 К обусловлены замороженным суперпараэлектрическим состоянием, которое формируется динамически равновесными локальными полярными областями фазового расслоения. Области фазового расслоения возникают из-за наличия в RMn_2O_5 соседних ионов марганца с различными валентностями (Mn^{3+} и Mn^{4+}), между которыми возможен перенос делокализованного e_g электрона ионов Mn^{3+} . Эти области формируются за счет процессов самоорганизации носителей заряда. Полярность областей фазового расслоения возникает из-за перераспределения ионов с разной валентностью между центральными и нецентральными локальными позициями исходного кристалла. Полярные локальные области расположены в исходной центросимметричной матрице, формируя замороженное суперпараэлектрическое состояние.

Такое состояние изучалось ранее теоретически [2], но не наблюдалось экспериментально. При некоторых достаточно высоких температурах в парамагнитной области (100 – 330 К) замороженное суперпараэлектрическое состояние превращается в обычное суперпараэлектрическое состояние, в котором отсутствуют петли гистерезиса. Это происходит, когда высота энергетических барьеров на границах областей сравнивается с кинетической энергией электронов сквозной проводимости (утечки). Петли гистерезиса измерялись импульсным так называемым PUND методом, который позволял корректно исключить вклад в петли проводимости. Независимыми диэлектрическими и структурными методами изучались свойства областей фазового расслоения. Наблюдались корреляции в свойствах областей фазового расслоения и петель

гистерезиса поляризации. Обнаруженная высокотемпературная поляризация также была магнитной природы и управлялась магнитным полем, так как двойной обмен является ключевым взаимодействием, ответственным за фазовое расслоение.

Отметим, что недавно появилась синхротронная рентгеновская структурная работа [3], в которой при комнатной температуре в ряде RMn_2O_5 с различными R ионами наряду с интенсивными рефлексами, соответствующими пр.гр. $P6mm$, наблюдались также слабоинтенсивные рефлексы, не описываемые centrosymmetric группой. Авторы [3] считали, что весь однородный кристалл обладает нецентральной симметрией Pm . Нам же удалось обнаружить лишь локальные полярные области фазового расслоения. Структурного перехода и аномалий, характерных для сегнетоэлектрического перехода при температурах выше T_N не было обнаружено.

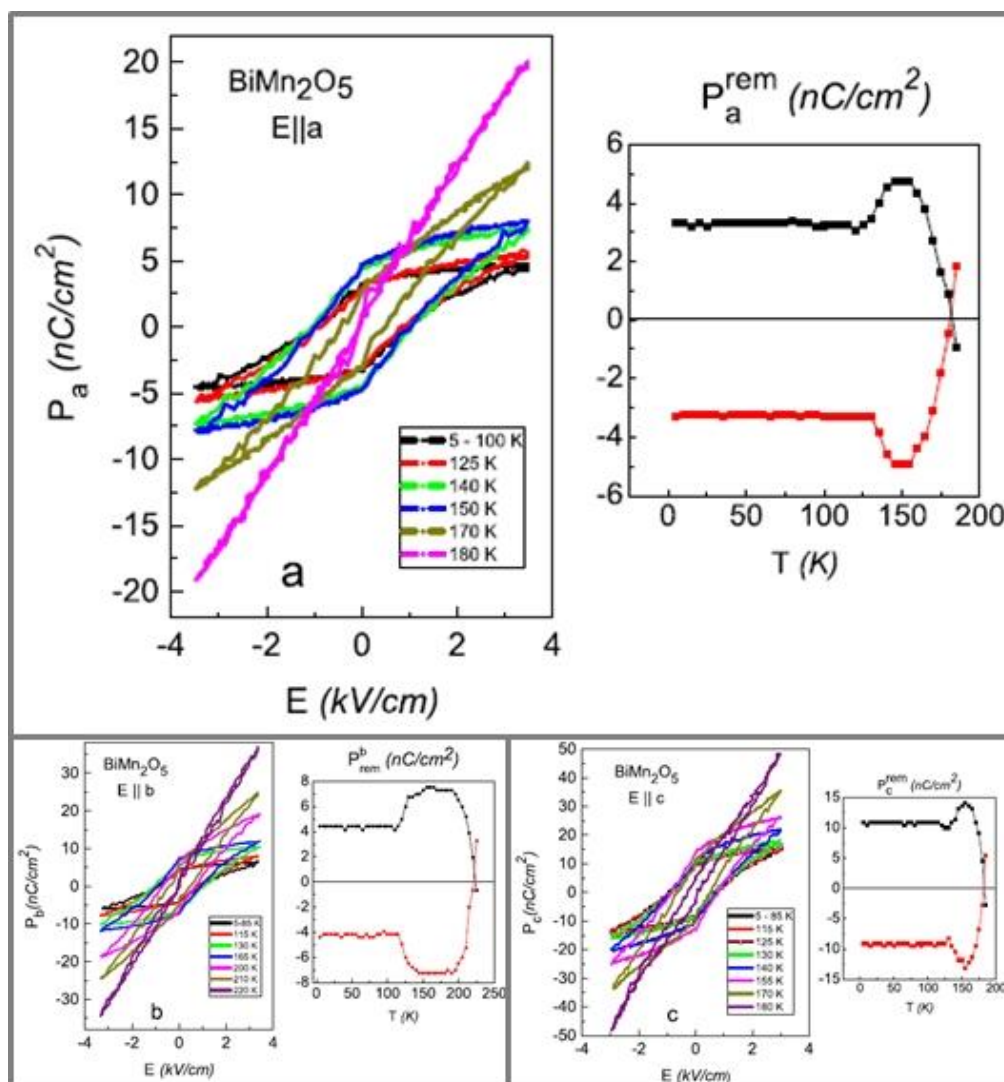


Рисунок 1. Петли электрической поляризации и остаточная поляризация BiMn_2O_5 вдоль разных осей.

1. B.Kh. Khannanov, V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, M.P. Scheglov *J. of Magnetism and Magnetic Materials* **421** (2017) 326–335.
2. M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, *Phys.Rev. B.* **78**, 134107 (2008).
3. V. Baledent, S. Chattopadhyay, P. Fertey, M.B. Lepetit, M. Greenblatt, B. Wanklyn, F.O. Saouma, J.I. Jang, P. Foury-Leylekian, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 117601 (2015).

Моделирование роста фракталов с цилиндрической образующей на поверхности твёрдого тела

Д.А. Куликов¹, А.А. Потапов², А.Э. Рассадин³, А. В. Степанов⁴

¹ Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова, 150003, Ярославль, Россия

² Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 125009, Москва, Россия

³ Нижегородское математическое общество, 603950, Нижний Новгород, Россия
brat_ras@list.ru

⁴ Чувашская государственная сельскохозяйственная академия, 428003, Чебоксары, Россия

В докладе представлено моделирование роста фрактальных поверхностей с цилиндрической образующей на поверхности твёрдого тела. В основу математических моделей положены обобщения уравнения Кардара-Паризи-Цванга. По решениям этих уравнений вычисляется фрактальная размерность растущей поверхности, которую можно сравнить с её оценками по данным сканирующей зондовой микроскопии.

Modelling of growth of fractals with cylindrical generatrix on the surface of the solid state

D.A. Kulikov¹, A.A. Potapov², A.E. Rassadin³, A.V. Stepanov⁴

¹ P.G. Demidov Yaroslavl State University, 150003, Yaroslavl, Russia

² Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of RAS, 125009, Moscow, Russia

³ Nizhny Novgorod Mathematical Society, 603950, Nizhny Novgorod, Russia

⁴ Chuvash State Agricultural Academy, 428003, Cheboksary, Russia

In the report modelling of growth of fractals with cylindrical generatrix on surface of solid state is presented. Corner stone of our mathematical models of this process is a number of generalizations of Kardar-Parisi-Zhang equation. Fractal dimension of growing surface is calculated in accordance with solutions of these equations. And the result one can compare with its estimations based on data of scanning probe microscopy for the surface under investigation.

В работе [1] на основе изучения изображений поверхности, полученных с помощью сканирующего зондового микроскопа производства компании NT-MDT, для целого ряда образцов конструкционных материалов, подвергнутых типовым процессам физико-химической обработки, таким как микродуговое оксидирование, алмазное шлифование и. т. д., однозначно показано, что исследованные поверхности являются фрактальными.

Как правило, для моделирования процесса напыления вещества на такую поверхность применяется уравнение Кардара-Паризи-Цванга (КПЦ) [2]. Основная гипотеза, использованная при выводе этого уравнения, состоит в том, что рост поверхности происходит с постоянной скоростью строго по локальной нормали к ней [3]. Однако более реалистичным является предположение об анизотропии роста поверхности [4], что приводит к различным обобщениям уравнения КПЦ.

Для простоты в данном докладе мы ограничимся анализом роста поверхности с цилиндрической образующей. В этом случае обобщённое уравнение КПЦ имеет вид:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = V(\theta) \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2}, \quad h(x,0) = h_0(x), \quad x \in R, \quad (1)$$

где $h(x,t)$ — высота растущей поверхности, а $V(\theta)$ — скорость её роста, зависящая от угла θ между локальной нормалью к поверхности и осью z , направленной в сторону её роста.

При этом

$$V(\theta) = \int_{\theta_-(\theta)}^{\theta_+(\theta)} D(\theta') \cdot \cos(\theta - \theta') \cdot d\theta', \quad (2)$$

где $D(\theta)$ — диаграмма направленности, задающая интенсивность потока падающих на растущую поверхность частиц [4, 5], функции $\theta_{\pm}(\theta)$ учитывают эффекты затенения профиля $h(x,t)$ остальной его частью, а угол θ связан с ним соотношением [5]:

$$\operatorname{tg} \theta = -\frac{\partial h}{\partial x}. \quad (3)$$

Мы учитываем анизотропию роста поверхности путём разложения диаграммы направленности по полиномам Лежандра до третьего порядка включительно:

$$D(\theta) = D_0 + D_1 \cdot P_1(\cos \theta) + D_2 \cdot P_2(\cos \theta) + D_3 \cdot P_3(\cos \theta). \quad (4)$$

Комбинируя выражения (1)-(4), мы получим нелинейное уравнение в частных производных 1-го порядка, которое решается методом характеристик [5], причём в формулы для его решения входит не только начальный профиль $h_0(x)$, но и его производная $h'_0(x)$. Это означает, что для описания роста фрактальных поверхностей в рамках описанного выше подхода фрактальный начальный профиль надо подвергнуть некоторой регуляризации.

Например, если в качестве начального условия в (1) выбрана функция Вейерштрасса с параметрами $0 < a < 1$, $b > 1$ и $a \cdot b > 1$ [6]:

$$W(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a^n \cdot \cos(\pi \cdot b^n \cdot x), \quad (5)$$

обладающая фрактальной размерностью $d = 2 + \ln a / \ln b$, но не дифференцируемая на всей числовой оси (см. [6] и ссылки там), то для того, чтобы воспользоваться обобщённым уравнением КПЦ, необходимо заменить её усечённой функцией Вейерштрасса — N -частичной суммой функционального ряда (5):

$$W_N(x) = \sum_{n=1}^N a^n \cdot \cos(\pi \cdot b^n \cdot x), \quad (6)$$

который равномерно приближает её с любой точностью, поскольку при любом $x \in \mathbb{R}$:

$$|W(x) - W_N(x)| \leq \frac{a^{N+1}}{1-a}. \quad (7)$$

По полученному решению $h(x,t)$ обобщённого уравнения КПЦ в каждый момент времени методами, развитыми в [6], вычисляется её фрактальная размерность $d(t)$. Степень согласия предложенной в докладе теории с экспериментом можно выяснить по данным сканирующей зондовой микроскопии.

1. А.А. Потапов, В.В. Булавкин, В.А. Герман, О.Ф. Вячеславова, *ЖТФ* **75** (5), 28 (2005).
2. А.Е. Китаев, А.А. Потапов, А.Э. Рассадин, *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения* **16**(1), 7 (2016).
3. М. Kardar, G. Parisi, Y.C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 889 (1986).
4. A.L. Barabasi, H.E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge University Press), 386 (1995).
5. С.Н. Гурбатов, О.В. Руденко, А.И. Саичев, *Волны и структуры в нелинейных средах без дисперсии. Приложения к нелинейной акустике* (Физматлит), 31 (2008).
6. А.А. Потапов, Ю.В. Гуляев, С.А. Никитов, А.А. Пахомов, В.А. Герман, *Новейшие методы обработки изображений* (Физматлит), 496 (2008).

3D поляризационная спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света

С.С. Харинцев^{1,2}, А.М. Алексеев³, А.И. Фишман¹, М.Х. Салахов^{1,2}

¹Институт физики, Казанский федеральный университет, 420008, Казань, Россия
skharint@gmail.com

²Институт перспективных технологий, Академия наук Республики Татарстан, Казань, Россия

³Московский государственный институт электронной техники, 124498, Москва, Россия

В работе освещаются физические принципы 3D поляризационной спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света для визуализации и диагностики одиночных молекул и/или их групп [1,2]. Рассматривается механизм управления поляризацией оптического ближнего поля на субволновых масштабах с помощью оптических наномантенн [3-5]. Используя разработанный метод, определяется пространственная ориентация азобензольных хромофоров (Рис. 1) в полимерной матрице и детектируются углеродные наноструктуры в защитном слое оптических волокон.

3D polarization-controlled tip-enhanced Raman scattering spectroscopy and microscopy

S.S. Kharintsev^{1,2}, A.M. Alekseev³, A.I. Fishman¹, M.Kh. Salakhov^{1,2}

¹Institute of Physics, Kazan Federal University, 420008, Kazan, Russia

²Institute for Perspective Technologies, Tatarstan Academy of Sciences, 420111, Kazan, Russia

³ISTC NMST, Moscow Institute for Electronic Technology, 124498, Moscow, Russia

In this paper, we highlight physical principles of 3D polarization-controlled Tip-Enhanced Raman Scattering (TERS) spectroscopy and microscopy for single molecule detection [1,2]. In particular, we consider mechanisms for controlling the near-field polarization on the nanoscale using optical nanoantennas [3-5]. Spatial orientation of azo-dyes embedded into a glassy environment, as shown in Fig. 1, and carbon allotropes within protective claddings of optical fibers are probed with this technique.

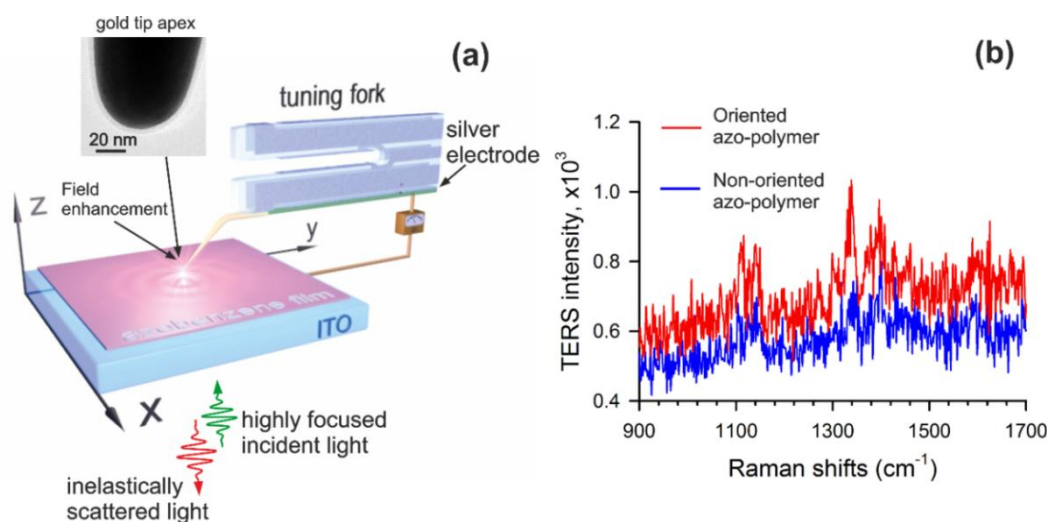


Рисунок 1. (а) Принципиальная схема установки для ГКРС, (б) спектры ГКРС для ориентированной и неориентированной азо-полимерной пленки.

1. Y. Saito, P. Verma, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**(10), 1295 (2012).
2. S. Kharintsev, A. Fishman, S. Kazarian, I. Gabitov, M. Salakhov, *ACS Photonics* **1**, 1025 (2014).
3. T. Mino, Y. Saito, P. Verma, *ACS Nano*, **8**(10), 10187 (2014).
4. S.S. Kharintsev, A.I. Fishman, S.G. Kazarian, M.K. Salakhov, *Phys. Rev. B* **92**(11), 1 (2015).
5. T. Mino, Y. Saito, P. Verma, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 041105 (2016).