

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК



XXV Российская конференция
по электронной микроскопии
и

2-я Школа молодых ученых

**«Современные методы электронной и зондовой микроскопии
в исследованиях наноструктур и наноматериалов»**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ • ТОМ 1

Черноголовка • 2014

При поддержке

Российского фонда
фундаментальных исследований

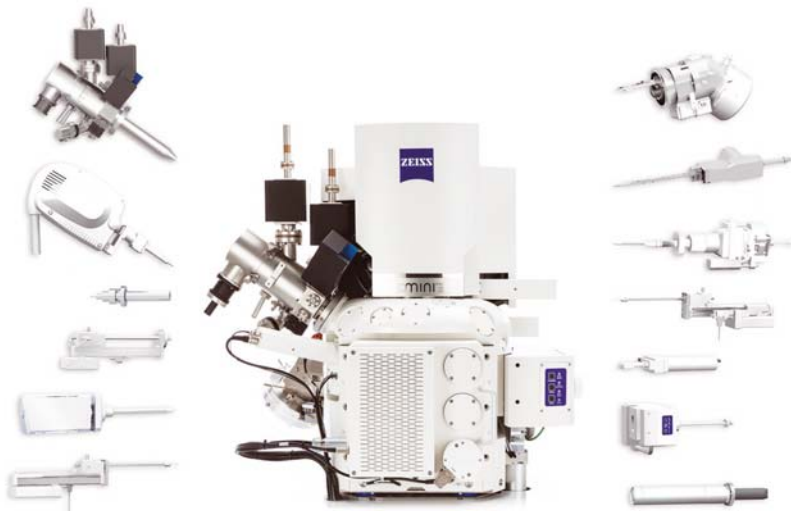


CrossBeam® 540

Трехмерное конструирование и анализ
в наномасштабе: быстро, точно, надежно



We make it visible.



3D EDS технология –

это технология, позволяющая анализировать химический состав в объеме, а не только на поверхности материала, и создавать трехмерные модели распределения элементов в образце, совмещая двухмерные карты в единую трехмерную реконструкцию. Программное обеспечение сохраняет спектр EDS для каждого пикселя, который позволяет проводить количественную обработку результатов и пересчет найденных элементов по всему объему образца после полного получения данных EDS. Полностью автоматизированная работа, в том числе коррекция дрейфа электронного пучка, позволяет получать быстрые и достоверные результаты.

Основные преимущества

- спектры сохраняются для каждого пикселя, что позволяет провести количественную оценку после завершения 3D реконструкции (в случае если элемент не был выявлен в процессе накопления EDS спектров, материал не будет потерян, он может быть пересчитан)
- полностью автоматическая коррекция дрейфа электронного пучка

Более подробную информацию о продукции Вы можете получить на сайте компании

ООО "ОПТЭК"

www.optecgroup.com

ОПТЭК
Объединяя решения



Компания "Системы для Микроскопии и Анализа" (СМА) – одна из ведущих научно-технических компаний в России, проводник последних достижений в области систем для электронной, оптической микроскопии, рентгеновского микроанализа в широком диапазоне применения: *микроэлектроника, наука о живом, природные ресурсы, материаловедение*. Мы пионеры в области мультимасштабной объемной микроскопии в России. Являясь официальным поставщиком оборудования известных мировых производителей (FEI, Physical Electronics (PHI), EDAX Inc., Fischione, Kleindiek и др.), наша компания оказывает полный спектр сервисно-технических и инженеринговых услуг, а также ведет **научно-исследовательскую деятельность на базе собственной высокотехнологичной лаборатории.**

Наша лаборатория открыта для Вас и готова решить Ваши задачи!

Основные направления деятельности лаборатории применения СМА:

- ❖ Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы
- ❖ Научно-методическое сопровождение технологического процесса
- ❖ Входной и выходной контроль качества продукции и материалов
- ❖ Анализ отказов (причины брака)
- ❖ Обучение специалистов заказчика



Наши преимущества:

- ❖ Опыт (с 1999 года)
- ❖ Более 500 клиентов
- ❖ Современный парк приборов
- ❖ Квалифицированный персонал
- ❖ Центр обучения
- ❖ Минимальные сроки
- ❖ Удаленный доступ
- ❖ Конкурентоспособная цена
- ❖ Собственная сервисная служба

Комплексный подход к решению задач:

- ❖ От идеи к методике
- ❖ От образца к результату
- ❖ От технического задания к отчету
- ❖ От создания прототипа к производству
- ❖ От аренды оборудования к собственной лаборатории "под ключ"



Лаборатория применения СМА - уникальный проект для российского рынка научных сервисов. Мы создали современную высокотехнологичную инфраструктуру для оказания широкого спектра услуг , высокое качество которых подтверждено ведущими инновационными компаниями и организациями (Технопарк Сколково, РОСНАНО).





Наши возможности для решения Ваших задач:

❖ Рентгеновская микротомография:

- Исследование внутренней структуры образца без его разрушения
- Построение 3D моделей и виртуальных сечений объектов с микрометровым разрешением
- Визуализация и количественный анализ скрытых дефектов, пор, включений

❖ Растровая электронная микроскопия высокого разрешения:

- Исследования любых типов образцов, в том числе биоматериалов в нативном состоянии
- Топографический и элементный анализ поверхности образца

❖ Растровая ионная микроскопия (фокусированный ионный пучок)

- Исследование морфологии поверхности, приповерхностных слоев в поперечном сечении
- Построение 3D моделей и виртуальных сечений объектов с нанометровым разрешением
- Визуализация и количественный анализ скрытых дефектов, пор, включений
- Профилирование рельефа сложной поверхности
- Изготовление и исправление прототипов в области нанотехнологий и микроэлектроники
- Изготовление образцов для просвечивающей электронной микроскопии

❖ Корреляционная конфокальная микроскопия

- Корреляционные микроскопические исследования в области Life Science: совмещение изображений световой, электронной микроскопии и аналитических методов

❖ Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

- Определение элементного и химического состава поверхности (до 10 нм) образца, профилирование элементного и химического состава по глубине.

❖ Сканирующая микрорентгенофлуоресцентная спектроскопия

- Экспресс метод определения элементного состава для любых типов образцов

❖ Сканирующая аналитическая высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия

- Структурные исследования на атомарном уровне (разрешение до 0,13 нм)
- Исследование живых тканей и биологических систем на уровне макромолекул
- Исследование дефектов структуры кристаллических материалов
- Электронография и кристаллографический анализ
- Анализ элементного и фазового состава нанометровых объектов

❖ Световая микроскопия

- Исследование образцов в видимом свете

❖ Анализ концентрации, формы и размера частиц

- Анализ порошков, гелей, эмульсий, аэрозолей с размером частиц в диапазоне от 0.1 до 3600 мкм
- Экспресс анализ распределения частиц по размерам, распознавание формы и определение концентрации в одном процессе

❖ Обработка баз данных изображений с помощью специализированного ПО:

- Обработка цифровых изображений и морфологический анализ микрообъектов (<40 признаков)
- Метрологически достоверные результаты измерений
- Объемная визуализация, обработка и анализ данных микроструктурных исследований
- Моделирование динамических процессов в трехмерной среде, реконструированной на основе данных объемной микроскопии
- Сегментирование и волюметрический анализ структурных составляющих



www.microscop.ru microscop@microscop.ru

+7 (495) 9 33 43 17, +7 (495) 540 46 17

ЦКП «Микроанализ», Технопарк Сколково, 143025, Россия, МО, Одинцовский р-н, д. Сколково, ул. Новая, д. 100, корпус «Урал»

5-in-1 fantasy: Giralope.



5-on-1 reality: Bruker's range of analytical tools for SEM.



- **EDS, WDS, EBSD, Micro-XRF and Micro-CT - пять аналитических методов для SEM от одного производителя.**
 - QUANTAX EDS: обеспечивает высокое энергетическое разрешение и скорость счета
 - QUANTAX WDS: дает максимальную чувствительность в области низких энергий
 - QUANTAX EBSD: устанавливает новые комбинированные стандарты EBSD/EDS
 - XTrace: добавляет возможность Micro-XRF анализа для SEM
 - Micro-CT для SEM: дает возможность исследования микроструктуры образца

Innovation with Integrity

www.bruker.ru

ООО Брукер
Москва, 119017,
Пятницкая ул. 50/2 стр. 1
Тел.: +7 (495) 517-92-84
+7 (495) 517-92-85
E-mail: gbk@bruker.ru

Nano-Analysis

Right results...Real-time

**Only Oxford Instruments
has the expertise to deliver:**

- Large area detectors that deliver outstanding speed and sensitivity
- Algorithms that automatically and accurately identify all the elements
- Process engines that deliver the correct results in real-time...every time

*Right results in real-time
...it's what we do!*

To see how to obtain the right result visit
www.oxford-instruments.com/results



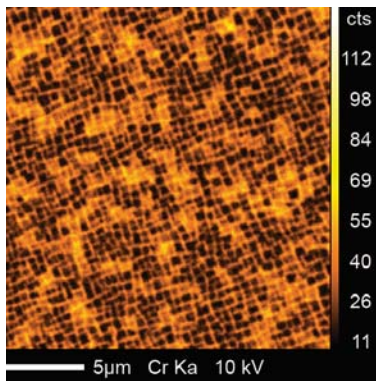
The Business of Science®

The **CAMECA EPMA** Expertise, at **High Spatial Resolution!**

Fifth generation EPMA, with **FE source**.
W and LaB₆ also available.

Available in 2 configurations, **SXFive** and **SXFiveFE**,
our Electron Probe Microanalyzer delivers **highest-quality
minor and trace element analysis**.

- Quantitative analysis at **submicron scale**
- Mapping at high spatial resolution
- High precision spectrometers for greatest reproducibility
- Full automation for high throughput



*X-Ray imaging at high spatial
resolution on a single crystal
nickel-based superalloy.*

*Courtesy of Dr.-Ing. I. Lopez-Galilea,
Lehrstuhl Werkstofftechnik,
Ruhr-Universität Bochum.*



NanoSIMS 50L



SXFive/SXFiveFE



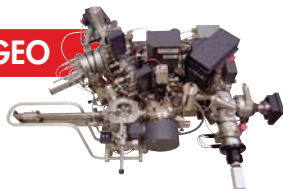
LEAP 4000



IMS 1280-HR



IMS 7f-Auto/IMS 7f-GEO



SIMS 4550



IMS Wf/SC Ultra



EX-300



**From
Scientific
Instruments
for Research**

*Mineralogy
Geochronology
Geo & Cosmochemistry
Cell & Microbiology
Nanotechnology
Nuclear Science*

**...to Versatile
Workhorse
SIMS...**

*Materials
Semiconductors*

**& Metrology
Solutions for
Semiconductors**

*Composition & Thickness
Wafer Mapping
Ultra Thin Films
Implants*

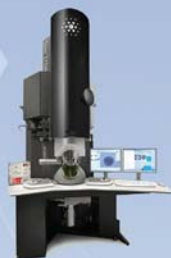
Сканирующая Электронная Микроскопия

Inspect
Quanta
Nova
Verios



Просвечивающая Электронная Микроскопия

Titan
Tecnai



Фокусированный пучок ионов и Двухлучевые системы:

Quanta 3D
Versa 3D
Helios NanoLab
V400ACE
Vion Plasma FIB

Основные преимущества систем FEI:

- + Сверхвысокое разрешение на всех инструментах
- + Уникальные запатентованные технологии
- + Полностью автоматизированное управление
- + Полный и современный набор программ и утилит для последующей работы с изображениями

Узнай больше на www.surfaceanalysis.ru

Официальный представитель FEI в России - компания Техноинфо

Москва, Кутузовский пр-т д. 9,
Корп. 2а, офис 77
тел./факс: +7 (499) 243-66-26

sales@technoinfo.ru
www.technoinfo.ru



FEI™
www.fei.com

Российская академия наук

Научный совет РАН по электронной микроскопии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов
Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук

XXV

**Российская конференция
по электронной микроскопии**

и

**2-я Школа молодых ученых
«Современные методы электронной и
зондовой микроскопии в исследованиях
наноструктур и наноматериалов»**

РКЭМ - 2014

2 июня – 6 июня 2014 г.

Тезисы докладов

ТОМ 1

Черноголовка 2014

Организационный комитет

М.В. Ковальчук – председатель, ИК РАН, НИЦ «Курчатовский институт»

В.А. Тулин – заместитель председателя, ИПТМ РАН

В.В. Казьмирук – заместитель председателя, ИПТМ РАН

Н.А. Киселев – заместитель председателя, ИК РАН

В.М. Каневский - заместитель председателя, ИК РАН

Н.Н. Гусарова – секретарь, ИК РАН

Члены Оргкомитета

А.Л. Асеев ИФП СО РАН

А.С. Аронин ИФТТ РАН

С.А. Дицман ИПТМ РАН

П.К. Кашкаров НИЦ «Курчатовский институт»

В.В. Кведер ИФТТ РАН

А.В. Латышев ИФП СО РАН

Н.А. Осипов ИПТМ РАН

А.А. Саранин ИАиПУ ДВО РАН

А.Л. Толстихина ИК РАН

Е.Б. Якимов ИПТМ РАН

Программный комитет

Е.Б. Якимов – председатель, ИПТМ РАН

А.Л. Васильев - заместитель председателя, НИЦ «Курчатовский институт»

С.А. Дицман - заместитель председателя, ИПТМ РАН

В.И. Попенко - заместитель председателя, ИМБ РАН

Члены программного комитета

А.С. Авилов ИК РАН

В.В. Артемов ИК РАН

Р.В. Гайнутдинов ИК РАН

О.М. Жигалина ИК РАН

В.В. Клечковская ИК РАН

Э.И. Рау ИПТМ РАН

В.Н. Соколов МГУ

И.И. Ходос ИПТМ РАН

В.А. Штейн-Марголина ИНБИ РАН

Оглавление

2-я Школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и аноматериалов»

X-ray spectrometry in the TEM for microanalysis down to the nanoscale P.A. Buffat	2
Современные методы электронной микроскопии в исследованиях сверхпроводящих материалов А.Л. Васильев, М.Ю. Пресняков, В.И. Бондаренко, М.В. Ковальчук	4
Применение высокоразрешающей электронной микроскопии для исследования полупроводниковых гетеросистем А.К. Гутаковский	6
Метод фокусированного ионного пучка и его применение для исследования, модификации и препарирования материалов и наноструктур Н.И. Боргардт	8
Новые разработки и тенденции развития в сканирующей зондовой микроскопии В.А. Быков, Д.И. Виноградов, А.С. Калинин, С.И. Леесмент, В.В. Поляков, А.Л. Рабухин	10
Дифракция электронов в материаловедении Е.И. Суворова	12
Криогенная электронная микроскопия палочко-образных вирусов Е.В. Пенникова	14

I. Просвечивающая электронная микроскопия (аналитическая, низковольтная, растровая)

Моделирование фильтрованных электронно-микроскопических изображений для электронов с характеристическими потерями энергии Н.И. Боргардт, А.В. Зыков, Н.В. Рудич	18
Структура, фазовый состав и механические свойства кристаллов ZrO₂, частично стабилизированных Y₂O₃ М.А. Борик, В.Т. Бублик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, Н.Ю. Табачкова	20

Применение высокоразрешающей электронной микроскопии для исследования атомного строения границ раздела в эпитаксиальных гетеросистемах А.К. Гутаковский, Д.А. Колотовкина	22
Электронная микроскопия биметаллических структур Pt-Pd на саже В.Г. Жигалина, О.М. Жигалина, А.Л. Чувилин, Н.А. Майорова, О.А. Хазова, Д.Н. Хмеленин	24
Электронная микроскопия высокого разрешения и просвечивающая растровая электронная микроскопия нанокомпозитов 1DTbBr₃@ОСНТ Н.А. Киселев, А.С. Кумсков, А.А. Елисеев, Н.И. Вербицкий, А.Л. Васильев, В.Г. Жигалина, Дж. Слоан	26
Выявление методами просвечивающей электронной микроскопии микроструктуры полиэлектrolитного комплекса хитозана и сульфатилцеллюлозы В.В. Ключевская, А.С. Орехов, Ю.Г. Баклагина, С.В. Кононова, В.А. Петрова, Е.В. Кручинина	28
Исследование границы раздела гетероструктуры Ba(Sr)TiO₃/MgO методом HAADF STEM А.Н. Кускова, О.М. Жигалина	30
Структура и свойства слоистосиликатных нанокомпозитов на основе полиамида-6, полученных полимеризацией in situ А.С. Орехов, А.Л. Васильев, С.В. Чердынцева, С.И. Белоусов, С.В. Крашенинников, А.В. Бакиров, Т.Е. Григорьев, К.В. Демиденков, С.Н. Чвалун	32
ВРПЭМ исследования гетероструктур с квантовыми точками InGaAs/GaAs и фосфидными слоями GaAsP Д.А. Павлов, Е.И. Волкова, Н.В. Малехонова, Д.С. Сорокин, Н.В. Байдусь	34
Определение оптимальных параметров роста сверхрешеток AlGaAs/GaAs с помощью ВРПЭМ исследований Д.А. Павлов, Н.В. Малехонова, А.И. Бобров, Э.А. Коблов	36
Формирование ориентированной гексагональной фазы кремния Д.А. Павлов, Н.О. Кривулин, А.И. Бобров, А.В. Пирогов	38
Определение деформаций в островках кремния на сапфире методом нанодифракции Д.А. Павлов, Н.О. Кривулин, А.И. Бобров, А.В. Пирогов	40
Влияния переходных слоёв на плотность дефектов светонизлучающих структур на основе III-N соединений по результатам ПЭМ Л.М. Сорокин, А.В. Мясоедов, А.Е. Калмыков, М.А. Яговкина, Е.В. Верховцева, А.Е. Николаев, А.В. Сахаров, В.В. Лундин	42
Создание и диагностика магнитных поликристаллических наноструктур Д.А. Татарский, С.Н. Вдовичев, Н.В. Смирнов, С.А. Гусев	44

II. Электронная микроскопия в исследовании новых материалов, включая наноструктуры

Электронно-микроскопическое исследование структуры наночастиц Au и Ag в органической пленке фталоцианида меди И.М. Аристова, И.И. Ходос, О.В. Молодцова, В.Ю. Аристов	48
Изучение эволюции структуры металлических стекол при внешних воздействиях А.С. Аронин, Г.Е. Абросимова	50
Структурные исследования смесей на основе nanoцеллюлозы с серебром Н.Ш. Ашуrow, С.Ш. Шахобутдинов, А.А. Атаханов, С.М. Югай, С.Ш. Рашидова	52
Структура пленок фуллерит-алюминий с различной атомной долей металла Л.В. Баран	54
Применение метода сканирующей электронной микроскопии для анализа гранулометрического состава наночастиц VN И.В. Батенина, А.М. Ковальский, Е.И. Пацера, Д.В. Штанский	56
Электронно-микроскопические исследования нанокристаллов сульфидов металлов, сформированных в плёнках Ленгмюра-Блоджетт С.А. Баданов, А.К. Гутаковский	58
Структура фольги, полученной магнетронным распылением сплавов Pd-Cu и Pd-Ru Е.К. Белоногов, В.М. Иевлев, А.А. Максименко, П.Р. Казанский, Н.Р. Рошан	60
Структура и фазовый состав пленочной гетеросистемы PbTe(Ga)/BaF₂/CaF₂/Si Е.К. Белоногов, В.М. Иевлев, А.Э. Климов	62
Исследование продуктов сгорания модельных составов «наноалюминий-октоген» Н.Г. Березкина, А.Н. Жигач, И.О. Лейпунский, М.Л. Кусков, Е.С. Афанасенкова, А.А. Брагин, К.А. Моногаров, Д.Б. Мееров, В.В. Артемов	64
Получение и исследование структуры ультрадисперсных порошков цинка Н.Г. Березкина, А.Н. Жигач, И.О. Лейпунский, М.Л. Кусков, Е.С. Афанасенкова, О.М. Жигалина, В.Г. Жигалина, Д.М. Хмеленин	66
Исследование ультрадисперсных порошков (УДП) титана и некоторых его соединений, полученных левитационно-струйным методом Гена-Миллера Н.Г. Березкина, А.Н. Жигач, И.О. Лейпунский, М.Л. Кусков, Е.С. Афанасенкова, О.М. Жигалина, В.В. Артемов	68

Исследование структуры полимерной композиции полиоксида бора и полиэтилена

А.А. Берлин, Н.Г. Березкина, Л.В. Владимиров, А.В. Грачев, В.М. Лалаян, И.О. Лейпунский, С.А. Патлажан, Е.В. Стегно, А.Ю. Шаулов 70

Формирование однодоменной структуры при получении нанопорошков железа

Е.И. Бубликов, В.В. Коломиец, В.И. Кулинич 72

Исследование процессов формирования монокристаллических оксидных пленок на сапфировых подложках

А.В. Буташин, В.М. Каневский, А.Э. Муслимов, Е.В. Пряникова, А.М. Клевачев, Е.В. Ракова, М.Ю. Пресняков, А.Л. Васильев 74

Локальный анализ структуры поверхности нанопористого кремния, синтезированного методом ионной имплантации

В.В. Воробьев, А.Л. Степанов, А.А. Галеев, Ю.Н. Осин 76

Экспериментальные исследования начальных стадий роста тонких пленок сплава на основе палладия

А.Ф. Вяткин, В.Т. Волков, В.Г. Еременко, Ю.А. Касумов, А.С. Колчина 78

Электронно-микроскопические исследования отожженных углеродных наностолбиков

Я.С. Гришина, Н.И. Боргардт, Р.Л. Волков, С.В. Дубков 80

Использование многослойного метода моделирования при интерпретации ВРЭМ изображений

Б.Н. Грудин, А.В. Дубинец, В.С. Плотников, Е.В. Пустовалов, В.В. Ткачев, А.Н. Федорец 82

Исследование структуры и магнитных свойств многослойных плёнок Со при модификации ионным облучением

А.В. Дубинец, А.Н. Котвицкий, В.С. Плотников, Е.В. Пустовалов, А.Н. Федорец 84

Применение фокусированного ионного пучка для подготовки образцов композиций на основе плёнок сегнетоэлектрика для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии

В.Г. Жигалина, Д.Н. Хмеленин, О.М. Жигалина, Ю.А. Шестакова, Д. Серегин, К.А. Воротилов 86

Синтез, структурные и оптические свойства монодисперсных сферических частиц $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$

С.В. Зайцев, Ю.В. Ермолаева, А.Н. Грузинцев, Е.А. Кудренко, И.И. Зверькова, А.В. Толмачев, Г.А. Емельченко 88

Композиционные материалов на основе наночастиц оксида олова и графена

М.А. Запорожец, А.Ю. Соловьева, А.Я. Шаляпина, Э.М. Хохлов, В.Г. Плотниченко, Е.Ю. Буслаева, В.И. Николайчик, С.П. Губин, А.С. Авилов 90

Наночастицы диоксида церия на поверхности графена

М.А. Запорожец, А.Ю. Соловьева, А.Я. Шаляпина, Э.М. Хохлов,
В.Г. Плотноченко, Е.Ю. Буслаева, В.И. Николайчик, С.П. Губин, А.С. Авилов. 92

Transmission electron microscopy of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ piezoceramics

M. Zakhosheva, L.A. Schmitt, J. Glaum, M. Acosta, Wook Jo, H.-J. Kleebe. 94

Исследование начальных стадий роста эпитаксиальных пленок ZnO на структурированной (0001) поверхности сапфира

В.М. Каневский, А.В. Буташи, А.Э. Муслимов, В.П. Власов, В.А. Бабаев,
А.М. Исмаилов. 96

Исследование строения пленок теллура, выращенных на различных подложках

В.М. Каневский, А.В. Буташи, А.Э. Муслимов, В.И. Михайлов,
И.М. Шапиев, А.М. Исмаилов 98

Исследование роста сверхпроводящей фазы Nb_3Sn методами электронной микроскопии

И.А. Каратеев, А.Л. Васильев, Е.А. Дергунова, А.Е. Воробьева,
Э.М. Абдюханов, М.В. Алексеев, М.В. Курилкин 100

Изучение структурных особенностей сверхпроводящей фольги на основе сплава Nb-Ti

К.Г. Каратеева, С.В. Шавкин, А.Л. Васильев, В.В. Гурьев 102

Структура нанопроволок Bi , выращенных методом ВЧ-диодного распыления

Ю.А. Касумов, В.Т. Волков, И.И. Ходос 104

Нанометровая неоднородность структуры оксида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Л.А. Клинова, В.И. Николайчик 106

Микроструктура интерметаллидов в сплавах Al-La-Ni-Fe

Н.Н. Колобылина, М.Ю. Пресняков, А.С. Орехов, А.Г. Иванова, А.Л. Васильев,
Н.Д. Бахтеева, Е.В. Тодорова 108

Синтез и охарактеризация наноразмерных оксидов хрома и никеля

П.Д. Колоницкий, В.В. Шиловских, Н.С. Власенко 110

ПЭМ исследование микрокристаллов селенидов меди, растущих при реакционной диффузии

В.Ю. Колосов, Н.В. Казанцева, Я.А. Селенских, А.С. Юровских 112

Морфология и структура аэрозольных наночастиц оксидов металлов

А.А. Лизунова, А.А. Ефимов, В.В. Иванов 114

Изучение структуры монокристаллов халькогенидов железа $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$

И.П. Макарова, И.О. Щичко, М.Ю. Пресняков, С.М. Казаков, Е.В. Антипов,
Д.А. Чареев, Е.С. Митрофанова, А.А. Михуткин, А.Л. Васильев. 116

Исследование структуры приповерхностного слоя никелида титана, модифицированного пучками ионов кремния Л.Л. Мейснер, С.Н. Мейснер, А.И. Лотков, С.Л. Гирсова, Т.М. Полетика, А.В. Твердохлебова	118
Исследование границы между сверхпроводящим и стабилизирующим (Ag) слоями ленточного ВТСР проводника 2-го поколения В.И. Николайчик, И.И. Ходос, Г.Л. Клименко, М.Н. Ковальчук	120
Структура и морфология поверхности эпитаксиальных пленок $Cd_{1-x}Mn_xTe$ И.Р. Нуриев, А.М. Назаров, М.А. Мехрабова, Р.М. Садыгов, С.С. Фарзалиев, Э.И. Мирзоев, В.Р. Алиева	122
Исследование микроструктуры поверхности подложек Ni-W методами электронной микроскопии А.В. Овчаров, А.С. Орехов, И.А. Черных, М.Л. Занавескин, А.А. Михуткин, М.Ю. Пресняков, А.Л. Васильев	124
Просвечивающая электронная микроскопия границ раздела выделения/матричный кристалл в легированном термоэлектрике Mn_4Si_7 А.С. Орехов, Е.И. Суворова	126
Исследование вертикальной связи в массивах Ge(Si) нанеоостровков Д.А. Павлов, А.И. Бобров, Д.С. Сорокин, Н.В. Малехонова, А.В. Пирогов	128
Эволюция структуры аморфного сплава на основе Al после различных обработок Е.А. Першина, А.С. Аронин, Г.Е. Абросимова, Д.В. Матвеев.	130
Структура и электрические свойства полимерных композитов с углеродными наноматериалами А.Н. Петлицкий, А.С. Турцевич, С.В. Шведов, В.В. Цыбульский, Д.Е. Ещик, Ф.Ф. Комаров, Р.М. Кривошеев, Л.А. Власукова	132
Особенности процесса графитизации наноалмазных частиц при нагреве в безокислительных условиях В.А. Попов, К. Кюбель, Ди Ванг, И.И. Ходос	134
Структура композиционных покрытий, упрочненных неагломерированными алмазными наночастицами В.А. Попов, А.С. Просвираков, И.М. Карнаух, Б.Б. Чернов, И.И. Ходос	136
Структура металлматричных композитов с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами, полученных с применением метода жидкой штамповки В.А. Попов, М.Г. Хомутов, А.С. Просвираков, Т.Б. Сагалова, И.М. Карнаух, И.И. Ходос.	138

Моделирование формирования изображений в ПЭМ на графических процессорах	
Е.В. Пустовалов, Е.Б. Модин, В.С. Плотников, А.В. Дубинец, А.Н. Федорец, В.В. Ткачев	140
Сравнение методов расчета матричного элемента при возбуждении быстрыми электронами внутренних атомных оболочек	
Н.В. Рудич, Н.И. Боргардт, А.В. Зыков	142
Исследование процесса осаждения графеноподобных пленок в микропористых структурах	
Д.М. Седловец, В.В. Старков, А.Н. Редькин, М.А. Князев	144
ПЭМ, ВРЭМ и АСМ исследование наносистем селен/поливинилпирролидон с различной молекулярной массой	
М.П. Соколова, М.Э. Вылегжанина, Г.Н. Матвеева, А.А. Кутин, С.В. Валуева, Т.Е. Суханова	146
Микрокристаллизация ганита из раствора в расплаве борного ангидрида	
А.В. Стенников, Е.В. Копорулина, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк	148
Модифицирование частиц AgI пучком электронов	
В.В. Томаев, В.А. Полищук, В.Ю. Карасев	150
Фазовые превращения в C₆₀ в результате импульсного нагрева под давлением	
Е.В. Тюкалова, Б.А. Кульницкий, И.А. Пережогин, В.Д. Бланк, М.Ю. Попов	152
Влияние частоты импульсного электрохимического осаждения на начальных стадиях роста пленки CoP	
А.Н. Федорец, Е.Б. Модин, Е.В. Пустовалов, В.С. Плотников, А.В. Дубинец, В.В. Ткачев	154
Просвечивающая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ гетероструктуры Ge_{1-x}Sn_x/Si(100)	
А.Г. Черков, В.И. Машанов, Н.-Н. Cheng	156
Исследование микроструктуры приповерхностных слоев Si после ионной имплантации He⁺ и последующего отжига	
Ю.М. Чесноков, А.Л. Васильев, В.Ф. Лукичев, К.В. Руденко	158
Измерения размеров синтезированных в процессе окислительно-восстановительных реакций наночастиц Ag в просвечивающей и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии	
Д.О. Шведченко, Е.И. Суворова	160
Углеродные наноматериалы для создания электродов суперконденсаторов	
Н.Ю. Шульга, Е.А. Скрылева, Ф.О. Милович, С.А. Баскаков, Ю.М. Шульга	162

Электронная микроскопия пленок халькогенидов железа FeTe(Se)

И.О. Щичко, М.Ю. Пресняков, Е.А. Степанцов, С.М. Казаков, Е.В. Антипов, И.П. Макарова, А.Л. Васильев	164
---	-----

III. Электронография и методы электронной дифракции

Диагностика графена и наноструктур на его основе

А.С. Авилов, М.А. Запорожец, С.П. Губин	168
---	-----

Формирование твердых растворов $\text{TiGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_2$ при воздействии электрического поля

Э.Ш. Алекперов, А.К. Шарифова	170
-------------------------------------	-----

Особенности взаимодействия нанокристаллов гидроксиапатита и наноразмерных лент бактериальной целлюлозы

Gluconacetobacter xylinus

Н.А. Архарова, А.С.Орехов, В.В. Клечковская, А.К. Хрипунов, Ю.Г. Баклагина ...	172
--	-----

Твердофазные реакции в многослойных плёнках Fe/Si

С.М. Жарков, Р.Р. Алтунин, Е.Т. Моисеенко, С.Н. Варнаков	174
--	-----

Новые способы получения электронограмм вращения

М.Г. Кязумов, Л.В. Рустамова	176
------------------------------------	-----

Механизм наноструктурирования упорядочивающихся композиций

К.С. Максимов, С.К. Максимов, М.В. Ловыгин	178
--	-----

Антифазные домены и мероздрия

К.С. Максимов, С.К. Максимов	180
------------------------------------	-----

Электронно-микроскопическое исследование градиентной структуры никелида титана, после воздействия импульсными низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками

А.А. Нейман, В.О. Сёмин, Л.Л. Мейснер, А.И. Лотков	182
--	-----

Исследование фазовых соотношений фторидов в области существования тисонитовых фаз в системе $\text{CaF}_2 - \text{ErF}_3$ методами просвечивающей электронной микроскопии

В.И. Николайчик, Б.П. Соболев, М.А. Запорожец, А.С. Авилов.	184
--	-----

Особенности фазовых превращений в системе NiV-Pt-Si при ступенчатом стационарном отжиге

А.М. Чапланов, М.И. Маркевич, А.Н. Малышко, Е.Н. Щербакова, В.А. Солодуха, А.С. Турцевич, Я.А. Соловьев, О.Э. Сарычев.	186
--	-----

IV. Электронная оптика и новые приборы, обработка изображений

Построение поля локальных фрактальных размерностей на микроскопических изображениях

Б.Н. Грудин, К.А. Петров, В.С. Плотников, С.В. Полищук	190
--	-----

Восстановление изображений наноструктур методом слепой деконволюции	
Б.Н. Грудин, В.С. Плотников, С.В. Полищук, Е.Б. Модин	192
Спектральные характеристики микроскопических изображений наноструктур	
Б.Н. Грудин, В.С. Плотников, Е.В. Пустовалов, С.В. Полищук, К.А. Петров	194
Анализ эффективности кольцевых полупроводниковых детекторов отражённых электронов в РЭМ	
С.А. Дицман, С.В. Зайцев, С.Ю. Купренко, А.Е. Лукьянов, Э.И. Рау	196
Простейший длиннофокусный электростатический объектив для сканирующих ионных и электронных микроскопов	
В.А. Жуков, Н.В. Баденко	198
Препарирование объектов для РЭМ исследований с помощью ионной жидкости	
О.Е. Журавлев, А.И. Иванова, Р.М. Гречишкин	200
Оптимизация дозы облучения в электронно-лучевой литографии с большим полем экспонирования	
В.В. Казмирук, И.Г. Курганов, Т.Н. Савицкая	202
Расчет электронно-оптической системы литографа с полем экспонирования 400х400 мкм²	
В.В. Казмирук, И.Г. Курганов, Т.Н. Савицкая	204
Повышение эффективности совмещения при электронно-лучевой литографии наноструктур	
В.В. Казмирук, И.Г. Курганов, Т.Н. Савицкая	206
Оптимизация модели формирования сигналов в сверхнизковольтном режиме РЭМ	
В.В. Казмирук, И.Г. Курганов, А.А. Подкопаев, Т.Н. Савицкая	208
Сверхнизковольтный РЭМ со спектрометром ВЭ и монохроматором	
В.В. Казмирук, И.Г. Курганов, Н.Н. Осипов, В. Коларжик, Е. Цоуфалова, М. Дршtica	210
2D и 3D измерения в РЭМ субмиллиметровых топологических элементов с высокой разрешающей способностью	
В.В. Казмирук, И.Г. Курганов Н.Н. Осипов, В.А. Юнкин, А.А. Снигирев, И.И. Лятун	212
Трехмерная реконструкция поверхности по изображениям, полученным в растровом электронном микроскопе	
А.А. Михуткин, А.Л. Васильев	214
Влияние параметров настройки растрового электронного микроскопа Quanta 3D FEG для получения максимального ориентационного контраста фаз при исследовании в обратнорассеянных электронах	
А.Н. Панкратов, Е.А. Шушакова, К.А. Русаков, А.В. Волков	216

Проектирование пушек с плоским катодом для установок электронно-лучевой литографии	
О.Д. Потапкин	218
Коэффициент сбора детектора	
О.Д. Потапкин, А.А. Мельников	220
Сбор вторичных электронов в низковольтной установке электронно-лучевой литографии	
О.Д. Потапкин, А.А. Мельников	222
Автоматизация HAADF STEM томографии на Libra 200 FE HR	
Е.В. Пустовалов, О.В. Войтенко, Б.Н. Грудин, А.В. Дубинец, А.Н. Федорец, В.В. Ткачев	224

V. Растровая электронная микроскопия

Исследование многослойных наноструктур на основе $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$ методами электронной микроскопии и спектроскопии	
А.В. Боряков, С.И. Сурудин, Д.Е. Николичев, А.В. Ершов	228
Исследование влияния облучения электронным пучком в РЭМ на оптические свойства светодиодов с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN в зависимости от обратного напряжения	
П.С. Вергелес, Е.Б. Якимов	230
Определение энергии облучающих электронов, не приводящей к зарядке диэлектрических мишеней	
А.В. Гостев, Е.Н. Евстафьева, Э.И. Рау, А.А. Татаринцев	232
Повышение точности анализа микрочастиц в РЭМ-РМА посредством сглаживания их рельефа ионным пучком	
В.Г. Дюков, В.Б. Митюхляев, В.А. Стебельков, В.В. Хорошилов	234
Новый подход к глубинному зондированию многослойных структур в РЭМ	
Г.С. Жданов, М.С. Ложкин	236
Механизм роста углеродных микро- и нано-структур на подложках, облучаемых сфокусированным пучком электронов	
Г.С. Жданов, А.Д. Манухова	238
Нанопроволоки из железа – получение, электронно-микроскопические и мёссбауэровские исследования	
Д.Л. Загорский, К.В. Фролов, В.В. Артемов, В.В. Коротков	240
Исследование эффекта легирования в политипных SiC-структурах методами РЭМ и СЗМ	
В.А. Ильин, Н.Б. Латникова, В.В. Лучинин, Е.Н. Севостьянов	242

Особенности морфологии и электрических свойств эпитаксиальных структур GaMnAs выращенных лазерным осаждением в процессе МОС-гидридной эпитаксии В.А. Ковальский, П.С. Вергелес, М.В. Дорохин, Е.И. Малышева, А.В. Здоровейшев, В.Г. Еременко.	244
Измерение диаметра пучка РЭМ с помощью меры МШПС-2.0к: методическая погрешность Ю.В. Ларионов.	246
Механизмы формирования контраста различных материалов в низковольтной сканирующей электронной микроскопии при использовании внутрилинзового детектора с энергетической фильтрацией регистрируемых электронов В.Ю. Михайловский, Ю.В. Петров, О.Ф. Вывенко	248
Определение электрофизических параметров нитрида галлия по зависимости интенсивности катодolumинесценции от энергии электронов пучка Н.Н. Михеев, Н.А. Никифорова, М.А. Степович, S. Bauer, C. Grund, J. Helbing, M. Hocker, K. Thonke, I. Tischer	250
Латеральное распределение потерь энергии пучка электронов в веществе при нормальном падении заряженных частиц на поверхность образца Н.Н. Михеев, Н.А. Никифорова, А.С. Ганчев	252
Химический состав структур спиновых светоизлучающих диодов на основе GaAs Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, Р.Н. Крюков, М.В. Дорохин	254
РЭМ изображение кремниевых структур с прямоугольным профилем в обратно рассеянных электронах Ю.А. Новиков.	256
ОРЭ изображения кремниевых структур с трапецевидным профилем и малыми углами наклона боковых стенок Ю.А. Новиков.	258
Изучение мультикремния (структуры, дефектов и примесей, параметров ориентации зерен) методами электронной микроскопии Л.А. Павлова, С.М. Пещерова, А.И. Непомнящих, К.Ю. Арсентьев, С.С. Колесников	260
Исследование наноструктур, полученных путем газозофазного окисления смеси паров цинка и магния М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов, А.Н. Редькин	262
О модифицированной модели независимых источников для расчета распределения неосновных носителей заряда в двухслойном полупроводнике Е.В. Серегина, М.А. Степович, А.М. Макаренков	264

Об одном методе моделирования распределения неосновных носителей заряда, генерированных электронным зондом в полупроводниках М.А. Степович, А.Н. Амрастанов, С.А. Гинзгеймер	266
Низкотемпературная растровая электронная микроскопия поверхности сверхпроводника $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Ю.Я. Томашпольский, С.Г. Прутченко	268
Математическая модель трёхмерной диффузии и катодolumинесценции неравновесных носителей заряда, генерированных электронным зондом в полупроводниковом материале Д.В. Туртин, А.Н. Поляков, М.А. Степович	270
Исследование характеристик пористого кремния и германия с наночастицами серебра, полученных методом ионной имплантации Д.Р. Хамидуллин, А.Р. Бадрутдинов, А.И. Самохина, А.А. Трифонов, Е.В. Нуждин	272
Микроскопические исследования распределения красителя в полимерной пленке В.А. Черезова, П.Р. Казанский, И.В. Чернов	274

VI. Сканирующая зондовая микроскопия

Исследование мемристорного эффекта оксидных наноразмерных структур титана, полученных методом локального анодного окисления В.И. Авилов, В.А. Смирнов	278
Исследование процессов травления полупроводниковых структур фокусированным ионным пучком для формирования средств зондовой нанодиагностики О.А. Агеев, А.С. Коломийцев, В.А. Смирнов, А.В. Внукова, А.А. Шемерянкин	280
Нейтрализация электростатического заряда на диэлектрических поверхностях при их исследованиях методом АСМ С.А. Билоконь	282
Электростатическая силовая микроскопия многостенных углеродных нанотрубок, легированных азотом В.В. Болотов, Н.А. Давлеткильдеев, Д.В. Стецько, Ю.А. Стенькин, И.А. Лобов	284
Измерение локальных характеристик доменной структуры классического сегнетоэлектрика TGS методом АСМ Р.В. Гайнутдинов, Н.В. Белугина, А.Л. Толстихина	286
АСМ-исследование механизмов переключения наноразмерных пленок и кристаллов BaTiO_3 Р.В. Гайнутдинов, К.Ю. Максимова, С. Митко, А.Л. Толстихина, А.В. Зенкевич, С. Дюшарм, В.М. Фридкин	288

Особенности структурной организации ЛБ пленок в зависимости от природы растворителя преполимера Р.В. Гайнутдинов, А.Л. Толстихина, Н.Д. Степина, В.П. Склизкова, В.В. Кудрявцев	290
Новый зондовый метод для ближнепольного картирования распределения интенсивности излучения полупроводниковых лазерных структур М.С. Дунаевский, П.А. Алексеев, А.М. Монахов, А. Baranov, А.Н. Титков	292
МСМ исследования пиннинга доменных стенок в нанопроволоках О.Л. Ермолаева, В.Л. Миронов, Е.В. Скороходов	294
Исследование локальной проводимости в пленках LiNbO_3 методом электростатической силовой микроскопии Р.Н. Жуков, С.В. Ксенич, А.С. Быков, Д.А. Киселев, М.Д. Малинкович, V.V. Shvartsman, D.C. Lupascu, Ю.Н. Пархоменко	296
Методы микроскопии для аттестации трековых матриц Д.Л. Загорский	298
Исследование влияния подложки на морфологию тонких пленок олигопептидов методом атомно-силовой микроскопии С.А. Зиганшина, А.А. Бухараев, М.А. Зиганшин, В.В. Горбачук	300
Исследование морфологии частиц различных типов углерода для полимерно-углеродных композиций методом атомно-силовой микроскопии Т.П. Каминская, В.В. Попов, М.А. Степович, К.И. Домкин	302
Адсорбция водорода и кислорода на наночастицах золота А.А. Кирсанкин, М.В. Гришин, А.К. Гатин, Б.Р. Шуб	304
Молекулярный выпрямитель на основе полиоксометаллатов С.А. Ковалевский, Ф.И. Далидчик, Б.А. Буданов, Г.В. Низова	306
Измерение микротвердости тонких оксидных покрытий на оптических диэлектриках методом атомно-силовой микроскопии Ю.И. Коваленко, М.А. Бондаренко, Ю.Ю. Бондаренко, И.А. Рева	308
Атомно-силовая микроскопия для исследования строения наноанодированных металлов и их сплавов А.Н. Кокатев, К.В. Степанова, Н.М. Яковлева	310
Прецизионные устройства позиционирования для сканирующей зондовой микроскопии на основе бидоменных монокристаллов ниобата лития И.В. Кубасов, М.Д. Малинкович, А.С. Быков, Р.Н. Жуков, С.В. Ксенич, Д.А. Киселев, Ю.Н. Пархоменко, I.K. Bdikin	312
Исследование износостойкости поверхностных слоев и тонких пленок методом атомно-силовой микроскопии Т.А. Кузнецова, С.А. Чижик	314

Наблюдение гексагональной сверхструктуры на пиролитическом графите методом особенность-ориентированной сканирующей туннельной микроскопии Р.В. Лапшин	316
Гибридная АСМ-методика М.И. Маловичко	318
Атомно силовая микроскопия модели распределения наночастиц в сложных структурированных средах В.Ю. Науменко, О.Б. Юмашев, Х.Х. Валиев, Ю.Н. Карнет, Н.С. Снегирева, Ю.Г. Яновский	320
Изучение эволюции поверхности при росте пленок кремния с полусферическими зернами (HSG-Si) методом атомно-силовой микроскопии А.В. Новак	322
Механизмы образования межслоевой сколотой поверхности слоистых кристаллов типа $A_{III}B_{VI}$ А.М. Пашаев, Б.Г. Тагиев, Р.А. Ибрагимов, А.А. Сафарзаде	324
Формирование специальных зондов на основе углеродных нанотрубок для атомно-силовой микроскопии М.В. Рубашкина, В.А. Смирнов, О.А. Агеев, А.С. Коломийцев	326
Исследование структуры и морфологии нанозондов для ближнепольной оптической микроскопии Е.А. Солоницына, В.А. Лазарев, А.А. Трифонов, Е.В. Нуждин	328
Получение ПАНИ-модифицированных зондовых датчиков для атомно-силовой микроскопии Ю.М. Спивак, Н.В. Пермяков, И.Ю. Сапурина, В.А. Мошников	330
Монокристаллические алмазные зонды для атомно-силовой микроскопии Ф.Т. Туякова, Е.А. Образцова, Д.В. Клинов, Р.Р. Исмагилов	332
Физико-химические свойства борорганических наночастиц различных размеров и формы В.А. Харитонов, М.В. Гришин, А.К. Гатин, В.Г. Слуцкий, Н.Н. Колченко, Б.Р. Шуб ...	334
Атомная и электронная структура трехслойного графена на поверхности кубического карбида кремния $SiC(001)$ А.Н. Чайка, О.В. Молодцова, А.А. Захаров, Д. Марченко, J. Sanchez-Barriga, А. Варыхалов, М. Portail, М. Zielinski, В.Ю. Аристов	336
Формирование монодисперсных металлических наночастиц, закрепленных на поверхности И.И. Шакиров, С.А. Зиганшина, А.А. Бухараев, Д.А. Бизяев, Н.И. Нургазизов, Д.В. Лебедев	338

**2-я Школа молодых ученых
«Современные методы
электронной и зондовой микроскопии
в исследованиях
наноструктур и аноматериалов»**

X-ray spectrometry in the TEM for microanalysis down to the nanoscale

P. A. Buffat^{1,2}

¹ *Centre Interdisciplinaire de Microscopie Electronique, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Station 12, CH-1015 Lausanne, Switzerland*

² *International Centre of Electron Microscopy for Materials Science, AGH University of Science and Technology, 30-059 Krakow, Poland*

The advent of larger EDS diodes, or even multiple diodes designs, has improved the raw collection angle from 0.1sr for the old 10mm² detectors to near 1sr using one 100mm² or 4x30mm² diodes. Some of them have no longer a protective window and raise the collection efficiency beyond one order of magnitude and even more for light elements detection like nitrogen.

In parallel new Silicon Drift Diodes (SDD) withstand input count rates in excess of 100'000 counts/s instead of the former few thousands of Silicon-Lithium drifted diodes (Si-Li). This bright improvement - immediately beneficial to bulk sample analysis in the SEM - would be lost in high spatial resolution TEM where low beam current and thin sample combine to give only a weak X-ray emission if in parallel suppliers didn't develop brighter field emission guns and electron probe forming optics with correction of spherical aberration (C_s).

Nowadays, probes less than 0.2nm in diameter and carrying current in excess of 1nA are available that brings single atom column microanalysis in the line of sight. The actual limitation becomes the sample resistance to irradiation damage under electron flux that may reach a few 10⁶A/cm². One should also be aware that C_s-corrected probes become strongly converging that reduces the depth of focus and thus requires samples as thin as some 20nm for atom resolution EDS mapping. EDS software still requires some development for accurate quantitative analysis with the new set-up of EDS diodes.

Measurement of the composition and observation of atom distribution of γ' and γ'' nanoprecipitates in a Ni-base superalloy are used here to highlight the power and limits of nowadays EDS microanalysis. Data were gathered on a Titan "cubed" 60-300 (FEI) fitted with a DCOR C_s corrector (CEOS) and ChemiSTEM (FEI) [1], a 4 windowless 30mm² diodes Super-X EDS spectrometer and a high brightness Schottky field emission electron gun (X-FEG).

TEM dark field and HAADF/STEM give ambiguous images of the γ' and γ'' distribution. Only EDS maps bring clear phase distribution using Al and Nb as selective elements (Fig. 1a). Nanoprecipitates buried in the matrix prevents to get single phase EDS spectra. However, the high quality of elemental maps and the presence of Cr only in the matrix allow deconvolving the individual contribution of each overlapping phase and getting their actual composition [2].

High-resolution STEM EDS maps of alloys showing distinct atom columns appear significantly more delicate to obtain than for perovskites or semiconductors. On the hand the preparation of foils only a few tens of nanometres thick and reasonably flat is trickier in multiphase metal alloys. On the other hand, those seem more prone to electron beam damaging.

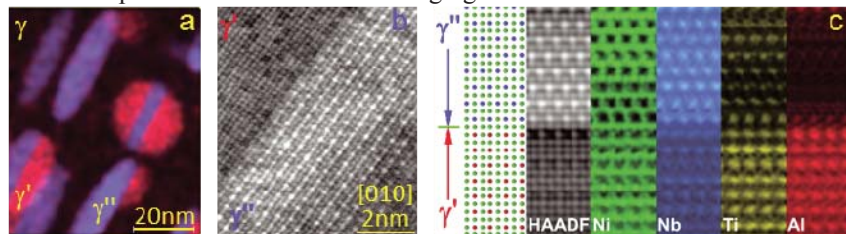


Figure 1. a) Phase distribution: red (Al, γ'), blue (Nb, γ'') and dark (γ); b) HAADF/STEM; c) EDS atom resolution maps with ball model (left).

The EDS elemental map (**Fig. 1a**) unambiguously differentiates the 3 phases. Some γ' and γ'' join on a $(001)_{\gamma'/\gamma''}$ plane to form so-called "*co-precipitates*". HAADF/STEM (**Fig. 1b**) of a $[010]_{\gamma'/\gamma''}$ interface reveals defects at the atom scale along the interface and in the γ' phase. EDS maps (**Fig. 1c**) show the position of each atom columns across the γ'/γ'' interface. Noise reduction was performed by summing equivalent columns in the direction parallel to the interface (200kV, 220pA, 16mrad, 330s). The interface is a pure Ni plane. Unexpectedly Nb is also present in γ' in significant amount. The Al/Ti and Nb columns occupy the closest position across the interface. The probe progressively broadens beyond atom resolution along its path through this rather thick foil and prevents getting quantitative composition of single columns.

Nowadays, EDS supersedes - with exception of the ultra-light elements (Li, Be, B) - the Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) for element mapping down to the nanometre scale (easier to set-up, no "delayed" or "unfavourable" element edges like Al in this example). At the atom resolution level, EELS keeps its advantage of a better signal collection but suffers from the need very thin samples and spatial resolution loss due to interaction delocalization for low energy edges. The main limits of EDS are nowadays the resistance of the sample to electron irradiation and the need for better quantification software.

Acknowledgements: Part of the study was performed at the IC-EM/AGH-UST Krakow (Prof. A. Czyrska-Filemonowicz) within ESTEEM2 project and financial support from the European Union under FP7 contract for Integrated Infrastructure Initiative, reference 312483 ESTEEM2.

1. P. Schlossmacher et al., Microscopy and Analysis 2010, 24 (7), S5-S8.
2. P.A. Buffat et al., Scripta Materialia. (submitted).

Современные методы электронной микроскопии в исследованиях сверхпроводящих материалов

А.Л. Васильев^{1,2}, М.Ю.Пресняков¹, В.И.Бондаренко¹, М.В.Ковальчук^{1,2}

¹ *Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт",
123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1, Россия*

² *Институт кристаллографии РАН им А.В.Шубникова,
г.Москва, Ленинский проспект, 59, Россия*

Ряд наукоемких устройств новой техники, в том числе ядерной энергетики, требует использования современных сверхпроводящих материалов. Низкотемпературные, работающие при температуре жидкого гелия, Nb₃Sn и NbTi сверхпроводники широко используются в настоящее время в устройствах «индустриальной физики», в том числе при изготовлении обмотки соленоидов тороидального и полоидального поля для международного термоядерного экспериментального реактора ИТЭР [1]. Сверхпроводящие мостики на основе Al, который проявляет сверхпроводящие свойства при 1,2 К используются в джозефсоновских контактах, которые в перспективе составят элементную базу компьютерной техники [2]. Высокотемпературные сверхпроводящие (ВТСП) материалы уже используют для создания кабелей, трансформаторов, накопителей и другого электротехнического оборудования [3]. В тоже время происходит поиск новых сверхпроводящих материалов, возможностей их применения и продолжается исследование природы сверхпроводимости. Так, например, новые сверхпроводящие материалы на основе Fe не только рассматриваются как возможная замена в технических устройствах с большими магнитными полями, но и интересны с точки зрения природы сверхпроводимости. Полноценное определение морфологии и структуры во всех вышеперечисленных классах сверхпроводящих материалов и устройств на их основе невозможно без применения полного аппарата методов современной электронной микроскопии, включая высокоразрешающую просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), растровую ПЭМ (ПРЭМ), энергодисперсионный микроанализ, спектроскопию потерь энергии электронов, растровую электронную микроскопию (РЭМ), фокусированные ионные пучки (ФИБ) и, конечно, электронной дифракции. Применение корректоров сферической аберрации позволяет более точно определять структурные параметры соединений, включая количественные оценки о заполнении атомных позиций. Для определения морфологии сверхпроводящих устройств необходимо использование различных методик трехмерной реконструкции. В работе будут представлены результаты исследований сверхпроводящих материа-

лов и устройств, полученные в последнее время в НИЦ «Курчатовский институт» с применением растрового электронно-ионного микроскопа Helios Nanolab (FEI, США) и ПЭМ/ПРЭМ ТИТАН 80-300. Будут обсуждаться возможности определения атомной структуры с помощью ПРЭМ изображений высокого разрешения с регистрацией электронов, рассеянных на больших углах (Z-контраст), особенности получения количественной информации с помощью различных методик, включая темнопольную ПРЭМ, а также томографические исследования низко- и высокотемпературных сверхпроводников.

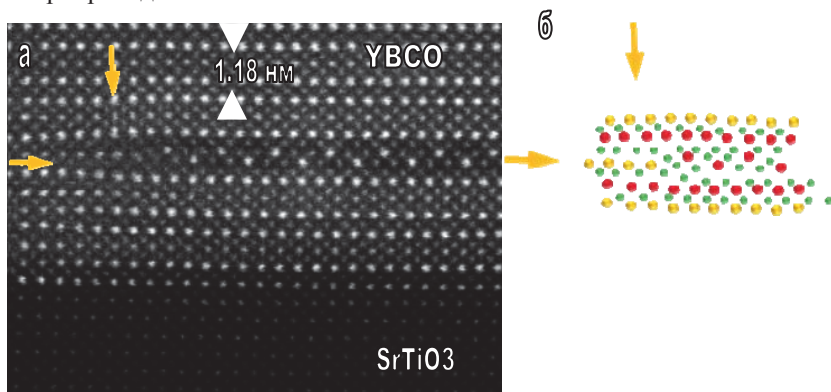


Рис. 1. ПРЭМ изображение плоского дефекта в пленке YBCO - (а) и модель структуры такого дефекта - (б), желтым показаны атомы Y, красным - Ba, зеленым - Cu.

1. *Bednorz J. G., Muller K. A. Z. Phys. B. 1986. V. 64. P. 189-193.*
2. *Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H. J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 3296-3297.*
3. *Wang C., Linjun L., Chi S., Zhu Z., Ren Z., Li Y., Wang Y., Lin X., Luo X., Jiang S., Xu X., Cao G., Xu Z. Europhys. Lett. 2008. V. 83. P. 67006.*

Применение высокоразрешающей электронной микроскопии для исследования полупроводниковых гетеросистем

А.К.Гутаковский

*Институт физики полупроводников СО РАН,
Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 13*

Развитие физики твердого тела в течение последних десятилетий связано с созданием и исследованием новых объектов и материалов, среди которых особое место занимают полупроводниковые гетеросистемы (ГС). Все ГС можно условно разделить на классические и квантовые ГС. Практическое применение классических полупроводниковых ГС привело к открытию новых физических эффектов и явлений и к созданию принципиально новых типов полупроводниковых приборов для микроэлектроники. В тоже время, использование классических ГС приближается к пределу своих возможностей. В связи с этим, для управления свойствами полупроводников в последние годы активно развивается качественно новый подход, основанный на использовании размерных эффектов в, так называемых, квантовых ГС или, как обычно их называют, в наноструктурах или в системах пониженной размерности. Применение квантовых ГС дает возможность управления такими фундаментальными параметрами полупроводника, как ширина запрещенной зоны, эффективная масса и подвижность носителей заряда, энергетический спектр электронной подсистемы, показатель преломления и т. п., и позволяет создавать материалы для наноэлектроники с уникальными электронными и оптическими характеристиками, не присущими объёмному материалу. Различают три основных вида наноструктур: многослойные гетеросистемы с ультратонкими слоями; системы с квантовыми проволоками (нитеями) и системы с квантовыми точками.

Реализация всех преимуществ как классических, так и квантовых ГС возможна только в том случае, когда используемый материал обладает достаточно высоким структурным совершенством. Поэтому анализ механизмов формирования структуры и морфологии ГС и установление основных закономерностей дефектообразования в них является важной научно-технологической задачей, решение которой предполагает, прежде всего, знание реальной структуры материала. Среди методов исследования объёмной структуры кристаллических объектов наибольшие успехи достигнуты в высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ), используя

шей электроны с энергией в диапазоне 200-400 кэВ. Этот метод позволяет не только визуализировать и исследовать атомное строение материала, но и при использовании энергетической фильтрации зондирующих электронов позволяет получать концентрационные карты распределения того или иного химического элемента по объёму анализируемого объекта с пространственным разрешением на уровне единиц нанометров.

Примеры применения современной просвечивающей электронной микроскопии для изучения реального строения классических и квантовых ГС на атомарном уровне составляют основное содержание настоящей работы, которое можно сгруппировать в четыре основных блока.

1. Методическая база для исследования и анализа атомного строения дефектов структуры и границ раздела методами ВРЭМ. Рассмотрены некоторые оригинальные методики препарирования объектов для просвечивающей электронной микроскопии, включая изготовление, как планарных тонких фольг, так и поперечных срезов. Приводятся примеры использования фокусированных ионных пучков для изготовления поперечных срезов. В разделе моделирование и цифровая обработка ВРЭМ изображений особое внимание уделено методу геометрической фазы, который используется для визуализации и количественного анализа дисторсий кристаллической решетки и полей деформации.

2. Изучение общих закономерностей дефектообразования при гетероэпитаксии. Представлены новые данные об атомном строении границ раздела в гетероэпитаксиальных системах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ / Si, ($x = 0,2-1,0$); GaSb / GaAs, GaSb / GaP, GaAs / GaP / Si. Рассмотрены механизмы формирования краевых дислокаций несоответствия.

3. Исследование структурных особенностей твердотельных систем пониженной размерности. Основное внимание уделено ВРЭМ исследованиям нанокристаллов в аморфной матрице. При ВРЭМ исследованиях нанокристаллов в аморфной матрице встает два вопроса: какой минимальный размер кластера можно визуализировать на изображении и каковы оптимальные условия их визуализации?? С помощью моделирования ВРЭМ изображений проанализированы закономерности формирования контраста таких объектов и определены границы видимости и оптимальные условия наблюдения кристаллических частиц в аморфной матрице в зависимости от их размеров, ориентации относительно электронного пучка и условий наблюдения. Приводятся экспериментальные данные для нанокристаллов сульфидов металлов, синтезированных по технологии Люнгмюра-Блоджетт.

4. Химический анализ и картирование при ВРЭМ-исследованиях. Рассмотрены новые возможности современной аналитической ВРЭМ для проведения локального химического анализа методами EELS и EDAX.

Метод фокусированного ионного пучка и его применение для исследования, модификации и препарирования материалов и наноструктур

Н.И. Боргардт

*«Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.5, Россия*

Метод фокусированного ионного пучка (ФИП), являясь одним из быстро развивающихся методов, применяемых в современных нанотехнологиях, позволяет не только непосредственно исследовать, формировать и модифицировать микро- и наноструктуры, но и осуществлять подготовку локальных областей материалов и структур для их последующего изучения методами электронной микроскопии.

Метод реализуется в приборах двух типов – системах с фокусированным ионным пучком и электронно-ионных микроскопах. В первом случае фокусированный ионный пучок, как правило, ионов галлия с размерами вплоть до единиц нанометра, ускоренных электрическим полем с разностью потенциалов от сотен до тридцати тысяч вольт, сканируется по поверхности образца. В процессе взаимодействия падающего пучка с материалом образца происходит его распыление, а также возбуждаются вторичные электроны. Они улавливаются детектором и позволяют визуализировать поверхность образца. Благодаря подаче в зону облучения специальных газообразных соединений и разложению их под действием пучка можно формировать на поверхности образца локальные металлические и диэлектрические области, а также ускорять процесс его распыления за счет химических реакций. В состав электронно-ионного микроскопа дополнительно входит колонна растрового электронного микроскопа, что позволяет визуализировать структуры, полученные в результате воздействия ионным пучком, не разрушая их, и получать изображения с существенно лучшим пространственным разрешением.

Одним из важных приложений метода фокусированного ионного пучка в современных нанотехнологиях является формирование с его помощью микро- и наноструктур. При этом он может использоваться как для создания отдельных элементов этих структур, в том числе с предельно малыми размерами, так и при комплексном его применении для получения полностью готовых устройств, например, для нужд фотоники.

Метод фокусированного пучка позволяет проводить исследования материалов и структур путем приготовления локальных прецизионных сечений поверхности образца. Такие исследования являются необходимыми

при анализе неоднородных по глубине материалов, многослойных композиций, интегральных микросхем и т. д. Получая совокупность поперечных сечений, визуализируя их, например, во вторичных электронах, можно построить трехмерное изображение структуры образца (ФИП-томография).

Использование фокусированного ионного пучка в сочетании микроманипуляторами, размещенными в вакуумной камере прибора, открывает уникальные возможности для приготовления электронно-микроскопических образцов, соответствующих локально выбранным областям материала или структур. Их подготовка другими методами в ряде случаев является практически невозможной. В качестве примеров можно привести препапирование с помощью ФИП образцов для исследования поверхностных наноструктур, выращенных на поверхности подложки, поперечных сечений интегральных микросхем в выбранной области, частиц, сформировавшихся в пустотах микронных и субмикронных размеров внутри углеродных материалов и др. По сравнению с традиционными методами процесс приготовления тонких фольг с применением ФИП в целом упрощается и значительно ускоряется, а его трудоемкость уменьшается.

Эффективность применения метода ФИП при формировании микро- и наноструктур и связанное с ним изучение процессов взаимодействия падающих ионов с атомами вещества могут быть существенным образом повышены благодаря компьютерному моделированию, позволяющему предсказывать формы формируемых ионным пучком объектов. Развитие методов моделирования обуславливает как уточнение моделей распыления материала образца с учетом процессов осаждения распыленных атомов и оптимизацию вычислительных алгоритмов, так и экспериментальное определение реальной формы ионного пучка, скорости распыления поверхности образца.

Новые разработки и тенденции развития в сканирующей зондовой микроскопии

В.А. Быков¹, Д.И. Виноградов², А.С. Калинин³, С.И. Леесмент²,
В.В. Поляков², А.Л. Рабухин²

¹ ФГУП НИИ Физических проблем им. Ф.В.Лукина,
Москва, Зеленоград, проезд 4806, дом 6.124460.

² Группа компаний НТ-МДТ, Москва, Зеленоград, корп. 317-А а/я 158,124482

³ Кафедра микроэлектроники ФФКЭ МФТИ,
Москва, Зеленоград, проезд 4806, дом 6.124460.

Создана новая конструкция сканирующих зондовых микроскопов с использованием многокантилевых картриджей, позволяющая упростить работу с приборами, а создание и внедрение новых методов работы и алгоритмов обработки данных – HD-моды позволило существенно снизить требования к пользователям СЗМ, обеспечивая возможность значительно более глубокой автоматизации процессов измерения.

К настоящему времени сканирующая зондовая микроскопия вошла в состав классических методов исследования наноструктур и широко используется для качественной оценки физико-химических свойств и геометрических параметров поверхностей. Тем не менее, до сегодняшнего дня СЗМ относится к числу экзотических методов, требующих как для получения данных, так и для их интерпретации специальных знаний и навыков, что сдерживает широкое распространение метода.

В зависимости от типа образцов требуется использовать различные типы зондов с различной жесткостью, покрытиями, параметрами острий. Смена зондовых датчиков также требует специальной тренировки и является сдерживающим фактором, усложняющим использование прибора. При малейшей неаккуратности возможна поломка зонда, цена которого может составлять несколько сотен долларов США. Кроме того, смена зондового датчика требует времени и не позволяет оперативно проводить измерения свойств одного и того же участка поверхности различными типами зондов. Процедура смены зондового датчика, последующего подвода и позиционирования на искомом фрагменте поверхности, прихода системы в равновесие по дрейфам может занимать более часа даже у квалифицированного пользователя.

Получение корректных результатов является отдельной и очень сложной задачей. Сама суть методов СЗМ состоит в интерпретации результатов контактного взаимодействия зонда, имеющего индивидуальную форму, жесткость, а следовательно действующего на объект с определенным давлением. Резонансные свойства, химический состав поверхности кончика иглы, непосредственно взаимодействующего с поверхностями функциональными группами образца, его проводимость, намагнитченность – все это оказывает влияние на регистрируемые контрасты. В большинстве случаев об этом даже не вспоминают, но это не значит, что всего этого не существует.

Точного решения задачи интерпретации на сегодняшний день не существует, но минимизировать ошибки возможно. Для этого к настоящему времени разработана новая технология СЗМ измерений с использованием нерезонансной осцилляционной методики, т.н. методики HD, идея которой заключается в прямой интерпретации силового взаимодействия при высокоскоростном измерении силовых кривых в процессе сканирования с представлением для пользования результатов расчетов в режиме реального времени.

Реализация методики HD потребовала разработки нового высокопроизводительного контроллера, позволяющего напрямую регистрировать весь цикл силового взаимодействия между зондом и образцом в каждой точке сканирования. Обсчет и анализ силовых кривых в режиме реального времени позволяет визуализировать рельеф поверхности, в том числе, при нулевой силе взаимодействия. Одновременно с этим есть возможность измерять карты распределений механических, адгезионных и электрических свойств поверхности образца. Все это позволяет получать разностороннюю информацию о свойствах объекта исследования с высоким пространственным разрешением в рамках одного цикла измерений.

Применение методики HD позволяет компенсировать артефакты сканирования, связанные с динамической силой взаимодействия зонда и образца, в значительной мере упрощает работу в жидкости, уменьшает влияние латеральных сил при работе с плохо закрепленными на поверхности подложки объектами (нанотрубки,

нанопорошки), позволяет проводить длительные измерения без ручных подстроек а за счет компенсации нулевого уровня силы. Все это значительно облегчает работу пользователя и позволяет эффективно получать значимые результаты.

Развитие технологий производства микромеханики позволила значительно увеличить процент выхода годных кантилеверов (практически до 100%) с повторяемостью резонансных характеристик балок в 10%, что создало предпосылки реализации идеи многозондовых картриджей для АСМ. Идея картриджей зародилась в НТ-МДТ еще в 1996 году [1], однако ее техническая реализация стала возможной только сейчас.

Картридж представляет собой многозондовый датчик контурного типа, содержащий 38 кантилеверов. Выбор действующего кантилевера осуществляется программно с оптическим контролем. Кантилеверы могут быть как однотипными, так и «цветными» с заданными типами покрытий и жесткостью. Замена картриджа осуществляется вручную и не является сложной процедурой. Для работы с картриджами созданы специальные измерительные головки, которые интегрируются в новые приборы компании.

Внедрение новой технологии существенно изменяют потребительские свойства приборов и придают им новое качество – приборов широкого пользования для количественной характеристики свойств наноструктур.

Литература

1. Заявка 96123099/09 от 06.12.1996, патент: «Многозондовый кантилевер для сканирующего зондового микроскопа» RU 2124251 C1; Заявка 2003116596/28 от 05.06.2003, патент: “Многозондовый датчик контурного типа для сканирующего зондового микроскопа”; патентообладатель “НТ-МДТ”

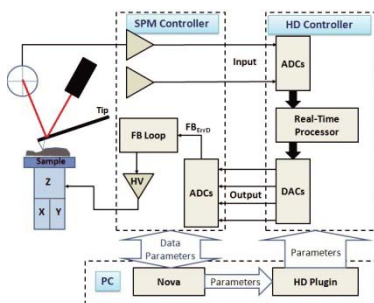


Рис.1. Блок схема прибора с HD контроллером и контроллером PX СЗМ.

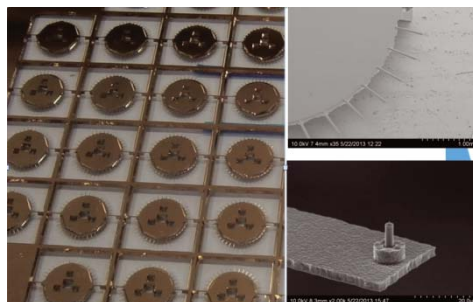


Рис.2. Образцы, фрагмент и кантилевер многозондового картриджа

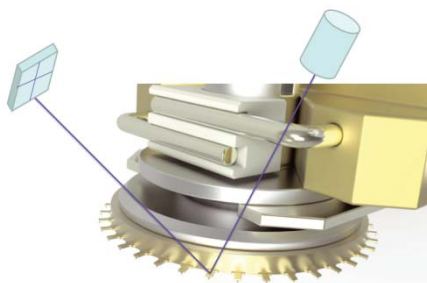


Рис.3. СЗМ с многозондовым картриджем сканирующего зондового микроскопа

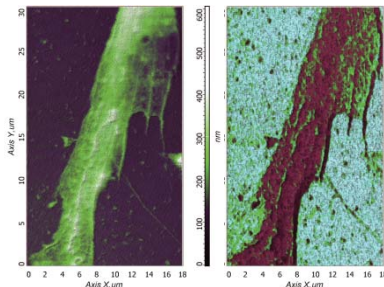


Рис.4. Фрагмент ствовой клетки. СЗМ изображение в методике HD, слева – рельеф, справа – модуль упругости.

Дифракция электронов в материаловедении

Е.И. Суворова

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
119333, г. Москва, Ленинский пр., 59, Россия*

Анализ картин электронной дифракции дает возможность ответить на следующие вопросы: (1) является ли исследуемый материал кристаллическим или аморфным, моно- или поликристаллическим, (2) каков фазовый состав образца, (3) как ориентированы различные зерна одинакового или разного фазового состава относительно друг друга. Главным преимуществом метода электронной дифракции (и электронной микроскопии в целом) является возможность исследования структуры и идентификации фаз в нанобластях благодаря тому, что электронный пучок легко фокусируется с помощью линз.

Следующие типы электронной дифракции применяются в материаловедении: электронограммы, полученные в отраженном пучке («дифракция на отражение»), и электронограммы, полученные в прошедшем пучке («дифракция на просвет»). Применение каждого метода определяется задачей исследования и природой материала, при этом каждый метод имеет свои преимущества и свои ограничения.

С помощью метода дифракции электронов на отражение исследуется поверхность образцов и приповерхностные области (толщиной в зависимости от материала от нескольких нм до нескольких мкм). Дифракция обратно-рассеянных электронов (в английском варианте: Electron Back Scattered Diffraction – EBSD) является достаточно быстрым методом получения данных о структуре и ориентации зерен в образце в макро-, микро- и наномасштабе с помощью Кикучи-линий. Адсорбированные слои, структура и симметрия поверхности исследуются, как правило, с помощью дифракции медленных электронов с энергиями от 30 до 200 эВ (Low-Energy Electron Diffraction – LEED), в то время как основной областью применения дифракции быстрых электронов (Reflection High-Energy Electron Diffraction – RHEED) с энергиями 5 -100 кэВ является контроль структуры и шероховатости растущих слоев, что особенно важно в создании гетероструктур для микроэлектроники.

Интерпретация электронограмм, полученных в проходящем пучке, позволяет ответить на вопросы о структуре, включая пространственную группу и параметры решетки в случае дифракции в сходящемся пучке, фазовом составе микро- и нанобластей, наночастиц, зерен в тонких пленках, а также ориентации и дефектах в кристаллах. В современных просвечивающих электронных микроскопах низкое значение коэффициента сферической

абберации объективных линз обеспечивает однородную передаточную функцию вблизи брегговского пучка, что позволяет проводить измерения с большой точностью. Поэтому применение преобразований Фурье (дифрактограмм) электронно-микроскопических изображений с высоким разрешением для фазовой идентификации нанокристаллов и нанобластей размером 2-3 нм является очень надежным.

Следующие направления в методах электронной дифракции развиваются достаточно динамично в настоящее время: электронная дифракция на просвет с прецессией пучка электронов, когда удается распознать запрещенные симметрией кристалла рефлексы и не требуется получение электронограммы в точной оси зоны для идентификации фаз; метод автоматизированной электронно-дифракционной томографии, позволяющий определить положение атомов в пространстве, установить особенности структуры вдоль высоко-индексных направлений, структурное разупорядочение, псевдосимметрию, выявить сверхструктуры и двойникование, выполнить реконструкцию структуры в объёме и измерения интенсивностей для определения параметров ячейки и пространственной группы, включая решение *ab-initio*. В случае электронной дифракции на отражение сделана успешная попытка комбинирования с дифракцией на просвет в сканирующем электронном микроскопе.

Анализ электронограмм может быть проведен вручную. Однако, эффективность таких исследований значительно повышается, если используются соответствующие компьютерные программы. Одной из наиболее часто цитируемой и используемой в различных исследованиях программой моделирования дифракционных картин в кинематическом и динамическом приближениях, а также Кикучи линий, является многофункциональная программа JEMS – Java Electron Microscopy Software (ранняя версия программы EMS, P. Stadelmann). Программа позволяет провести идентификацию фаз и выбрать наилучшее решение из большого множества различных возможных соединений.

Очевидно, что правильная интерпретация электроно-дифракционных данных может быть обеспечена использованием комбинации методов, включающей визуализацию объекта (получение изображений), установление химического состава (проведение микроанализа с помощью рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии или спектроскопии энергетических потерь электронов) и определение фазового состава образца с помощью дифракции.

Криогенная электронная микроскопия палочкообразных вирусов

Е. В. Печникова

Институт кристаллографии им. Шубникова, Москва, Ленинский пр-т, 59

Просвечивающая электронная микроскопия – активно развивающийся физический метод исследования структуры биологических макромолекул. Существуют два принципиально разных метода подготовки белковых препаратов для электронно-микроскопических исследований: негативное контрастирование и быстрое замораживание. Преимущество крио-микроскопии биологических макромолекул перед негативным контрастированием состоит в предотвращении появления артефактов, связанных с неоднородным прокрашиванием объекта и его разрушением под действием солей тяжелых металлов и/или высушивания. Кроме того, быстрое замораживание позволяет сохранить водное окружение, характерное для биомолекул в природе, и получить микрофотографии, содержащие информацию о более мелких деталях объекта. Однако, крио-электронные микрофотографии белковых объектов обладают значительно меньшим контрастом по сравнению с препаратами с негативным контрастированием. Это затрудняет последующую компьютерную обработку полученных в электронном микроскопе проекционных изображений белков. Такая обработка позволяет из множества проекционных изображений одной и той же молекулы, полученных под разными углами, воссоздать 3-х мерную структуру данного белка. Однако, из-за сильного шума, содержащегося на микрофотографиях, задача определения углов затрудняется. Для решения этой проблемы весь набор данных разбивают на классы, состоящие из похожих (находящихся в одной ориентации) друг на друга частиц, и получают суммарные (усредненные) изображения классов, на которых соотношение сигнал-шум выше, чем на исходных изображениях. Для таких «класс-сумм» определяют углы Эйлера, под которыми была получены изображения, входящие в класс. И для множества таких класс-сумм проводят процедуру, обратную проектированию, с получением 3-х мерной карты электронной плотности исходной молекулы.

Для обратного проектирования важно иметь как можно больше усредненных изображений, полученных под разными углами, которые идут в реконструкцию. Поэтому проще получать реконструкции симметричных молекул, когда из одной полученной проекции можно получить несколько проекций, связанных симметрией.

Спиральные структуры являются удобным объектом исследования. Вышеописанные методы получения и обработки изображений будут рассмотрены на примере палочкообразных и гибких спиральных вирусов растений из родов *Tobamovirus*, *Hordeivirus* и *Potexvirus*.

I.
Просвечивающая электронная
микроскопия
(аналитическая, низковольтная,
растровая)

Моделирование фильтрованных электронно-микроскопических изображений для электронов с характеристическими потерями энергии

Н.И. Боргардт, А.В. Зыков, Н.В. Рудич

*Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806 д.5, Россия*

Спектроскопии энергетических потерь быстрых электронов является одним из аналитических методов современной просвечивающей электронной микроскопии, который находит все более широкое применение в различных ее приложениях. Метод основан на измерении интенсивности электронов, вступивших в неупругие взаимодействия с атомами образца и передавших ему часть своей энергии. Характеристические потери энергии, возникающие при ионизации быстрым электроном внутренних атомных оболочек, могут быть использованы для проведения химического анализа образцов, поскольку их величина имеет значение, характерное для каждого сорта атома [1]. Выделяя из общего потока рассеянных частиц электроны с такими потерями путем получения фильтрованных по энергии электронно-микроскопических изображений, можно выявлять распределение атомов определенного сорта в образце.

В докладе представляются метод моделирования фильтрованных по энергии изображений кристаллических образцов. Он базируется на описании динамического рассеяния быстрого электрона в кристалле до и после ионизации им внутренних атомных оболочек с использованием формализма блоховских волн [2]. Его неупругое взаимодействие с внутренними оболочками атома приводит к переходу атомного электрона из начального связанного состояния в состояния непрерывного спектра. Эти состояния описываются волновыми функциями, которые находятся на основе численного решения уравнения Шредингера.

Метод моделирования использован для вычисления интенсивности электронов на фильтрованных по энергии изображениях кристалла германия со слоем атомов кремния толщиной 0,53 нм, расположенного вдоль падающего пучка электронов с энергией 300 кэВ. Расчеты выполнялись в тринадцатилучевом приближении для образца, симметрично ориентированного относительно падающего пучка. При их проведении предполагалось, что присутствие атомов германия не изменяет блоховских волновых функций, которые соответствуют кристаллу германия. Для получения фильтрованных по энергии изображений использовались электроны с потерями энергии 125 и 1850 эВ, возникающие при ионизации внутренней L -

или K -оболочки атомов кремния соответственно. Суммарная интенсивность находилась путем некогерентного суммирования вкладов от всех рассеивающих центров.

На рис. 1а показаны нормированные профили распределения интенсивности на фильтрованных по энергии изображениях в направлении, перпендикулярном к тонкому слою атомов кремния. Как видно из рисунка, изображение слоя рассеивающих атомов кремния с резкими границами является размытым и более широким, чем этот слой в обоих случаях. При этом форма слоя лучше воспроизводится для электронов большими потерями энергии, соответствующими ионизации K -оболочки. На рис. 1б приведены зависимости изменений нормированных интенсивностей в центре изображения слоя атомов с ростом толщины кристалла. Эти изменения обусловлены упругим рассеянием быстрых электронов на потенциале решетки как до, так и после ионизации ими внутренних оболочек атомов. Их периодический характер более выражен для электронов неупруго рассеянных на L -оболочке.

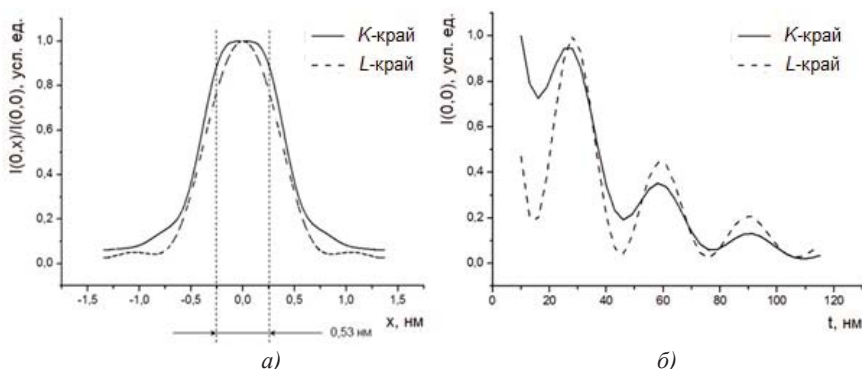


Рис. 1. Нормированные профили интенсивности на фильтрованном по энергии изображении тонкого слоя атомов кремния в кристалле германия (а) и изменения интенсивности в центре изображения с ростом толщины кристалла (б).

Таким образом представленный метод моделирования позволяет вычислять интенсивность на фильтрованных по энергии изображениях, полученных для электронов с характеристическими потерями энергии, которые возникают при возбуждении L - и K -оболочек атомных оболочек. Используя его, можно выявлять и анализировать особенности таких изображений в зависимости от экспериментальных условий их формирования.

1. Egerton R.F. Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope. – NY: Plenum Press, 1986. – 416 p.
2. Боргардт Н.И., Крамар С.Ф. Изв. РАН. Сер. физическая. 1997. Т. 61. С. 1877.

Структура, фазовый состав и механические свойства кристаллов ZrO_2 , частично стабилизированных Y_2O_3

М.А. Борик¹, В.Т. Бублик², А.В. Кулебякин¹, Е.Е. Ломонова¹,
Ф.О. Милович², В.А. Мызина¹, Н.Ю. Табачкова²

¹ *Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова, д. 38, 119991, Москва*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский проспект, д. 4, 119991, Москва*

Материалы на основе диоксида циркония обладают целым комплексом уникальных физико-химических, электрических и механических свойств [1]. Эти свойства обуславливают широкий спектр различных применений, простирающихся от износостойких подшипников до медицинских хирургических инструментов и имплантатов. К таким материалам относится частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ), представляющий собой твердый раствор диоксида циркония с небольшими добавками оксида иттрия.

В работе методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии исследована структура и фазовый состав кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония в зависимости от содержания стабилизирующей примеси (Y_2O_3). Проведены измерения твердости и трещиностойкости методом микроиндентирования.

Исследования показали, что кристаллы ЧСЦ с концентрацией Y_2O_3 от 2.8 до 5 мол. %, полученные направленной кристаллизацией расплава, характеризуются наличием двух тетрагональных фаз (t и t'), различающихся степенью тетрагональности. Одна из них t фаза может под действием механических напряжений превращаться в моноклинную фазу, а вторая t' нет. Увеличение концентрации Y_2O_3 в кристаллах приводит к увеличению содержания нетрансформируемой t' фазы.

При стабилизации диоксида циркония Y_2O_3 , образуются кислородные вакансии (F^{++} -центры), по причине меньшей зарядности катионов иттрия [2, 3]. Образование вакансий может сказываться на процессе стабилизации и тем самым влиять на структуру и механические свойства. Для оценки концентрации вакансий была рассчитана рентгеновская плотность, которая сравнивалась с результатами по плотности, полученными методом гидростатического взвешивания. Экспериментально показано, что рост концентрации стабилизирующей примеси приводит к увеличению количества

кислородных положительно заряженных вакансий, F^{++} -центров, которые увеличивают параметр решетки и стабилизируют структуру.

При охлаждении кристалла превращение фаз с разными удельными объемами (кубической в тетрагональную), приводит к образованию упругих напряжений, релаксация которых происходит в основном путем двойникования **Рис.1**, а не за счет образования дислокации. Увеличение концентрации Y_2O_3 влияет на вид и дисперсность двойниковых доменов. В работе показано, что величина упрочнения (трещиностойкость) пропорциональна содержанию трансформируемой t фазы.

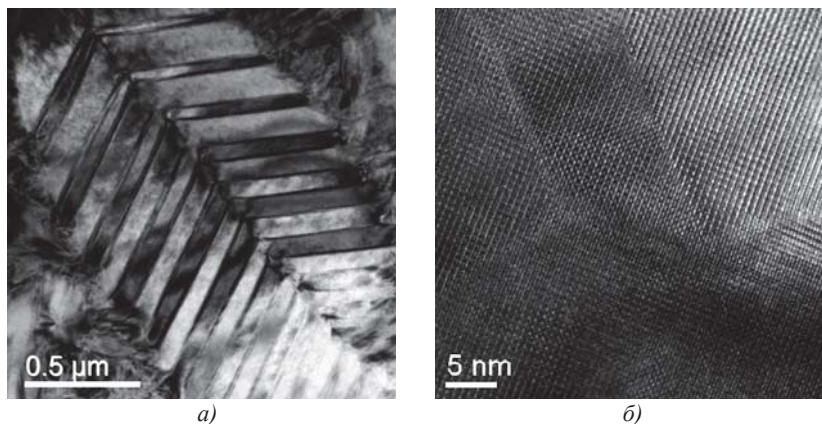


Рис. 1. Изображения ПЭМ (JEM 2100) (а) микро- и (б) наноструктуры характерной для кристаллов ЧСЦ с концентрацией 2.8 мол. % Y_2O_3 .

1. *V. V. Osiko, M. A. Borik, E. E. Lomonova.* Technique Springer Handbook of crystal growth, (2010), 353, 432–477.
2. *M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer.* Surface Science Reports, (2007), 63, 219–270.
3. *A. Eichler.* Physical Review, (2001), 64, 153–158.

Применение высокоразрешающей электронной микроскопии для исследования атомного строения границ раздела в эпитаксиальных гетеросистемах

А.К. Гутаковский, Д.А. Колотовкина

*Институт физики полупроводников СО РАН,
Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 13*

Границы раздела являются одним из важнейших элементов структуры гетеросистем и влияют на кристаллографическое совершенство материала и его физические свойства. Определение структурно-химических особенностей строения границ раздела и установление механизмов их формирования является одной из важнейших задач физики конденсированного состояния и материаловедения. Актуальность этой задачи возрастает при создании низкоразмерных гетеросистем, когда размеры отдельных элементов соизмеримы с геометрическими размерами границ сопряжения. Здесь уже требуются знания о строении таких систем на атомном уровне. Для решения этой задачи наиболее адекватным методом является просвечивающая высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ), которая позволяет исследовать с атомным разрешением структуру дефектов, границ раздела и морфологию отдельных элементов в наносистемах и одновременно проводить локальный химический анализ с получением карт распределения того или иного химического элемента по объему анализируемого объекта [1]. В настоящей работе этот метод, реализованный на электронных микроскопах Titan 80-300, JEOL 2200FS и JEOL-4000EX был основным методом исследований атомного строения границ раздела в двухслойных и многослойных гетероэпитаксиальных системах $\text{Ge}_2\text{Si}_{1-x}\text{-Si}(001)$, $(\text{AlAs-InSb-AlAs})/\text{GaAs}$ (001), $[(\text{GaSb-InAs})_n/\text{GaSb}(001)]$ и $\text{GaAs-GaP-Si}(001)$. Для визуализации и количественного анализа деформаций кристаллической решетки в изучаемых объектах был использован метод цифровой обработки ВРЭМ изображений с применением методики геометрической фазы, усовершенствованной и адаптированной для анализа многослойных систем авторами работы [2].

Было обнаружено, что при МЛЭ пленок Ge при температуре 500°C через промежуточный слой $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ этот слой остается в напряженном метастабильном состоянии, а релаксирует только верхний слой германия (рис.1), т.е. граница раздела Ge/GeSi является барьером для проникновения дислокаций из релаксированного слоя Ge в слой GeSi. Этот барьер преодолевается в процессе 30 min отжига гетероструктур при температуре 700°C, после чего в обеих гетерограницах Ge/GeSi и GeSi/Si(001) наблюдаются дислокационные сетки различной степени упорядоченности, состоящие в основном из красивых дислокаций несоответствия.

Одной из наиболее перспективных низкоразмерных систем при создании оптоэлектронных приборов ИК-диапазона являются напряженные сверхрешетки (СР) II типа GaSb –InAs (рис.2). Электронные и оптические свойства этих СР могут варьироваться от полуметаллических до полупроводниковых путем изменения толщины отдельных слоев. Чередующиеся слои GaSb и InAs в таких СР сопряжены когерентно. При этом слои InAs в плоскости роста находятся под воздействием двухосного растяжения, а слои GaSb подвергаются деформации сжатия. В работе анализируется атомное строение и элементный состав границ сопряжения, а также - распределение упругих деформаций в направлении роста СР.

Гетероэпитаксиальная система GaAs/Si(001) представляет интерес с точки зрения интеграции кремниевой электроники и элементной базы на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ для различных приборных реализаций. На рис. 3а показано распределение дислокаций по толщине такой системы, а на вставке к рисунку - изображение границы раздела GaAs – Si, полученное при наклоне образца на 18 градусов вокруг направления [1-10], параллельного гетерогранице. Отчетливо видна хорошо упорядоченная сетка дислокаций несоответствия(ДН). ВРЭМ изображение гетерограницы GaAs – Si показано

на рис.3б, а результаты его цифровой обработки методом геометрической фазы- на рис.3с – 3е. Цифровая обработка позволяет выделить места нарушений кристаллической структуры, в данном случае - места выхода ДН на поверхность поперечного среза.

Полученная информация использована для установления причин и факторов, влияющих на морфологию и структурное совершенство исследованных систем, а также для определения механизмов дефектообразования и возможных путей снижения плотности дефектов структуры.

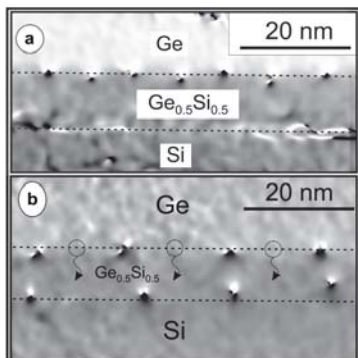


Рис.1(слева). Распределение дислокаций несоответствия в границах раздела Ge-GeSi и GeSi-Si после роста (а) и после отжига (б)[3].

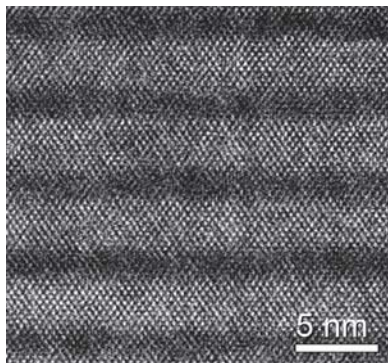


Рис.2 (справа). ВРЭМ изображение поперечного среза (110) фрагмента короткопериодной сверхрешетки GaSb-InAs, выращенной методом МЛЭ в ИФП СО РАН: GaSb - светлые области, InAs - темные области.

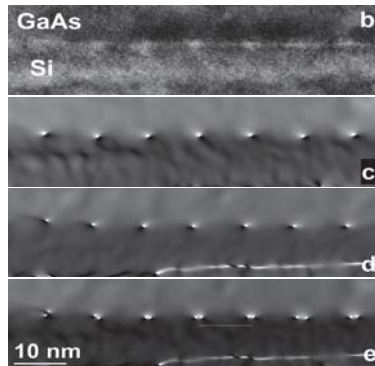
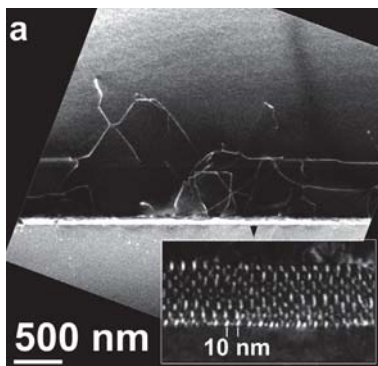


Рис.3. Темнопольное ПЭМ изображение поперечного сечения (110) гетеросистемы GaAs/Si(001). На вставке к (а) фрагмент изображения гетерограницы, полученного при наклоне образца вокруг оси [1-10] на 18 градусов. На рис.5(б) показано экспериментальное ВРЭМ изображение границы раздела GaAs – Si и результаты его цифровой обработки. На «с» и «д» - места обрыва экстраплоскостей (111) и (-1-11), соответственно. На «е» - сумма изображений «с» и «д».

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-02-12124-офи-м) и РНФ (проект № 14-12-00767).

1. А.К.Гутаковский, А.Л.Асеев Исследование полупроводниковых гетеросистем современными методами просвечивающей электронной микроскопии, Нанотехнологии в полупроводниковой электронике (под ред. А.Л.Асеева), издательство СО РАН, 2004, с.154-179
2. А.К.Гутаковский, А.Л.Чувиллин, Se Ahn Song. Известия РАН, 2007, сер. физ., т.71, №10, с. 1464–1470.
3. Yu.B. Bolkhovityanov, A.S. Deryabin, A.K.Gutakovskii, L.V. Sokolov, A.P. Vasilenko. Acta Materialia, (2013), v. 61, issue 14, pages 5400–5405.

Электронная микроскопия биметаллических структур Pt-Pd на саже

В.Г. Жигалина¹, О.М. Жигалина¹, А.Л. Чувилін^{2,3}, Н.А. Майорова⁴,
О.А. Хазова⁴, Д.Н. Хмеленин¹

¹ ФГБУН Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
119333, г. Москва, Ленинский проспект, 59, Россия

² CIC nanoGUNE Consolider, Av. De Tolosa 76, San Sebastian, Spain

³ IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48011, Bilbao, Spain

⁴ ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31, Россия

Для решения задачи широкого применения топливных элементов необходимо, с одной стороны, увеличивать скорость электродных реакций, а с другой - уменьшать содержание драгоценных металлов-катализаторов. Известно, что добавление второго металла, например, Ru к Pt, увеличивает активность катализатора в реакции окисления метанола, благодаря появлению на поверхности рутения кислородных частиц при более низких анодных потенциалах [1]. Последнее время большое внимание уделяется бинарным катализаторам, в которых тонкий слой платины покрывает ядро из менее благородного металла. При этом обычно наибольшая активность наблюдается, если удастся сформировать тонкий слой платины на поверхности другого металла [2]. Биметаллические наночастицы могут стать эффективным решением этой сложной задачи.

Помимо электронной структуры, важную роль играет структурный фактор: тонкая структура, состав поверхности наночастиц, относительное пространственное распределение металлов. Дефекты структуры наночастиц могут играть ключевую роль в увеличении площади активных поверхностей катализаторов. Поэтому существует серьезная необходимость идентификации тонкой структуры биметаллических наночастиц, что, в свою очередь, дает информацию о синтезе и связи между структурой и активностью этих систем.

В данной работе было проведено исследование формирования биметаллических структур катализаторов Pt/Pd на углеродном носителе (сажа Vulcan XC-72) с различным соотношением металлов и установление связи с каталитической активностью полученных систем. Биметаллические катализаторы были получены методом импульсного электрохимического осаждения [2-4].

Структуру композита изучали методами РЭМ, ВРЭМ, ПРЭМ, ЭДА и поэлементного картирования с использованием микроскопов FEI Tecnaі G² 30 ST, FEI Titan 80-300 с probe-корректором и FEI Titan 60-300 с image-

корректором сферической аберрации при 300 кВ, а также FEI Helios 600 DualBeam™ NanoLab при 30 кВ.

После обобщения полученных данных эволюцию структуры катализатора на саже при изменении соотношения металлов Pd-Pt можно описать следующим образом. В первом случае кристаллы Pt размером несколько нанометров образовывали скопления вокруг частиц Pd, при уменьшении количества платины ($\text{Pt}:\text{Pd} = 7:1$) металлы на саже в основном располагаются в виде звёздчатых скоплений, где в центре, по-видимому, находятся частицы Pd, а «лепестки» представляют собой поликристаллические образования Pt размером в несколько нанометров (рис. 1). При соотношении $\text{Pt}:\text{Pd} = 1:25$ структура биметаллического катализатора представляет собой отдельные частицы Pd или Pd-Pt, а также частицы Pt менее 1-2 нм, расположенные на саже.

Электрохимические измерения активности платино-палладиевых катализаторов показали исключительно высокие токи восстановления кислорода при ультра малом количестве Pt на поверхности палладиевого ядра.

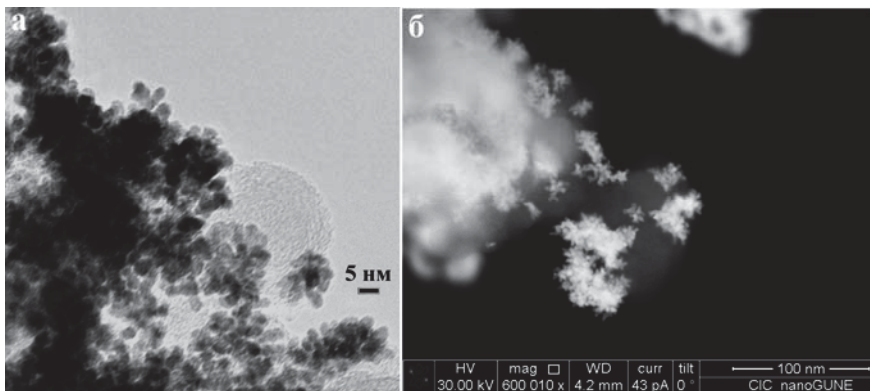


Рис. 1. ПЭМ-изображение избыточного количества Pt на поверхности сажи (а); ПРЭМ-изображение звёздчатых структур, образованных Pt на Pd (б).

Работа частично выполнена на оборудовании ЦКП ИК РАН при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-3-00123).

1. Watanabe M., Motoo S.J. // J. Electroanal. Chem. 1975. V. 60. P. 267.
2. Sasaki K., Wang J.X., Naohara H., Marinkovic N., More K., Inada H., Adzic R.R. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 2645.
3. Kulp C., Chen X., Puschhof A., Schwamborn S., Somsen C., Schuhmann W., Bron M. // Chem. Phys. Chem. 2010. V. 11. P. 2854.
4. Майорова Н.А., Жигалина О.М., Жигалина В.Г., Хазова О.А. // Электрохимия. 2014. Т. 50. Вып. 3. С. 1.

Электронная микроскопия высокого разрешения и просвечивающая растровая электронная микроскопия нанокомпозитов $1\text{TbBr}_3@\text{ОСНТ}$

Н.А. Киселев¹, А.С. Кумсков¹, А.А. Елисеев², Н.И. Вербицкий²,
А.Л. Васильев^{1,3}, В.Г. Жигалина, Дж. Слоан⁴

¹ Институт кристаллографии РАН,

119333, Россия, Москва, Ленинский проспект 59.

² МГУ, Факультет наук о материалах, 119991, Россия, Москва, Ленинские Горы 1

³ НИЦ "Курчатовский институт",

123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

⁴ Университет Варвика, Великобритания, Ковентри CV4 7AL.

Образцы нанокompозитов $1\text{TbBr}_3@\text{ОСНТ}$ исследованы методом ВРЭМ и методом просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с использованием кольцевого широкоугольного детектора темного поля (HAADF) на приборе JEOL ARM200F при 80 кВ и Zeiss Libra 200FE при 200 кВ. Электронная структура композитов исследована методами КР-спектроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения и фотоэмиссионной спектроскопии. Установлена структура 1D TbBr_3 кристаллов, инкапсулированных во внутренние каналы ОСНТ. У массивного 3D соединения бромид тербия по литературным данным имеется несколько модификаций (Tb_8Br_5 , Tb_7Br_6 , TbBr_3) [1], обладающих моноклинной и ромбической сингонией с относительно большой кристаллической решеткой.

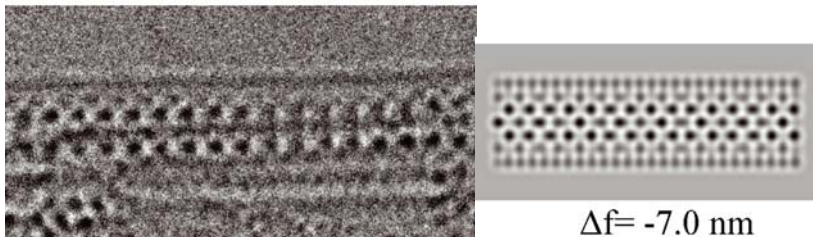


Рис. 1. Одна из проекций нанокompозита $1\text{D TbBr}_3@\text{ОСНТ}$ и расчетное изображение, соответствующее дефектной триклинной структуре.

Согласно данным локального рентгеноспектрального анализа стехиометрия бромида тербия в каналах ОСНТ отличается от таковой для объемного соединения и соответствует структурной формуле $\text{TbBr}_{3.5}$. Структура одномерного кристалла в канале ОСНТ сильно отличается от своего трехмерного аналога, наиболее вероятно, имеет триклинную сингонию. Вместе

с тем, наблюдается, по крайней мере, три варианта структуры 1D TbBr. В первом типе структуры наблюдается периодический дефект – вакансии одиночного атома (Рис. 1). На ряду с этим выявлены крупные ромбовидные дефекты (Рис. 2). В другом случае наблюдается другая версия периодического дефектообразования в структуре. На микрофотографиях HAADF (Рис. 3) наблюдается структура, близкая к первому типу структуры.

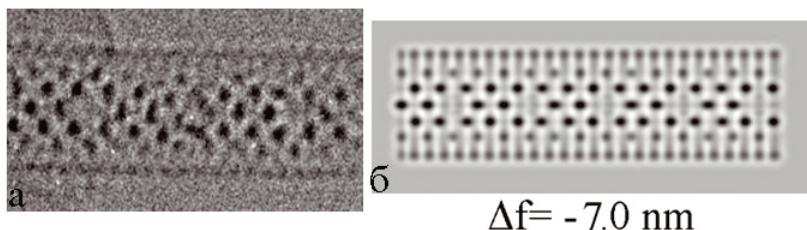


Рис. 2. Микрофотография нанокompозита 1DTbBr@OCHT в одной из проекций, структура с крупными ромбовидными дефектами и расчетное изображение.

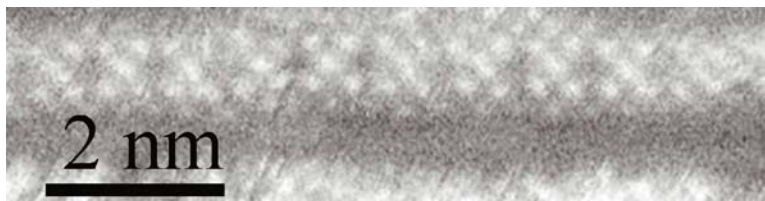


Рис. 3. HAADF изображение нанокompозита 1DTbBr@OCHT.

Относительное многообразие структурных вариантов, как мы предполагаем, объясняется различным координационными числами в одномерных структурах.

Исследования электронной структуры показали наличие химического связывания между одномерным кристаллом и стенкой нанотрубки, а также перенос электронной плотности со стенок OCHT на внедренный кристалл.

1. Olejak-Chodan M., Lasocha W., Eick H.A.(1988) *An X-Ray powder diffraction study of the chloride-bromide systems of trivalent gadolinium, terbium, and ytterbium. J. Solid State Chem.*, 73, p. 259.

Выявление методами просвечивающей электронной микроскопии микроструктуры полиэлектrolитного комплекса хитозана и сульфатилцеллюлозы

В.В.Клечковская¹, А.С.Орехов¹, Ю.Г.Баклагина², С.В.Кононова²,
В.А.Петрова², Е.В.Кручинина²

¹ ФГБУН Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, Москва, Россия

² ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

Первапорационные мультислойные мембраны, в основе которых лежат полимерные комплексы полиэлектrolитного типа, отличаются высокой производительностью и селективностью выделения полярных жидкостей и, в первую очередь, воды из сложных органических или водно-органических смесей.

Несмотря на большой объем экспериментальных данных, отражающих условия образования ПЭК [1], до сих пор крайне мало информации о структуре содержащих ПЭК мембран, что сильно затрудняет разработку модели работы полиэлектrolитного комплекса в процессе разделения. Одними из наиболее интересных на сегодняшний день полиэлектrolитных комплексов для таких мембран являются ПЭК на основе хитозана, обладающего уникальными физико- химическими и биологическими свойствами (биосовместимость, антимикробная активность, относительно высокая жесткость, сильные межмолекулярные взаимодействия). Недавно была предложена новая композиция для формирования таких комплексов – хитозан -сульфатилцеллюлоза (ХЗ/СЭЦ). Структурные исследования нового полиэлектrolитного комплекса предполагают получение данных на наноуровне о структуре ХЗ/ПЭК/СЭЦ и, что особенно важно, установление взаимосвязи структурных особенностей ХЗ/ПЭК/СЭЦ с его физическо-химическими свойствами.

Для получения максимально полной информации о структурных особенностях ХЗ/ПЭК/СЭЦ были использованы методы: спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПРЭМ) и дифракция электронов (ДЭ).

1. Ю. Г. Баклагина, С. В. Кононова, В. А. Петрова “Изучение полиэлектrolитных комплексов хитозана сульфатилцеллюлозы // Кристаллография, 2013, том 58, № 2, с. 278–286



Исследование границы раздела гетероструктуры Ba(Sr)TiO₃/MgO методом HAADF STEM

А.Н. Кускова, О.М. Жигалина

ФГБУН Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
119333, г. Москва, Ленинский проспект 59, Россия

Гетероструктуры тонкая сегнетоэлектрическая пленка/диэлектрическая подложка являются перспективными материалами для построения устройств функциональной микро- и нанoeлектроники [1,2]. Улучшение физических характеристик таких структур напрямую связано с улучшением кристалличности тонких пленок, которая, в свою очередь, зависит от взаимодействия материалов пленки и подложки через границу раздела. Возникающие в процессе роста внутренние механические напряжения релаксируют путем образования дислокаций несоответствия, опускающихся по мере увеличения толщины пленки, к границе раздела [3]. Как было показано в [4], локальное строение ядер дислокаций и их стехиометрия в объеме SrTiO₃ влияют на электрические свойства материала. В связи с этим, возникает необходимость исследования структуры границы раздела и присутствующих на ней дислокаций на атомарном уровне. Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (STEM) с коррекцией аберрации и применением широкоугольного детектора темного поля (HAADF) является незаменимым инструментом для проведения таких исследований.

В настоящей работе исследованы границы раздела пленок Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ (BST) толщиной от 6 до 120 нм, выращенных методом магнетронного распыления [5] на монокристаллических подложках MgO (001). Перовскитная структура BST на срезе (001) может иметь два типа окончаний: плоскостью Ba(Sr)O или плоскостью TiO₂. Следовательно, эпитаксиальный рост на (001) MgO может начинаться с какой-либо из этих двух плоскостей. Анализ, проведенный методом геометрической фазы [3], позволил выявить дислокации несоответствия на границе раздела в виде дополнительных полуплоскостей, образующихся в пленке с вектором Бюргерса $\frac{1}{2}a_{\text{BST}}\langle 100 \rangle$. На рис.1 представлено электронно-микроскопическое изображение пленки толщиной 120 нм. Стрелками указаны дополнительные полуплоскости, средний период следования которых, измеренный по нескольким изображениям, составляет 3.6 нм. Эта величина меньше периода, рассчитанного с учетом параметров решеток объемных материалов BST и MgO, равного 3.75 нм). Цифрами на рис. 1. показано количество плоскостей в каждом материале, расположенных между дислокациями несоответствия. Видно, что в качестве дополнительных полуплоскостей могут появляться как

плоскости Ba(Sr)O (первые две стрелки), так и плоскости TiO₂ (последние две стрелки). Процесс визуализации границы раздела и присутствующих на ней ядер дислокаций усложняется не только из-за искажений кристаллических решеток в этой области, но и из-за диффузии атомов пленки в подложку, а также неровностей на поверхности подложки. Сопоставление результатов, полученных на модельных изображениях, с экспериментальными, позволило сделать вывод о наличии или отсутствии диффузии атомов на границе. В первом случае (рис. 1б) дополнительная полуплоскость Ba(Sr)O появляется на границе раздела, где пленка начинается со слоя Ba(Sr)O, во втором случае (рис. 1в) на аналогичной границе раздела появляется дополнительная полуплоскость TiO₂. Анализ изображений показал, что не существует преимущественной конфигурации для ядер дислокаций в зависимости от атомного слоя, присутствующего на границе раздела или от дополнительной полуплоскости, возникающей в пленке.

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ №14-02-31223-мол_а, в том числе с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки.

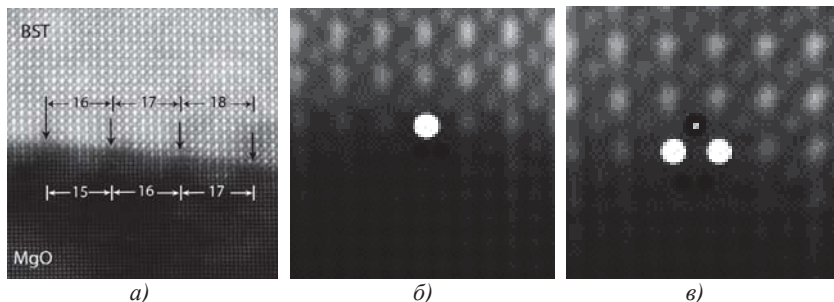


Рис. 1. HAADF STEM изображения границы раздела BST/MgO. а) Стрелками обозначены дополнительные полуплоскости в пленке, цифрами – количество полуплоскостей между ними в пленке и подложке; б), в) – увеличенные изображения ядер дислокаций: белыми кружками обозначены атомные колонки Ba(Sr), черными – MgO, черным с белым – TiO.

1. Сигов А.С., Мишина Е.Д., Мухортов В.М. // ФТТ, 2010, 52, Вып. 4, с.709-717.
2. Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. // М.: Энергоатомиздат. 2011. 174 с.
3. Жигалина О.М., Кускова А.Н., Чувилин А.Л., Мухортов В.М., Головки Ю.И., Kaiser U., Гайнутдинов Р.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2009, №7, с. 55-60.
4. C. L. Jia, A. Thust, K. Urban // Phys. Rev. Lett., 2005, 95, 2255061-2255064.
5. Мухортов В.М., Толмачев Г.Н., Головки Ю.И., Мащенко А.И. // ЖТФ, 1998, 68, вып. 9, с.99-103.

Структура и свойства слоистосиликатных нанокомпозитов на основе полиамида-6, полученных полимеризацией *in situ*

А.С. Орехов^{1,2}, А.Л. Васильев^{1,2}, С.В. Чердынцева¹, С.И. Белоусов¹,
С.В. Крашенинников¹, А.В. Бакиров¹, Т.Е. Григорьев¹,
К.В. Демиденко³, С.Н. Чвалун¹

¹ НИЦ Курчатовский институт, Москва, Россия

² ФГБУН Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, Москва, Россия

² ЗАО «МЕТАКЛТЭЙ», 127591, Москва, Россия

Полиамид-6 является одним из широко распространенных крупнотоннажных полимеров, применяющихся в различных областях промышленности. Основным способом получения полиамида-6 (до 98 % общего объема) является метод гидро- литической полимеризации, и лишь остальные 2 % полимера синтезируют с помощью анионной полимеризации.

Для улучшения свойств композита используется метод добавление в матрицу полимера наноразмерных наполнителей, которые позволяют повысить механические, термические и барьерные свойства материала. При этом требуется достичь равномерного распределения наночастиц в полимере и формирования усиленной перколяционной сетки взаимодействующих друг с другом частиц. Наиболее оптимальными для таких целей наполнителями могут быть частицы с большим характеристическим отношением продольных и поперечных размеров, например различные нанотрубки или нановолокна, в том числе углеродные нанотрубки и слоистые силикаты. Один из перспективных алюмосиликатов, который может быть использован в качестве наполнителя, является глинистый минерал – монтмориллонит (ММТ), кристаллическая решетка которого представляет собой трехслойный пакет, в котором слой, состоящий из октаэ- дров кислорода с центральным атомом Al, совмещен с двумя внешними слоями, образованными кремнекислородными тетраэдрами [1].

В данной работе, используя методы просвечивающей электронной микроскопии, были изучены структурные особенности нанокомпозитов на основе полиамида и ММТ, а так же произведены сопоставления данных микроскопии с данными комплексов свойств данных образцов.

1. Чердынцева С.В., Белоусов С.И., Крашенинников С.В., Васильев А.Л., Орехов Антон С., Бакиров А.В., Григорьев Т.Е., Демиденко К.В., Чвалун С.Н. «Структура и свойства слоистосиликатных нанокомпозитов на основе полиамида-6, полученных полимеризацией «*in situ*» и смешением в расплаве» // Российские Нанотехнологии, 2013 г., том 8, №11–12, С. 76–81.



ВРПЭМ исследования гетероструктур с квантовыми точками InGaAs/GaAs и фосфидными слоями GaAsP

Д.А. Павлов¹, Е.И Волкова¹, Н.В. Малехонова¹, Д.С Сорокин¹, Н.В Байдусь²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

г. Нижний Новгород, пр. Гагарина 23, Россия

² Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ,

г. Нижний Новгород, пр. Гагарина 23, Россия

Атомное строение и оптоэлектронные свойства квантово-размерных гетеронаноструктур (КРГНС) с квантовыми точками (КТ) в значительной степени определяются распределением в них полей упругих деформаций. Твердые растворы с фосфором $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ имеют постоянную решетки меньшую в сравнении с GaAs и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Таким образом, слои $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, выращенные ниже или выше слоя КТ, могут быть применены для управления деформациями кристаллической решётки в гетеронаноструктурах, что в свою очередь может быть использовано для контроля процесса массивов nanoостровков $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, формирующихся по механизму Странски-Крастанова.

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния тонкого фосфидного слоя, сформированного под слоем КТ, на структурные характеристики последних. Образец с фосфидными слоями был выращен методом МОС-гидридной эпитаксии.

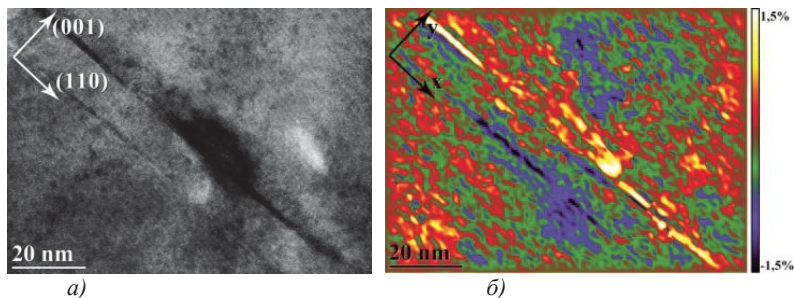


Рис. 1. Изображения: а) ВРПЭМ снимок гетероструктуры с КТ и фосфидным слоем под ней, выращенной на подложке GaAs (001) (JEM2100F) б) Карта полей деформаций кристаллической решетки исследованной структуры в ростовом направлении [001].

Структурный и элементный анализ исследованных образцов проводился на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM-2100F, оснащённом рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) X-Max Oxford Instruments. Анализ снимков высокого разрешения и построение карт распределения упругих деформаций производились методом геометрической фазы (GPA).

По снимку высокого разрешения (рис. 1а), полученному на просвечивающем электронном микроскопе, методом геометрической фазы [2] была построена карта распределение полей деформаций кристаллической решетки для ростового направления [001] (рис.1б.).

На рис. 1б можно видеть под квантовой точкой фосфидный слой, характеризующийся меньшим межплоскостным расстоянием в направлении (001), нежели окружающая его матрица GaAs – соответственно на карте полей деформаций он выделяется синим цветом. Существенными положительными деформациями отличается область самой квантовой точки, что связано с присутствием In.

1. Бедный Б.И., Байдусь Н.В., ФТП, 1996, 30 (2), 236-243.
2. Hÿtch M. J., J.-L. Putaux, J. Thibault., Philosophical Magazine, 2006, 86: 29-31,46414656.

Определение оптимальных параметров роста сверхрешеток AlGaAs/GaAs с помощью ВРПЭМ исследований

Д.А.Павлов, Н.В.Малехонова, А.И.Бобров, Э.А.Коблов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ),
603022, г. Нижний Новгород, Россия

Сверхрешетки интересны тем, что позволяют создавать принципиально новые квазиматериалы с наперед заданными свойствами, такими как ширина запрещенной зоны, размеры разрешенных и запрещенных минизон, а также использованием эффектов, которые в объемных полупроводниках либо не наблюдаются вообще, либо наблюдаются только при определенных условиях. В настоящее время сверхрешетки применяются во многих приборах оптоэлектроники.

Данная работа ставит перед собой задачу выяснения оптимальных параметров роста периодической гетеросистемы материалов AlGaAs/GaAs в зависимости от времени прерывания роста на гетеропереходе.

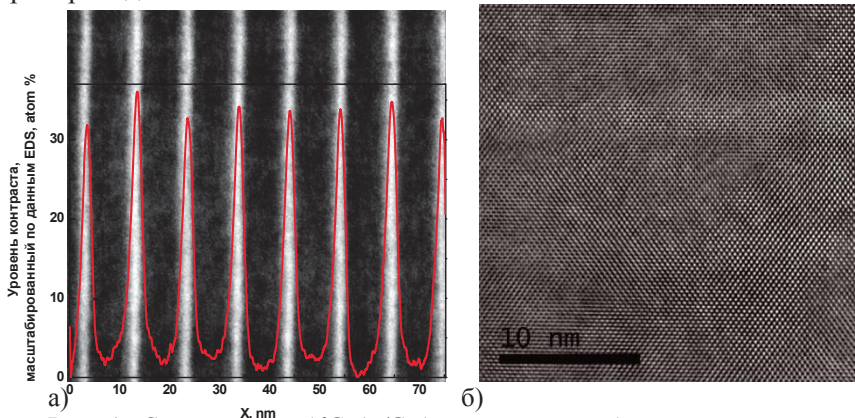


Рис. 1. Сверхрешётка AlGaAs/GaAs, выращенная без прерывания методом МОС-гидридной эпитаксии (AIX 200 RF), изображения: а) СТЭМ (JEM 2100F); б) ВРПЭМ (JEM 2100F).

На рис.1. приведены снимки высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) и сканирующей просвечи-

вающей электронной микроскопии (СПЭМ) полученные на микроскопе JEM2100F при ускоряющем напряжении 200 КэВ. По СПЭМ-снимку был построен профиль распределения Z-контраста и масштабирован по данным энергодисперсионной спектроскопии (EDX) (детектор X-Max Oxford Instruments). Данный профиль характеризует распределения Al в структуре, и тем самым показывает реальную форму барьерных слоев.

В данной работе были исследованы три сверхрешетки, выращенные методом МОС-гидридной эпитаксии на установке AIX 200 RF, при одинаковой температуре равной 700°C. Образцы отличались лишь одной характеристикой – временем прерывания роста на гетеропереходе, которое составило 0, 1 и 3 секунды.

Структурный анализ показал, что гетеросистема, выращенная без прерывания, имеет наиболее резкие гетерограницы. Период сверхрешеток и концентрация Al в барьерах отличаются от заданных параметров. Предполагалось получить период 11,5 нм, а концентрацию Al порядка 45%. СПЭМ и ЭДС анализ показали, что период составил $10,6 \pm 0,3$ нм, а концентрация Al 36%.

1. B. Rafferty, P.D.Nellist, S.J.Pennycook. Journal of Electron Microscopy, 2001, 50(3), 227-233.
2. С.В. Хазанова, Н.В. Байдусь, Б.Н.Звонков, Н.В.Малехонова, Д.А.Павлов, А.И.Бобров, В.Е. Дегтярев, Д.С. Смотрин. ФТП, 2012, 46,.1510-1514

Формирование ориентированной гексагональной фазы кремния

Д.А. Павлов, Н.О. Кривулин, А.И. Бобров, А.В. Пирогов

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ),
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23*

Наиболее распространенной в земных условиях кристаллической фазой кремния является алмазная. Кроме неё также существует ряд аллотропных форм этого материала. Среди них одной из наименее изученных является вюрцитная модификация. Одним из возможных путей получения вюрцитного кремния является применение ориентированных механических напряжений, оказываемых на атомную кристаллическую структуру классического алмазоподобного монокристалла [1]. До настоящего времени не ставилось задачи получения структурно модифицированного кремния, выращенного на сапфире, с подобным кристаллическим строением. При этом свойства такого материала (в том числе электрофизические и оптические) могут значительно отличаться от свойств обычного кремния.

Для получения слоёв кремния на сапфире (КНС) использовался метод сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии [2]. Создание структур КНС было реализовано на базе УВН-63П-I. Исследование выращенных таким образом КНС-слоев производилось на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F (JEOL, Япония). Приготовление поперечного среза структуры КНС было реализовано при помощи специальной оснастки (Gatan, США) по стандартной технологии.

Как следует из данных электронографии наибольшая плотность дефектов двойникования в слоях кремния на сапфире наблюдается при температуре роста 600°C. Таким образом, наиболее вероятно появление новой фазы кремния именно при данной температуре.

Детальные исследования методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии таких слоев кремния на сапфире выявили наличие множественных областей скопления дефектов двойникования [3]. На рисунке 1а представлен снимок в атомном разрешении одной из таких областей (белыми стрелками указаны кристаллографические направления, соответствующие росту кремния в ориентации (110) на R-срезе сапфира). Можно видеть, что дефекты двойникования идут непосредственно один за другим, образуя непрерывный массив областей интенсивного двойникования и скопления дефектов упаковки, формирующих собственную кристаллическую структуру. Его структура, исходя из теоретических соображений, должна описываться в терминах двухслойной плотнейшей упаковки, характерной для гексагональной структуры кремния. На рисунке 1б пред-

ставлен обычный монокристаллический кремний с единичным двойником. Из представленных снимков, очевидно, что кристаллическая структура массивов дефектов двойникового отличается от структуры объемного монокристаллического материала.

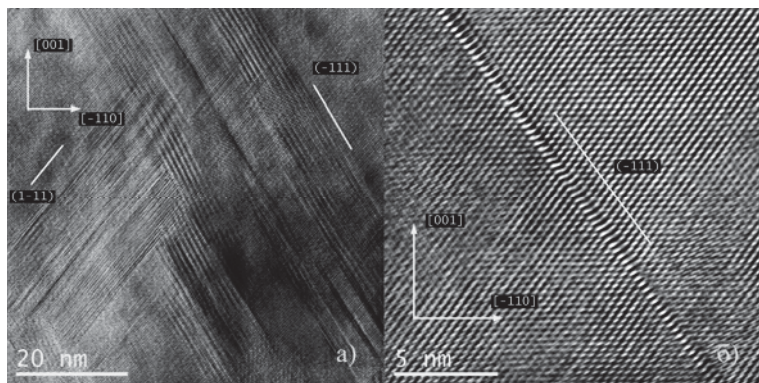


Рис. 1. Детальные снимки слоя кремния на сапфире: а) область с множеством областей двойникового; б) область кремния с единичным микродвойниковым дефектом.

Для определения структурных особенностей этих включений был поставлен дифракционный эксперимент в режиме нанодифракции (NBED). В результате индицирования полученных электронограмм была подтверждена гипотеза о том, что структура кремния в области массива дефектов двойникового отлична от кремния в структурном типе алмаза и близка к вюрцитной.

Таким образом, исходя из теоретических предпосылок и микроскопических исследований, можно предположить, что в области массива дефектов двойникового образуется новая кристаллическая решётка кремния, отличная от окружающей матрицы. В работе выдвинута гипотеза о гексагональном строении фазовых включений модифицированного кремния на основе общих теоретических представлений о дефектообразовании в данных структурах.

1. И.М. Шмытько, А.Н. Изотов, Н.С. Афоникова, С. Виейра, Г. Рубио. ФТТ, 1998, 40, №4, 746 – 749.
2. П.А. Шияев, Д.А. Павлов, Е.В. Коротков, М.В. Треушников. Материалы электронной техники, 2008, №2, 62 – 66.
3. Д.А. Павлов, П.А. Шияев, Н.О. Кривулин, А.И. Бобров, А.В. Пирогов. Вестник ННГУ, 2013, №4 (1), 38 – 41.

Определение деформаций в островках кремния на сапфире методом нанодифракции

Д.А. Павлов, Н.О. Кривулин, А.И. Бобров, А.В. Пирогов

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ),
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23*

Совершенство структур кремний на сапфире (КНС), на которых формируются радиационно-стойкие интегральные микросхемы, является обязательным условием стабильной и правильной работы последних. Наиболее перспективным методом получения совершенных ультратонких слоев КНС является молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ). Для совершенствования данной методики и создания слоев КНС приборного качества, необходимо детальное изучение процессов роста. Визуализация и количественная оценка локальных деформационных полей важна для понимания механизмов роста и дефектообразования, что, в свою очередь, необходимо для оптимизации технологии.

Рассогласование кристаллических решеток кремния и сапфира приводит к тому, что на начальных стадиях гетероэпитаксии КНС происходит формирование nanoостровков. Достигая высоты примерно 8 нм куполообразные островки КНС начинают преимущественно расти в латеральных размерах и приобретают форму усеченного купола [1]. Возник вопрос о распределении деформаций в данных островках.

Высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия (ВРПЭМ) позволяет напрямую визуализировать атомное строение исследуемого объекта, в том числе локальные поля искажений кристаллической решетки вблизи дефектов и границ раздела (при использовании дополнительных методик цифровой обработки снимков). В данной работе микроскопические исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F (JEOL, Япония). Приготовление поперечного среза структуры КНС было реализовано при помощи специальной оснастки (Gatan, США) по стандартной технологии.

Для исследований отбирались островки без дефектов кристаллической структуры, максимальные размеры которых составляли 8 нм в высоту и 15 нм в ширину. Получение картин нанодифракции происходило в нескольких точках по направлению роста структуры от сапфировой подложки к вершине островка кремния (на рисунке 1 стрелкой обозначено направление снытия картин нанодифракции).

Оси зон сапфира соответствует направление [2,-2,0,1]. Для кремния же – [1,1,0]. Пример картин нанодифракции можно видеть на рисунке 2.

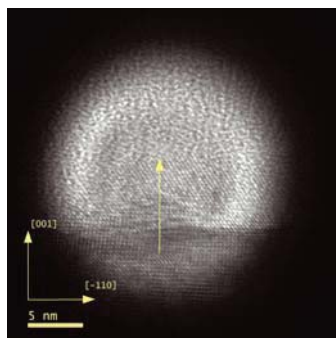


Рис. 1. Островок КНС в котором проводилось измерение.

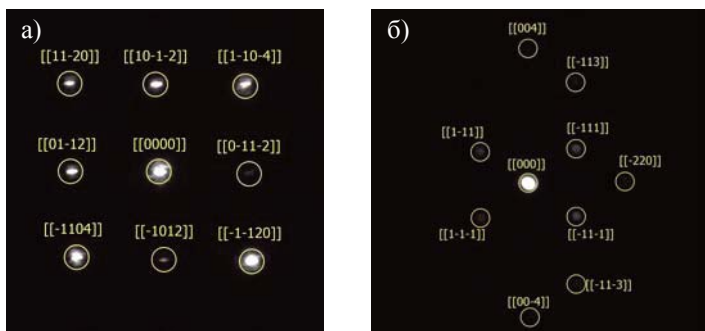


Рис. 2. Пример картин нанодифракции: а) сапфировая подложка; б) островок кремния.

После идентификации и расшифровки полученных картин нанодифракции были рассчитаны параметры деформации кремния в островке относительно ненапряженного чистого кремния в той же ориентации. В результате чего было установлено, что кристаллическая решетка кремния в островках растянута на $1,2 \pm 0,5\%$ в направлении роста, в латеральном же – сжата на $1,4 \pm 0,5\%$, что хорошо согласуется с теоретическими представлениями о процессе гетероэпитаксиального роста структур КНС.

Выполнено при финансовой поддержке РФФИ (12-02-31686).

1. Д.А. Павлов, П.А. Шильяев, Н.О. Кривулин, А.В. Пирогов, А.И. Бобров, М.Д. Пегасина. ФТП, 2013, 47, №6, 854 – 858.

Влияния переходных слоёв на плотность дефектов светоизлучающих структур на основе III-N соединений по результатам ПЭМ

Л.М. Сорокин, А.В. Мясоедов, А.Е. Калмыков, М.А. Яговкина,
Е.В. Верховцева, А.Е. Николаев, А.В. Сахаров, В.В. Лундин

*Физико-технический институт им. Иоффе РАН, 194021,
г. Санкт-Петербург, Политехническая 26, Россия*

Нитрид галлия является прямозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны 3.4 эВ. Гетероструктуры на основе его соединений широко применяются в современной оптоэлектронике (светодиоды, лазеры). В связи с тем, что получение нитрид-галлиевых подложек является затруднительным и дорогостоящим, такие приборные структуры получают на сравнительно дешёвых, но с значительным рассогласованием параметров решёток, подложках из сапфира (Al_2O_3) и на дорогостоящих подложках из карбида кремния, но с значительно меньшим рассогласованием параметров решёток. На сегодняшний день сапфировые подложки находят наиболее широкое применение для получения светоизлучающих структур.

В последние годы большой интерес уделяется возможности использования кремниевых подложек. Это обусловлено, во-первых, перспективой интеграции нитрид-галлиевой в кремниевую электронику и, во-вторых, возможностью использования сравнительно дешёвых подложек большого диаметра с хорошей электрической проводимостью. Однако, высокая степень рассогласования решёток (для Si(111) и GaN(0001) рассогласование составляет 17%) приводит к возникновению высокой плотности дислокаций и образованию трещин.

В данной работе представлены результаты ПЭМ исследования двух светоизлучающих структур, полученных на кремниевой и сапфировой подложках с использованием многоступенчатого буфера. Структуры были выращены в одном ростовом процессе методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MOVPE) в полупромышленном реакторе AIX2000HT при адаптированных для роста на кремниевых подложках условиях. Целью работы является исследование влияния переходных слоёв многоступенчатого буфера на структурное качество рабочей структуры.

Структура многоступенчатого буфера состоит из слоя AlN толщиной 70 нм, слоя AlGaIn1 толщиной 230 нм с содержанием Al 94% и 6 слоев AlGaIn2-7 толщиной ~140 нм, в которых процентное содержание алюминия уменьшается по мере удаления от подложки вплоть до слоя чистого нитрида галлия толщиной 500 нм.

Анализ области переходных слоёв AlGaIn показал, что большая часть прорастающих дислокаций останавливается на слое AlGaIn4 с концентрацией алюминия 34% (рис. 1. а). Для структуры на кремниевой подложке плотность прорастающих дислокаций в слоях AlGaIn1-4 составляет $\sim 5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, в последующих слоях плотность дислокаций уменьшилась на порядок. Так же в слоях AlGaIn1-3 выявлены геликоидальные дислокации, которые полностью останавливаются на слое AlGaIn4.

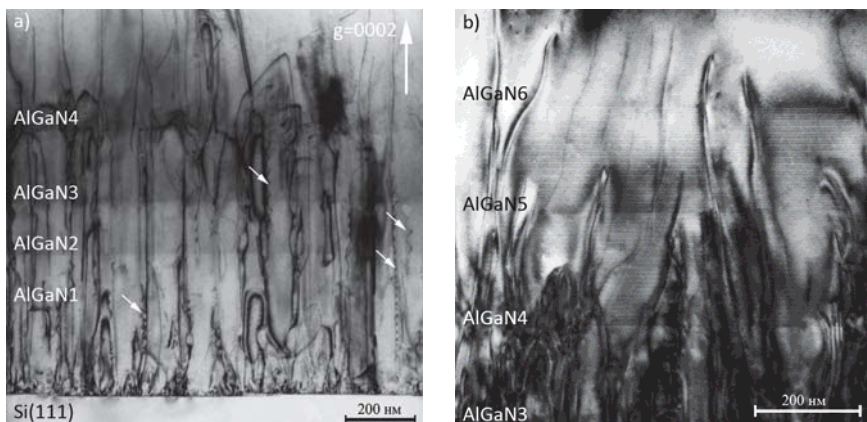


Рис. 1. ПЭМ изображения (Philips EM420): а) область интерфейса и переходные слои AlGaIn1-4, стрелками указаны геликоидальные дислокации; б) периодическая структура в переходных слоях AlGaIn4-6.

В слоях AlGaIn4-6 с концентрациями алюминия 32%, 23%, 12%, соответственно, для обоих образцов наблюдается периодическая структура (рис. 1. б), обусловленные, по-видимому, спонтанной модуляцией состава с периодом 6 нм.

Таким образом, анализ электронно-микроскопических изображений поперечных срезов показал возможность использования переходных слоёв в качестве многоступенчатого буфера для снижения дефектности приборной структуры.

Создание и диагностика магнитных поликристаллических наноструктур

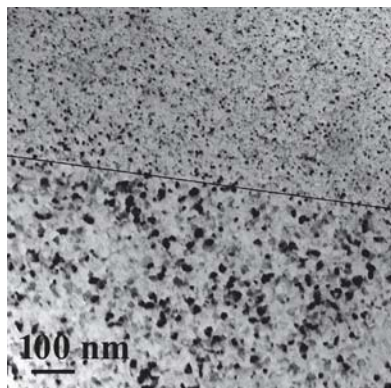
Д.А. Татарский¹, С.Н. Вдовичев^{1,2}, Н.В. Смирнов^{1,2}, С.А. Гусев¹

¹ Институт физики микроструктур РАН, ул. Академическая, д. 7, д. Афонино, Нижегородская обл., Кстовский район, 607680, Россия.

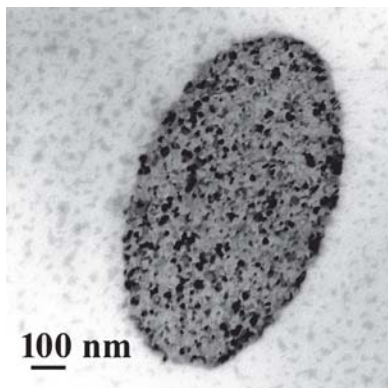
² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, корп.3, г. Нижний Новгород, 603950, Россия

Известно, что в поликристаллических ферромагнетиках из-за наличия полей случайной анизотропии разрушается дальний порядок намагниченности и возникает новый характерный масштаб длины: ферромагнитная длина корреляции R_f [1,2]. Наиболее интересно при этом понять, как наличие нового масштаба длины, помимо обменной длины и толщины доменной стенки, влияет на микромагнитные распределения в поликристаллических частицах.

Методом магнетронного напыления нами были получены пленки $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ с буферным слоем Ni_4Fe на мембранах SiN . Известно, что коэрцитивность таких пленок 2-10 Э [3]. Далее травлением фокусированным ионным пучком из сплошной пленки были получены наночастицы эллиптической формы (рис.1).



а)



б)

Рис. 1. Светлопольное ПЭМ-изображение (Carl Zeiss LIBRA200MC) а) Пленка $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ на мембране SiN , после взаимодействия с фокусированным ионным пучком (ниже черной линии); б) Микрочастица $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ на мембране SiN , полученная из сплошной пленки методом травления фокусированным ионным пучком.

Исследования микрокристаллической структуры с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что травление ионным пучком

ком влияет на средний размер кристаллита (рис.1а). Если до травления средний размер кристаллитов был $\sim 5\text{-}7$ нм, то после травления их средний размер вырос до $10\text{-}12$ нм. Картины микродифракции на пленке, не подвергшейся ионному травлению, и на частице также отличаются (рис.2). Пленка $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ имеет ОЦК-решетку, из-за чего на микродифракции возникают погасания (рис.2а). На частице же появились кольца дифракции, отсутствующие при дифракции на сплошной пленке (рис.2б).

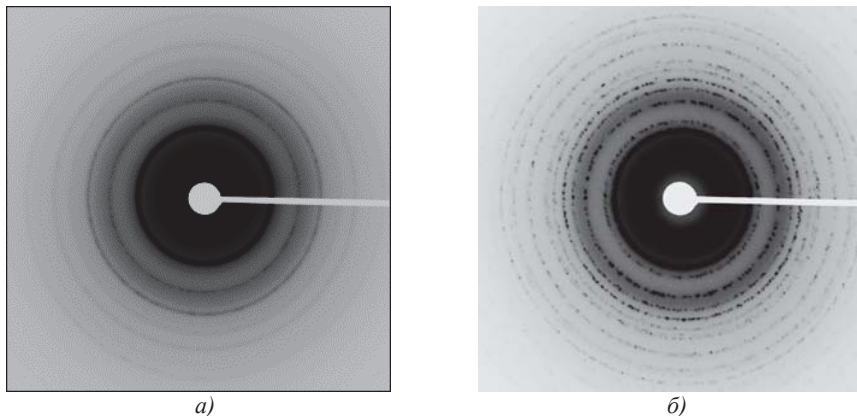


Рис. 2. Микродифракция (Carl Zeiss LIBRA200MC) а) от участка пленки $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ на мембране SiN не взаимодействовавшей с ионным пучком; б) от наночастицы $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ на мембране SiN (см. рис.1б).

В дальнейшем планируется получить наночастицы различных размеров как методом травления фокусированным ионным пучком, так методом электронной литографии. Полученные частицы исследовать как с помощью просвечивающей электронной микроскопии, так и атомно- и магнитосиловой микроскопии.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ, гранта фирмы «ОПТЭК» и Министерства образования и науки РФ. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП "Физика и технологии микро- и наноструктур" при ИФМ РАН.

1. Alben H., Becker J.J., Chi M.C., Journal of Applied Physics, 1978, 49, 1653.
2. Chudnovsky E.M., Saslow W.M., Serota R.A., Physical Review B, 1986, 33, 251.
3. Гусев С.А., Татарский Д.А., Климов А.Ю. и др., Физика Твердого Тела, 2013, 55, 435.

II.
Электронная микроскопия
в исследовании новых материалов,
включая наноструктуры

Электронно-микроскопическое исследование структуры наночастиц Au и Ag в органической пленке фталоцианида меди

И.М. Аристова¹, И.И. Ходос², О.В. Молодцова³, В.Ю. Аристов^{1,3}

¹ *Институт физики твердого тела РАН,*

г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна д.2, 142432, Россия

² *Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,*

г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна д.6, 142432, Россия

³ *HASYLAB at DESY, D-22607 Hamburg, Germany*

Предполагается, что гибридные системы, главным образом состоящие из металлических наночастиц, внедренных в органическую матрицу, могут стать основой для одной из разновидностей нового вида памяти - резистивной памяти с произвольным доступом (RRAM).

Цель данной работы состояла в том, чтобы исследовать с помощью просвечивающей (в том числе и высокоразрешающей) электронной микроскопии, гибридные органико-неорганические системы, состоящие из металлических наночастиц золота и серебра, внедренных в органический полупроводник - фталоцианид меди (CuPc). Органическая матрица CuPc сформирована молекулами с широкой запрещенной зоной и делокализованными пи орбиталями.

В настоящее время установлено, что свойства материалов, образованных с участием наноразмерных (десятки или единицы нанометров) структурных элементов не идентичны свойствам объемных материалов. Так уменьшение размеров металлической частицы приводит к уменьшению ее температуры плавления. Наличие дефектов также может приводить к весьма существенному изменению свойств наночастиц: дефектные наночастицы золота термодинамически более устойчивы, физико-химические свойства имеющих одинаковый размер бездефектных наночастиц серебра и наночастиц, содержащих большое количество двойников существенно различаются [1]. Следовательно, свойства нанокompозитных тонкопленочных материалов, состоящих из металлических наночастиц, внедренных в изолирующую матрицу, могут существенно зависеть от размера наночастиц, их концентрации, объемного распределения, распределения по размерам.

Была отработана методика [2] выращивания высокоориентированных тонких (толщиной до 10 нанометров) органических молекулярных слоев. Термическое напыление металла (Au, Ag) на упорядоченные однородные органические молекулярные пленки CuPc осуществлялось при комнатной температуре в условиях сверхвысокого вакуума ($1-3 \times 10^{-10}$ Торр) в камере

предварительной подготовки, непосредственно связанной с анализатором фотоэлектронного спектрометра. Осаждение металла осуществлялось путем испарения при нагреве золотой или серебряной проволоки высокой чистоты, которая была навита на предварительно тщательно обезгаженную вольфрамовую нить. Скорость осаждения металла, измеряемая с помощью кварцевого толщиномера, составляла 0,1–0,2 нм/мин.

Проведенные исследования показали, что атомы исследуемых металлов самоорганизуются и, вероятно, благодаря поверхностной и объемной диффузии, объединяются, формируя наночастицы, распределенные в объеме органической матрицы. Анализ электронно-микроскопических изображений позволил построить распределение наночастиц по размерам и определить их средний размер в зависимости от номинального покрытия. При этом в каждом случае оценивалось около 500 наночастиц. Была установлена очевидная корреляция среднего размера наночастиц от номинального количества напыленного металла.

Методами электронной микроскопии высокого разрешения (JEM 2100, 200 кэВ) были получены изображения наночастиц. Анализ показал, что основными дефектами в наночастицах золота и серебра являются двойники (Рис.1).

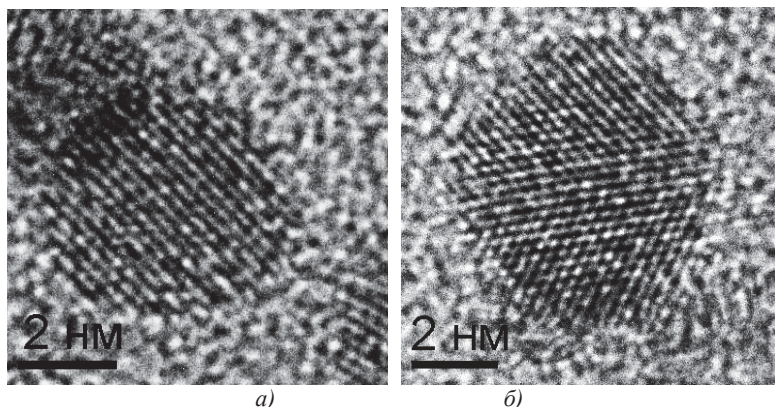


Рис. 1. ПЭМ изображения (JEM 2100) наночастиц золота: а) бездефектная частица; б) двойники в структуре наночастицы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 13-02-00818).

1. *Y. Tang, M. Ouyang*, Nature Mater., 2007, 6, 754 - 759.
2. *V.Yu. Aristov, O.V. Molodtsova, C. Laubschat, V.M. Zhilin, I.M. Aristova, V.V. Kveder, M. Knupfer*, Appl. Phys. Lett., 2010, 97, 113103-1–113103-3.

Изучение эволюции структуры металлических стекол при внешних воздействиях

А.С.Аронин, Г.Е.Абросимова

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Методами просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии исследовано изменение структуры металлических стекол (МС) при термических и механических воздействиях.

Установлено, что под действием термообработки или деформации в структуре первоначально однородной аморфной фазы образуются области, различающиеся по химическому составу и типу ближнего порядка. Рассмотрены различные случаи изменения структуры аморфной фазы и особенности формирующейся кристаллической структуры.

1. Показано, что при термообработке расслоение аморфной фазы приводит к формированию пространственных неоднородностей разного масштаба от нескольких межатомных расстояний (система Cu - Zr -Ti) до десятков нанометров в зависимости от температуры и состава МС (системы Fe-Zr, Ni-Mo-B).

2. Применение термообработки и пластической деформации к МС алюминий – переходный металл - редкоземельный металл способствует образованию нанокристаллов алюминия в аморфной матрице. При термообработке образование нанокристаллов происходит равномерно по образцу, нанокристаллы представляют собой выделения алюминия, остающаяся аморфная матрица расслаивается на области, различающиеся по составу и типу ближнего порядка. При пластической деформации нанокристаллы алюминия расположены в полосах сдвига – областях локализации пластической деформации.

3. Проанализирована структура полос сдвига и их расположение в аморфной матрице после деформации.

4. Результаты исследований структуры в пределах аморфного состояния открывают возможности управлять структурой, формирующейся при кристаллизации. В МС системы Fe-B отжиг в пределах аморфного состояния приводит к последующему образованию двухфазной кристаллической структурой с размером кристаллов, различающимся в 10 раз в зависимости от длительности отжига. Варьируя условия термообработки, можно получить кристаллический образец с аморфной поверхностью или аморфный образец с кристаллической поверхностью (система Fe-B-P).

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 12-02-00537 и 13-02-00232).



Структурные исследования смесей на основе наноцеллюлозы с серебром

Н.Ш. Ашуров, С.Ш. Шахобутдинов, А.А. Атаханов, С.М. Югай,
С.Ш. Рашидова

*Институт химии и физики полимеров АН РУз,
100128, г.Ташкент, ул. А.Кадыри 7^б, e-mail: ashnana2001@yahoo.com*

Одной из важнейших проблем является синтез достаточно стабильных наночастиц заданного размера, в течение длительного времени сохраняющих высокую химическую или биологическую активность, поэтому вопросы получения наночастиц и процессы их стабилизации необходимо рассматривать в комплексе.

К способам управления размерами наночастиц относятся: использование полимерных матриц, позволяющих управлять размерами нанокластеров, полимерной защиты; физические методы управления размерами (обработка ультразвуком, облучение рентгеновским излучением и использование токов высокой частоты). Изменение размера нанокластеров металлов добиваются также варьированием природы восстановителя. Так, использование боргидрида натрия при восстановлении позволяет в большинстве случаев получить наночастицы серебра с узким распределением по размерам в пределах 2-8 нм. Восстановление более мягким восстановителем, таким как гидразин, приводит к образованию более крупных наночастиц металлов с размерами 15-30 нм. При варьировании условий восстановления возможно получение практически монодисперсных наночастиц.

Проведены электронно-микроскопические исследования исследования нанокомпозиций наноцеллюлозы (НЦ) с серебром.

Для получения композиций были использованы растворы нитрата серебра (концентрация 0,01 – 0,1 М) и водные суспензии МКЦ и НЦ. Формирование наночастиц серебра в матрице осуществлены методом фотовосстановления катионов серебра на воздухе при комнатной температуре не фильтрованным светом ртутной лампы ДРШ-250. Ультрафиолетовый (УФ) свет восстанавливает ионы серебра до металлического серебра и позволяет контролировать форму и размер, наночастиц серебра в зависимости от концентрации реагентов и условий реакции восстановления, что может вызвать их рост образуя кластеры.

Полученные образцы нанокомпозигов на основе НЦ и азотнокислого серебра восстановленные под воздействием УФ – облучения содержат наночастицы серебра размером 35-60 нм сферической формы, которые были

получены при добавлении 0,01 М раствора нитрата серебра в 1%-ную водную суспензию НЦ и обработкой УЗ и УФ-облучения.

В тех же условиях при концентрации нитрата серебра 0,1М наблюдается более четко выраженные кластеры серебра. В этом случае диапазон размера и форма частиц наносеребра очень велик. Наблюдаются сферические и линейные формы наночастиц серебра с различными размерами. Увеличение концентрации раствора нитрата серебра приводит к превращению агрегатов частиц в наностержени длиной до нескольких микрометров при ширине 40-50 нм.

Предельные размеры наночастиц определяются конкуренцией двух процессов: с одной стороны – самопроизвольной агломерацией частиц, приводящей к уменьшению удельной поверхности и, соответственно, к уменьшению значения поверхностной функции Гиббса и упругой силой сопротивления «стенок» свободного объема полимерной матрицы по мере роста наночастиц – с другой.

В случае изменения способа получения наночастиц серебра в целлюлозной матрице, также меняется общая картина снимков. При добавлении НЦ непосредственно в раствор нитрата серебра, без предварительного получения водной суспензии НЦ, образуются сферические наночастицы серебра более однородные по размеру (35-45 нм).

Использование МКЦ в качестве матрицы привело к образованию стержнеобразных агломератов серебра в микронных размерах по длине и нанометровых размерах по ширине (50-70 нм). Наночастицы сферической формы почти отсутствуют. В этом случае, возможно, в поверхностных слоях упругое сопротивление матрицы меньше, что, по-видимому, и определяет формирование в них наночастиц больших размеров.

Таким образом, показано возможность формирования наночастиц серебра в целлюлозной матрице в различных формах (сферической, стержнеобразной).

Структура пленок фуллерит-алюминий с различной атомной долей металла

Л.В. Баран

Белорусский государственный университет,
220030, г. Минск, пр. Независимости 4, Беларусь

Интеркалирование фуллерита атомами различных металлов приводит к изменению их физико-механических свойств в широком интервале. Известно, что соединения фуллерита со щелочными металлами проявляют сверхпроводящие свойства [1]. Допирование фуллерита алюминием приводит к изменению не только электрического сопротивления, но и к значительному упрочнению композиционного материала [2]. Степень изменения свойств фуллерита при внедрении в решетку атомов металла, как и стабильность структуры, зависят от атомной доли взаимодействующих компонентов. Поэтому изучение структуры пленок фуллерит – алюминий в зависимости от атомной доли металла является весьма актуальной задачей.

В настоящей работе методами атомно-силовой, просвечивающей и растровой электронной микроскопии исследована структура пленок фуллерит-алюминий с различной атомной долей металла. Пленки получены методом термического напыления в вакууме из смещенного атомно-молекулярного потока атомов алюминия и молекул фуллерена C_{60} . Атомная доля металла варьировалась путем изменения скорости напыления алюминия при постоянной скорости осаждения C_{60} и составила 6, 20 и 50 ат.%.

На рис. 1 представлена структура пленок фуллерит-алюминий, полученная методом ПЭМ.

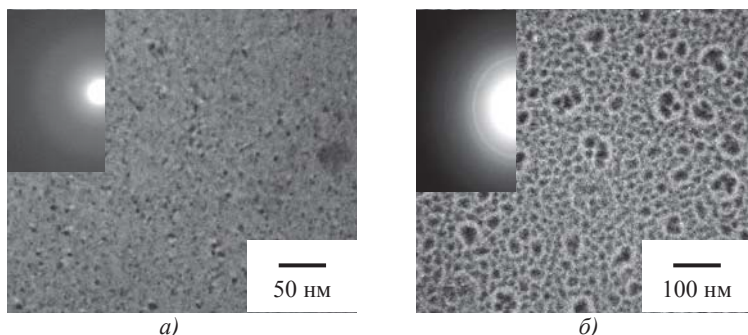


Рис. 1. Изображения ПЭМ (ПЭМ 100) пленок фуллерит-алюминий с различной атомной долей металла: а) 6 ат.%; б) 50 ат.%

При малой концентрации металла формируется аморфная гетероструктура с размером частиц металла менее 10 нм. При увеличении атомной доли металла до 50 % алюминий образует нанокристаллические включения размером до 50 нм.

Исследования, проведенные методом АСМ, показали, что при осаждении на окисленный монокристаллический кремний пленки фуллерит-алюминий образуют гранулированную структуру (рис. 2а, б). В режиме фазового контраста на АСМ-изображениях (рис. 2в, г) увеличивается количество темных включений с увеличением атомной доли металла в пленках фуллерита, на основании чего можно сделать вывод о равномерном распределении алюминия в пленках, что согласуется с данными, полученными методами ПЭМ и РЭМ.

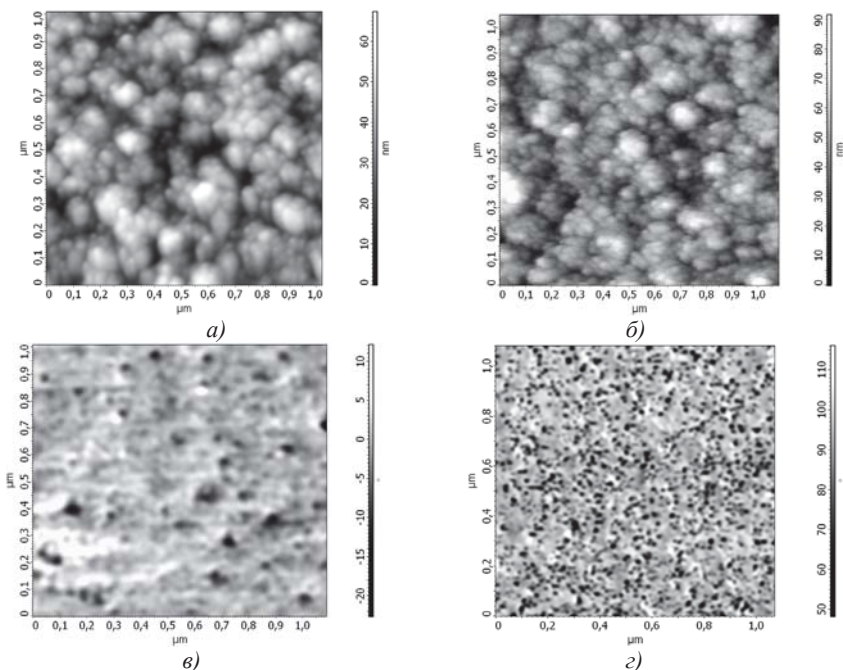


Рис. 2. АСМ-изображения (Solver P47 Pro) пленок фуллерит-алюминий с различной атомной долей металла: а), в) 6 ат.%; б), г) 50 ат.%; в), г) режим фазового контраста

1. T. Shiroka, M. Ricco, G. Fumera, O. Ligabue, and C. Bucci. Fullerenes, Nanotubes, And Carbon Nanostructures, 2004, 1-2, pp. 71–79.
2. В.М. Прохоров, В.Д. Бланк, Г.И. Пивоваров, Л.Ф. Соловьева. Новые перспективные материалы и технологии их получения (НПМ), Сб. научных трудов Международной научн. конф., Волгоград, 20-23 сентября, 2004 г., с. 124-126.

Применение метода сканирующей электронной микроскопии для анализа гранулометрического состава наночастиц BN

И.В. Батенина, А.М. Ковальский, Е.И. Пацера, Д.В. Штанский

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС””, Ленинский проспект, 4, г. Москва, Россия

Последнее время наноматериалы находят все большее применение в инновационных промышленных технологиях. Наночастицы нитрида бора могут быть использованы для структурной модификации и упрочнения металлокомпозитов, в качестве самосмазывающейся добавки к покрытиям, суспензиям или маслам, а также в качестве материала основы для создания на их поверхности мезопористых структур для насыщения и адресной доставки лекарственных веществ. Размер и форма наночастиц являются основными параметрами, определяющими их функциональные свойства. Для ряда применений, особенно в области медицины, размер и распределение частиц по размеру являются критическими характеристиками [1]. В настоящей работе предложен подход к получению более достоверной информации о гранулометрическом составе порошковой смеси сферических наночастиц нитрида бора, который объединяет традиционно используемый метод спектроскопии корреляции фотонов (СКФ) и метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Наносферы нитрида бора были получены методом химического осаждения из газовой фазы в установке индукционного нагрева при температурах в интервале 1300-1400°C. В качестве стартовых компонентов для синтеза использовались реактивы FeO (Ч), MgO (ЧДА) и B (ОСЧ) и реакционный газ NH₃ (ОСЧ). Методика синтеза описана ранее [2].

Твердые продукты синтеза представляют собой преимущественно агломераты частиц сферической формы средним размером 50-70 нм, однако в навесках встречаются и частицы другой морфологии (волокна, частицы неправильной формы, листы) размером 100-300 нм и более 1 мкм. Для разделения агломератов твердых продуктов эксперимента на отдельные частицы применен метод ультразвукового диспергирования навесок и приготовления устойчивых суспензий наночастиц в изопропиловом спирте с использованием ультразвукового гомогенизатора Bandelin Sonopuls HD 2200.

Для определения размеров синтезированных наночастиц BN был использован анализатор субмикронных частиц BECKMAN COULTER N5. В результате проведенных измерений размеров наносфер были получены

протекторные данные, указывающие о возможности агломерирования наночастиц за короткий промежуток времени между измерениями (15-30 мин.). Для анализа гранулометрического состава и контроля морфологии частиц нитрида бора параллельно с измерениями на анализаторе BECKMAN COULTER N5 были проведены исследования диспергированных частиц с применением сканирующей электронной микроскопии на приборе JEOL JSM-7600F. Для исследования методом СЭМ капля суспензии наночастиц переносилась на подложку SiO₂ и высушивалась. Применение метода сканирующей электронной микроскопии позволило контролировать морфологию отдельных частиц, анализируемых методом спектроскопии корреляции фотонов, оценить процессы разделения частиц и их агломерирования во времени в ходе исследования.

Таким образом, дополнительное изучение гранулометрического состава смеси наноразмерных частиц методом СЭМ позволяет полностью нивелировать ограничения метода СКФ и обеспечить детальное описание морфологии и размеров продуктов синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта министерства науки и образования РФ №11.G34.31.0061.

1. *Y.Zhang, H.F.Chan, K.W. Leong.* Advanced Drug Delivery Reviews. Advanced materials and processing for drug delivery: The past and the future, (2013), 65, 1, 104–120.
2. *C.Tang, Y. Bando, Y. Huang, C. Zhi, D. Golberg.* Adv. Funct. Mater., (2008), 18, 3653–3661.

Электронно-микроскопические исследования нанокристаллов сульфидов металлов, сформированных в плёнках Ленгмюра-Блоджетт

С. А. Бацанов, А. К. Гутаковский

*Институт Физики Полупроводников СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 13*

Полупроводниковые нанокристаллы, внедрённые в широкозонную диэлектрическую матрицу, интересны, как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с точки зрения их практического применения. Нанокристаллы сульфидов металлов являются перспективным материалом для создания приборов оптоэлектроники и фотовольтаики. Их оптические свойства существенно изменяются при переходе из крупнокристаллического состояния в наноструктурированное. При этом частота люминесцентного излучения зависит от атомной структуры и размера частиц, которые в свою очередь определяются условиями формирования нанокристаллов.

В связи с этим актуальным является исследование структурно-морфологических свойств нанокристаллов сульфидов металлов в зависимости от условий их синтеза. Наиболее адекватным методом исследования структурных особенностей нанокристаллов является высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ).

В ИФП СО РАН разработана оригинальная методика получения полупроводниковых нанокристаллов сульфидов металлов при взаимодействии газообразного сероводорода с плёнками Ленгмюра-Блоджетт бегенатов соответствующих металлов. В работе представлены результаты электронно-микроскопических исследований нанокристаллов CdS, CdZnS, CuS, ZnS сформированных в плёнках бегенатов соответствующих металлов, нанесённых на углеродные аморфные подложки методом Ленгмюра-Блоджетт, непосредственно после сульфидирования и после термического отжига. Исследования проведены на электронных микроскопах JEM-4000EX и TI-TAN 80-300.

Из анализа межплоскостных расстояний установлено, что нанокристаллы CdS формируются с гексагональной кристаллической решеткой типа $R\bar{6}_3/mnc$ с параметрами ячейки, $a = 0,41$ нм и $c = 0,67$ нм или с кубической кристаллической решеткой типа $F\bar{4}3m$ с параметром ячейки, $a = 0,58$ нм. Нанокристаллы твёрдых растворов CdZnS с различными составами также формируются со структурой типа сфалерита или вюрцита. Средний размер нанокристаллов CdS после сульфидирования зависит от толщины плёнки и изменяется в диапазоне от 3 до 6 нм при изменении толщины плёнки от 10

до 16 монослоёв. Средний размер нанокристаллов CdZnS и CuS после сульфидирования, а также нанокристаллов ZnS после отжига составляет 3 нм. Отжиг нанокристаллов в вакууме при давлении остаточных газов 10^{-3} торр при температуре 200°C приводит к увеличению их среднего размера в 1.3 раза в случае CdS, и в 1.8 раз в случае нанокристаллов твёрдого раствора CdZnS без изменения типа кристаллической структуры. Помимо этого, после отжига нанокристаллов CdZnS формируются кластеры кристаллов с характерными размерами порядка десятков нанометров, имеющие явно выраженную кристаллическую огранку. Отжиг нанокристаллов CuS в атмосфере аргона при температурах 150-300°C приводит к увеличению среднего размера нанокристаллов в 2.2 раза. Из анализа межплоскостных расстояний установлено, что в диапазоне температур отжига 150-200°C нанокристаллы CuS имеют гексагональную кристаллическую решетку типа $P6_3/mmc$ с параметрами ячейки $a = 0,38$ нм и $c = 1,64$ нм. При температурах отжига 250°C и выше, помимо нанокристаллов CuS начинается формирование кристаллической фазы Cu_2S . При этом доля этой фазы растёт с повышением температуры отжига. Нанокристаллы Cu_2S имеют гексагональный тип кристаллической решетки с пространственной группой $P6_3/mmc$ и параметрами ячейки $a = 0,39$ и $c = 0,68$ нм. Отжиг при температуре 200°C приводит к формированию нанокристаллов ZnS с гексагональной кристаллической решеткой типа $P6_3/mmc$ с параметрами ячейки, $a = 0,38$ нм и $c = 0,63$ нм или с кубической кристаллической решеткой типа $F43m$ с параметром ячейки, $a = 0,54$ нм, а после отжига при 300°C нанокристаллы окисляются, формируя ZnO с гексагональной кристаллической решеткой типа $P6_3/mmc$ с параметрами ячейки, $a = 0,32$ нм и $c = 0,52$ нм. Обсуждается возможность формирования композитных наноматериалов ZnS (ядро) – ZnO (оболочка) с уникальными оптическими и электронными свойствами.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноструктуры» при поддержке РФФИ (проект № 13-02-12124.офи-м).

Структура фольги, полученной магнетронным распылением сплавов Pd-Cu и Pd-Ru

Е.К. Белоногов¹, В.М. Иевлев^{1,2}, А.А. Максименко¹,
П. П. Казанский³, Н.Р. Рошан⁴

¹ Воронежский государственный университет,
394006, г. Воронеж, пл. Университетская 1, Россия

² МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Ленинские горы 1, Россия

³ ООО «СМА», 143025 Московская обл., д. Сколково, ул. Новая 100 БЦ «Урал»

⁴ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова,
110334, г. Москва, Ленинский проспект 49, Россия

Цель работы - установление закономерностей формирования зеренной структуры ультратонкой фольги сплавов на основе палладия для селективных мембранных элементов (МЭ) глубокой очистки водорода. Ультратонкую фольгу создавали методом магнетронного распыления (МР) сплавных мишеней Pd-47ат.%Cu и Pd-6ат.%Ru. Методами ПЭМ, РЭМ и АСМ исследованы структура и морфология роста фольги твердых растворов Pd-47ат.%Cu и Pd-6ат.%Ru толщиной от 0.1 до 9 мкм.

На начальной стадии роста фольга Pd-Cu имеет нанокристаллическую структуру и двухфазный состав – упорядоченный (α фаза) и неупорядоченный твердый раствор (β фаза). В фольге до ~1 мкм, сконденсированной на неподогреваемую подложку, преобладает α фаза, с ростом температуры подложки (T_n) до 700K - β фаза. Объемная доля β фазы в толстой (более 1 мкм) фольге ($T_n=300-800K$) определяется режимом магнетронного распыления и скоростью охлаждения. На рисунках 1, 2 приведены РЭМ и ПЭМ изображения профиля ионного среза по толщине образцов фольги Pd-Cu и Pd-Ru. В обоих случаях, с увеличением толщины слоя формируется градиентная зеренная структура фольги, характеризующуюся увеличением латерального размера зерен в направлении от межфазной границы с подложкой к поверхности фронта роста и совершенствованием текстуры роста. В области фольги, прилегающей к подложке, дисперсность зерен и плотность микродвойников максимальная. На фронте роста формируется более крупнозернистая структура, что увеличивает шероховатость свободной поверхности фольги. Аналогичная закономерность и для системы Pd-Ru (рис. 2). Двойникование по мере роста связано с накоплением рутения на фронте роста и повторным зарождением. Происходит совершенствование субструктуры и изменение кристаллографической ориентации фронта роста в направлении от подложки к свободной поверхности. Следы границы двойников (111) в приповерхностной области близки к плоскости фронта роста (рис. 2а). Выделенная область ионного среза (по данным электронографии)

ориентирована близко к $\{110\}$, ПЭМ разрешение кристаллических плоскостей выявляет только плоскости (111) твердого раствора Pd-6ат.%Ru.

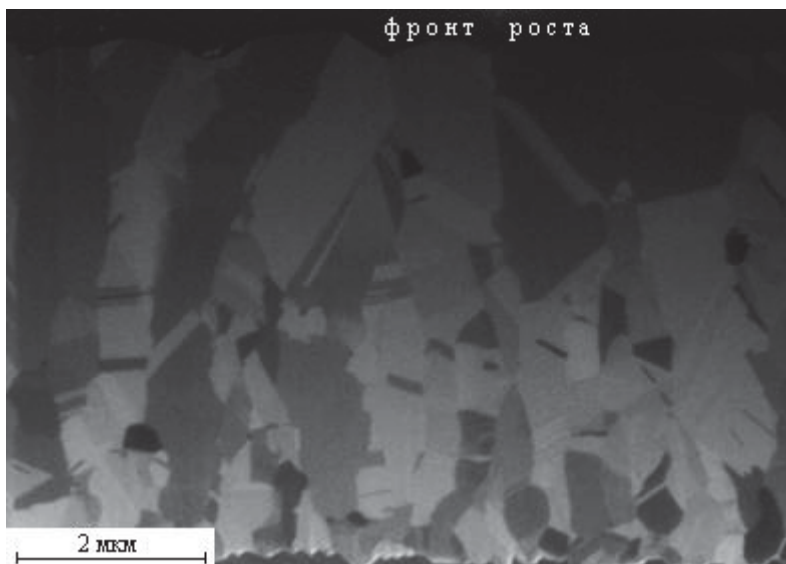


Рис. 1. РЭМ изображение профиля фольги Pd-Cu толщиной 9 мкм, полученной методом МР и конденсации в вакууме при $T_{\text{п}}=400\text{K}$

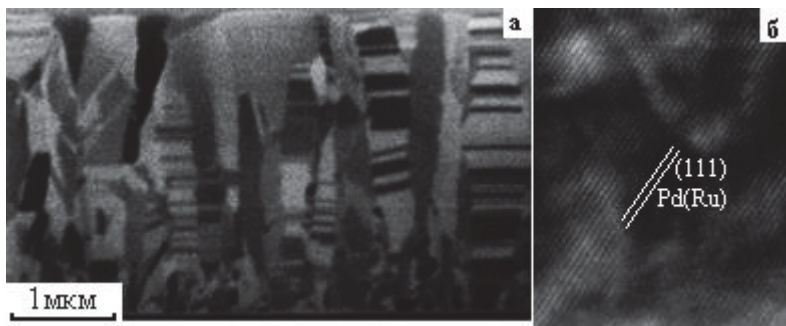


Рис. 2. РЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения профиля фольги Pd-Ru толщиной 9 мкм, полученной методом МР и конденсации в вакууме при $T_{\text{п}}=400\text{K}$

Исследования водородопроницаемости и механических свойств показали пригодность ультратонкой фольги твердых растворов Pd-47ат.%Cu, Pd-6ат.%Ru для индустрии МЭ с высокой селективной проницаемостью.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-08-12408-офи_м2.

Структура и фазовый состав пленочной гетеросистемы $\text{PbTe}(\text{Ga})/\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$

Е.К. Белоногов¹, В.М. Иевлев^{1,2}, А.Э. Климов³,
А.М. Самойлов¹, В.Н. Шумский³, В.Я.Шкловер⁴

¹ Воронежский государственный университет,
394006, г. Воронеж, пл. Университетская 1, Россия

² МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Ленинские горы 1, Россия

³ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 13

⁴ ООО «СМА», 143025 Московская обл., д. Сколково, ул. Новая 100 БЦ «Урал»

Пленочные гетеросистемы $\text{PbTe}(\text{Ga})$ на кремнии - перспектива производства оптоэлектронных ГИС с функциями регистрации и обработки детектируемого сигнала ИК излучения. Однако, из-за большого размерного несоответствия решеток PbTe и Si [1], не решена технологическая проблема наращивания бездефектных пленок PbTe .

Цель работы - установление закономерностей формирования структуры, фазового состава и морфологии мультислойной эпитаксиальной гетероструктуры $\text{PbTe}(\text{Ga})/\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$.

В работе методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) формировали последовательность слоев CaF_2 , BaF_2 , PbTe на поверхности монокристалла кремния ориентации (111). Легирование галлием осуществляли совместным испарением PbTe и GaTe_x .

Рельеф свободной поверхности (рис.1а) одноориентационных (111) областей пленки обусловлен термическим травлением дислокаций ростового происхождения, возникающих на МГ с плотностью до $3 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$ из-за размерного несоответствия кристаллических решеток, или дефектов, возникающих на конечной стадии коалесценции островков. При наращивании PbTe формируется столбчатая структура; кристаллиты прорастают на всю толщину слоя (рис. 1б). По данным электронографии (рис. 2а) на межфазной границе (МГ) $\text{PbTe}-\text{BaF}_2$ реализуется ориентационное соотношение: $(111)[1\bar{1}0] \text{ PbTe} \parallel (111)[10\bar{1}] \text{ BaF}_2$, что свидетельствует о зеркальном расположении кристаллитов, т.е. пленка PbTe формируется в двойниковой ориентации по отношению к BaF_2 . Поэтому на ПЭМ изображении (рис. 2б) у МФГ плоскости (220) PbTe и (111) BaF_2 составляют угол $\sim 70,5^\circ$.

Величина размерного несоответствия решеток, рассчитанная по дифракционным максимумам (333) $\text{PbTe}(\text{Ga})$ и BaF_2 (см. рис. 2а) составляет 3,5%, что немного меньше ожидаемого (4,1%) для решеток PbTe и BaF_2 стехиометрического состава. Не исключено, что это результат упругой деформации пленки теллурида свинца.

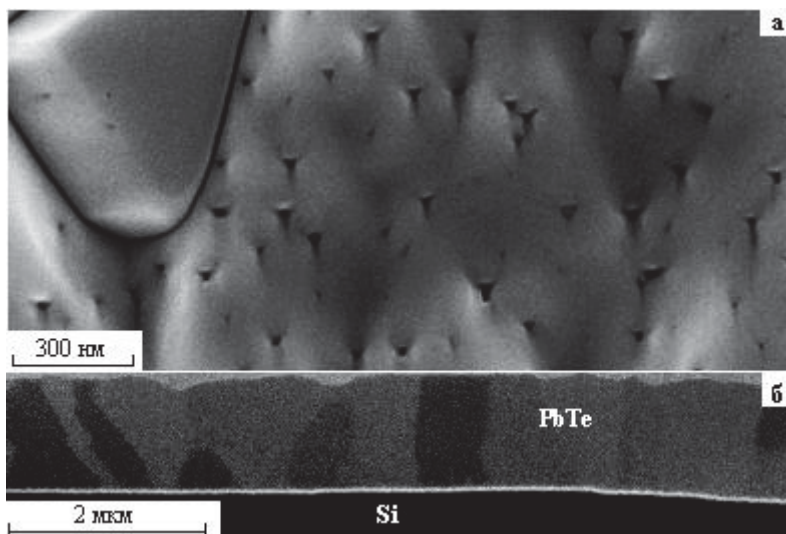


Рис.1. РЭМ изображения фронта роста (а) и профиля ионного среза гетероструктуры PbTe(Ga)/BaF₂/Si(111) (б)

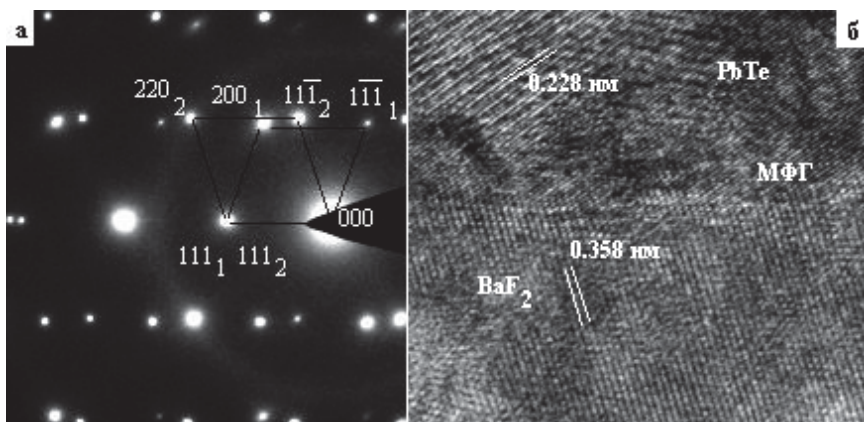


Рис.2. Фрагмент электронограммы (а) и ПЭМ изображение плоскостей кристаллической решетки на МФГ PbTe/BaF₂ (б); 1 – PbTe; 2 – BaF₂

Таким образом, показана принципиальная возможность синтеза гетероструктуры PbTe/BaF₂/CaF₂/Si (111) последовательной конденсацией методом МЛЭ - перспектива индустрии оптоэлектронных ГИС.

1. A.M. Samoylov, S.V. Belenko et al. J. of Crystal Growth, 2012, 351, 149-154.

Исследование продуктов сгорания модельных составов «наноалюминий-октоген»

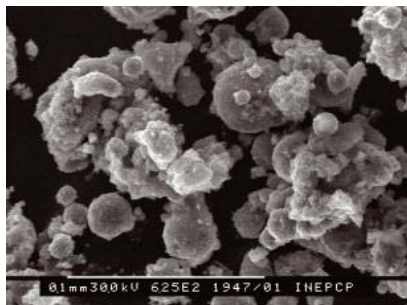
Н.Г. Березкина¹, А.Н. Жигач¹, И.О. Лейпунский¹, М.Л. Кусков¹,
Е.С. Афанасенкова¹, А.А. Брагин², К.А. Моногоров², Д.Б. Мееров²,
В.В. Артемов^{1,3}

¹ Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН,
119334 Москва, Ленинский просп., 38, корп.2, Россия

² Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
119991, Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

³ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
119333, Россия, Москва, Ленинский просп., 59, Россия

Исследована морфология конденсированных продуктов сгорания и определена полнота сгорания алюминия в модельных составах «наноалюминий-октоген» (НАО). Составы получены двумя методами: распылительной сушкой суспензии, содержащей оба компонента (нанокompозиты) [1] и механическим смешением наноразмерного порошка алюминия и октогена. Сжигание прессованных образцов проведено в среде азота в установке типа «вращающийся барабан», позволяющей отбирать конденсированные продукты сгорания [2]. Для изучения морфологии продуктов сгорания использован сканирующий электронный микроскоп Philips SEM 515. В продуктах сгорания всех исследованных образцов обнаруживаются частицы преимущественно следующих морфологических типов: (1) относительно крупные сферические, (2) сферические, торо- и веретенообразные частицы с отверстиями, (3) округлые частицы без видимых отверстий, (4) осколочные частицы и (5) агломераты субмикронных и наночастиц. Типичные СЭМ-изображения продуктов сгорания составов НАО приведены на рис. 1.



а)



б)

Рис. 1. Типичные СЭМ-изображения частиц продуктов сгорания
а) нанокompозита HMX+Al4-Ox и б) сухой смеси HMX+Al4-Ox.

Исследования однотипных частиц продуктов сгорания составов НАО при высоких увеличениях показало различие строения их поверхности. Частицы продуктов сгорания нанокompозитов имеют преимущественно сглаженный рельеф. На их поверхности обнаруживаются субмикронные и наночастицы, образующие цепочки, островки, либо хрупкие слои. Частицы продуктов сгорания механических смесей НАО имеют более грубый рельеф, и элементами структуры их поверхности являются упорядоченные ансамбли пластин или блоков микронных размеров. В качестве примера на рис. 2 приведены СЭМ-изображения поверхности сферических частиц в продуктах сгорания нанокompозита и механической смеси.

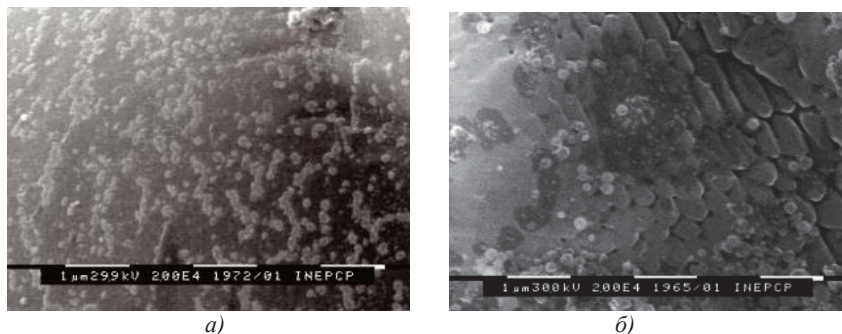


Рис.2. СЭМ-изображения поверхности сферических частиц в продуктах сгорания
а) нанокompозита NMX+Al4-Ox и б) сухой смеси NMX+Al4-Ox.

Элементный анализ продуктов сгорания проводился методом локального рентгено-спектрального анализа на приборе Quanta 3D. Во всех исследованных образцах продуктов сгорания основными компонентами частиц различных морфологических типов являются алюминий, кислород, углерод и, кроме того, азот в количестве 2-4 ат.%. Однако, рентгенофазовый анализ образцов не выявил присутствия оксинитридов и нитридов алюминия в кристаллическом виде, ожидавшихся при горении в среде азота.

1. А.Н. Жигач, И.О. Лейтунский, Н.Г. Берёзкина, П.А. Пшеченков, Е.С. Зотова, Б.В. Кудров, М.Ф. Гогоуля, М.А. Бражникова, М.Л. Кусков. Алюминизированные нанокompозиты на основе нитрамин: методика получения и исследование структуры, Физика горения и взрыва, (2009), 45, №6, 35-47.
2. Ю.В. Фролов, П.Ф. Похил, В.С. Логачев. Воспламенение и горение порошкообразного алюминия в высокотемпературных газовых средах и составе гетерогенных конденсированных систем, Физика горения и взрыва, (1972), 2, 213-236.

Получение и исследование структуры ультрадисперсных порошков цинка

Н.Г. Березкина¹, А.Н. Жигач¹, И.О. Лейпунский¹, М.Л. Кусков¹,
Е.С. Афанасенкова¹, О.М. Жигалина², В.Г. Жигалина², Д.М. Хмеленин²

¹ *Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН, 119334 Москва, Ленинский просп., 38, корп.2, Россия*

² *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333, Россия, Москва, Ленинский просп., 59, Россия*

Левитационно-струйным методом [1] в потоке водорода или смесей водорода с аргоном или гелием при давлениях 0.25 – 1 ата получены ультрадисперсные порошки цинка со средними размерами частиц от 1.2 до 0.17 мкм (Рис. 1-3). Производительность получения порошков в исследованных режимах составляла 16 и 28 г/час.

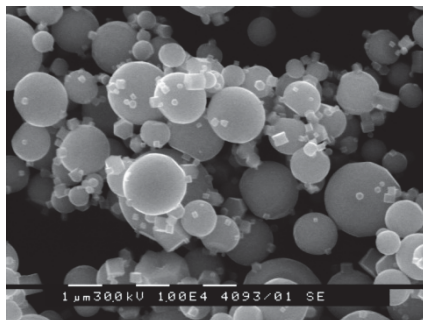
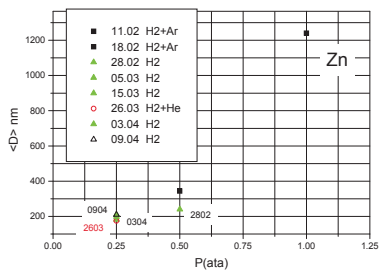
Морфология и строение частиц исследовалось методами растровой электронной микроскопии на микроскопах Philips SEM-515 и Helios, просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Tescan G²30ST, а также методами рентгенофазового анализа и электронографии.

Приводятся данные по зависимости морфологии и средних размеров частиц от условий получения. В частности, отмечено, что использование водорода приводит к возрастанию относительного количества частиц, имеющих огранку, характерную для кристаллов гексагональной сингонии, в то время, как использование аргона и гелия в качестве газа-носителя приводит к возрастанию относительного количества частиц, форма которых близка к сферической. Снижение общего давления газа-носителя приводит к уменьшению средних размеров частиц, а также к возрастанию относительного количества частиц, имеющих огранку.

При малых давлениях в среде водорода образуются только частицы, имеющие огранку, как индивидуальные в форме гексагональных призм, так и образующие ансамбли в виде стопок из тонких гексагональных пластин (большая часть), а также имеющих множество граней «бочонков с крышками» и «пирамид».

Анализ дифракционных картин, ПЭМ и ВРЭМ изображений частиц показал, что, независимо от типа огранки и размеров, частицы имеют гексагональную кристаллическую решётку.

1. А.Н. Жигач, И.О. Лейпунский, М.Л. Кусков, Н.И. Стоенко, В.Б. Сторожев. Получение ультрадисперсных порошков металлов, сплавов, соединений металлов методом Гена–Миллера: история, современное состояние, перспективы, Российские нанотехнологии, (2012), 7, №6, 28-37



а)

б)

Рис.1. Зависимость среднего размера частиц Zn от условий получения (а), СЭМ изображение частиц цинка, полученные при давлении Ar 1 атм (б).

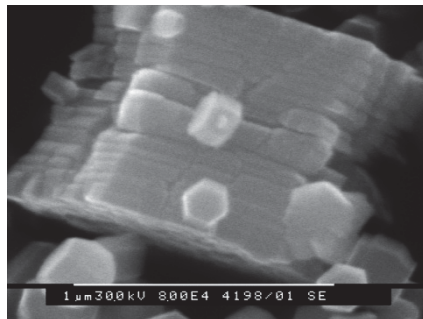


Рис. 2 СЭМ изображения частиц Zn, полученных при давлении Ar 0.25 ата.

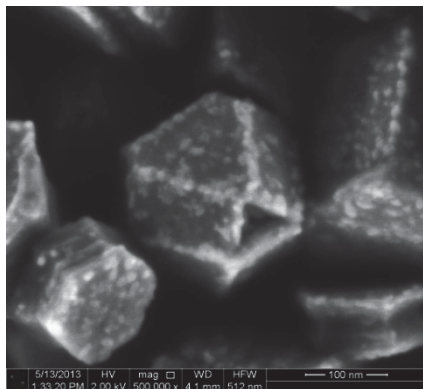
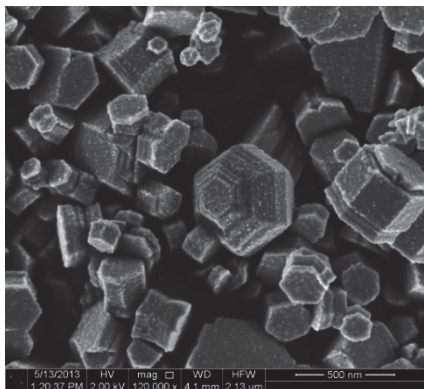


Рис. 3 СЭМ изображения частиц Zn, полученных при давлении водорода 0.25 ата. Видны островки оксида цинка (белые пятна).

Исследование ультрадисперсных порошков (УДП) титана и некоторых его соединений, полученных левитационно-струйным методом Гена-Миллера

Н.Г. Березкина¹, А.Н. Жигач¹, И.О. Лейпунский¹, М.Л. Кусков¹,
Е.С. Афанасенкова¹, О.М. Жигалина², В.В. Артемов²

¹ Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН,
119334 Москва, Ленинский просп., 38, корп.2, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
119333, Россия, Москва, Ленинский просп., 59, Россия

Левитационно-струйным методом Гена-Миллера [1] получены УДП соединений титана с кислородом и азотом переменного состава. УДП оксида и нитрида титана были получены путем ввода реакционного газа (аммиак или кислород) в поток Ag, несущего частицы при давлении от 0.25 до 1 атм, на разном расстоянии от места формирования частиц.

Методами ПЭМ (микроскоп Теспаі G²30ST) и РЭМ (микроскопы Quanta 200-3D и Jeol JSM-7401F) исследованы морфология и распределение частиц по размерам. Методом локального рентгено-спектрального анализа (ЛРСА, Quanta 200-3D) определен элементный состав порошков в зависимости от условий их получения.

Средний размер полученных частиц варьировался от 18 до 28 нм в зависимости от параметров работы установки и газа реагента.

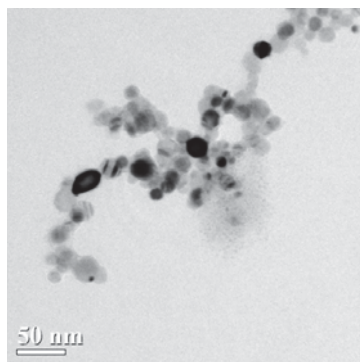
На рис.1 приведены типичные ПЭМ и РЭМ изображения частиц УДП нитрида титана, полученного левитационно-струйным методом путем ввода NH₃ в поток инертного газа, несущего частицы.

На рис.2 приведены типичные РЭМ изображения частиц УДП диоксида титана, полученного левитационно-струйным методом путем ввода O₂ в поток инертного газа, несущего частицы.

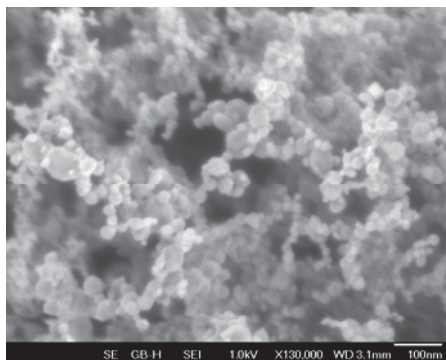
С помощью метода ЛРСА выяснено, что состав нитридных TiN_x и оксидных TiO_x частиц зависит от расстояния ввода реакционного газа. С уменьшением расстояния ввода реакционного газа происходит увеличение параметра – x от 0 до 1 для TiN_x и от 0 до 2 для TiO_x (см. Табл.1). В образцах также присутствуют кремний <0,6% и фосфор на уровне <0.09 at%.

Таблица 1. Элементный состав порошков TiO_x по данным ЛРСА.

Образец	[Ti] at. %	[O] at. %	[O]/[Ti]	[Al] at. %	[C] at. %
09	33.3±0.2	62.1±0.3	1.86±0.14	0	4.6±0.13
15	29±1.9	59.9±1.2	2.1±0.14	0.8±0.5	10±1.1
19	27.7±3.8	62.6±4	2.26±0.34	0	9±1.4
Rutile	30.2±1.6	61±3	2.02±0.15	1.6±0.1	6.6±1.7

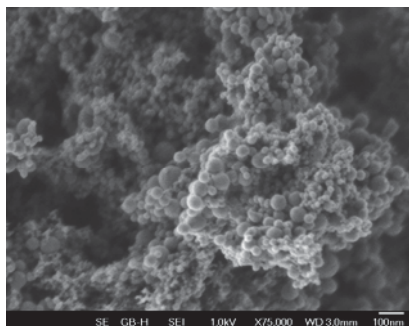


а)

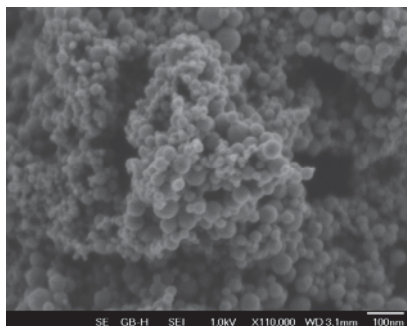


б)

Рис. 1. Изображения а) ПЭМ и б) РЭМ частиц УДП нитрида титана, полученного левитационно-струйным методом Гена-Миллера путем ввода NH_3 в поток на расстоянии 1.5 см.



а)



б)

Рис. 2. Изображения порошка TiO_2 , полученного левитационно-струйным методом Гена-Миллера путем ввода O_2 в поток на расстоянии а) 3.5 см и б) 1.5 см.

1. А.Н. Жигач, И.О. Лейтунский, М.Л. Кусков, Н.И. Стоенко, В.Б. Сторожев. Получение ультрадисперсных порошков металлов, сплавов, соединений металлов методом Гена–Миллера: история, современное состояние, перспективы, Российские нанотехнологии, (2012), 7, №6, 28-37.

Исследование структуры полимерной композиции полиоксида бора и полиэтилена

А.А. Берлин¹, Н.Г. Березкина², Л.В. Владимиров¹, А.В. Грачев¹, В.М. Лалаян¹, И.О. Лейпунский², С.А. Патлажан¹, Е.В. Стегно¹, А.Ю. Шаулов¹

¹ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
119991, Москва, ул. Косыгина, 4, Россия.

² Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН,
119334 Москва, Ленинский просп., 38, корп.2, Россия

При изучении нового типа полимерных материалов, полученных путем экструзии из расплавов неорганического термопласта полиоксида бора (ООБ) и полиэтилена (ПЭ) были обнаружены anomальные изменения прочности при растяжении и модуля Юнга при определенных соотношениях содержания полиоксида бора и полиэтилена в смесях.

На модельных композитах ПЭ с полиметилметакрилатом (ПММА) и ПЭ с TiO₂ указанные аномалии не наблюдались. Зависимости прочности и модуля Юнга при растяжении композитов приведены на Рис. 1.

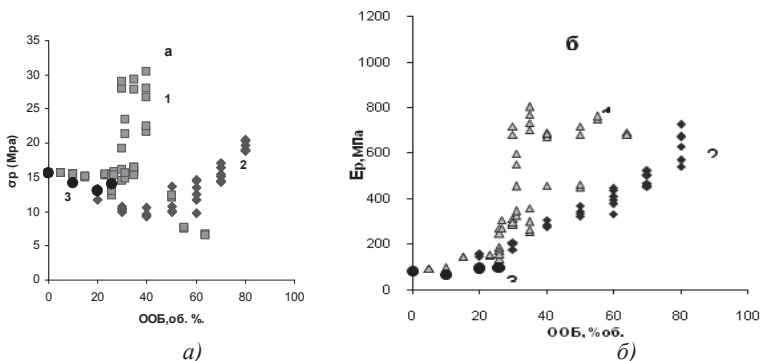
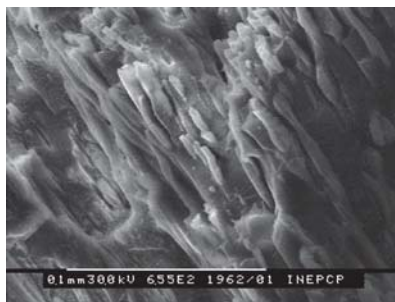


Рис. 1. Зависимости а) прочности и б) модуля Юнга при растяжении композитов ПЭ/ООБ (1) ПЭ/ПММА (2), ПЭ/TiO₂ (3)

С целью выяснения причин anomальных механических свойств термопластов из смесей ООБ и ПЭ были проведены исследования структуры изломов образцов композитов ПЭ/ООБ с различным соотношением компонентов. Исследования проводились на приборе Philips SEM 515 без напыления проводящего слоя. В качестве примера на рис. 2 приведены типичные СЭМ изображения изломов образцов ПЭ/ООБ с содержанием полиоксида бора 10 и 40 объемных %.



a)



б)

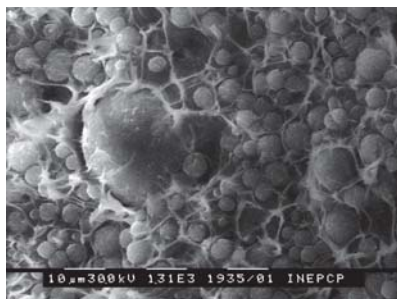
Рис. 2. СЭМ изображения изломов образцов композитов ПЭ/ООБ с содержанием ООБ *a)* 10%об. и *б)* 40%об.

На СЭМ изображении излома образца ПЭ/40%об. ООБ, обладающего аномальными механическими свойствами, наблюдаются волокнообразные структуры диаметром около 3 мкм.

Аномальное изменение механических свойств композитов, по-видимому, связано с волокнообразованием одного из компонентов смесей в процессе формования литевых образцов. Показано, что образование фибриллярной структуры в смесях несмешивающихся полимеров обусловлено направленной деформацией дисперсной фазы ООБ в процессе литья при прохождении через фильеру.

В литевых композициях ПЭ/ПММА волокнообразования в области "сонепрерывных фаз" не наблюдается.

Исследования структуры прессованных образцов, не подвергавшихся сдвиговой деформации, не обнаружили волокнообразования (рис. 3).



a)



б)

Рис. 3. СЭМ изображения различных участков изломов образца композита ПЭ/ООБ с содержанием ООБ 40%об.

Формирование однодоменной структуры при получении нанопорошков железа

Е.И.Бубликов, В.В.Коломиец, В.И.Кулинич

*Южно-Российский государственный политехнический университет,
г. Новочеркасск*

Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону.

Магнитные наночастицы в силу своих уникальных свойств являются основным компонентом при создании новых высокоэффективных магнитных материалов различного назначения. Электрохимический способ получения дисперсных порошков металлов обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами, т.к. позволяет относительно легко регулировать дисперсный состав и соответственно свойства осадков за счет изменения параметров электролиза.[1]

Для электрокристаллизации анизотропных порошков с частицами нитевидной формы может использоваться двухслойная электрохимическая система, состоящая из раствора соли выделяемого металла и органического слоя поверхностно-активных веществ (ПАВ). В зависимости от соотношения концентрации электролита и ПАВ величины перенапряжения, аналог пресыщения, изменяется морфология и размеры частиц.

Электронномикроскопический анализ показывает, что одноосные нитевидные частицы α -Fe представляют собой магнитные нанопроволоки моноблочной структуры со средней длиной каждого блока около 300 нм. в кристаллографическом направлении [110].

При этом происходит послойное заполнение плоскостей (110) со скоростью порядка 40 мкм/с. с образованием своеобразных двойников размером 25-30 нм. Азимутальная разориентировка моноблоков составляет 1,5-2°, а углы полной разориентировки не превышает 4°. Эти данные указывают на наличие в структуре частиц малоугловых межзеренных границ образованных системами дислокации.

Структурно зависимой характеристикой наноразмерных порошков является коэрцитивная сила. В поперечном сечении отдельных частиц с диаметром до 50 нм образование многодоменной магнитной структуры с неизбежной протяженной границей между ними мало вероятна. Однако, в осевом направлении с каждым моноблоком может быть связана область спонтанного намагничивания – домен. Междоменные стенки при этом закрепляются в местах концентрации «немагнитных» включений и дефектов кристаллической структуры, т.е. на субграницах, размеры которых сравнимы с диаметром частиц. Ось легкого намагничивания [100] в α -Fe не совпадает с направлением роста [110] нитевидной частицы, что приводит к образова-

нию своеобразного квазимонодоменного состояния, что снижает значение коэрцитивной силы. Экспериментальная зависимость величины коэрцитивной силы от средних поперечных размеров ансамбля наночастиц имеет ярко выраженный экстремальный характер. В интервале диаметров поперечного сечения 25-50 нм наблюдается плавный рост коэрцитивной силы, а затем от 25 до 10 нм имеет место резкий её спад. Таким образом критический радиус однодоменности нанопроволок α -Fe около 50 нм, что несколько выше теоретической оценки для изолированных сферических частиц. Однако в совокупности наночастиц этот радиус должен возрастать в зависимости от концентрации частиц. Экстремальная точка 25 нм. определяет критический радиус суперпарамагнитного состояния ансамбля таких квазимонодоменных частиц.

Чтобы получать однодоменные нанопорошки из длинных магнитных нанопроволок, их необходимо разбивать на части по субграницам в поле ультразвуковых колебаний (19-22 кГц). Тогда критический радиус суперпарамагнетизма будет определяться послойной кристаллической структурой каждого монодомена, совпадая с теоретическими оценками до 10 нм.

Используя импульсные режимы электролиза, возможно получать игольчатые частицы соотношением длины к диаметру 8~16, связанных в «нить» с последующим разбиванием их на отдельные «иголки».

1. *А.В. Бондаренко, Е.И. Бубликов, В.И. Кулинич, В.В. Коломиец, В.В. Найденов.* Электрокристаллизация наноразмерных порошков металлов и сплавов.: ДГТУ, 2013. – 160 с.

Исследование процессов формирования монокристаллических оксидных пленок на сапфировых подложках

А.В. Буташин¹, В.М. Каневский¹, А.Э. Муслимов¹, Е.В. Пряникова¹,
А.М. Клевачев¹, Е.В. Ракова¹, М.Ю. Пресняков², А.Л. Васильев^{1,2}

1 ФГБУН ИК РАН, 119333, Ленинский пр-т, 59, Москва, amuslimov@mail.ru

2 НИЦ «Курчатовский институт», 123182, пл.Академика Курчатова, Москва

В работе приводятся результаты экспериментов по формированию сплошных монокристаллических пленок Al_2O_3 на атомарно-гладкой поверхности сапфировых пластин. Сплошные пленки алюминия толщиной 20 нм и 80 нм, соответственно, наносились на атомарно-гладкую поверхность подложек сапфира, прошедших предварительный отжиг на воздухе при 1400°C . Далее образцы проходили стадию окисления в течение 1 часа при температуре 600°C и в дальнейшем отжигались при 1400°C на воздухе. Для исследования кристаллического совершенства пленок использованы дифракция быстрых электронов и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.

Кристаллические пленки Al_2O_3 толщиной 20 нм отличались высоким совершенством (рис. 1а) и сравнимы с совершенством подложки (рис. 2). Пленки толщиной 80 нм дефектны (рис. 1б). На светлопольном изображении структуры заметно мозаичное строение с размером блоков мозаики 5-10 нм.

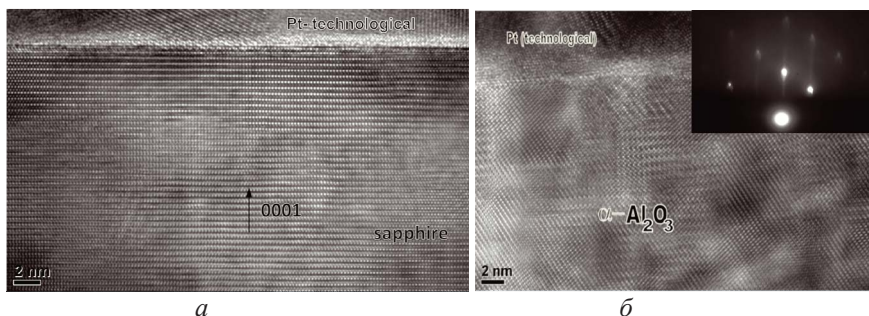


Рис. 1. Светлопольное изображение структуры в просвечивающем электронном микроскопе и электронограмма пленок Al_2O_3 (20 нм и 80 нм) на сапфировой подложке, полученных напылением металла с последующим окислением и отжигом при 1400°C .

Наблюдаемая мозаичность пленки может быть обусловлена тем, что время отжига (1 час) и температура (1400°C) недостаточны для полного протекания диффузионных процессов в твердой фазе при кристаллизации сапфира. На большей части светлопольных ВРЭМ изображений пленки (рис. 2) проявляются характерные картины Муара поворотного типа с периодичностью более 6 нм: такие межплоскостные расстояния отсутствуют в кристаллах сапфира.

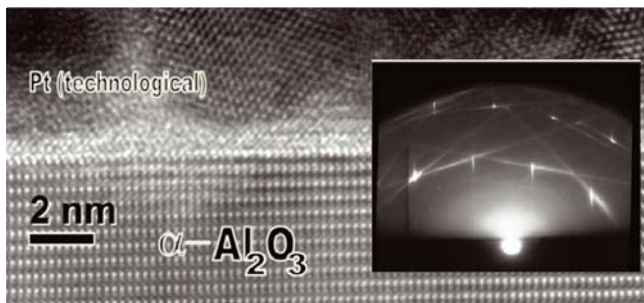


Рис. 2. Светлопольное изображение структуры в просвечивающем электронном микроскопе и электронограмма сапфировой подложки после отжига при 1400°C.

Полученные результаты могут найти применение в технологии формирования регулярного микрорельефа на подложках лейкосапфира, который способствует значительному уменьшению плотности дислокаций в пленках при гетероэпитаксии нитридных соединений, например GaN [1].

Нами предложена методика, позволяющая формировать микрорельеф высотой до 20 нм на поверхности сапфира без применения техники фотолитографии и ионного травления.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при финансовой поддержке РФФИ и Президиума РАН (Программа фундаментальных исследований №24 «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов»).

Литература

1. Y. H. Kim, H. Ruh, Y. K. Noh, et. al. // J. Appl. Phys. 2010, V. 107, 063501.

Локальный анализ структуры поверхности нанопористого кремния, синтезированного методом ионной имплантации

В.В. Воробьев^{1,2}, А.Л. Степанов^{1,2}, А.А. Галеев¹, Ю.Н. Осин^{1,2}

¹ Казанский приволжский федеральный университет,
420008, г. Казань, Кремлевская 18, Россия

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН,
420029, г. Казань, Сибирский тракт 10/7, Россия

Представляются результаты электронно-микроскопического исследования структуры нанопористого кремния – PSi (рис. 1а), полученного по новой технологии на основе низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионов Ag^+ в пластины монокристаллического Si [1]. Методом дифракции обратно рассеянных электронов [2] рассмотрена и изучена модификация кристаллической решетки кремния как в результате её ионного облучения, так и последующего термического отжига в вакууме при 600°C. Исследования локальных участков поверхности проводились на универсальном аналитическом высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss), совмещенным с энергодисперсионным спектрометром AZtec X-Max (Oxford Instruments) и детектором дифракции обратно рассеянных электронов NordLys HKL (Oxford Instruments).

Морфология поверхности ионно-имплантированного Si характеризуется ярко-выраженной нанопористой структурой (рис. 1а). Соответствующая ей дифракционная картина представляет собой суперпозицию слабоинтенсивной дифракции кристаллической Si подложки так, и диффузных колец от аморфной разупорядоченной структуры PSi (рис. 1б). В результате проведения термического отжига на дифракционной картине наблюдается появление размытых линий Кикучи, указывающих на кристаллизацию пористой структуры до кубической сингонии (рис. 1в).

Таким образом, методом дифракции обратно рассеянных электронов установлено изменение структуры приповерхностного слоя Si, подвергнутого ионной имплантации, а также показана возможность его кристаллизации путем термического отжига при сохранении пористости структуры.

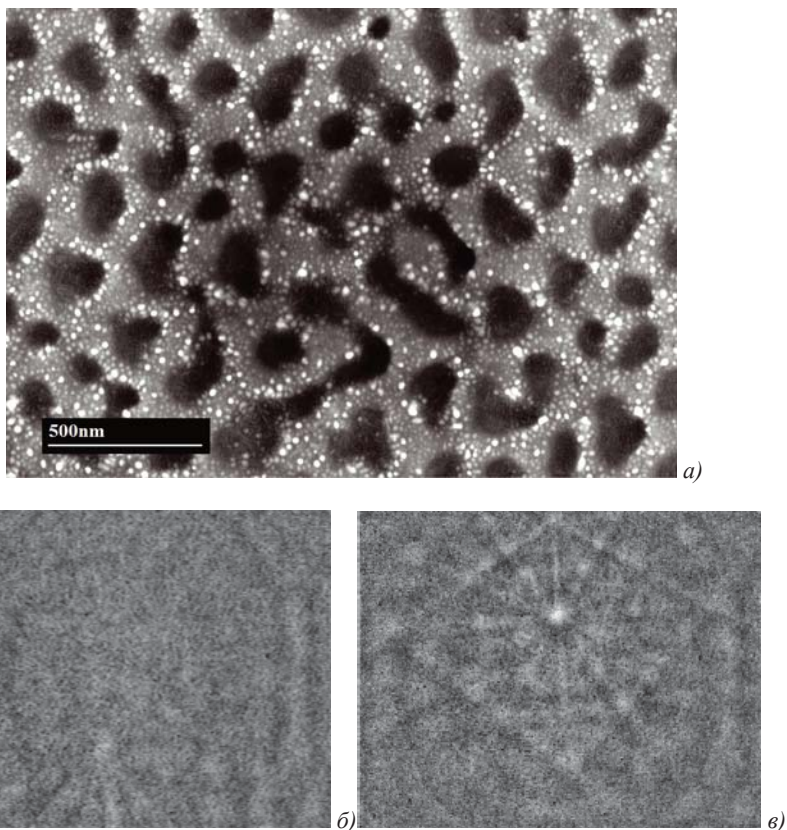


Рис. 1. а) микрофотография поверхности PSi; б) дифракционная картина для PSi; в) дифракционная картина для PSi подвергнутого термическому отжигу.

Авторы выражают благодарность В.И. Нуждину и В.Ф. Валееву за помощь в проведении ионной имплантации. Работа была поддержана грантом РФФИ № 13-02-12012 и НИР К(П)ФУ 13-56.

1. *A.L. Stepanov, A.A. Trifonov, Y.N. Osin, V.F. Valeev, V.I. Nuzhdin.* New way for synthesis of porous silicon using ion implantation. *Optoelectronics and Advanced materials – Rapid Communications* (2013) V. 7, № 9-10, P. 692-697.
2. *F. J. Humphreys.* Grain and subgrain characterization by electron backscatter diffraction, *Journal of materials science* (2001) № 36, P. 3833 – 3854.

Экспериментальные исследования начальных стадий роста тонких пленок сплава на основе палладия

А.Ф. Вяткин, В.Т. Волков, В.Г. Еременко, Ю.А. Касумов, А.С. Колчина

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов
РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия*

Трудно переоценить значение водорода в XXI веке. Для получения его в особо высокочистом виде наиболее подходящим способом является использование композиционных мембран на основе палладия. Как следует из анализа литературы и собственных исследований[1,2] для получения высокоэффективных водородопроницаемых мембран на основе сплавов палладия целесообразной оказывается технология производства композиционных мембран, включающая раздельное изготовление тонкого функционального слоя и пористой подложки.

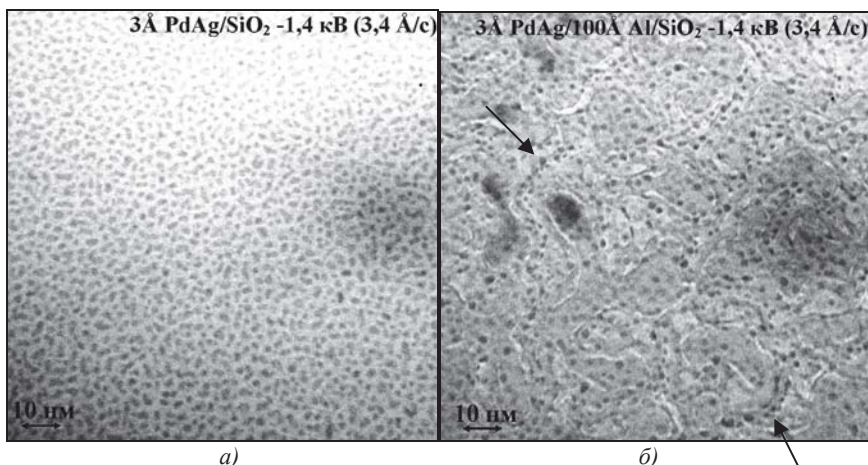


Рис. 1. Изображения ПЭМ (JEOL): пленок сплава палладия со средневзвешенной толщиной 3 Å, выращенных со скоростью 3 Å/с на различных подложках: а) SiO₂/Si(100) и б) Al 100 Å/SiO₂/Si(100).

Нами[2] было показано, что при такой технологии изготовления оказывается возможным сочетать высокую производительность мембран с высокой механической прочностью, а так же на этапе изготовления тонкого функционального слоя за счет изменения параметров изготовления и варь-

ирования начальных стадий роста формировать различную микроструктуру тонких пленок сплава палладия, что приводит к изменению характеристик проницаемости водорода через нее.

Было проведено исследование поэтапного роста тонких пленок от 3 до 200 Å, осажденных с различной скоростью, так как в результате предыдущих исследований был сделан вывод о зарождении дефектов микроструктуры именно на самых начальных этапах роста пленок[2]. Варьирование условий осаждения, в частности температуры подложки, скорости осаждения за счет изменения потенциала смещения, а так же промежуточных слоев различных материалов между подложкой и осаждаемым слоем, дало возможность определить различия в образующейся структуре тонкой пленки на основе сплава палладия, что в свою очередь, позволяет сделать вывод о том, что формирующаяся на начальной стадии роста микроструктура пленки, по всей видимости, оказывает влияние на водородопроницаемость газоразделительных композитных мембран на основе пленок, осажденных в определенных условиях.

Разнообразие микроструктурных форм и их эволюция как во время роста пленок существенно определяют эксплуатационные параметры композиционных мембран.

1. *A.L. Mejdell, H. Klette, A. Ramachandran / J.of Membrane Science, (2008), 307, 96-104.*
2. *А.Ф. Вяткин, В.Т. Волков, А.С. Колчина, Ю.К. Байчток / Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2011, 9(101), 25-31.*

Электронно-микроскопические исследования отожженных углеродных наностолбиков

Я.С. Гришина, Н.И. Боргардт, Р.Л. Волков, С.В. Дубков

*Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806 д.5, Россия*

В последнее время проявлен большой интерес к исследованию искусственных углеродных наноматериалов. Наряду с уже хорошо изученными углеродными материалами получают их новые виды с различной морфологией и структурой. Благодаря своим уникальным свойствам они находят широкую область применения.

В настоящей работе методами электронной микроскопии исследованы углеродные наностолбики, синтезируемые в процессе плазмо-химического осаждения из газовой фазы (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD). Они формируются из монооксида углерода на подложке из кремния, промытой в растворе КАРО ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) и высушенной в парах спирта. Рост проводится при температуре 250 °С в среде аргона [1]. Углеродные наностолбики отождили при температуре 700 °С для увеличения доли упорядоченно расположенных атомов.

С помощью электронно-ионного микроскопа Helios NanoLab 650 методом In-Situ Lift-Out [2] на некотором расстоянии от поверхности подложки был приготовлен электронно-микроскопический образец наностолбиков в планарном относительно подложки сечении.

На рис. 1а представлено светлопольное изображение высокого разрешения исследуемых наноструктур, полученное в просвечивающем электронном микроскопе Philips CM 30. Светлые участки, выделенные черным контуром, соответствуют наностолбикам. Темные области, часть из которых показаны пунктиром, являются артефактами, возникшими из-за осажденной платины (Pt-e) в процессе препарирования образца. В сечениях наностолбиков наблюдаются плоскости углерода, беспорядочно сдвинутые относительно друг друга. Белым контуром показаны участки (вставка на рис. 1а), на которых плоскости сориентированы таким образом, что приводят к формированию фрагментов упорядоченного расположения атомов. Большая часть материала углеродных наностолбиков является аморфной.

На рис. 1б показана область, ограниченная селекторной диафрагмой от которой была получена картина дифракции (рис.2). С помощью программы Process Diffraction [3] для обработки дифракционных картин от электронограммы построен профиль распределения интенсивности, на котором выявлен дифракционный пик со значением межплоскостного расстояния 4.058, соответствующий упорядоченному расположению атомов.

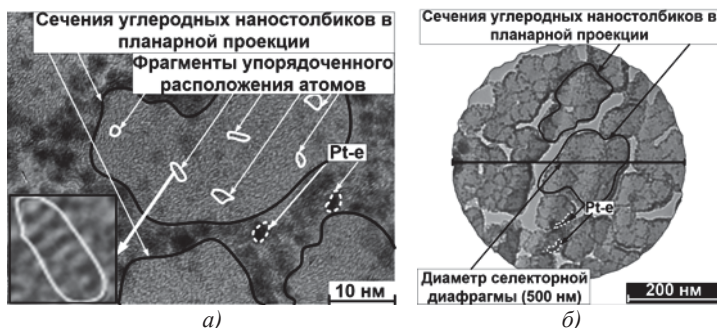


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение сечения наностолбиков (а) и ограниченное селективной диафрагмой изображение области, от которой получена электронограмма (б)

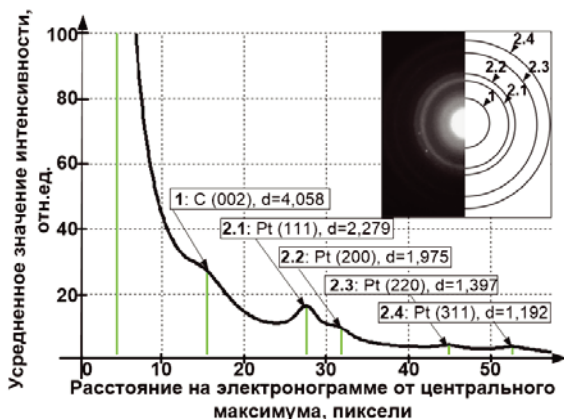


Рис. 2. Профиль распределения интенсивности на электронограмме (вставка на рисунке) от образца

Таким образом, электронно-микроскопическое исследование углеродных наностолбиков показывает, что их структура, главным образом, представляет собой аморфный углерод с наличием фрагментов упорядоченного расположения атомов в некоторых областях. Значение межплоскостного расстояния в структуре этих фрагментов соответствует диапазону величин, характерных для пиролитического углерода.

1. Д.Г. Громов, Н.И. Боргардт, Р.Л. Волков, В.А. Галперин, Я.С. Гришина, С.В. Дубков. Известия вузов. Электроника, 2013. 2(100), 42-48.
2. L.A. Giannuzzi, J.L. Drown, S.R. Brown et al. // Microscopy Res. Techn. 1998, V. 41, I. 4. P 285.
3. Janos L. Labar. Microsc. Microanal., 2008, 14, 287.

Использование многослойного метода моделирования при интерпретации ВРЭМ изображений

Б.Н. Грудин, А.В. Дубинец, В.С. Плотников, Е.В. Пустовалов,
В.В. Ткачев, А.Н. Федорец

*Дальневосточный федеральный университет,
г. Владивосток, ул. Суханова 8, 690950*

В огромном спектре научных областей, все чаще используют возможности высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Её применение является как основополагающей частью ряда новаторских научных достижений, так и дополнительным инструментом для большого числа разработок в области нанотехнологий [1-3]. Однако, в отличие от других методов визуализации, таких как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ), извлечение данных из ВРЭМ изображений не может быть эффективным и однозначным из-за сложного механизма формирования изображения. Следовательно, возможна неточная интерпретация полученных результатов, если условия визуализации не будут приняты во внимание.

Моделирование изображений ВРЭМ [4] является основополагающим шагом в улучшении процесса определения характеристик атомной структуры, позволяя однозначным образом интерпретировать результаты ВРЭМ.

Многослойный метод [5] является наиболее распространенным используемым подходом для моделирования ВРЭМ изображения. Он состоит в секционировании модели на множество тонких слоев, что позволяет производить аппроксимацию тонкого фазового объекта для расчета взаимодействия в каждом слое. Таким образом, моделирование изображения HRTEM многослойным методом из толстого образца может быть выполнено путем последовательного вычисления взаимодействия электронной волновой функции с тонкими слоями и ее дальнейшего распространения к следующему слою.

Перед началом исследования была сгенерирована модель хаотически плотноупакованных жестких сфер [6] на основе Fe. Затем была произведена оптимизация структуры по минимуму полной энергии системы, но до достижения кристаллического состояния. Модели имели размер до 51 нм * 51 нм * 51 нм и до 25 миллионов атомов. Построение модели выполняется с использованием текстового файла входных данных, содержащего кристаллографическую информацию и геометрическую конструкцию. Далее над моделями производился набор операций изменяющих структуру и/или состав объекта. Модели приводились из относительного пространства в абсолютное, чтобы упростить операции расчета. После чего можно присту-

пать к модификации. Для редактирования моделей был представлен набор элементарных стереометрических объектов позволяющий получить любую асимметричную выпуклую многогранную форму. В модели создавались флуктуации плотности в заданных областях. Производилось изменение морфологии поверхности. Производилось внедрение кристаллических структур, по необходимости у модели менялась ориентация относительно осей координат. Заключительный шаг, нормализация, координаты атомов приводятся к относительному размеру. Результат моделирования представлен на рис. 1.

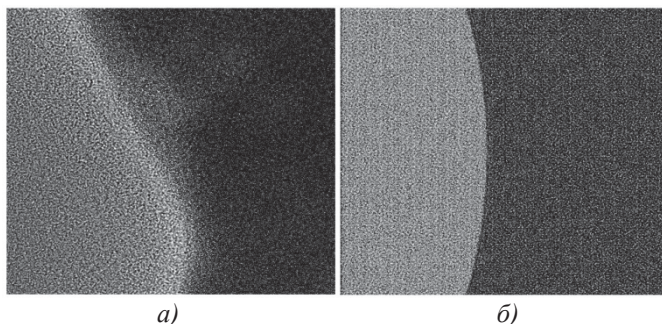


Рис.1. Полученные изображения аморфного сплава: а) экспериментальное изображение полученное на ПЭМ Carl Zeiss Libra 200 FE; б) изображение смоделированное многослойным методом.

Таким образом, моделирование позволяет воссоздать атомную структуру разнообразных материалов, а последующий расчет электронно-микроскопических изображений позволяет сравнивать теоретические результаты с экспериментальными данными, полученными путем прямого исследования, с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Исследование выполнено при поддержке Программы «Научный фонд» ДВФУ.

1. C.L. Jia, M. Lentzen, K. Urban, Science 299 (2003) 870.
2. D.A. Muller, L.F. Kourkoutis, M. Murfitt, J.H. Song, H.Y. Hwang, J. Silcox, N. Dellby, O.L. Krivanek, Science 319 (2008) 1073.
3. K. Suenaga, T. Tence, C. Mory, C. Colliex, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima, Science 290 (2000) 2280.
4. E.J. Kirkland, Advanced Computing in Electron Microscopy, Plenum New York, 1998.
5. J.M. Cowley, A.F. Moodie, Acta Crystallogr. 10 (1957) 609.
6. Петров А.Л., Гаврилюк А.А., Структура и свойства неупорядоченных твёрдых тел., 2004

Исследование структуры и магнитных свойств многослойных плёнок Co при модификации ионным облучением

А.В. Дубинец, А.Н. Котвицкий, В.С. Плотников, Е.В. Пустовалов,
А.Н. Федоренко

*Дальневосточный федеральный университет,
г. Владивосток, ул. Суханова 8, 690950*

В настоящее время использование методики фокусированного ионного пучка является важным инструментом, позволяющим изготавливать объекты наноразмерного диапазона. Также возможно использование ионизирующего облучения, как инструмента изменения физических свойств объектов нанотехнологического процесса. Облучение ионами является причиной разнообразных процессов в твердом теле. В одних случаях они затрагивают лишь приповерхностную область, подвергающуюся непосредственному воздействию облучающего потока, в других — распространяются на макроскопические глубины [1].

Целью данного исследования является анализ изменения магнитного состояния тонких пленок Co подвергнутых облучению различными дозами ионов Ga⁺.

В данной работе для исследования были предоставлены пленки Co толщиной 70-90 Å, напыленные на подложку Si (SiO₂) с буферной прослойкой Si толщиной 24 Å. Точки диаметром 50 мкм в пленках Co были сформированы при помощи сфокусированного ионного пучка (FIB) на растровом электронном приборе Carl Zeiss Crossbeam 1540 XB. В камере образцы подвергались облучению ионами Ga⁺ различных энергий. Магнитное состояние образцов изучалось посредством магнитооптического эффекта Керра на приборе nanoMOK. Структурное состояние образцов исследовалось на просвечивающем электронном микроскопе Carl Zeiss Libra 200 FE.

Наноточки в пленках Co формировались методом фокусированного ионного пучка. Вначале была создана маска травления — монохромный bitmap файл 500x500 пикселей с разрешением 71 dpi. Далее по маске формировались микроточки диаметром 50 мкм. Ток травления составлял 100 пА, глубина прорезания пленки порядка 40 нм. После этого вокруг наноточки вырезался материал пленки, чтобы исключить влияние массива на магнитные свойства наноточки; для маркировки объектов рядом вырезалась метка (A1, A2, A3, и т.д.). На каждом образце создавалось 5 точек для облучения и одна контрольная.

Ступенчатая регулировка тока ионного пучка двулучевого сканирующего микроскопа Carl Zeiss CrossBeam 1540 XB позволяет менять значение тока от 1 пА до 50 нА. Значения токов выбираются из списка: 1 пА; 2 пА; 5 пА; 10 пА; 20 пА; 50 пА; 100 пА; 200 пА; 500 пА; 1 нА; 2 нА; 5 нА; 10 нА; 20 нА; 50 нА. Энергию ионов можно дискретно устанавливать на одно из двух значений: 5 кВ или 30 кВ.

Время облучения одной точки растра (dwell time) выбирается из списка: 100 нс; 200 нс; 400 нс; 800 нс; 1,6 мкс; 3,2 мкс; 6,4 мкс; 12,8 мкс; 25,6 мкс; 51,2 мкс; 102 мкс; 250 мкс; 400 мкс; 819 мкс; 1640 мкс. Исходя из размера кадра 1024*768 точек, тока ионного пучка и времени облучения одной точки, можно рассчитать количество частиц в кадре. Зная физический размер кадра для определенного увеличения можно рассчитать дозу облучения. Размер кадра при увеличении 1000 крат составляет $300 \times 225 \text{ мкм}^2$.

При облучении образцов стояла задача охватить дозы от 10^{13} до 10^{17} ионов/ см^2 . Таким образом примерные дозы для 5 наноточек на образце составляли: 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} , 10^{16} , 10^{17} ионов/ см^2 .

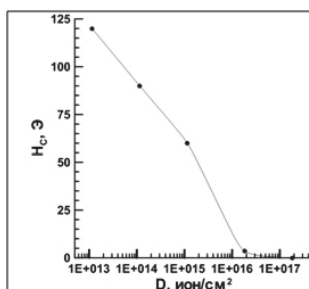


Рис.1. Зависимость поля коэрцитивной силы от дозы облучения в пленках Co

Исследование магнитного состояния облученных пленок Co показали сильную зависимость поля коэрцитивной силы пленки от дозы облучения, рис.1. При этом показано, что производимая обработка приводит к уменьшению магнитной жесткости исследуемых объектов, а при максимальной выбранной дозе приводит к полному уничтожению ферромагнитных свойств облучаемых объектов. Электронно-макроскопические исследования позволили точно идентифицировать влияние облучения на состав и размеры зерен образующихся фаз. Было показано, что при высокой дозе облучения происходит разрушение буферного слоя меди и образование соединений Co с Si, которые обладают парамагнитными свойствами.

Исследование выполнено при поддержке Программы «Научный фонд» ДВФУ.

1. Л.Б. Беграмбеков, Процессы в твердом теле под действием ионного и плазменного облучения, Москва 2008.

Применение фокусированного ионного пучка для подготовки образцов композиций на основе плёнок сегнетоэлектрика для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии

В.Г. Жигалина¹, Д.Н. Хмеленин¹, О.М. Жигалина¹, Ю.А. Шестакова²,
Д. Серегин³, К.А. Воротилов³

¹ ФГБУН Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова
Российской академии наук, 119333 г.Москва, Ленинский проспект, 59.

² ФГБОУВПО «Московский государственный технический университет
имени Н.Э.Баумана», 105005 г.Москва, 2-я Бауманская ул., 5

³ ФГБОУВПО "Московский государственный технический университет радиотехники,
электроники и автоматики", 119454 г. Москва, проспект Вернадского, 78

В последнее время среди способов подготовки образцов для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) приобретает все большее значение использование фокусированного ионного пучка (ФИП) применительно к различным материалам. Этот метод обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами подготовки (метод ионного травления, электрополировка [1,2]), которые заключаются, прежде всего, в возможности контроля процесса изготовления образца на каждом этапе и целенаправленного прецизионного выбора места исследования, чего нельзя добиться традиционными методами.

Для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии образцы готовили с помощью фокусированного ионного пучка на установке Helios 600 Dual Beam.

Пробоподготовка методом фокусированного ионного пучка (ФИП) включала следующие этапы. Из массивной заготовки вырезают тонкий поперечный срез на нужную глубину. Все манипуляции проводят в колонне микроскопа. На поверхность образца для защиты верхних слоев пленки от повреждения ионным пучком напыляли слой платины толщиной около 3,5 мкм при ускоряющем напряжении 5 кВ.

После чего из объема вырезали тонкую ламеллу толщиной 900 нм, шириной 10 мкм и глубиной 3-4 мкм. При помощи встроенного манипулятора Omniprobe ламеллу переносили на медное полукольцо, используемое специально для последующего просмотра в электронном микроскопе, и приваривали к нему кремниевым прекурсором. Дальнейшее утонение происходило при постепенном уменьшении тока при ускоряющем напряжении 30 кВ и наклоне образца на 2° относительно ионного пучка. Финальную

чистку для удаления аморфизованного слоя с поверхности ламеллы проводили под углом 56° и 48° относительно электронного пучка и при ускоряющем напряжении 2 кВ.

Исследование структуры полученных образцов проводили методами ПЭМ, EDX (энерго-дисперсионного анализа), HAADF STEM (просвечивающе-растровой электронной микроскопии с детектором темного поля) и дифракционного анализа на микроскопе Tescan G²30ST при ускоряющем напряжении 300кВ.

Микрофотография поперечного среза гетероструктуры ЦТС-Pt-TiO₂-SiO₂-Si, отожжённой при T=900°C (рис.1), свидетельствует о том, что в процессе приготовления методом ФИП удалось получить тонкий срез большой площади, однородный по толщине. При этом верхняя часть пленки ЦТС защищена слоем Pt, нанесенным в процессе приготовления. Необходимо отметить, что расслоения не наблюдается, это позволило визуализировать все слои гетероструктуры и провести энергодисперсионный анализ отдельных слоев и их границ после высокотемпературного отжига, что не удавалось сделать при подготовке образцов методом ионного травления.

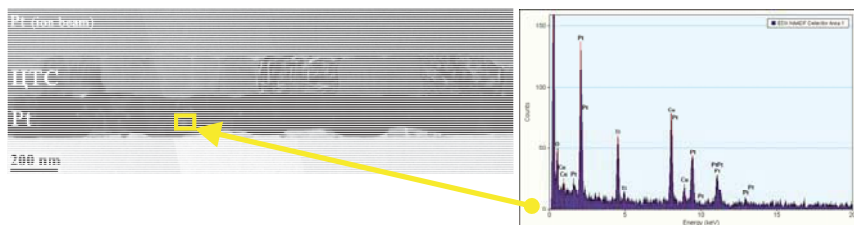


Рис.1. Структура поперечного среза ЦТС-Pt-TiO₂-SiO₂-Si, отожжённой при T=900°C: а) общий вид, б) ЭДА – спектр от места указанного стрелкой. Образец получен методом ФИП.

Работа частично выполнена на оборудовании ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки, авторы благодарят к.ф.-м. н. Чувилина А.Л. за предоставление возможности работы на приборе Helios 600 Dual Beam.

Литература:

1. Справочник по микроскопии для нанотехнологии /Под ред. Нан Яо, Чжун Лин Ван / Пер. с англ. колл. переводчиков; Предисл. к рус. изд. и науч. ред. И.В. Яминского. – М.: Научный мир, 2011. – 712 с.
2. Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применения / Под ред. У. Жу, Ж. Л. Уанга; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 582 с.

Синтез, структурные и оптические свойства монодисперсных сферических частиц $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$

С.В. Зайцев¹, Ю.В. Ермолаева², А.Н. Грузинцев³, Е.А. Кудренко¹,
И.И. Зверькова¹, А.В. Толмачев², Г.А. Емельченко¹

¹ *Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка Московской области, РФ*

² *НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, Украина*

³ *Институт проблем технологии микроэлектроники РАН,
Черноголовка Московской области, РФ*

Монодисперсные сферические наночастицы редкоземельных оксидов являются перспективным материалом для применения в оптоэлектронике, сцинтилляторах, лазерах и др. Как известно оксид иттрия Y_2O_3 является эффективной матрицей для целого ряда редкоземельных активаторов при получении фото- и катодолуминофоров различного цвета свечения. Однако, это как правило порошкообразный материал с микронным размером кристаллических зерен. Благодаря высокой плотности, большому атомному номеру иттрия, химической и физической стабильности можно считать перспективным использование наноразмерного оксида иттрия для создания новых типов сцинтилляторов и люминофоров со сферической формой зерна размером порядка длины волны люминесценции.

В настоящей работе впервые получены сферические монодисперсные наночастицы композита состава $Y_2O_3:Eu$, детально изучена их структура и морфология (рис.1). Полученные мезопористые материалы имеют нанометровые поры в матрице различной морфологии, что дополнительно открывает большие возможности для дизайна новых наноструктурированных материалов.

Исследовано влияние интенсивности оптического возбуждения на люминесцентные свойства данного наноструктурированного люминофора. Установлено существенное влияние формы и размера наночастиц на оптические свойства люминофора. Так, обнаружена зависимость спектрально-временных наиболее интенсивного красного свечения европия (~ 611 нм) от диаметра наносфер, а также от концентрации легирующей примеси и плотности мощности оптической накачки (рис.2). Показано, что данные эффекты связаны с влиянием поверхностной безизлучательной рекомбинации, с одной стороны, и модификацией темпа спонтанной эмиссии в диэлектрических телах нанометрового размера, с другой стороны.

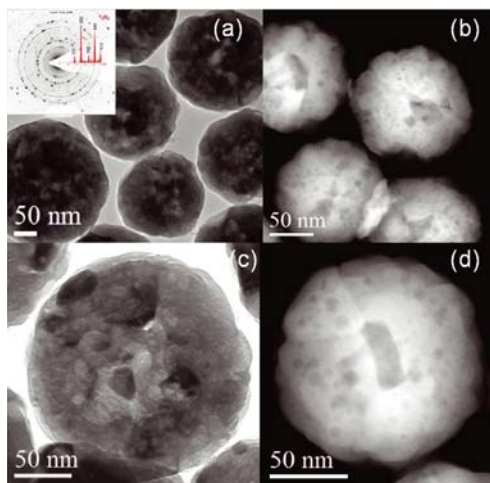


Рис 1. ПЭМ изображения (а, с) и СПЭМ изображения (b, d) сфер $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ($D=130$ нм, $T_{\text{отж}}=800^\circ\text{C}$). На вставке к (а) показана соответствующая картина микродифракции.

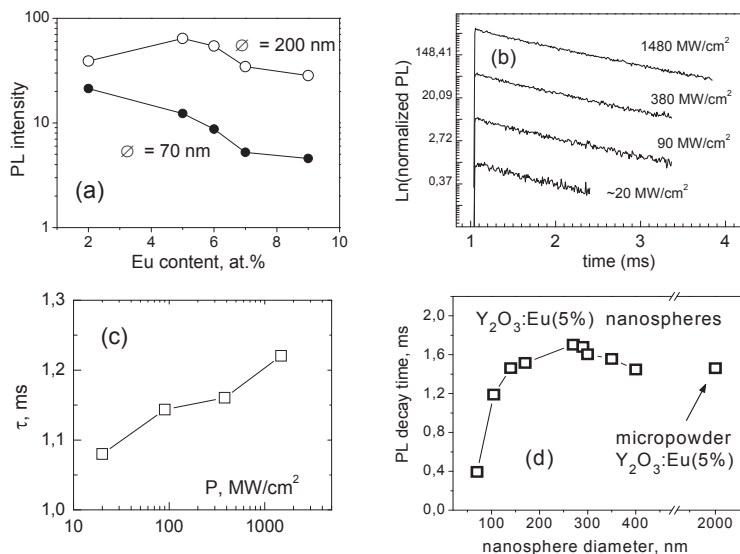


Рис.2. (а) Зависимости интенсивности ФЛ для наносфер с диаметром 70 и 290 нм. (b) Нормированные импульсы свечения ФЛ (сдвинуты по вертикали) для линии 611 нм и (с) зависимость времени свечения τ от плотности импульсного фотовозбуждения. (d) Зависимость времени свечения ФЛ τ для линии 611 нм.

Работа поддержана проектом РФФИ № 13- 02-90448

Композиционные материалов на основе наночастиц оксида олова и графена

М.А. Запорожец^{1,2}, А.Ю. Соловьева², А.Я. Шаляпина¹, Э.М. Хохлов³,
В.Г. Плотниченко⁴, Е.Ю. Буслаева², В.И. Николайчик⁵, С.П. Губин²,
А.С. Авилов¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333, г. Москва, Ленинский пр-т 59, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т 31, Россия

³ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38, Россия

⁴ Научный центр волоконной оптики РАН, 119333, Москва, ул. Вавилова, 38, Россия

⁵ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

В настоящее время активно исследуются процессы нанесения на поверхность графена (Г) наночастиц (НЧ) различной природы (каталитически активных металлов, полупроводниковых и магнитных) в связи с перспективностью таких композитов для применения в катализе, электронике, для топливных элементов и др. областях. В связи с этим представлял интерес проведение исследований по получению нанокompозитов, где на поверхности Г зафиксированы НЧ оксида олова.

Синтез композитов проводили в несколько стадий. Первоначально готовили дисперсию оксида графена (ГО) в изопропанол по методу Хамерса. Затем на поверхность полученного ГО осаждали НЧ SnO_2 , используя метод синтеза, основанный на получении НЧ SnO_2 из смеси растворов хлорида олова и водного раствора аммиака. Далее систему ГО/ SnO_2 восстанавливали в сверхкритическом флюиде (СКФ) при температуре 285–300°C целью получения нанокompозита Г/ SnO_2 , где в качестве СКФ использовали изопропанол.

Анализ картин рентгеновской и электронной дифракции выявил наличие двух фаз в получаемых нанокompозитах: ГО и SnO_2 после стадии осаждения НЧ, Г и SnO_2 – после процесса восстановления. Это показывает, что SnO_2 не восстанавливается в СКФ, происходит лишь укрупнение НЧ SnO_2 за счет высокотемпературной обработки. Кристаллическая структура НЧ SnO_2 описывается в рамках тетрагональной структуры рутила (ICDD 77-0450, пр. гр. $P4_2/\text{mmn}$, $a = 4,745 \text{ \AA}$, $c = 3,193 \text{ \AA}$).

Для характеристики нанокompозитов также использовали растровую и просвечивающую электронную микроскопию. Методом растровой микроскопии определяли размеры графеновых листов, на поверхности которых

фикси́ровали НЧ SnO_2 , составившие до 40 мкм. Методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что полученные образцы содержат НЧ SnO_2 сферической формы. Средний размер наночастиц НЧ в дисперсии ГО/SnO_2 составил $\approx 1,4 \pm 0,4$ нм, а в дисперсии Γ/SnO_2 частицы укрупнились до размера $\approx 9 \pm 2,6$ нм.

Работа выполнена при финансовой поддержки гранта Президента РФ (МК-7155.2013.3).

Наночастицы диоксида церия на поверхности графена

М.А. Запорожец^{1,2}, А.Ю. Соловьева², А.Я. Шаляпина¹, Э.М. Хохлов³,
В.Г. Плотниченко⁴, Е.Ю. Буслаева², В.И. Николайчик⁵, С.П. Губин²,
А.С. Авилов¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333, г. Москва, Ленинский пр-т 59, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т 31, Россия

³ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38, Россия

⁴ Научный центр волоконной оптики РАН, 119333, Москва, ул. Вавилова, 38, Россия

⁵ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

В настоящее время активно исследуются процессы нанесения на поверхность графена наночастиц (НЧ) каталитически активных металлов и полупроводниковых оксидов в связи с перспективностью таких композитов для применения в катализе, топливных элементах и др. областях. Кроме того, в целях увеличения плотности энергии электрохимических конденсаторов, многие исследователи обратили внимание на развитие электродных материалов, состоящих из углеродных наноструктур и оксидов металлов, таких как ZnO, SnO₂, диоксид церия CeO₂, и многих других. Углеродные материалы обычно проявляют отличную воспроизводимость, обратимость и стабильность, но значения емкости ограничиваются микроструктурой материалов. Поэтому, если интегрировать эти два вида материалов в электроды суперконденсаторов, то может быть достигнута высокая емкостная стабильность. Вследствие этого представляло интерес провести исследования в области получения нанокомпозитов, где на поверхности графена будут зафиксированы НЧ CeO₂.

Синтез проводили в несколько стадий. Первоначально готовили дисперсию оксида графена (ГО) в изопропанол по методу Хамерса [1]. Затем на поверхность полученного ГО осаждали НЧ CeO₂, используя метод синтеза, основанный на осаждении CeO₂ из водных растворов Ce(NO₃)₃ и раствора аммиака. После этого, систему ГО/CeO₂ восстанавливали до Г/CeO₂ в сверхкритическом флюиде (СКФ). В качестве СКФ использовали изопропанол. В работе [2] было показано, что CeO₂ не восстанавливается в СКФ, происходит только укрупнение частиц за счет высокотемпературной обработки.

Для характеристики НЧ использовали комплекс структурных и спектральных методов: просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА) и спектры оптического поглощения.

Из анализа микрофотографий ПЭМ следует, что НЧ CeO_2 в исследуемой дисперсии (Г/CeO_2) образуют ассоциаты, имеющие форму близкую к сферической. Ассоциаты демонстрируют довольно широкое распределение по размерам, их средний размер на поверхности графена составил 220 нм. Из микрофотографий ПЭМ высокого разрешения следует, что ассоциаты состоят из более мелких частиц CeO_2 , средний размер которых составляет ≈ 12 нм.

Исследование фазового состава нанокompозита с помощью РФА показал наличие двух фаз: диоксида церия CeO_2 с кубической структурой (JCPDS 75-0076) и графена. Средний размер НЧ CeO_2 , оцениваемый по области когерентного рассеивания, составил ≈ 11 нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМ.

Согласно данным УФ-видимой спектроскопии, в спектрах поглощения дисперсии Г/CeO_2 присутствует только полоса поглощения в диапазоне длин волн 280–360 нм характерная для CeO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержки гранта Президента РФ (МК-7155.2013.3).

1. *L. Tian, X. Wang, L. Cao, M. J. Meziani, C.Y. Kong, F. Lu, Y. Sun.* Journal of nanomaterials - Special issue on Graphene, 2010, 742167.
2. *Ю.Ф. Каргин, Е.Ю. Буслаева, К.Г. Кравчук, А.В. Егорышева, С.П. Губин.* Журнал неорганической химии, 2003, 48, №1, 111-114.

Transmission electron microscopy of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{--}0.06\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ piezoceramics

M. Zakhoezheva¹, L. A. Schmitt¹, J. Glaum², M. Acosta³, Wook Jo³, H.-J. Kleebe¹

¹ *Institute of Applied Geosciences, Technische Universität Darmstadt, Schnittspahnstraße 9, 64287 Darmstadt*

² *School of Materials Science and Engineering, The University of South Wales, New South Wales 2052, Australia*

³ *Institute of Materials Science, Technische Universität Darmstadt, Petersenstraße 23, 64287 Darmstadt*

Lead-containing ferroelectrics with perovskite structure, such as $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) are widely used in electronic devices such as actuator, sensor, and transducer applications because of their excellent dielectric, piezoelectric and mechanical properties. Due to the toxicity of the heavy metal lead, much effort was put into the search of lead-free piezoelectric ceramics that can eventually replace PZT-based materials. Numerous investigations show that $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ (BNT)–based systems have good functional properties and can be potential materials of choice [1, 2].

For this study, piezoceramics of the binary system $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{--}0.06\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ with $x = 0.02$ and 0.10 were chosen (abbreviated as BNT-BT+2Zr, BNT-BT+10Zr, respectively). These systems have been synthesized by a conventional solid state sintering method. The samples were investigated by transmission electron microscopy (TEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). EDX analyses showed inhomogeneous distribution of Zr and Ti. At triple points and grain boundaries, the content of Zr is higher as compared to the grain interior. Electron diffraction revealed superlattice reflections of type $1/2\{ooo\}$ and $1/2\{ooe\}$, where o and e denote odd and even Miller indexes, respectively. By the appearance of this two different type of superlattice reflections the coexistence of rhombohedral R3c and tetragonal P4bm phases is suggested for all investigated specimens. TEM studies revealed that the BNT-BT+2Zr specimens show homogeneous contrast and no domain-like structure was observed (Fig. 1). Electron diffraction revealed strong tetragonal superlattice reflections of type $1/2\{ooe\}$ and weak rhombohedral superlattice reflections of type $1/2\{ooo\}$ (Fig. 1). Thereby, homogeneous contrast is correlated with a tetragonal P4bm phase.

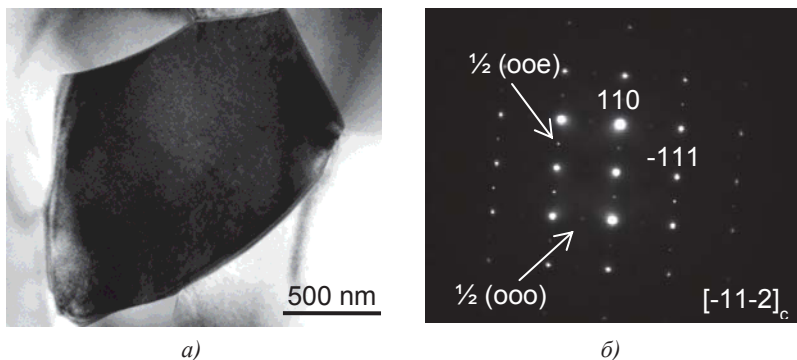


Fig. 1. TEM images of BNT-BT+2Zr along the $[-11-2]_c$ zone axis. (a) bright field (BF) image shows a grain with homogeneous contrast. (b) corresponding SAED pattern along the $[-11-2]_c$ zone axis. The strong tetragonal $\frac{1}{2}$ (00e) and the weak rhombohedral $\frac{1}{2}$ (00o) superlattice reflections are marked with arrows.

The BNT-BT+10Zr system show homogeneous contrast, “core-shell” structure and domain-like contrast at the grain boundaries as well as inside the grains (Fig. 2).

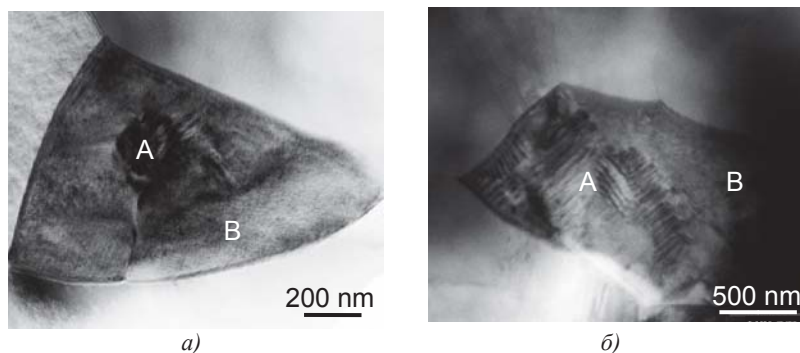


Fig. 2. TEM images of the BNT-BT+10Zr. (a) the BF image shows “core-shell” structure. Lamellar domain-like contrast is visible in region A. Homogeneous contrast is visible in region B. (b) the BF image with a domain-like structure inside the grain. Domain-like contrast is observed in region A. Fine nanostructured contrast is depicted in region B.

1. G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Krainik. Sov Phys Solid State (Engl Transl). 2:2651–4 (1961).
2. T. Takenaka, K. Maruyama, K. Mamiya and E. Otsuki, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 2236 (1991).

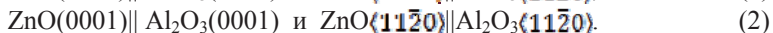
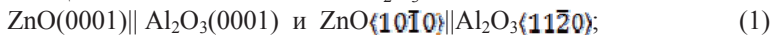
Исследование начальных стадий роста эпитаксиальных пленок ZnO на структурированной (0001) поверхности сапфира

В.М. Каневский¹, А.В. Буташи¹, А.Э. Муслимов¹, В.П. Власов¹,
В.А.Бабаев², А.М. Исмаилов²

¹ ФГБУН ИК РАН, 119333, Ленинский пр-т, 59, Москва, amuslimov@mail.ru

² ДГУ, 367000, ул. Гаджиева, д. 43-а, Махачкала

Оксид цинка ZnO представляет значительный интерес для разнообразных прикладных исследований. Благодаря значительной запрещенной зоне 3,3 эВ при 300К и большой энергии связи экситонов (60 МэВ) этот материал является весьма перспективным для применения в опто-электронных устройствах. В последние годы наиболее популярной подложкой для выращивания пленок оксида цинка стал сапфир (Al_2O_3), что связано с его высокой степенью кристаллического совершенства, высокой химической и термической стойкостью, а также его доступностью. Методом электронографии и сканирующей зондовой микроскопии исследованы начальные стадии роста эпитаксиальных пленок ZnO на структурированной поверхности (0001) сапфира. Однако рост пленки ZnO на *c*-плоскости (0001) Al_2O_3 происходит с образованием мозаичной структуры, когда отдельные кристаллиты повернуты вокруг оси [0001] на 30°. Это связано с вероятностью двух ориентаций ZnO на *c*-плоскости с Al_2O_3 :



Наличие таких кристаллитов (доменов) ухудшает качество получаемой пленки ZnO и, следовательно, отрицательно влияет на ее электронную структуру. Известно, что устранение доменной структуры приводит к увеличению подвижности электронов.

Пленки ZnO на плоскости (0001) Al_2O_3 выращивали методом магнетронного распыления [1] при малом потоке ZnO. Осаждение ZnO осуществлялось как на структурированную подложку, так и на подложку со стохастически распределенными ступенями, расстояние между которыми было от тысяч до десятков тысяч нанометров. Эксперименты показали, что в обоих случаях частицы ZnO, достигая размеров 10-20 нм, ориентируются относительно подложки базовой плоскостью: $\text{ZnO}(0001) \parallel \text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Однако азимутально они находятся в 2-х ориентациях (1) и (2), так, что образуются домены с поворотом на 30°. На образце со стохастически распределенными ступенями доменная структура сохраняется и при дальнейшем росте до полного образования сплошной пленки ZnO (рис.1а). На структурированной поверхности (0001) Al_2O_3 частицы ZnO в процессе увеличения их размеров переориентируются по направлению ступеней и остается только одна ориентация (1), так что доменная структура полно-

стью исчезает (р.1б). Справедливость ориентационного соотношения (1) для таких пленок подтверждается данными электронографии (рис.2).

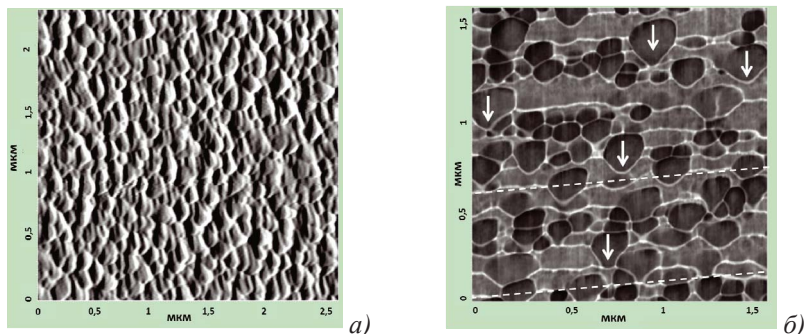


Рис. 1. АСМ-изображение сплошной пленки оксида цинка на подложках лейкосапфира без регулярного нанорельефа (а) и с террасно-ступенчатой наноструктурой на поверхности (б); стрелками обозначена направленность крупных зародышей, штриховой линией - направление ступеней

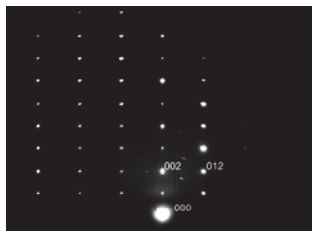


Рис. 2. Электронограмма эпитаксиальной плёнки ZnO, выращенной на сапфировой подложке с террасно-ступенчатой наноструктурой на поверхности

В ранних сообщениях элиминирование поворотных 30° доменов достигалось изменением ориентации плоскости роста, предварительной обработкой c -поверхности Al_2O_3 , использованием других материалов подложек или варьированием отношения Zn/O . В настоящей работе показано, что подавление роста 30° доменов при росте пленок ZnO на c -плоскости Al_2O_3 можно достичь использованием структурированной поверхности Al_2O_3 . Ступени на подложке Al_2O_3 ориентируют растущие островки ZnO в одном направлении.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-02-01065а и госзадание №2.2172.2011) и Президиума РАН (Программа фундаментальных исследований №24 «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов»).

Литература

1. А. В. Бутахин, В. М. Каневский, и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59.

Исследование строения пленок теллура, выращенных на различных подложках

В.М. Каневский¹, А.В. Буташин¹, А.Э. Муслимов¹, В.И. Михайлов¹,
И.М. Шапиев², А.М. Исмаилов²

¹ ФГБУН ИК РАН, 119333, Ленинский пр-т, 59, Москва, amuslimov@mail.ru

² ДГУ, 367000, ул. Гаджиева, д. 43-а, Махачкала

Эпитаксиальные пленки CdTe на (0001) сапфировых подложках отличается мозаичное строение, которое связывается с образованием трехмерных зародышей CdTe на ранних стадиях роста [1]. Использование буферных слоев, например, кристаллического теллура позволяет избавиться от мозаичности и получить совершенные пленки CdTe. Теллуровые пленки толщиной до 1 мкм получали методом термохимической активации [2] на сапфировые (0001) подложки или (001) сколы мусковита. Строение пленок изучали методами электронной и зондовой микроскопии, дифракции быстрых электронов.

На подложках из мусковита получены сплошные эпитаксиальные пленки, ориентированные плоскостью $(10\bar{1}0)$ параллельно плоскости (001) подложки; поверхность пленок гладкая, однако, на ней наблюдается штриховка, параллельная оси $\langle 0001 \rangle$ в структуре теллура (рис. 1).

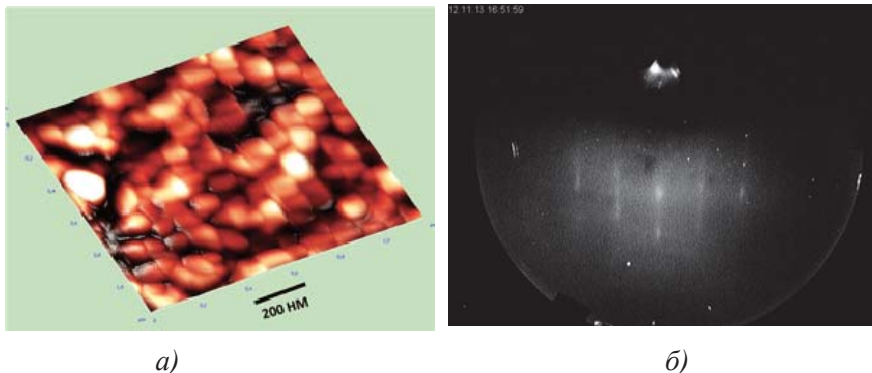


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности теллуровой пленки на (001) подложке из мусковита (а) и картина дифракции быстрых электронов на отражение от пленки (б)

Выращенные на сапфировых подложках теллуровые пленки состоят из крупных зерен и имеют структуру (рис. 2а). Эти зерна являются затравками для образования теллуровых микротрубок (рис.2б) диаметром $\sim 1\div 10$ мкм и

длиной $\sim 1\div 10$ мкм. Трубки ориентированы вдоль оси $\langle 0001 \rangle$ в структуре теллура, имеют правильную шестигранную формы – боковые грани типа $(10\bar{1}0)$.

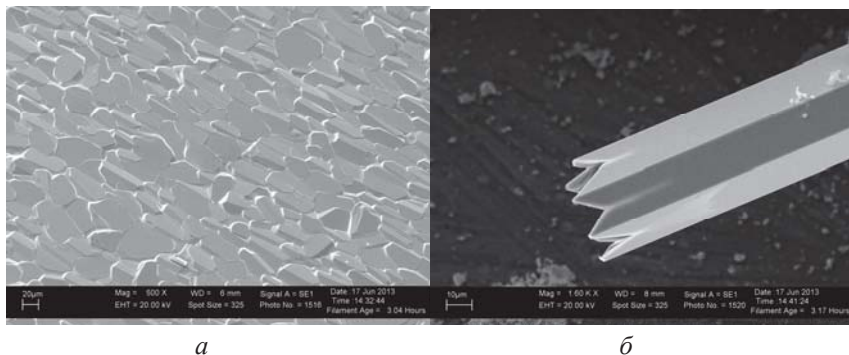


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности теллуровой пленки на (0001) сапфировой подложке (а) и теллуровой микротрубки (б).

В работе обсуждаются возможные причины наблюдаемых различий в росте пленок теллура на (0001) сапфировых подложках и гладких (001) сколах мусковита: различия в метрике решеток пленки и подложки, различия в микроструктуре поверхностных слоев подложек из сапфира и мусковита, и т.п. Также обсуждаются причины и возможные механизмы роста теллуровых микротрубок в условиях термохимической активации.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-02-01065а и госзадание №2.2172.2011) и Президиума РАН (Программа фундаментальных исследований №24 «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов»).

Литература

1. В.И. Михайлов, А.В. Бутащин, В.М. Каневский, Л.Е. Поляк, Е.В. Ракова, А.Э. Муслимов, В.Б. Кварталов // Поверхность. 2011, №6, С. 97-102.
2. Способ получения монокристаллических пленок и слоев теллура / Патент RU 2440640 С1, 20.01.2012.

Исследование роста сверхпроводящей фазы в Nb_3Sn методами электронной микроскопии

И.А. Каратеев¹, А.Л. Васильев¹, Е.А.Дергунова², А.Е.Воробьева²,
Э.М.Абдуханов², М.В.Алексеев², М.В.Курилкин²

¹ *Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1, Россия*

² *"ВНИИНМ" им. академика А.А. Бочвара, , 123098, г.Москва, ул.Рогова, 5а, Россия*

Технология термоядерного синтеза требует создания больших магнитных полей в зоне реактора, для формирования которых используются соленоиды со сверхпроводящими магнитными обкладками. Одно из возможных решений – применение сверхпроводников на основе Nb_3Sn . Требования к характеристикам проводов продолжают возрастать, поэтому необходимы исследования их микроструктуры различными методами, в том числе и методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронной дифракции и микроанализа. К настоящему времени выявлено, что около 60-70 % объема сверхпроводника занимает материал с искаженной структурой, которая по-видимому, имеет критические параметры ниже, чем классическое A15. С этой целью проводилось исследование динамики образования фаз в сверхпроводниках при их формировании. В рамках работы была изучена кристаллическая структура и состав волокон Nb_3Sn проводов на различных стадиях их получения бронзовым методом. На рисунке 1 (а) представлено темнопольное ПЭМ изображение микроструктуры Nb волокна до диффузионного отжига. Оказалось, что в процессе многократной деформации композиционных проводов с промежуточными отжигами, на определенной стадии технологического передела происходит рекристаллизация Nb при необычно низкой температуре (менее 500⁰С). При этом, благодаря высокой степени накопленной деформации, в поперечном сечении готового проводника диаметром 0,82мм образуются рекристаллизованные зерна Nb размером 50 - 150нм, разделенные высокоугловыми границами. В продольном сечении зерна вытянуты в направлении деформации. На рисунке 1 (б) представлены результаты микроанализа вдоль линии через границу волокно/матрица. На границе волокно/матрица обнаружено образование сплошного очень тонкого слоя интерметаллического соединения Nb-Sn. Толщина этого слоя существенно варьируется по границе волокно/матрица и составляет 20 -50 нм, в этой области было выявлено присутствие сверхпроводящей фазы A15. В бронзовой матрице обнаружены выделения тройного соединения CuSnTi. Полученные результаты позволили разработать рекомендации по дальнейшей оптимизации процессов получе-

ния многоволоконных Nb_3Sn сверхпроводников с повышенной токонесущей способностью.

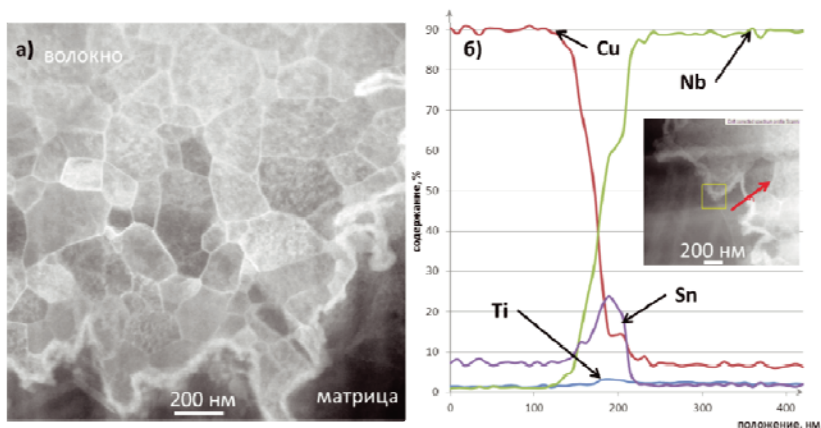


Рис. 1 а) Темнопольное изображение зеренной структуры Nb волокна; б) Результаты микроанализа границы раздела матрица/Nb волокно.

При дальнейшем отжиге в течение 15 минут был выявлен рост толщины интерметаллического слоя до 100-150 нм и укрупнение зерен Nb до в среднем 300 нм.

Изучение структурных особенностей сверхпроводящей фольги на основе сплава Nb-Ti

К.Г. Каратеева, С.В. Шавкин, А.Л. Васильев, В.В.Гурьев

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
г. Москва, Россия*

Разработка непротиворечивой электродинамики технических сверхпроводящих материалов является перспективной задачей, поскольку дает возможности существенного повышения эксплуатационных характеристик создаваемых на их основе сверхпроводниковых устройств. Удобным объектом для исследования анизотропии токонесущей способности является тонкая (толщиной 10 мкм) холоднокатаная фольга из сплава Nb-Ti [1]. Разработка электродинамики технических материалов затруднена без детальных исследований микроструктуры и морфологии материала, дающих информацию о системе центров пиннинга.

В настоящей работе исследования проводились на просвечивающем растровом электронном микроскопе TITAN 80-300 (FEI, США). Образцы для ПЭМ были приготовлены с помощью фокусированного ионного пучка в сканирующем электронно-ионном микроскопе HELIOS как вдоль, так и поперёк направления прокатки.

Определено, что зерна образцов имеют вытянутую форму, ориентированную вдоль направления прокатки (см. Рис. 1 а и б). На основании серии изображений, были посчитаны размеры зёрен, а так же аспектное соотношение, которое составило 1/3 (см. Рис. 2). Методами ПЭМ высокого разрешения Изучены структура отдельных зерен и межзеренные границы.

Обсуждается сравнение полученных структурных характеристик и параметров анизотропии токонесущей способности Nb-Ti.

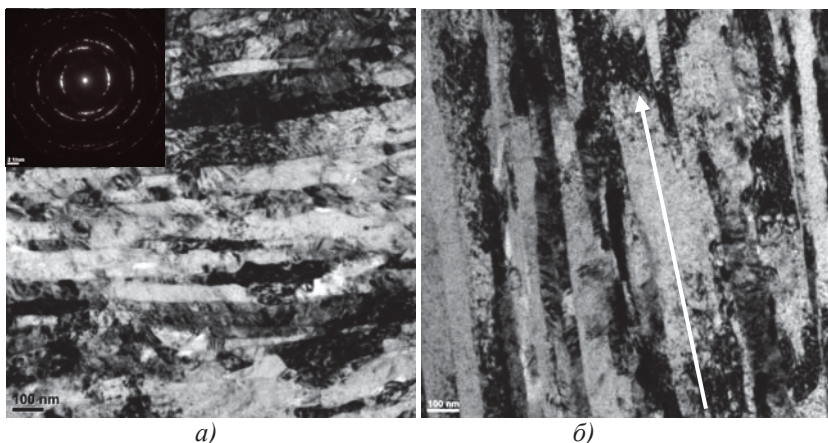


Рис. 1. а и б. Светлопольные ПЭМ изображения образца NbTi, вырезанных вдоль и поперёк прокатки соответственно. Стрелкой обозначено направление прокатки. Так же на вставке к Рис. 1. а. представлена электронограмма от нескольких зёрен образца.

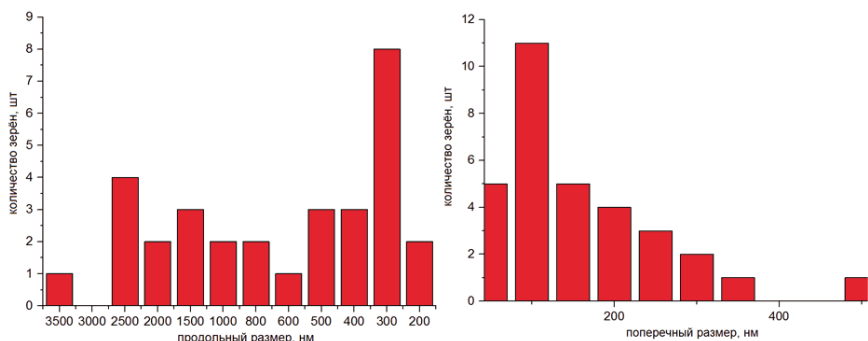


Рис. 2. Распределение размеров зёрен. Аспектное соотношение зёрен: 1/3.

1. *Е.Ю.Клименко, С.В.Шавкин, П.В.Волков.* Анизотропный пиннинг в макроскопической электродинамике сверхпроводников// ЖЭТФ. 1997, v.112, p.1055-1081

Структура нанопроволок Bi, выращенных методом ВЧ-диодного распыления

Ю.А. Касумов, В.Т. Волков, И.И. Ходос

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов,
г. Черноголовка, Московская обл., Россия*

В нанопроволоках висмута может быть реализовано электронное состояние «топологического изолятора» - материала, проводящего электрический ток только в тончайшем поверхностном слое. Эта проводимость является квантовым эффектом, обладающим разнообразными особенностями (например, невозможность обратного рассеяния электронов, зависимость направления движения электрона от его спина), которые можно применить в наноэлектронике и спинтронике [1].

Нанопроволоки висмута получают в основном электроосаждением в пористые мембраны. Однако такие проволоки получаются поликристаллическими [2], что может отрицательно сказываться на их электронных свойствах. Монокристаллические нанопроволоки висмута были получены недавно методом магнетронного распыления [3].

В данной работе показано, что для получения монокристаллических нанопроволок Bi можно использовать ВЧ-диодное распыление. Нанопроволоки были получены на подложках Si ориентации 111 без поверхностного окисла и Si(100), покрытых слоем SiO₂ распылением Bi со скоростью 6-10 Å/с при температуре подложки 210-230 °С в течение 10 минут. Длина выращенных проволок составила от нескольких мкм до 20 мкм (рис.1а), диаметр - 100-200 нм (рис.1б). Электронограммы (рис.1в) показали, что нанопроволоки являются монокристаллическими.

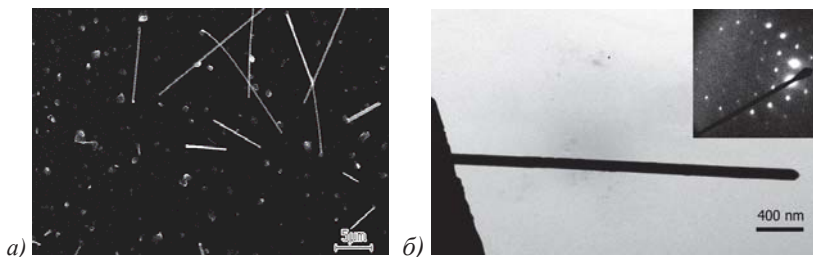


Рис. 1. а) РЭМ изображение нанопроволок Bi на подложке из окисленного кремния; б) ПЭМ изображение нанопроволоки и ее электронограмма.

1. M.Z. Hasan, C.L. Kane, Rev. Mod. Phys., (2010), 82, 3045.

2. *K. Liu, C. L. Chien et al.*, Appl. Phys. Lett., (1998), 73, 1436-1438.
3. *S Cao, C Guo, Y Wang et al.*, Solid State Communications, (2009), 149, 87-90.

Нанометровая неоднородность структуры оксида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Л.А. Клинкова¹, В.И. Николайчик²

¹ Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

² Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

За время исследований высокотемпературных сверхпроводников получены данные, указывающие, что их кристаллическая и электронная структура является неоднородной на нанометровом масштабе. Согласно преобладающей в литературе точке зрения наноструктурированная неоднородность (НСН) в оксидных сверхпроводниках, включая $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (оксид 123) [1, 2] обусловлена локальной неоднородностью распределения ионов кислорода.

В настоящей работе мы провели исследование элементного состава образцов оксида 123 с тетрагональной и ромбической структурой, получили электронно-микроскопические изображения высокого разрешения их структуры, подтверждающее наличие НСН в оксиде 123, но пришли к выводу о том, что природа НСН связана с локальной вариацией катионного состава.

Для электронно-микроскопического исследования образцы оксида 123 синтезированные в [3] готовились в форме суспензии, которая наносилась на тонкие или дырчатые углеродные пленки. Аналитическая и дифракционная микроскопия проводилась в микроскопе JEM-2000FX, высокоразрешающая - в JEM-2100.

Исследования катионного состава обнаружило, что частицы тетрагональной фазы имеют отклонение катионного состава от стехиометрического значения 123, разброс значений катионного состава отвечает матричным оксидам (Ba:Cu) различного катионного состава [3]. После кислородного отжига, приводящего к формированию ромбической структуры и появлению сверхпроводящих свойств, катионная нестехиометрия оксида 123 сохраняется, но при этом наблюдается изменение состава матричных оксидов, которое зависит от времени отжига. Оно коррелирует с изменением вида кривых магнитной восприимчивости.

Рис.(а) показывает типичное изображение высокого разрешения частицы оксида 123 с тетрагональной структурой, снятое в направлении [001]. Характерной особенностью этого изображения является неоднородность в виде присутствия областей темного контраста размерами в несколько нм, что указывает на существование НСН. Она наблюдается и в сверхпроводящем оксиде 123 с ромбической структурой (Рис.(б)). НСН присутствовала в

начале электронно-микроскопического исследования и не видоизменялась в течение длительного времени на всех исследованных частицах. Это позволяет утверждать, что наличие НСН не является артефактом из-за условий приготовления образца или наблюдения (радиационное воздействие).

Важно отметить, что наличие областей неоднородного контраста на изображениях высокого разрешения никак не отражается на дифракционных картинах, что указывает на их неупорядоченное расположение. Также можно заключить, что объем области материала внутри образца, с которыми связаны области темного контраста, когерентно связаны с окружающим их материалом с минимальным различием в межплоскостных расстояниях и координатах ионов. В противном случае наблюдалось бы сильное диффузное рассеяние на картинах электронной дифракции, чего не имеет место.

Наблюдая отклонение катионного состава оксида 123 от стехиометрического мы делаем вывод, что природа НСН в нем связана в первую очередь с вариацией катионного состава в виде присутствия когерентно встроенных нанокристаллитов различного катионного состава, и только во вторую – с разным кислородным содержанием в каждом кристаллите.

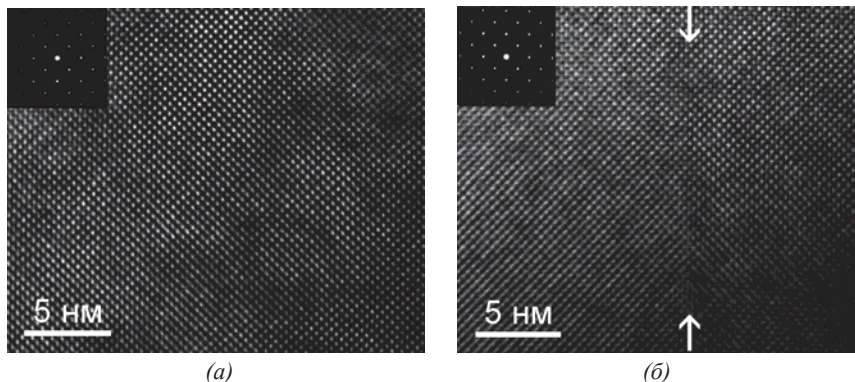


Рис. Электронно-микроскопические изображения высокого разрешения частиц оксида 123 с тетрагональной (а) и ромбической (б) структурой. На (б) стрелками показано положение двойниковой границы.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ №12-02-01009 и 13-08-00162.

1. J. Etheridge. *Phil. Mag. A*, 1996, 73, 643-668.
2. J.C. Barry, and J.A. Alarco. *J. Microscopy*, 2001, 202, 415-517.
3. Л.А. Клинова, В.И. Николайчик, Н.В. Барковский и др. *Жур. неорг. хим.*, 2012, 57, 1278-1291.

Микроструктура интерметаллидов в сплавах Al-La-Ni-Fe

Н.Н.Колобылина¹, М.Ю.Пресняков¹, Андрей С.Орехов², А.Г.Иванова²,
А.Л.Васильев^{1,2}, Н.Д.Бахтеева³, Е.В.Тодорова³.

¹ РНЦ «Курчатовский Институт», Москва.

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва.

³ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Открытие возможности формирования металлических стекол и нано-размерных композитов на основе Al, легированного переходными и редко-земельными металлами послужило толчком к исследованию свойств этих соединений и поиску путей их модификации. Соединения на основе Al-Ni-La характеризуются уникально широкой областью стеклообразования [1], причем добавки Fe не только дополнительно увеличивают эту область, но и улучшают механические характеристики сплавов [2]. Один из способов формирования нанокристаллических или даже аморфных композитов - интенсивная пластическая деформация (ИПД) поликристаллических сплавов [3]. Микроструктура композита зависит от условий ИПД и микроструктуры исходного материала. Микроструктура поликристаллических сплавов на основе Al-Ni-Fe-La в области, существенно обогащенной Al, изучена не до конца - тройные и четверные интерметаллиды вообще не охарактеризованы. В настоящей работе представлены результаты исследования методами ПЭМ, ПРЭМ, микроанализа (ЭД), электронной и рентгеновской дифракции (ЭД и РД, соответственно) микроструктуры сплавов $Al_{85}Ni_{9-x}Fe_xLa_4$ (где $x=2$ или 4 ат. %).

Образцы были приготовлены стандартным методом электрополировки в установке Tenupol 5 (Struers, США) с последующей очисткой ионами Ag^+ малой энергии в установке PIPS (Gatan, США). Электронномикроскопические исследования проводились в просвечивающем/растровом электронном микроскопе (ПЭМ/ПРЭМ) Titan 80-300 TEM/STEM (FEI, USA), оборудованный корректором сферической аберрации (корректор пробы), с ускоряющим напряжением 300 кВ. Такая конфигурация позволяет получать изображения в режиме ПРЭМ с разрешением 0.08 нм. Прибор снабжен энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (ЭДРМА) (EDAX, США) с разрешением 128 эВ, кольцевым темнопольным детектором электронов, рассеянных на большие углы (Fischione, США), детекторами светлого и темного поля для работы в режиме растровой микроскопии, спектрометром характеристических потерь энергии электронов (Gatan, США). Структурные параметры интерметаллидов уточнялись методом

рентгеновской дифракции на дифрактометре XPertPro (PANalytical) (CuK α -излучение).

ЭДРМА и ЭД исследования показали присутствие четырех фаз: гцк-Al, ромбических соединений Al₃Ni и Al₄La(Al₁₁La₃) и соединения с составом Al₈FeNiLa, изоструктурного фазе Al₈Fe₂Eu [4]. Ni и Fe распределено статистически в позиции 4g. Обнаружено, что фаза содержит включение второй фазы в виде δ -слоев (Рис 1). Исследования методом ПРЭМ высокого разрешения с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы показало, что включения - это соединение Al_{3,2}Fe (моноклинная сингония, пространственная группа C2/m). Полнопрофильный анализ рентгенограммы выявил присутствие в сплаве 5 фаз: гцк-Al, ромбических фаз Al₃Ni и Al₄La(Al₁₁La₃), моноклинной фазы Al_{3,2}Fe, интерметаллической фазы изоструктурной с Al₈Fe₂Eu [4]. Были уточнены параметры фазы Al₈FeNiLa: a=1.299(1) нм, b=1.449(1) нм, c=0.406(1) нм.

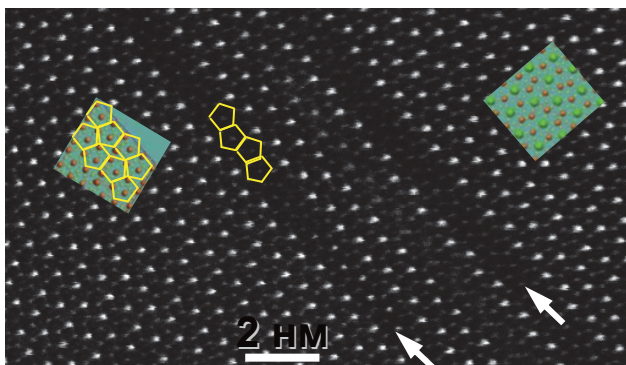


Рис. 1. Темнопольное ПРЭМ изображение, полученное при регистрации электронов, рассеянных на большие углы, кристаллической решетки фазы Al₈FeNiLa с осью зоны B=[001]. стрелками показаны включение моноклинной фазы Al_{3,2}Fe. На вклейке справа - модель структуры Al₈Fe₂La, а слева - Al_{3,2}Fe; для сопоставления желтыми линиями показаны пентагон, образованные атомами Fe.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 13-02-12190 офи-м.

1. A.Inoue, A.Takeuchi Mater Sci Eng A, 2004, 375-377.
2. R Li, W.-M.Wang, H.-J.Ma, G.-H.Li, J.-Y.Qin, Z.-H.Zhang, X.W.Tang Trans. Nonferrous Met. Soc. China 2011, 21,80-87.
3. Н.Д.Бахтеева, Е.В.Тодорова, Н.Н.Колобылина, А.Л.Васильев, В.П.Сироткин Металлы 2013, №2 Стр. 55-68.
4. М.В.Manyako, I.N.Stets, I.V Kivach, O.S.Zarechnyuk, T.I. Janson, Dopovidi Akademii Nauk Ukrainskoi RSR, Seriya B: Geologichni, Khimichni ta Biologichni Nauki 1983, 1983, 39-41

Синтез и охарактеризация наноразмерных оксидов хрома и никеля.

П.Д. Колоницкий, В.В. Шиловских, Н.С. Власенко

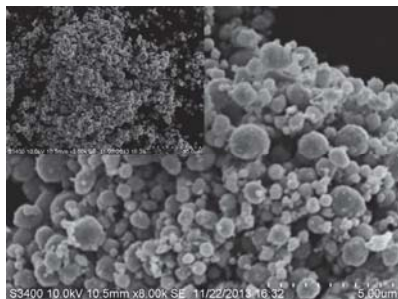
Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

Синтез наноразмерных частиц - один из наиболее перспективных объектов исследования, что связано с широким применением наноразмерных частиц в науке, промышленности, технике и медицине. Для получения оксидов металлов разработан метод синтеза, основанный на комбинации «золь-гель» метода и самораспространяющейся реакции, инициированной микроволновым излучением. Методом микроволнового разложения соли хрома, в присутствии восстановителя, был получен оксид хрома (III), разложением соли никеля получен оксид никеля (II). Далее, для синтезированных образцов методом лазерной дифракции определены размеры частиц, объемное и количественное распределение частиц по размерам, удельная поверхность по методу БЭТ. Методом СЭМ получены микрофотографии, образца, определена форма частиц, получены данные, подтверждающие результаты лазерной дифракции. Затем исследовано воздействие на образцы ультразвука.

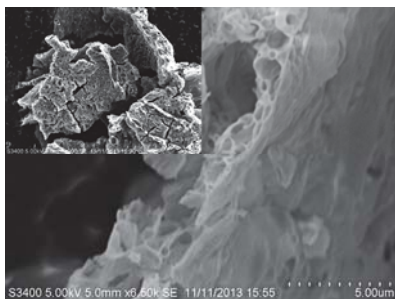
Как показали все вышеперечисленные исследования, в ходе синтеза оксида хрома образуются агрегаты до сотни микрометров, что обусловлено высокими температурами на заключительной стадии синтеза. Под воздействием ультразвука эти агрегаты распадаются до частиц, размером около ста нанометров, которые, в свою очередь, также являются агрегатами. На микрофотографиях хорошо видно, что и исходные агрегаты представляют собой слоистую пористую структуру. Распределение частиц по размерам заметно изменяется при обработке исходных частиц ультразвуком в случае оксида хрома. Изменение для оксида никеля менее заметно. Наличие петли гистерезиса на изотерме адсорбции азота подтверждает наличие в образце мезопор.

Подводя итоги проведенной работы можно сказать, что предложенный метод синтеза позволяет быстро и без применения дорогостоящего оборудования получить оксиды хрома и никеля, которые после обработки ультразвуком, по большей части, состоят из наноразмерных частиц.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров «ИТКН» и «Геомодель» СПбГУ.



a)



б)

Рис. 1. Изображения СЭМ (Hitachi S3400-N) (общий вид на врезках) а) агрегаты частиц оксида никеля(II), б) агрегаты частиц оксида хрома(III).

ПЭМ исследование микрокристаллов селенидов меди, растущих при реакционной диффузии

В.Ю. Колосов, Н.В. Казанцева, Я.А. Селенских, Юровских А.С.

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

Представлено ПЭМ исследование роста кристаллов селенидов меди в плёнке аморфного селена, полученной термическим напылением в вакууме на слюду с последующим отделением. Полученный образец представлял собой пленку селена с тонкими углеродными подслоями с обеих сторон и градиентной толщиной селена (20-100 нм), помещённую на стандартную медную электронно-микроскопическую сетку. Образцы хранились и исследовались при комнатной температуре. В результате реакционной диффузии меди в селене, в аморфной пленке селена со временем формируются разнообразные кристаллические образования, что отмечалось ранее для похожих образцов [1]. В рассматриваемом случае росли преимущественно микрокристаллы селенида меди CuSe с разной кристаллической структурой, ориентировкой решётки и морфологией. Кристаллы растут внутрь пленки от границы соприкосновения с медной сеткой. Тонкие игольчатые кристаллики имеют орторомбическую решетку, рис.1. Мелкокристаллические структуры, формирующие древовидные скопления (напоминают также фрактальные образования), имеют гексагональную кристаллическую решетку CuSe, рис.2. Особый интерес представляют сильно изогнутые морфологически (в азимутальных направлениях вокруг нормали к плёнке) нитевидные кристаллы - «крючки», также имеющие гексагональную решетку CuSe ($P6_3/mmc$), рис.3 Анализ картин изгибных контуров [2] выявляет в них также развороты, внутренний изгиб кристаллической решетки (транслационную структуру [3]) вокруг осей, лежащих в плоскости плёнки. Радиус локально определяемого внутреннего изгиба решётки исследованных «крючков» лежит в диапазоне 0,2 – 5 мкм, и наблюдается тенденция уменьшения в несколько раз соответствующих ориентационных градиентов при переходе от внешней части крючка к его осевой линии (сердцевине). На микроснимке рис. 2 выделены некоторые изгибные контуры и указан радиус изгиба решетки в месте расположения контуров (в мкм)

Подобные превращения наблюдали ранее [1] через 10 дней в аморфной пленке селена, нанесенной на медную дырчатую пленку. Но в отличие от авторов работы [1], наряду с гексагональной фазой CuSe мы обнаружили орторомбическую CuSe, а не тригональную $Cu_{1-x}Se$. Согласно равновесной диаграмме состояния фаза CuSe имеет самую низкую температуру и тепло-

ту образования из химических соединений, образующихся в системе Cu-Se [3], что может объяснять появление именно этой фазы в нашем случае.

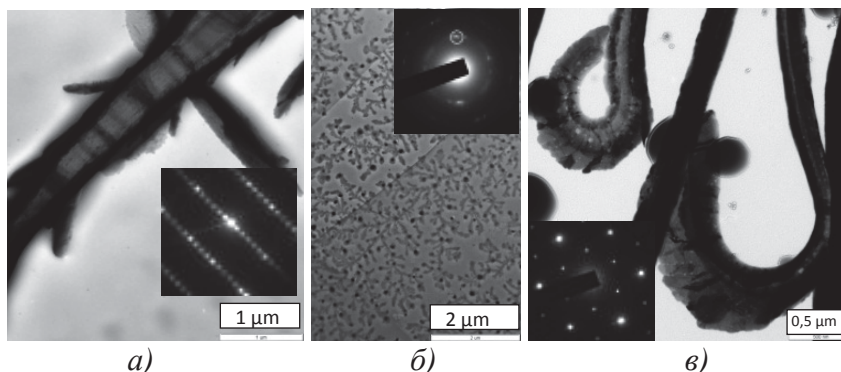


Рис.1. Кристаллы халькогенита меди CuSe: а)- с орторомбической кристаллической решеткой: б)-, в) - с гексагональной решеткой, на вставках приведены микроэлектроннограммы (б – кольцевые, с одиночными рефлексами на кольцах).

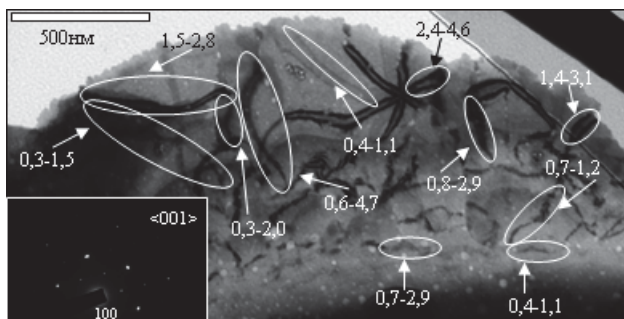


Рис.2. Фрагмент микрокристалла-крючка (см. рис. 1в) халькогенита меди CuSe: выделены некоторые изгибные контуры и указан радиус изгиба решетки в (в мкм).

1. Y. Hirota, T. Isshiki, M. Shiojiri. Proc. XII ICEM, Seattle, USA, 1990, p.352-353.
2. I. E. Bolotov and V. Yu. Kolosov, Phys. Stat. Sol. v. 69a (1982), 85.
3. V. Yu. Kolosov, A.R. Trölen. Acta mater., 2000, 48, 1829–1840.
4. D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin. Bull. of Alloy Phase Diagrams, 1981, 2, 305-315.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 12-03-01118)

Морфология и структура аэрозольных наночастиц оксидов металлов

А.А. Лизунова, А.А. Ефимов, В.В. Иванов

*Московский физико-технический институт,
141700, г. Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., 9
ООО «МЦ РОСНАНО», 117036, г. Москва, просп. 60-летия октября, 10А*

Исследование свойств наноразмерных аэрозолей представляет огромный интерес благодаря их широкому применению в различных областях промышленности и сельского хозяйства, и проявлению в окружающей среде. Создание потоков наночастиц с заданным составом, структурой и размером является актуальной задачей для разработки контрольных аэрозолей с целью испытаний систем очистки воздуха и проведения калибровок измерительного оборудования.

В работе исследовались размеры, морфология и кристаллическая структура наночастиц, полученных методом управляемого импульсного газового разряда [1] в потоке воздуха, при испарении электродов из следующих материалов: вольфрам, титан, алюминий, олово и медь. Размерные характеристики и морфология полученных наночастиц изучались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Jeol JEM 2100, размеры частиц непосредственно в газовой среде определялись с помощью системы анализа дифференциальной электрической подвижности (САДЭП) на установке TSI SMPS 3936. Параметры кристаллической решетки и структура частиц исследовалась методами электронной дифракции с выделенной области (SAED) и нанодифракции в сходящемся пучке (NBD).

Синтезируемые аэрозольные частицы оксидов металлов получены из различных материалов электродов при одинаковых условиях работы газоразрядного генератора аэрозолей и представляют собой агломераты фрактальной структуры отдельных сферических частиц при распылении Al (рис.1 а) и Ti, агрегаты кристаллитов первичных частиц Cu, отдельные частицы из Sn (рис. 1 б), аморфные и частично кристаллические агрегаты из W. Средние размеры первичных частиц составили $12,0 \pm 1,0$ нм, $7,4 \pm 0,3$ нм, $7,6 \pm 0,3$ нм, $6,3 \pm 0,3$ нм и $7,7 \pm 0,4$ нм при использовании электродов из W, Ti, Cu, Al и Sn, соответственно. По хорошо согласованным данным ПЭМ и САДЭП средний размер агломератов и агрегатов аэрозольных наночастиц находится в широком диапазоне от 10 до 52 нм в зависимости от используемых материалов электродов.

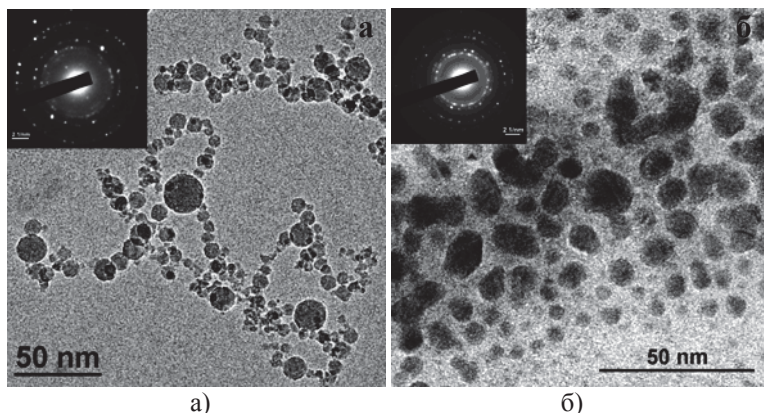


Рис.1 ПЭМ изображения и соответствующие картины электронной дифракции SAED (на вставках) (а) агломератов частиц Al_2O_3 и (б) отдельных частиц SnO_2 .

По результатам обработки картин электронной дифракции с выделенной области и нанодифракции от отдельных наночастиц сделаны предположения о наличии следующих кристаллических модификаций оксидов в аэрозолях при испарении электродов из W, Ti, Cu, Al и Sn: триклинной фазы WO_3 , тетрагональной сингонии анатаз TiO_2 , оксиды с кубической решеткой Cu_2O (рис.2), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SnO_2 , соответственно.

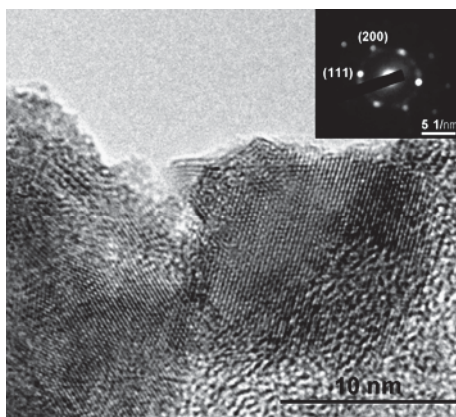


Рис 2. ВРЭМ изображение частиц оксида меди Cu_2O и нанодифракция NBD (на вставке) от частицы справа.

1. Ефимов А.А., Иванов В.В., Багазеев А.В., Бекетов И.В., Волков И.А., Щербинин С.В. Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. № 23. С. 51–57.

Изучение структуры монокристаллов халькогенидов железа $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$

И.П. Макарова¹, И.О. Щичко^{2,3}, М.Ю. Пресняков², С.М. Казаков⁴,
Е.В. Антипов⁴, Д.А. Чареев⁵, Е.С. Митрофанова⁶, А.А. Михуткин²,
А.Л. Васильев^{1,2}

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

³ Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵ Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук, Черноголовка, МО, Россия

⁶ Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Проведены исследования структуры монокристаллов халькогенидов железа $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0; 0.09; 0.1$) методами растровой, просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии, а также рентгеноструктурный анализ монокристаллических образцов $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ без замещения [1].

В образцах $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ выявлено наличие дополнительных частично заселенных позиций атомов Te, что может быть связано с изменением структуры из-за внедрения дополнительного сверхстехиометрического железа Fe2 (Рис. 1).

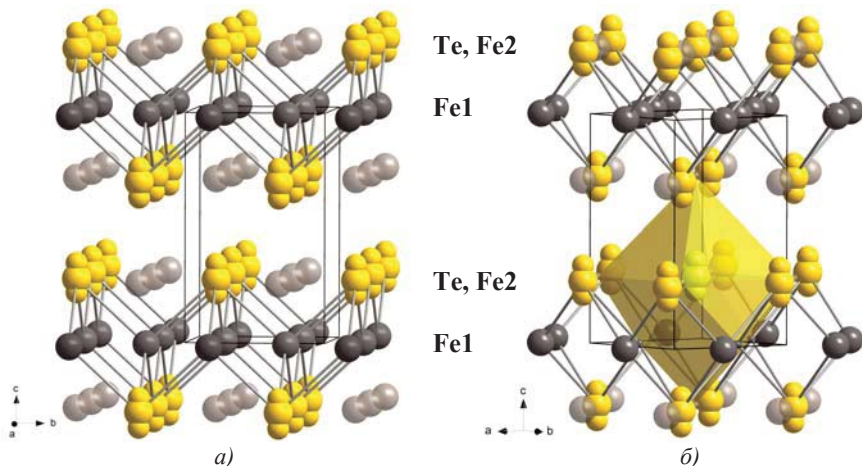


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$: а) проекция вдоль оси a (для наглядности с небольшим наклоном); б) координационный полиэдр атома Te1 (основной позиции Te).

Анализ ПРЭМ изображений образца $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ показал наличие смещений атомов Fe1 около своего положения, которые могут быть объяснены лишь частично электрооптическими эффектами (**Рис. 2**). Наличие разупорядочения позиций Fe1 было зарегистрировано также и по данным рентгено-структурного анализа.

ВРПЭМ исследования образцов с замещением атомов Te на S (образцы $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$) указывают на возможность упорядочения атомов S.

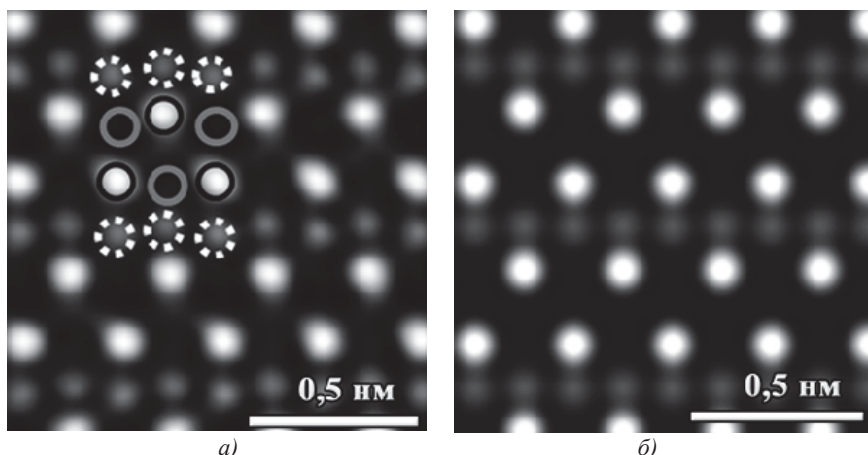


Рис. 2. а) ПРЭМ изображение поперечного среза $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$, с осью зоны [100], полученное с использованием ВУКД темного поля. б) Расчетное ПРЭМ изображение кристалла $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$. Наиболее тяжелому атому Te соответствует более интенсивное светлое пятно. Черными кругами отмечены атомы теллура, прерывистыми белыми атомы железа Fe1, серыми Fe2. Изображения получены на ПЭМ/ПРЭМ Titan 80-300 (FEI, США) с корректором сферической аберрации при ускоряющем напряжении в 300 кВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке по Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

1. И.О. Щичко, И.П. Макарова, М.Ю. Пресняков, С.М. Казаков, Е.В. Антипов, Д.А. Чареев, Е.С. Митрофанова, А.А. Михуткин, А.Л. Васильев. Кристаллография, 2014. В печати.

Исследование структуры приповерхностного слоя никелида титана, модифицированного пучками ионов кремния

Л.Л. Мейснер, С.Н. Мейснер, А.И. Лотков, С.Л. Гирсова, Т.М. Полетика, А.В. Твердохлебова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск., Россия

В работе методами дифракции обратно рассеянных электронов (ДОЭ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проведено исследование эволюции мезо- и микроструктуры приповерхностного слоя NiTi в результате импульсных воздействий на поверхность образцов потоками ионов кремния средних энергий. Ранее показано, что при имплантации ионов кремния достигается существенное повышение коррозионных свойств и биосовместимости поверхностного слоя никелида титана [1].

Исследования морфологии поверхности образцов NiTi до и после ионной имплантации проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Carl Zeiss «LEO EVO 50». Метод ДОЭ использовали для получения информации об изменении мезоструктуры образца NiTi под облученной поверхностью. Эксперимент осуществляли на растровом электронном микроскопе «LEO EVO 50». С шагом $\Delta h = 1$ мкм были получены нескольких типов карт реконструкции структуры в исследуемой области, что позволило определить характер изменения пространственного распределения ориентировок кристаллической решетки в углах Эйлера и в представлении Родригеса-Франка. Исследован характер изменения количественных характеристик внутренней структуры, таких как размер и морфология зерен и формирующихся фрагментов (субзерен), спектр разориентировок границ зёрен/субзёрен, состав и содержание специальных границ.

Для изучения дефектной структуры приповерхностных (до нескольких десятков микрометров) слоев материала методом ПЭМ использовали образцы в поперечном сечении (*cross-section samples*), приготовленные ионным утонением на установке EM 09100IS (JEOL). Исследования проводили по краю фольги с шагом в 100 нм от поверхности вглубь образца на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100 (JEOL) при ускоряющем напряжении 200кВ. Для описания дефектной структуры использовали следующие количественные характеристики: объемную долю, занимаемую различными структурами, скалярную плотность дислокаций, амплитуду кривизны-кручения кристаллической решетки, уровень остаточных внутренних напряжений, плотность границ и разориентации на них.

Установлено, что после ионно-пучкового облучения наблюдается существенная мезоскопическая неоднородность структуры приповерхностного слоя. Так, происходит фрагментация зеренной структуры на глубину не более 30% среднего размера исходного зерна (~ 60мкм), при этом линейный размер фрагментов (субзерен) превышают 1 мкм, и может изменяться в пределах 5÷15 мкм. В слое с фрагментированной структурой формируются преимущественно малоугловые деформационные границы (до 5°), однако высока концентрация большеугловых границ (более 15°). Возникновение локальных областей мартенситной фазы приводит к образованию межфазных и внутрифазовых границ раздела.

Обнаружено, что интенсивность фрагментации в приповерхностном слое зависит от кристаллографической ориентации исходного зерна. Показано, что быстрее фрагментируются зерна, в которых кристаллографическая ориентация семейств плотноупакованных плоскостей {111} и {112} близка к направлению ионно-пучкового воздействия.

Установленные закономерности согласуются с результатами исследования дефектной структуры модифицированного приповерхностного слоя методом ПЭМ. Показано, что для него характерна существенная неоднородность микроструктуры, обусловленная высокими градиентами полей внутренних напряжений, приводящих к возникновению высокой плотности различного рода дефектов. Релаксационно-аккомодационными деформационными механизмами являются формирование деформационных границ, двойников, полос деформации, областей дислокационного возврата, а также зон локализованного мартенситного превращения.

Выявлена связь активности основных систем скольжения с закономерностями эволюции количественных параметров формирующейся в приповерхностном слое микроструктуры. Так, наиболее быстрый деформационный наклеп с формированием высокой плотности дислокаций (до 10^{15} м^{-2}) и деформационных границ характерен для благоприятно ориентированных к направлению нагружения (воздействия пучком ионов) зерен.

Полученные результаты согласуются с данными о существенной роли кристаллографической упругопластической анизотропии NiTi в развитии его деформационной структуры [2]. Обсуждаются другие возможные причины мезоскопической неоднородности формирования зон в приповерхностных слоях никелида титана, модифицированных пучками ионов кремния.

1. Псахье С.Г., Лотков А.И., Мейснер С.Н., Мейснер Л.Л. и др. Перспективные материалы, 2013, 2, с. 42-49.
1. J. Pfetzing-Micklicha, T. Simona, A. Dlouhy, C. Begau at all. Acta Materialia, 2013, 61, 602–616.

Исследование границы между сверхпроводящим и стабилизирующим (Ag) слоями ленточного ВТСП проводника 2-го поколения

В.И. Николайчук, И.И. Ходос, Г.Л. Клименко, М.Н. Ковальчук

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
г. Черноголовка, Московская обл., Россия*

Ленточный ВТСП проводник 2-го поколения представляет собой многослойный композит, изготавливаемый последовательным осаждением на гибкую металлическую ленту из никелевого сплава буферных оксидных слоев, слоя сверхпроводящего оксида со структурой известной фазы 123, слоя серебра и слоя меди (или без последнего) [1]. Слои Ag и Cu служат для защиты сверхпроводящего слоя и электрической стабилизации сверхпроводника. Согласно недавним данным [2], для стабилизации сверхпроводимости в ленточном сверхпроводнике требуется наличие межфазного сопротивления между сверхпроводящим и стабилизирующим слоями. В этой связи, важное значение имеет контроль структуры этой границы.

В данной работе методами электронной микроскопии исследована граница между сверхпроводящим и стабилизирующим (Ag) слоями в промышленном ленточном сверхпроводнике с большой величиной сверхпроводящего тока (≈ 300 А на 1 см ширины ленты), произведенного фирмой SuperPower (США). Исследования структуры самого ленточного проводника было проведено нами ранее [3].

Для исследования приготавливались образцы в форме поперечных срезов с использованием ионного утонения, которое осуществлялось в установке PIPS (Gatan) с охлаждением образца жидким азотом. Просвечивающая микроскопия проводилась в микроскопах JEM-2000FX и JEM-2100.

Граница между сверхпроводящим и стабилизирующим слоями при наблюдении в сканирующем электронном микроскопе в режиме обратно рассеянных электронов выглядит неоднородной, вдоль границы присутствуют области темного контраста (Рис.(а)). Это указывает, что граница между этими слоями является несовершенной, имеющей участки либо с локальной пониженной рассеивающей способностью (меньший атомный номер) либо с сильной дефектностью (разориентация) кристаллических решеток сопрягающихся слоев.

Информация о природе границы была получена из исследований методом просвечивающей микроскопии. Из Рис.(б) видно, что контраст кристаллических зерен как сверхпроводящего слоя, так и стабилизирующего слоя достаточно однороден по обе стороны границы. Это указывает на от-

сутствие сильной дефектности кристаллических решеток обоих слоев вблизи границы. Однако на изображении присутствует большое число областей светлого контраста с размерами до 30 нм параллельно границе и до 15 нм перпендикулярно к ней. Области светлого контраста находятся на границе со стороны стабилизирующего слоя. Изменение контраста наблюдается в областях стабилизирующего слоя непосредственно примыкающих к областям светлого контраста, что указывает на деформацию кристаллической решетки Ag в этих областях. Контраст изображения зерен сверхпроводящего слоя один и тот же: как вблизи областей светлого контраста, так и вдали от них, что говорит об отсутствии напряжений в объеме сверхпроводящего слоя примыкающего к областям светлого контраста.

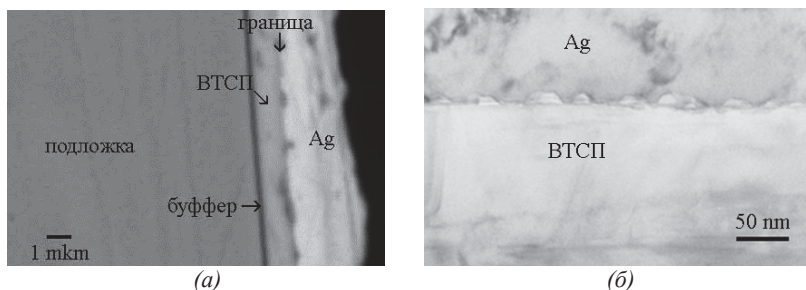


Рис. Изображения границы между сверхпроводящим и стабилизирующим (Ag) слоями в ленточном ВТСП проводнике: (а) в сканирующем электронном микроскопе (режим обратно рассеянных электронов); (б) в просвечивающем электронном микроскопе (светлое поле).

Был проведен локальный анализ элементного состава в областях светлого контраста, который не выявил какой-либо сегрегации элементов (Gd, Ba, Cu) формирующих сверхпроводящую фазу 123. Это дает основание считать, что области светлого контраста отвечают наноразмерным порам, присутствующим в стабилизирующем слое на границе со сверхпроводящим слоем. Наличие нанопор приводит к тому, что граница между сверхпроводящим и стабилизирующим Ag слоями является несплошной. Присутствие нанопор, вероятно, определяет величину межфазного сопротивления между этими слоями.

1. А. Гоял (ред.) Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников. Пер. с англ. М: ЛКИ, 2009. 432 с.
2. G.A. Levin, K.A. Novak, and P.N. Barnes. Supercond. Sci. Technol., 2010, 23, 014021.
3. В.И. Николайчик, И.И. Ходос, Г.Л. Клименко, М.Н. Ковальчук. Изв. РАН. Серия физ., 2013, 77, 1021-1024.

Структура и морфология поверхности эпитаксиальных пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

И.Р. Нуриев¹, А.М. Назаров¹, М.А. Мехрабова², Р.М. Садыгов¹,
С.С. Фарзалиев¹, Э.И. Мирзоев¹, В.Р. Алиева¹

¹ Институт физики им. академика Г.М.Абдуллаева НАН Азербайджана,
AZ1143, Баку, пр.Г.Джавида, 33, Азербайджан

² Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана,
AZ1143, Баку, ул.Б.Вахабаде, 9, Азербайджан

Полумангнитные полупроводники являются новым классом материалов, сочетающих в себе свойства обычных и магнитных полупроводников. К полумангнитным полупроводникам относят полупроводниковые кристаллы, легированные s, d-ионами переходных металлов, либо твердые растворы, содержащие магнитные компоненты. В этих материалах в магнитном поле необычно изменяется энергетический спектр носителей заряда, благодаря чему появляется возможность управления свойствами структур на их основе с помощью магнитного поля и температуры.

В последние годы широкое распространение получили эпитаксиальные пленки этих материалов. Создание различных приборов и многоэлементных матриц на основе указанных пленок и их успешного применения в современной оптоэлектронике, требует выращивания пленок со стабильными свойствами. В связи с этим необходимо разработка технологии получения эпитаксиальных пленок с заданными структурными и электрофизическими параметрами. Известно, что приборы создаются в тонких приповерхностных слоях кристаллов. Поэтому структура и морфология поверхности кристаллов играет важную роль при изготовлении различных приборов.

В настоящей работе рассматривается исследование особенности роста, структуры и морфологии поверхности эпитаксиальных пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0.02$) толщиной $0.2 \div 0.5$ мкм, выращенных на слюдяных подложках методом конденсации молекулярных пучков в вакууме 10^{-4} Па. В качестве источника использовались синтезированные твердые растворы $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0.02$).

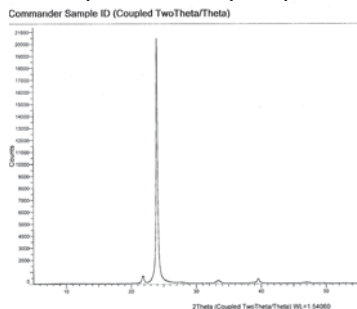


Рис.1. Рентгенодифракционный снимок пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0.02$) полученных при 673 К.

Особенности роста и структуры пленок исследовались рентгенодифракционным методом. Показано, что при температурах подложки $T=273\div 473$ К растут поликристаллические пленки с кубической структурой ($a=6,489$ Å). С повышением температуры выше 473 К начинается эпитаксиальный рост пленок и на рентгенографических снимках пленок полученных при 673 К наблюдаются лишь отражения типа (111) (Рис.1).

Для анализа особенности микроструктуры поверхности широко используются методы атомно-силовой микроскопии (АСМ). Этот метод дает возможность определить размеры и форму частиц, а также топографические особенности поверхности.

В связи с этим в данной работе исследование морфологии поверхности пленок проводились на АСМ Nano-educator. Получены трехмерное изображение поверхности и кривое распределения элементов по размерам - гистограмма, характеризующие структуры поверхности полученных пленок (Рис.2.а,б).

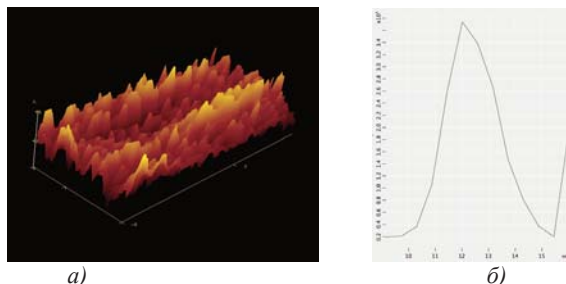


Рис.2. Трехмерное АСМ - изображение (а) и гистограмма (б) поверхности эпитаксиальных пленок $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0.02$) n-типа.

Как видно из рис.2,а полученные пленки имеют шероховатую поверхность.

Для создания различных стабильных структур необходимо получение пленок с чистой, гладкой поверхностью без включения второй фазы. С этой целью, в процессе роста пленок, был использован дополнительный компенсирующий источник Те. Регулируя температуры компенсирующего источника Те удалось получить структурно совершенные пленки $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0.02$) с n- и p-типом проводимости.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF- 2012-2(6)-39/06/1-M-25.

Исследование микроструктуры поверхности подложек Ni-W методами электронной микроскопии

А.В.Овчаров¹, А.С.Орехов^{1,2}, И.А.Черных¹, М.Л.Занавескин¹,
А.А.Михуткин¹, М.Ю.Пресняков¹, А.Л.Васильев^{1,2*}

¹НИИЦ «Курчатовский институт»,
123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

²Учреждение Российской академии наук Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова РАН, 119333 Россия, Москва, Ленинский пр., 59.

Ориентированные подложки на основе лент сплава Ni-W, полученные методом прокатки с последующим отжигом (rolling-assisted biaxially textured substrates - RABiTS), используются для формирования пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) - лент второго поколения на основе иттрий-бариевых купратов ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ или YBCO) [1] и приборов фотовольтаики. При формировании таких пленок важным параметром является шероховатость поверхности подложки, которая может вызывать неровность поверхности буферных слоев и последующую разориентацию отдельных доменов функциональных пленок. Разориентация доменов в пленке YBCO приводит к образованию межзеренных границ, которые вызывают появление слабых связей и, как следствие, падение значения критического тока [2].

Для удаления аморфного слоя естественного окисла с поверхности ленты используется отжиг в вакууме или в восстанавливающей среде. После очистки на поверхность ленты, как правило, наносят один или несколько буферных слоев, их рост также требует существенного нагрева подложек. Известно, что при отжиге подложек возникает рельеф поверхности и иные дефекты. Для определения условий формирования максимально гладкой поверхности подложки необходимы исследования влияния на нее различного отжига с одной стороны, остаточной атмосферы в камере и состава восстанавливающей среды с другой. Такие исследования в отношении поверхности текстурированных подложек Ni-W и являлись целью настоящей работы.

В рамках данного исследования были изучены несколько образцов: лента на основе сплава Ni_{95}W_5 фирмы Evico, затем четыре образца ленты после отжига в камере, которая не подвергалась специальным процедурам предварительного отжига и очистки. Отжиг образцов проводили как в вакууме (остаточное давление $P=10^{-5}$ Торр), так и в среде $\text{Ar}+4$ об% H_2 ($P=10$ Торр) при температурах $t=750^\circ\text{C}$ и 950°C в течение 30 минут. Все образцы иссле-

довались методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (ЭДРМА) и спектроскопии потерь энергии электронов (СПЭЭ). С помощью ПО MeX (Alicona, Австрия) проводилась трехмерная реконструкция поверхности образца, которая позволила количественно оценить высоту неровностей поверхности.

Исследование РЭМ показало, что на поверхности представленных образцов после отжига появляются уплощенно-столбчатые преципитаты, их ориентация меняется в различных зернах. Для определения структуры и фазы преципитатов были проведены электронно-дифракционные исследования. Результаты электронограммы с учетом данных ЭДРМА однозначно указывают на соединение NiWO_4 . Дополнительная проверка присутствия кислорода была сделана методом СПЭЭ. На спектре от преципитата был отчетливо виден пик, соответствующий краю поглощения O и Ni, в то время как на спектре от подложки пик O не проявлялся.

Отжиг подложки в $\text{Ag}+\text{H}_2$ среде позволяет избежать образования преципитатов на поверхности.

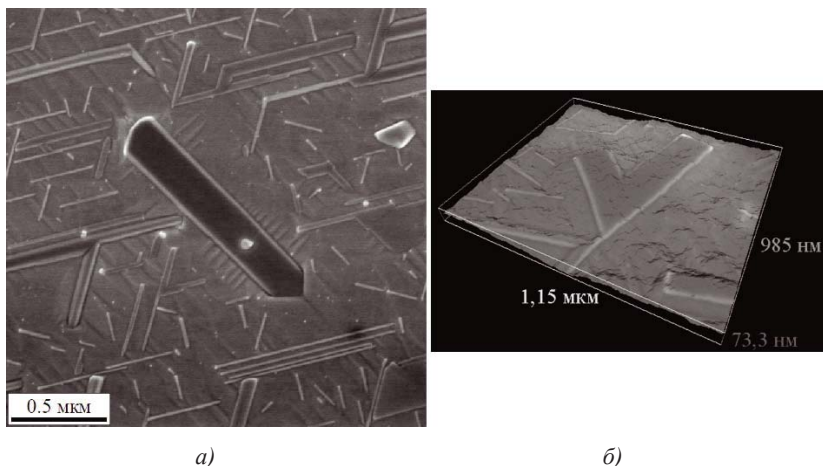


Рис. 1. РЭМ изображение образца после отжига в вакууме при температуре 950° , полученное во вторичных электронах: а) увеличенное изображение преципитатов в одном зерне; б) трехмерная реконструкция преципитатов.

1. A Goyal, DF Lee, FA List, etc. "Recent progress in the fabrication of high J_c tapes by epitaxial deposition of YBCO on RABiTS" *Physica C Superconductivity* 2001 357-360 pp. 251-262.
2. Z.G.Ivanov, P. A. Nilsson, D.Winkler, etc., *Appl.Phys.Lett.* (1991) 59 (23) 3030-3032.

Просвечивающая электронная микроскопия границ раздела выделение/матричный кристалл в легированном термоэлектрике Mn_4Si_7

А.С. Орехов, Е.И. Суворова

ФГБУН Институт кристаллографии РАН, 199333, г. Москва, Ленинский пр. 59

Классическим подходом к оптимизации термоэлектрических свойств является легирование. Для получения максимальных значений термоэлектрической добротности требуется высокая электропроводность и, в то же время, низкая теплопроводность. Считается [1-3], что одним из эффективным способом снижения теплопроводности является наноструктурирование, направленное на увеличение числа границ раздела, на которых происходит эффективное рассеяние фононов.

В работе исследовались границы раздела наноразмерных выделений, формирующихся при комплексном легировании Al, Ge и Mo кристалла высшего силицида марганца, выращенного по методу Бриджмена $((\text{Mn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02})[(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_{1.75}]_{0.99}\text{Al}_{0.01})$. Микроструктура, морфология, химический состав исследовался на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 200 3D. Фазовый анализ, локальный химический состав, структура границ раздела исследовалась на высокоразрешающем электронном микроскопе FEI Titan 80-300.

Мы показали, что примеси входят в решетку кристалла с концентрациями 0,5-0,8 ат.% Al, 0,4-0,6 ат.% Mo и 1,5-2,0 ат.% Ge, а также участвуют в образовании выделений твердых растворов Si-Ge, кристаллов MoSi_2 и трехкомпонентных сплавов Al-Si-Mn. С помощью электронно-дифракционных картин и преобразования Фурье ВРЭМ изображений были определены ориентационные соотношения и исследована структура границ раздела выделение/матричный кристалл (Рис. 1-2) в микро- и наномасштабе. Установлено, что, как правило, формируются полукогерентные границы. Несоответствие решеток приводит к деформациям в 9-11% для Si-Ge / Mn_4Si_7 , для границ раздела больших кристаллов MoSi_2 с матрицей Mn_4Si_7 деформация может достигать 19%. Такие большие значения несоответствий приводят в конечном итоге к растрескиванию кристалла ВСМ. Мы выявили наноразмерные кристаллы Mn_5Si_3 с линейными размерами 20-100 нм, для которых характерна полукогерентная граница с матричным кристаллом ВСМ и несоответствие решеток до 10%. Граница раздела $\text{Mn}_5\text{Si}_3/\text{Mn}_4\text{Si}_7$ промоделирована и установлена периодичность дислокаций несоответствия.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта поддержки ведущих научных школ НШ-1130.2014.5

1. J. R. Szczech, J. M. Higgins, Song Jin // J. Mater. Chem., 2011, 21, 4037-4055
2. G.J. Snyder, E. S. Toberer // Nature Materials 7, (2008), 105 – 114.
3. J.F. Li, Wei-Shu Liu, Li-D. Zhao, Min Zhou // NPG Asia Materials 2010, 2, 152–158

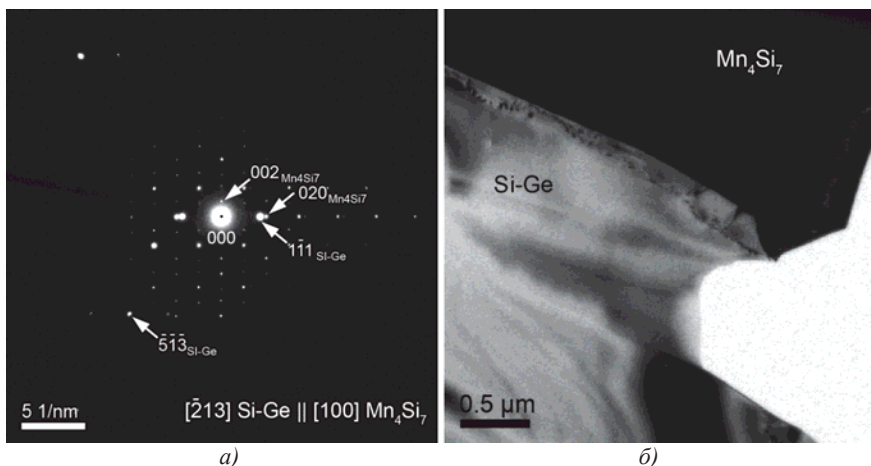


Рис. 1. Картина электронной дифракции (а) и ПЭМ изображение (б) границы раздела выделения твердого раствора Si-Ge и матричного кристалла BCM

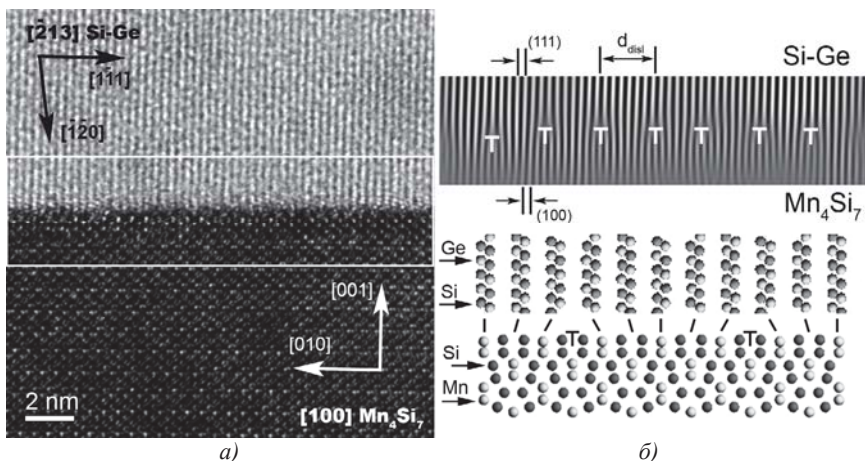


Рис. 2. ВРЭМ изображение границы раздела Si-Ge выделения/матричный кристалл Mn_4Si_7 – (а) и (б) фильтрованное изображение и схематичная модель приграничной области с отмеченными дислокациями несоответствия

Исследование вертикальной связи в массивах Ge(Si) наноостровков

Д.А. Павлов, А.И. Бобров, Д.С. Сорокин, Н.В. Малехонова, А.В. Пирогов.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ), 603022, г. Нижний Новгород, Россия

При проектировании и создании гетеронаносистем принципиально важным является наличие информации о распределении напряжений и деформаций в их структуре [1,2]. Для проведения соответствующих исследований применяется ряд методов, однако, наиболее информативным из них является просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM) на поперечном срезе. На сегодняшний день существуют две основные ТЕМ-методики, позволяющие получать прямым путём подробную информацию о величине и распределении полей деформаций в кристаллических наноструктурированных объектах – ими являются нанодифракция и метод геометрической фазы.

Метод геометрической фазы позволяет получать наглядные и информативные карты распределения деформаций в области фотоснимка с атомным разрешением, но при этом его слабым местом является проблема выбора эталонной решётки, относительно которой и производится расчёт полей деформаций. Кроме того встаёт вопрос об определении погрешности, с которой измеряется величина деформации кристаллической решётки [1]. В настоящей работе предлагается подход, основанный на калибровке метода геометрической фазы по нескольким снимкам высокого разрешения, в рамках которого оказывается возможным оценить из эксперимента погрешность производимых при помощи этой методики измерений. Кроме того, продемонстрирована возможность проверки результатов, получаемых посредством метода геометрической фазы, при помощи нанодифракции.

Проверка и демонстрация предложенного подхода осуществлена на структурах с массивами германий (кремниевых) островков в кремниевой матрице. В рамках настоящей работы визуализированы и количественно измерены деформации, приводящие к возникновению вертикальной связи в массивах Ge(Si) островков [2].

На рисунке 1б представлен снимок высокого разрешения участка массива с 2 вертикально связанными островками в кремниевой матрице. Ориентация образца – [010]. Рисунок 1а иллюстрирует карту полей деформаций в ростовом направлении [001], полученную от соответствующего снимка высокого разрешения при помощи метода геометрической фазы.

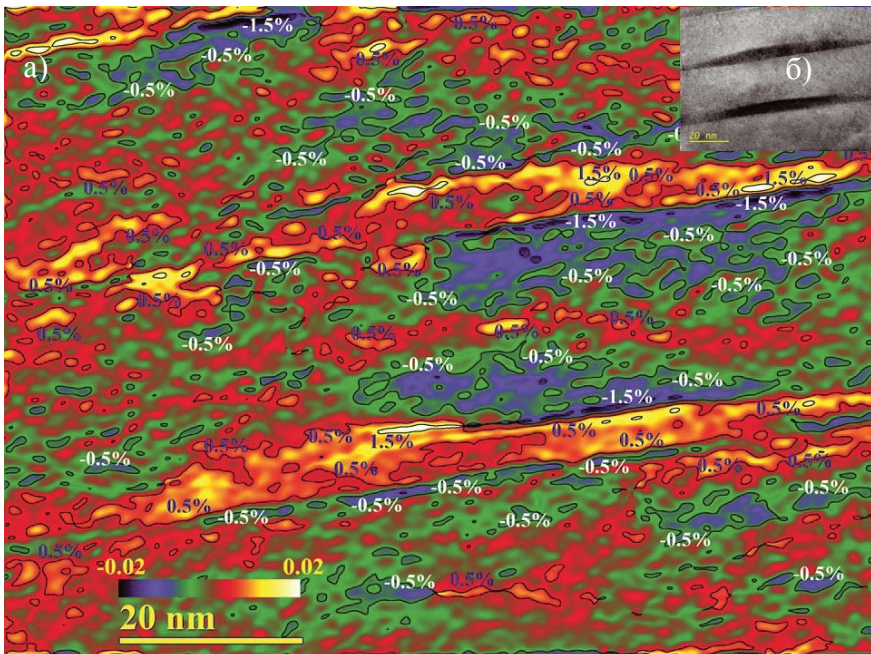


Рис. 1. а) Карта полей деформаций от снимка пары Ge(Si)-островков, находящихся в вертикальной связи между собой (б). (JEM 2100F)

1. HATCH M.J., PUTAUX J.-L., THIBAUT J.. *Nature*, 2003, V.423, pp. 270-273
2. N. Shtinkov, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 2013, 114, 243513

Эволюция структуры аморфного сплава на основе Al после различных обработок

Е.А. Першина, А.С. Аронин, Г.Е. Абросимова, Д.В. Матвеев

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Возрастающий интерес к аморфным сплавам системы Al-RE (RE - редкоземельный элемент) вызван их хорошими механическими свойствами. Дальнейшее улучшение механических свойств возможно путем получения в таких сплавах нанокристаллической структуры, что достигается термообработкой при определенной температуре и длительности.

Широкое распространение получил такой перспективный метод получения нанокристаллических структур как интенсивная пластическая деформация (ИПД). На сегодняшний день в литературе сравнительно немного данных о различии структуры и свойств сплавов на основе Al после деформации и после термообработки.

В данной работе исследовались различия структуры сплава $Al_{90}Y_{10}$ после ИПД кручением под высоким давлением и после отжига. Структура и фазовый состав изучались методами дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа, просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии.

Было показано, что в результате ИПД и термообработки в данном сплаве происходит частичная кристаллизация. В обоих случаях формируются нанокристаллы алюминия. Согласно фазовой диаграмме при отжиге также должна образовываться фаза Al_3Y . Однако, по данным рентгеноструктурного анализа она не наблюдалась в наших экспериментах в достаточном количестве.

Кроме того, было посчитано распределение по размерам выделившихся кристаллов Al. Показано, что данные кривые принципиально отличаются: кристаллы после ИПД имеют более правильную форму и меньший размер в отличие от кристаллов после термообработки. Сделаны выводы о различиях в фазовом составе, структуре и распределении по размерам.

Работа выполнена частично в рамках проектов РФФИ (13-02-00232 А, 12-02-00537-а).



Структура и электрические свойства полимерных композитов с углеродными наноматериалами

А. Н. Петлицкий¹, А. С. Турцевич¹, С. В. Шведов¹, В. В. Цыбульский¹,
Д.Е. Ещик¹, Ф. Ф. Комаров², Р.М. Кривошеев², Л. А. Власукова²

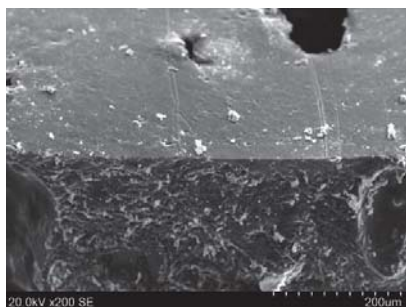
¹ «Белмикросистемы», НПО «Интеграл»,
220108 Минск, ул. Корженевского, 12, Беларусь

² Белгосуниверситет, 220030, Минск, проспект Независимости, 4, Беларусь

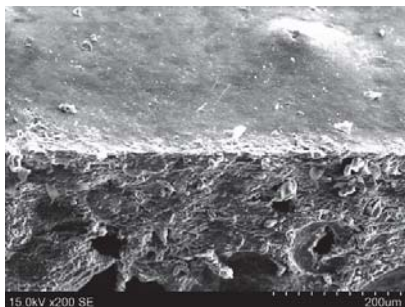
В настоящее время углеродные нанотрубки (УНТ) широко применяются в качестве добавок при создании композиционных полимерных материалов. Уже небольшие добавки УНТ значительно увеличивают прочность, тепло- и электропроводность полимеров. При создании полимерных композитов важно добиться однородного распределения УНТ в матрице полимера и обеспечить химическое связывание УНТ с матрицей. Из-за малых размеров углеродных нанотрубок добиться их однородного распределения в полимерных матрицах достаточно трудно. Поэтому разработка режимов диспергирования УНТ в полимере является актуальной. Так, при изготовлении полиуретана с добавлением таунита (материала со структурой в виде спутанных пучков многостенных углеродных нанотрубок) существовала проблема неоднородного распределения добавки в полимере, если концентрация таунита превышала 0,5 вес.%. Однородного распределения УНТ по всему объему полимерной матрицы удалось добиться путем смешивания ≈ 1 вес.% таунита с 5 вес.% или 10 вес.% шунгита (природный минерал, представляющий собой смесь аллотропных форм углерода, чьи решетки соединены аморфным углеродом) и введения полученной смеси в полимер. В работе представлены результаты исследования структуры и электрофизических свойств полученных полимерных композитов. Морфология поверхности исследовалась на РЭМ S-3400N ф.Hitachi, ВАХ снимались на электрометре Keithley 6517B с приставкой для измерения сопротивления пластин диэлектриков (Model 8009 Resistivity Test Chamber).

На рисунках 1а и 1б представлены изображения сканирующей электронной микроскопии от образцов, содержащих сравнимое количество таунита (~ 1 вес.%) и разное количество шунгита (5 вес.% и 10 вес.%).

На боковых срезах образцов видна сформированная в полимерной матрице сетка из тонких протяженных и связанных друг с другом элементов. Предположительно это объединение многостеночных углеродных нанотрубок, входящих в состав таунита, и других включений микронных размеров, входящих в состав шунгита. В образце с большим количеством шунгита эта сетка более развита и представляет собой сильно закрученные, перекрывающиеся протяженные образования с толщиной несколько микронметров.



а)



б)

Рис. 1. Изображения СЭМ композита на основе полиуретана: а) с добавлением шунгита и таунита (шунгит 5% + таунит 0,99%); б) с добавлением шунгита и таунита (шунгит 10% + таунит 0,98%).

На рисунке 2 представлены вольт-амперные зависимости образцов композиционных материалов, где в качестве добавок использовалась смесь шунгита и таунита.

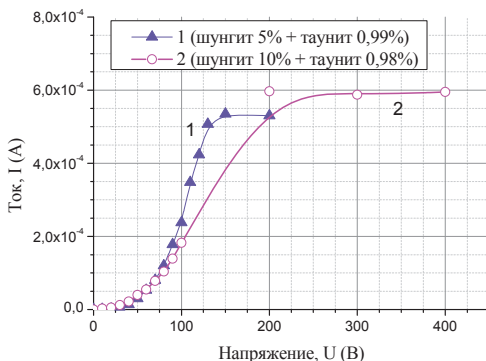


Рис. 2. Вольт-амперные зависимости композиционных материалов на основе полимерных матриц с добавлением шунгита и таунита.

Сопротивление исходного полимера, рассчитанное из ВАХ при напряжении 200 В, составляло $1,94 \times 10^{10}$ Ом (на рисунке не показано). Для образца с содержанием добавок (~1 вес.% таунита + 5 вес.% шунгита) и (~1 вес.% таунита + 10 вес.% шунгита) сопротивление при 200 В составляло $3,77 \times 10^5$ и $3,35 \times 10^5$ Ом соответственно. Таким образом, добавление углеродных материалов снижает сопротивление полиуретана на 5 порядков.

Особенности процесса графитизации наноалмазных частиц при нагреве в безокислительных условиях

В.А. Попов¹, К. Кюбель², Ди Ванг², И.И. Ходос³

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119049 г. Москва, Ленинский проспект, 4, Россия*

² *Institute of Nanotechnology (INT), Karlsruhe Institute of Technology (KIT) and Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF), Hermann-von-Helmholtz Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany*

³ *Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов
РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия*

В работе [1] приведены исследования процесса графитизации наноалмазов при нагреве в вакууме. На температуру начала процесса оказывает существенное влияние энергетическое состояние поверхности наночастиц, которое зависит, в том числе, и от её размера (чем меньше диаметр, тем больше поверхностная энергия) и от наличия исходных агломератов (что, по-видимому, влияет на термодинамический барьер для начала процесса). Вследствие этих причин, наночастицы размером порядка 2 нм претерпевают превращение уже при отжиге до 800 °С. Однако таких частиц чрезвычайно мало в общем объеме порошка (меньше порога чувствительности примененных методов), поэтому такое превращение позволяет определить только просвечивающая электронная микроскопия. Для частиц размером более 10 нм требуется более высокая температура. В агломератах, по-видимому, при нагреве вначале трансформируются алмазные наночастицы, которые находятся на их поверхности. Это может быть связано с тем, что именно с их участием происходит элиминирование функциональных групп при первоначальном пиролизе. Следует также учитывать то обстоятельство, что поверхностная энергия у наночастиц, находящихся на поверхности агломерата, несколько выше, чем у остальных наночастиц, так как их поверхность более свободна. При дальнейшем увеличении температуры фазовому переходу подвергаются более глубокие слои частиц, пока весь агломерат не претерпит превращение. Это означает, что в промежуточном состоянии агломерат состоит из алмазной сердцевинки, покрытой слоем луковичнообразных углеродных наночастиц.

Для проверки этой схемы были получены спектры EELS из центральной зоны агломерата и из поверхностной зоны после отжига при 1200 °С в вакууме. Для исследований применили просвечивающий электронный микроскоп ТИТАН 80-300. Схема проведения эксперимента и полученные результаты представлены на Рис.1. Величина π^* (sp^2) пика указывает на то,

что в центральных слоях агломерата графитовой фазы значительно меньше, чем в поверхностных слоях. Это подтверждает предложенную в работе [1] схему графитизации наноалмазов.

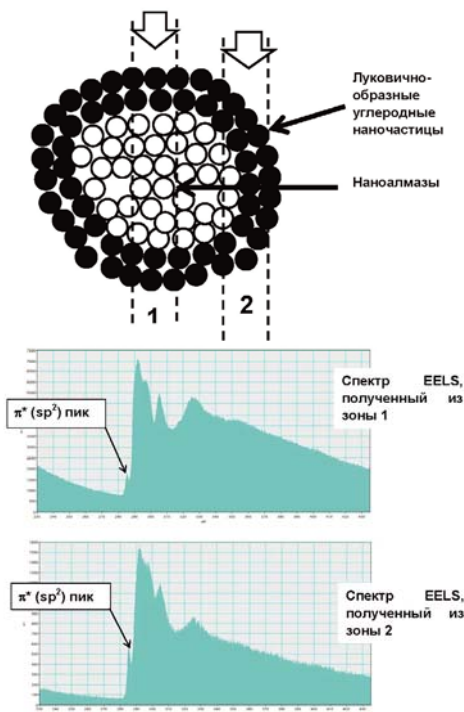


Рис.1. Спектры EELS, полученные из центральной зоны агломерата и из поверхностной зоны агломерата, нагретого до 1200 °С в вакууме

Работа выполнена при частичной поддержке KNMF (проект 2012-008-000926), European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) (проект EFEVE, соглашение о гранте 314582), РФФИ (проекты 12-08-00185-а и 12-08-210-а).

Список литературы

1. Попов В.А., Егоров А.В., Савилов С.В., Лунин В.В., Кириченко А.Н., Денисов В.Н., Бланк В.Д., Вяселев О.М. Особенности трансформации наноалмазов детонационно-го синтеза в луковичнообразные углеродные наночастицы. // «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования», 2013, №11, с.20-29.

Структура композиционных покрытий, упрочненных неагломерированными алмазными наночастицами

В.А. Попов¹, А.С. Просвиряков¹, И.М.Карнаух¹, Б.Б.Чернов², И.И. Ходос³

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119049 г. Москва, Ленинский проспект, 4, Россия*

² *Морской государственный университет им адм. Г.И. Невельского,
690059, г. Владивосток, ул. Верхнепортовая, д.50а, Россия*

³ *Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
г. Черноголовка, Московская обл., Россия*

В работе показана возможность получения композиционных покрытий, упрочненных неагломерированными алмазными наночастицами. В настоящее время наноалмазы применяются для упрочнения электрохимических композиционных покрытий только в виде агломератов, которые добавляют в электролит. В разработанном способе изготавливают анод из композиционного материала с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами, и затем осуществляют перенос композита в гальванической ванне с анода на катод, на котором и получается требуемое покрытие [1]. Анод изготавливают по схеме «механическое легирование + компактирование композиционных гранул, полученных механическим легированием». Это позволяет в процессе механического легирования полностью разбивать агломераты и получать равномерное распределение первичных наноалмазных частиц в металлической матрице. В данной работе изготовили композиты с медной и никелевой матрицами. Содержание наноалмазов составляло от 10 до 25% (объемных). Рис.1 демонстрирует внешний вид медных композиционных гранул. Видно, что выбранные технологические режимы механического легирования позволили получить композиционные гранулы с равномерным распределением неагломерированных наноалмазных частиц в медной матрице. После компактирования анода из таких гранул выполнили процесс электроосаждения композиционного покрытия, при этом перенос наночастиц осуществляли в процессе электролиза в среде электролита. В результате растворения анода сольватированные наночастицы переносятся к катоду, где под действием тока происходит формирование наноструктурного покрытия. В процессе переноса с анода на катод упрочняющие наноразмерные частицы защищены средой от агломерации.

Было получено покрытие толщиной 38-41 мкм. Исследование изломов, проведенное при помощи оптической и растровой электронной микроскопии, показало, что покрытие содержит отдельно лежащие наноалмазные

частицы, равномерно распределенные в матрице (Рис.2). Дефектов в виде несплошностей не обнаружено.

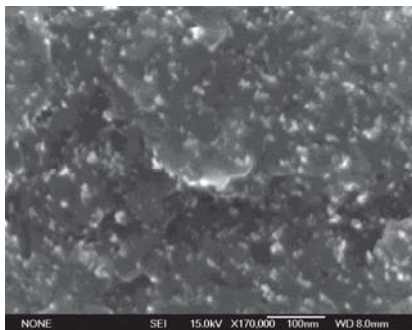


Рис.1. РЭМ изображение поверхности композиционной медной гранулы «медь + 10%НА»

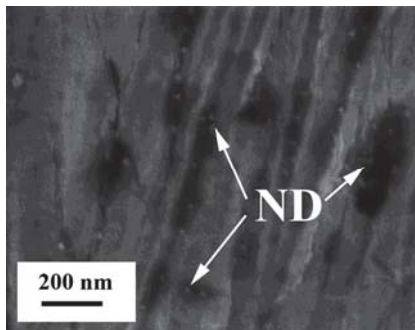


Рис.2. Наноалмазные частицы на изломе покрытия (РЭМ)

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты 12-08-00185-а и 12-08-210-а).

Список литературы

1. Попов В.А., Никитин Е.В., Зайцев В.А., Матвеев Д.В. Совершенствование способов нанесения электрохимических композиционных покрытий с наноалмазными упрочняющими частицами. «Технология металлов», 2010, №3, с.168-177.

Структура металломатричных композитов с неагломерированными нанодиазными упрочняющими частицами, полученных с применением метода жидкой штамповки

В.А.Попов¹, М.Г.Хомутов¹, А.С.Просвирыков¹, Т.Б.Сагалова¹,
И.М.Карнаух¹, И.И.Ходос²

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия*

² *Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия*

Применение механического легирования для получения гранул с неагломерированными нанодиазными упрочняющими частицами – это перспективный способ разработки композитов [1]. Но повышенное содержание нанодиазов приводит к затруднению компактирования гранул в объемный материал. Данная работа посвящена изучению структуры композитов при использовании жидкой штамповки для консолидации гранул из композита с высоким содержанием нанодиазных частиц. Разработанный метод включает: а) обработку нанодиазных порошков и металлических частиц в планетарной мельнице, то есть механическое легирование, для получения композиционных гранул с равномерным распределением неагломерированных равномерно распределенных нанодиазных частиц; 2) размещение гранул в пресс-форме; 3) нагрев пресс-формы до температуры, близкой к температуре плавления; 4) прессование нагретых гранул в объемный материал; 5) охлаждение под нагрузкой. Во время прессования гранулы расплавляются полностью или частично на короткое время; это позволяет устранить границы между гранулами. Отсутствие границ ведет к повышению прочности композита. Консолидированный материал необходимо охлаждать под нагрузкой для устранения возможности образования полостей, которые могут образовываться из-за термического расширения.

Исследование разработанного материала методами растровой электронной микроскопии на всех стадиях его получения показало, что предложенная технологическая схема позволяет получить структуру без границ гранул и без их негативного влияния на свойства. Способ приводит к формированию равномерного распределения нанодиазов в металлической матрице (например, в алюминиевой, никелевой, медной и т.п.).

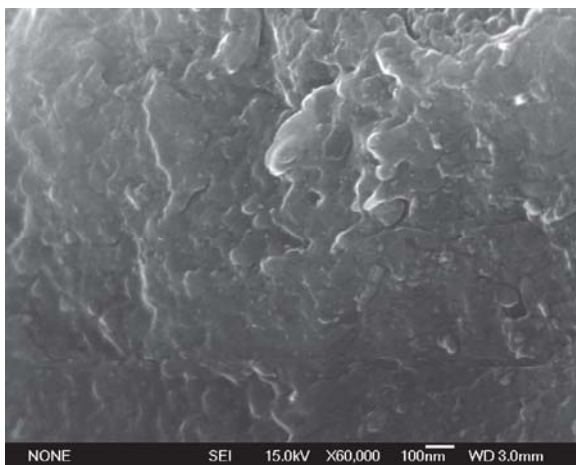


Рис.1. РЭМ изображение излома образца композита, полученного по разработанному способу (СЭМ)

Благодарности

Исследования были выполнены при частичной поддержке гранта РФФИ 12-08-00210.

Список литературы

1. V.A.Popov. Metal matrix composites with non-agglomerated nanodiamond reinforcing particles. In: *Xiaoying Wang (Ed.) "Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Applications"*, Nova Science Publishers, New York, 2013, pp.369-401.

Моделирование формирования изображений в ПЭМ на графических процессорах

Е.В.Пустовалов, Е.Б.Модин, В.С.Плотников, А.В.Дубинец, А.Н.Федорец, В.В.Ткачев

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Суханова 8, Россия

Экспериментальные электронно-микроскопические исследования невозможны без дополняющего моделирования атомной структуры и электронно-микроскопических изображений (ЭМИ). Значительное количество исследований посвящено различным методам расчета потенциала объекта [1-3], тогда как формирование ЭМИ в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) считается значительно более простым. Вместе с тем аберрации и искажения в оптической системе ПЭМ оказывают значительное влияние на результат и вносят значительный вклад в так называемый фактор Стоббса [4,5]. Задача формирования изображения в ПЭМ математически и алгоритмически идеально подходит для параллельных вычислений [6], поскольку обработка каждой точки изображения может выполняться независимо. Развитие технологий графических процессоров позволяет исследователю иметь на рабочем столе небольшой суперкомпьютер с вычислительной мощностью в несколько терафлоп [7], что позволяет выполнять обработку изображений в реальном режиме времени.

Для моделирования процессов формирования изображений в ПЭМ разработана компьютерная программа «Виртуальный микроскоп» с применением технологии CUDA от NVIDIA [8] для программирования графических процессоров. Программа позволяет визуализировать заранее рассчитанную комплексную волновую функцию на выходе из объекта, вычисленную, например программами Musli [9] или QSTEM [10]. Основным требованием представление входных данных с одинарной или двойной точности комплексных величин, таким образом, например программа JEMS [11], сохраняющая распределение потенциал в виде 8-битных изображений не может использоваться для количественного моделирования ПЭМ. Отображение данных в виртуальном микроскопе производится с использованием взаимодействия технологии CUDA и GL визуализации, что позволяет обрабатывать данные с частотой от 60 до 320 кадров, размером 1024*1024 отсчета, в секунду в зависимости от мощности графического ускорителя. Использование двух графических ускорителей, одного для вычислений, второго для вывода изображений на экран, что позволяет достигнуть максимальной производительности. Алгоритм моделирования учитывает аберрации 3-го порядка включительно, дефокусировку, смещение по оси Z, позволяет зада-

вать уровень шума и экспозицию, устанавливать и изменять размер объективной диафрагмы. Основные параметры, такие как, коэффициент сферической аберрации, дефокусировка, увеличение, экспозицию, уровень шума, размер и положение объективной диафрагмы, перемещение изображения можно изменять в реальном режиме времени. Остальные параметры задаются в конфигурационном файле и не изменяются в течение процесса моделирования. Отметим, что коэффициент сферической аберрации может быть задан как положительным, так и отрицательным, что соответствует оптимальному режиму Cs-корректированного микроскопа.

Высокая скорость моделирования позволяет в короткое время выполнять динамические эксперименты, например, серия дефокусировок в диапазоне ± 50 нм с шагом 1 нм занимает 1-2 минуты, включая запись стека изображений на диск. В зависимости от опыта исследователя подбор параметров визуализации, соответствующих экспериментальным изображениям занимает несколько минут.

Работа выполнена при поддержке Дальневосточного федерального университета.

1. T.Yamazaki, M.Ohtsuka, Y.Kotaka, K.Watanabe. Ultramic., (2013), 135, 16-23
2. W.Q. Ming, J.H. Chen. Ultramic., (2013), 134, 135–143
3. Canying Cai, Jianghua Chen. Micron (2012), 43, 374–379.
4. M.J. Hytch, W.M. Stobbs. Ultramicroscopy, 1994, 53 pp.191-203.
5. High-Resolution Electron Microscopy, John C. H. Spence, Oxf.Univ.Press, Fourth Edition, 2013, 432p.
6. Вычислительная математика и структура алгоритмов. В.В.Воеводин.-М.: Изд-во МГУ, 2006.-112 с.
7. www.amd.com
8. www.nvidia.com/cuda/
9. Chuvilin, A. & Kaiser, U. Ultramic., (2005), 104, 73–82
10. Koch C T 2002, Ph.D. Thesis, Arizona State University
11. P. Stadelmann: JEMS Java Electron Microscopy Software. Available from: <http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html>.

Сравнение методов расчета матричного элемента при возбуждении быстрыми электронами внутренних атомных оболочек

Н.В.Рудич, Н.И. Боргардт, А.В. Зыков

*Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806 д.5, Россия*

Спектроскопия энергетических потерь быстрых электронов является одним из методов аналитической электронной микроскопии и реализуется в современных просвечивающих электронных микроскопах. Суть метода сводится к измерению интенсивности электронов, вступивших в неупругое взаимодействие с атомами образца. Корректная интерпретация атомных конфигураций на основе фильтрованных по энергии микрофотографиях возможна путем моделирования интенсивности электронов с характеристическими потерями энергии на выходной поверхности кристалла. В основу моделирования заложена процедура расчета матричного элемента возбуждения, который описывает переход атома в возбужденное состояние при взаимодействии с быстрым электроном.

В данной работе матричный элемент вычисляется двумя различными способами: основываясь на волновой механике изолированного водородоподобного атома и с использованием точных волновых функций для описания начального и конечного состояния возбуждаемого атомного электрона [1]. Несмотря на сложность расчета второй способ позволяет не только более точно описывать рассеяние на K -оболочке возбуждаемого атомного электрона, но и может быть использован для случая L -оболочки.

Для каждой из моделей получены фильтрованные по энергии изображения отдельных атомов, при ионизации быстрыми электронами K -оболочки. В простейшем случае – атома водорода, для которого может быть получено точное аналитическое решение в рамках водородоподобной модели, изображения полностью идентичны (рис. 1а). Это подтверждает правомерность применения расчета с использованием точных волновых функций, полученных на основе численного решения уравнения Шредингера.

На рис. 1б и в представлены, соответственно, изображения атомов натрия и кремния. Из них видно, что различия в профилях интенсивности существенно увеличиваются, приводя к постепенному изменению характера изображения. Наиболее наглядно это выявляется из графиков зависимости интенсивности $I(0,0)$ на центральной точке фильтрованных по энергии изображений от атомного номера (рис. 1г). Расчет выполнялся для четырех последовательных элементов таблицы Менделеева, в предположении, что

быстрые падающие электроны ионизируют K -оболочку соответствующего атома. Выбор данного набора элементов позволяет продемонстрировать, что по мере роста атомного номера разница между двумя моделями монотонно возрастает.

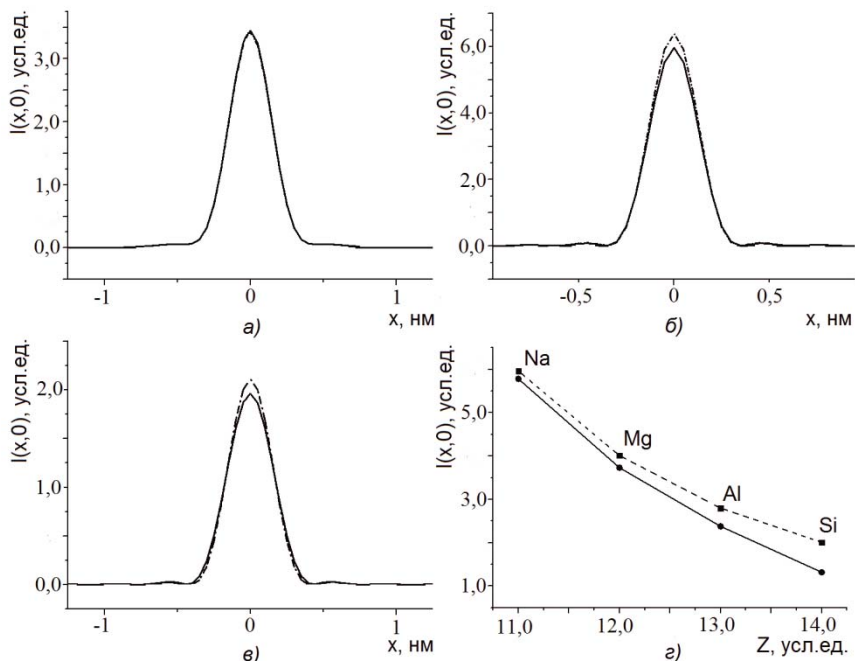


Рис. 1. Изменения интенсивности электронов с характеристическими потерями энергии вдоль оси Ox , полученные с использованием различных моделей расчета матричного элемента для атомов: водорода (а), натрия (б), кремния (в) и зависимость интенсивности в центральной точке изображения от атомного номера (г). Сплошная кривая на всех изображениях соответствует водородоподобной модели, а пунктирная – расчету с использованием точных волновых функций.

Таким образом, представленные методы позволяют рассчитывать матричный элемент возбуждения при ионизации внутренних атомных оболочек быстрыми электронами. При этом погрешность его вычисления с применением водородоподобной модели увеличивается по мере роста атомного номера, достигая 34,5% уже для атома кремния.

1. *M.P. Oxley, L.J. Allen. Acta Cryst. (2000). A56, 470-490.*
2. *R.D. Cowan. The Theory of atomic structure and spectra, University of California Press, Ltd, 1981.*

Исследование процесса осаждения графеноподобных пленок в микропористых структурах

Д.М. Седловец, В.В. Старков, А.Н. Редькин, М.А. Князев

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской Академии Наук (ИПТМ РАН), г. Черноголовка, Московская обл., Россия

В настоящее время двумерные (2D) наноструктуры вызывают большой интерес благодаря уникальным свойствам и широкому диапазону потенциальных областей применения. Вместе с тем, развитие методов получения 2D объектов невозможно без использования средств диагностики, позволяющих полноценно охарактеризовать продукты синтеза. Одним из наиболее информативных инструментов для этих целей являются методы сканирующей электронной микроскопии. Использование этих методов позволяет оперативно определять размеры, форму и взаимное расположение нанобъектов и использовать полученную информацию для корректировки условий получения.

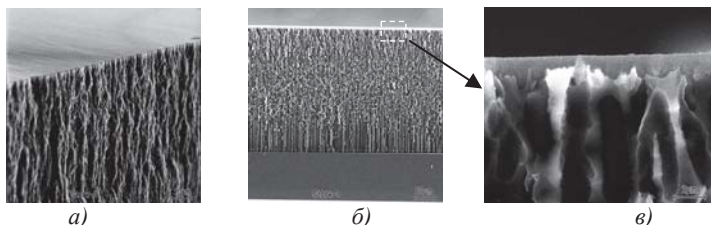


Рис. 1. Изображения СЭМ (Zeiss Evo 50) микропористого кремния. а) фрагмент верхней части скола; б) общий вид перпендикулярного скола ГПК-vac структуры; в) фрагмент верхнего участка с нанопористым внешним слоем.

Перспективным методом синтеза тонких пленок считается метод газофазного осаждения (CVD). Данный метод используется нами для синтеза таких двумерных объектов как графеноподобные пленки. Особенностью этих пленок является возможность их осаждения на диэлектрических поверхностях [1], в том числе CVD процесс успешно применяется для формирования наноуглеродных структур в порах микроструктурированных объектов[2].

В данной работе тонкие углеродные пленки осаждали на стенках ячеек в микропористом кремнии. Такая комбинация позволяет получать структуры, имеющие высокоразвитую проводящую поверхность. Мембраны из микропористого кремния могут быть использованы в качестве электродов

топливных элементов [3], поэтому осаждение на поверхности пор графеноподобных пленок позволит улучшить их характеристики.

Основными методами контроля процесса осаждения являются методы сканирующей электронной микроскопии. Изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, позволяют определить диаметр и форму пор, а также толщину осажденных на их стенках углеродных пленок. Такая информация, особенно на начальных стадиях исследования, является необходимой для подбора оптимальных режимов осаждения.

Таким образом, данные, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, позволяют оптимизировать условия синтеза и варьировать параметры процесса так, чтобы получаемые пленки имели требуемые характеристики.

1. *D.M. Sedlovets, A.N. Redkin, V.I. Korepanov, O.V. Trofimov.* Inorg. Mat., 2012, 1, 34-39.
2. *Starkov V., Redkin A.* Carbon nanofibers encapsulated in macroporous silicon. *Physica Status Solidi (a)*, (2007), 204, 5, 1332-1334.
3. *Старков В. В., Иржак Д. В., Барабаненков М.Ю.* Пористый кремний: свойства и актуальные применения. *Перспективные материалы* 2008, 6, 102-108.

ПЭМ, ВРЭМ и АСМ исследование наносистем селен/поливинилпирролидон с различной молекулярной массой

М.П. Соколова, М.Э. Вылегжанина, Г.Н. Матвеева, А.А. Кутин,
С.В. Валуева, Т.Е. Суханова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

Гибридные полимерные наносистемы, содержащие наночастицы селена, представляют большой интерес, поскольку обладают уникальными фотоэлектрическими, полупроводниковыми и рентгеночувствительными свойствами, а также широким профилем биологической активности, например, используются при лечении онкологических заболеваний [1].

В нашей работе методами ПЭМ, ВРЭМ и АСМ изучена морфология, структура и характер самоорганизации наносистем на основе наночастиц аморфного селена (Se^0), стабилизированных биологически активным водорастворимым полимером – поли-N-винилпирролидоном (ПВП) с различной молекулярной массой $M_w = 10000 - 55000$.

На микрофотографии наносистемы Se^0 -ПВП с $M_w = 10000$ (Рис. 1а) обнаружены две популяции совершенно разных по морфологии и структуре наносистем: плотные кристаллические частицы сферической формы с размерами $60 \div 100$ нм и аморфные наноструктуры близких размеров с меньшей электронной плотностью, объединяющиеся в протяженные агрегаты в виде «виноградной грозди». Показано, что эти агрегаты очень чувствительны к электронному облучению - непродолжительная экспозиция в течение нескольких секунд приводит к выгоранию и формированию мицеллярных образований, в оболочку которых включены селеновые ядра размерами 5-10 нм. Эти данные подтверждаются ВРЭМ исследованием. Аналогичный эффект для наносистем селен/полимер наблюдался также в работе [2]. При увеличении ММ до 29000 происходит уменьшение общего количества плотных наноструктур размерами 70-90 нм, а мицеллоподобные структуры размерами $60 \div 80$ нм формируют агрегаты, состоящие из 2-5 частиц (Рис. 1б). Дальнейшее увеличение M_w до 55000 приводит к формированию наноструктур полигональной формы размерами 100 - 200 нм (Рис.1в), что также хорошо видно на АСМ изображениях (Рис. 1г, д).

Таким образом, электронно-микроскопическими методами показано, что молекулярная масса стабилизирующего полимера оказывает суще-

ственное влияние на структурно-морфологические характеристики селен-содержащих наносистем.

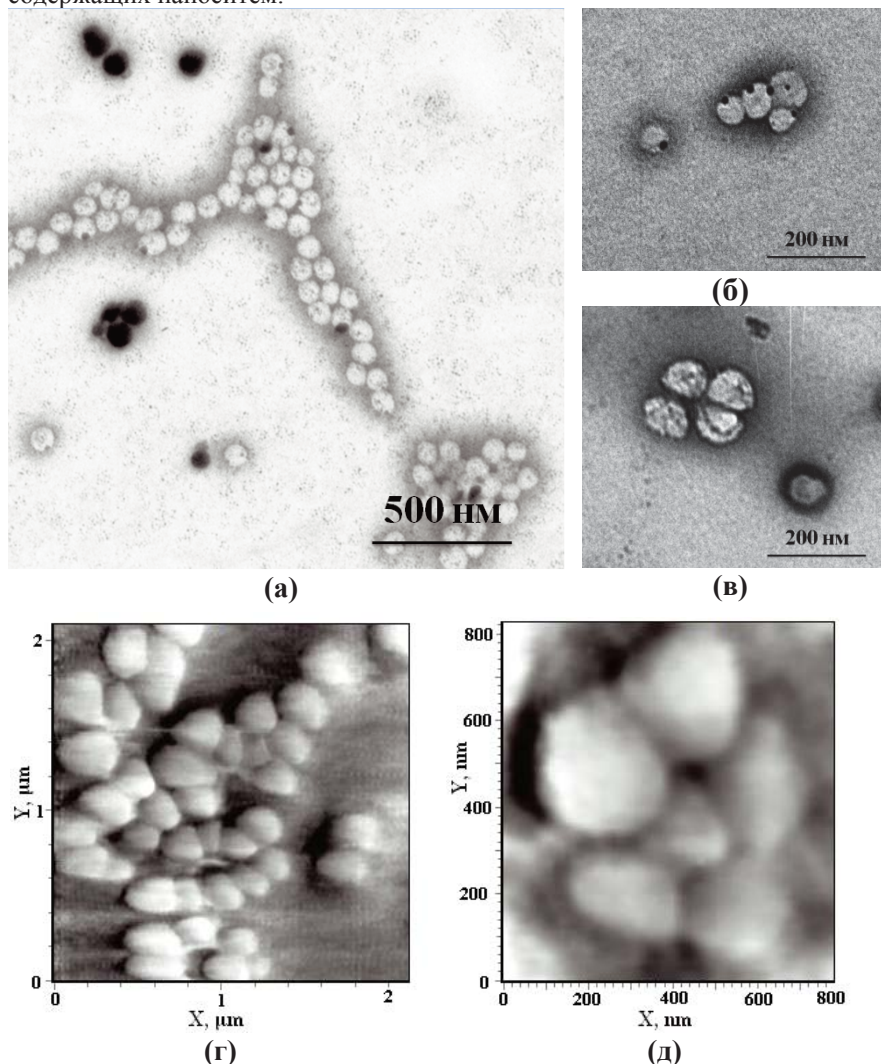


Рис. 1. ПЭМ микрофотографии наносистемы Se^0 -ПВП с $M_w \text{ ПВП} = 10000$ (а), 29000 (б) и 55000 (в); АСМ изображения контраста латеральных сил наносистемы Se^0 -ПВП с $M_w \text{ ПВП} = 55000$ (г, д).

1. Meshalkin Y.P. // Biology. 2008. V. 1, Issue 3. P. 248-268.
2. Суворова Е.И. Дисс. доктора физ.-мат. наук, ИК РАН, Москва, 2006.

Микрокристаллизация ганита из раствора в расплаве борного ангидрида

А.В. Стенников, Е.В. Копорулина, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии, геологический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, 119899, Москва, Ленинские горы, ГЗ МГУ

В настоящее время в различных областях техники широкое применение находят стеклокристаллические материалы, среди которых заметное место занимают композиты на основе кремнезема SiO_2 . В частности, стеклокерамика, получаемая в системе $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с добавками Co^{2+} и Zr^{4+} интересна своими оптическими и лазерными свойствами (см., например, [1]). Однако, ее синтез осуществляется, как правило, при сравнительно высоких температурах, ($\sim 1050\text{-}1300^\circ\text{C}$) [2]. Поэтому уместным представляется поиск более низкотемпературных стеклообразующих сред для этих целей. В представленной работе анализируются результаты по микрокристаллизации цинковой шпинели, ZnAl_2O_4 (ганита) в расплаве борного ангидрида (B_2O_3) на основании данных растровой электронной микроскопии.

Эксперименты по получению стеклокерамического материала проводились в системах $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ в интервале от 500 до 1100°C и разным содержанием ганитового компонента в исходной шихте (от 10 до 50 мас%). Идентификация фаз осуществлялась на основе рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН УМ1, а также морфологических исследований и качественных определений состава с помощью аналитического растрового электронного микроскопа Leo 1429VP + INCA 350.

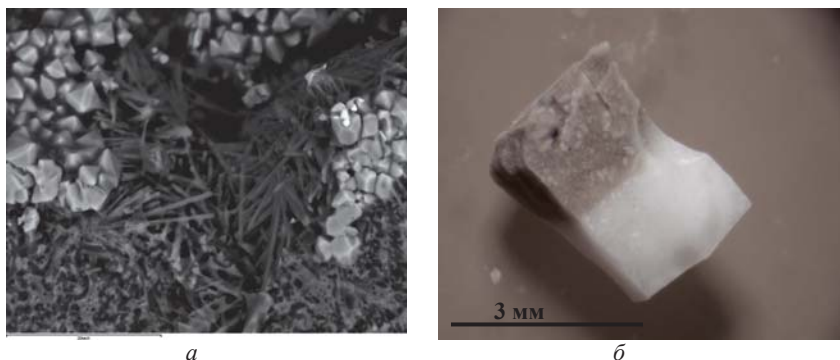


Рис. 1 Сокристаллизация ганита и $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (а) и расслоение расплава (б) при 700°C и 500°C соответственно.

Установлено, что в изучаемых системах плавление происходит при температурах на 500 – 700°C ниже по сравнению с традиционно используемыми на основе оксида кремния. С этой точки зрения борный ангидрид является более предпочтительной средой для получения ганитсодержащих стеклокерамических образцов. Формирование ганита в системе $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ наблюдается уже при 700°C. Среди побочных фаз зафиксированы бораты цинка (ZnB_4O_7) и алюминия ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$) (Рис. 1а). Образование таких фаз связано, очевидно, с их высокой стабильностью в исследуемом температурно-концентрационном интервале и, возможно, с инконгруэнтным характером растворения ганита в расплаве борного ангидрида. Смещение в более высокотемпературную область (вплоть до 1100°C) не приводит к существенным изменениям областей кристаллизации этих трех фаз. В более низкотемпературной области (~ 500°C) наблюдается гравитационная дифференциация расплава (рис. 1б).

В заключении анализируется влияние используемых в работе способов подготовки шихты на качество и фазовый состав получаемых стеклокерамик.

1. *R.M. Boiko, A.G. Okhrimchuk, A.V. Shestakov.* Glass Ceramics Co^{2+} Saturable Absorber Q-switch for 1.3 - 1.6 μm spectral region, 1998, OSA TOPS Vol. 19 Advanced Solid State Lasers W. R. Bosenberg and M. M. Fejer (eds.), pp.185-188.
2. *Ю. Е. Пивинский.* Кварцевая керамика и огнеупоры: Т.1. Теоретические основы и технологические процессы/ Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев; под ред. Ю. Е. Пивинского М.: Теплоэнергетик, 2008, 519 с.

Модифицирование частиц AgI пучком электронов

В.В. Томаев^{1,2}, В.А. Полищук^{3,4}, В.Ю. Карасев⁴

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., д.26, e-mail: tvaza@mail.ru

² Санкт-Петербургский Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Россия, 199106, Санкт-Петербург, 22-я линия, 2.

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, научно-образовательный центр "Физика наноструктур" НИУ ИТМО, Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д.49, e-mail: vrvova@rambler.ru

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., д.26, e-mail: plasmadust@yandex.ru

Синтезирован микрокристаллический порошок AgI, полученный с использованием обменной реакции водных растворов AgNO_3 и KI. Методом сканирующей электронной микроскопии определены размер и форма кристаллов.

Показано, что на поверхности монокристаллических частиц AgI (500÷2000 нм) под действием сфокусированного пучка электронов образуются нанокристаллические (30÷70 нм) частицы серебра.

Предложена модель, объясняющая формирование наночастиц серебра на поверхности микрочастиц иодида серебра при воздействии сфокусированного пучка электронов.

Методом сканирующей электронной микроскопии (измерения осуществлялись с помощью микроскопа Zeiss Merlin) была исследована динамика модифицирования поверхности порошка иодида серебра при постоянной энергии потока электронов и при разных временах воздействия. Микрорентгеноспектральным анализом был исследован элементный состав, как исходных порошков иодида серебра, так и модифицированных потоком электронов.

На рис. 1 представлена динамика модифицирования поверхности частицы иодида серебра при ускоряющем напряжении электронов 0.2 кВ от времени воздействия.

У исследуемой частицы можно наблюдать ярко выраженную кристаллическую огранку, относящуюся к гексагональной структуре β -AgI. Именно эта модификация считается стабильной при нормальных условиях и наиболее характерна для частиц макроскопических размеров.

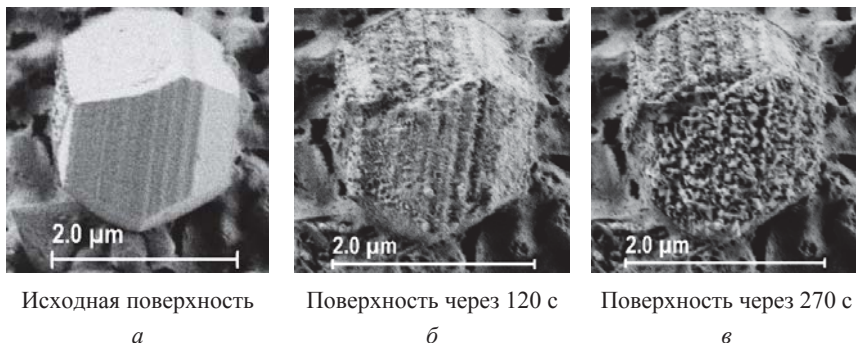


Рис. 1. Динамика модифицирования поверхности частицы иодида серебра при ускоряющем напряжении электронов 0.2 кВ от времени воздействия.

Исследование микроструктуры образцов были дополнены рентгено-спектральным микроанализом, позволяющим определять химический состав сканируемой поверхности.

Анализ рентгеновских спектров показал, что до облучения частицы электронным пучком отношение доли атомов серебра к доле атомов иода составляет примерно 1:1 и находится в пределах точности эксперимента, а после облучения электронным пучком в течение 270 секунд отношение доли атомов серебра к доле атомов иода в этой же точке по данным рентгеновских спектров составляет примерно 1.4:1 и находится в пределах точности эксперимента. Таким образом, в области исследования в результате облучения пучком электронов происходит нарушение эквимолярного соотношения между атомами серебра и иода в сторону увеличения атомов серебра примерно на 40% в пределах точности эксперимента.

Фазовые превращения в C_{60} в результате импульсного нагрева под давлением

Е.В.Тюкалова^{1,2}, Б.А.Кульницкий^{1,2}, И.А.Пережогин¹, В.Д.Бланк^{1,2},
М.Ю.Попов^{1,2}

¹ Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,
142190, г. Троицк, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт государственный университет,
141700, г. Долгопрудный, Московская обл., Россия

С момента получения ультратвёрдого фуллерита [1] было известно, что превращение C_{60} в ультратвёрдый фуллерит не происходит без активации пластической деформацией. Увеличение температуры синтеза уменьшает порог требуемого высокого давления, однако увеличивает вероятность полного распада фуллеренов. Основная проблема – сохранение структуры C_{60} после нагревания лазерным импульсом. Она может быть решена быстрым охлаждением образца в камере высокого давления с алмазными наковальнями, что и было реализовано в нашей работе без активации фазового превращения пластической деформацией.

Для нагревания образца C_{60} (степень чистоты > 99,9%) под давлением использовалась алмазная наковальня и импульсный ND:YAG лазер (длительность импульса 20 нс). Основная цель исследования – продемонстрировать экспериментально возможность быстрого охлаждения образца C_{60} и синтез ультратвёрдого фуллерита при импульсном нагреве.

В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии проводились исследования краевой и центральной частей образца на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM 2010. Нами были получены изображения высокого разрешения, соответствующие дифракционные картины, а также EELS спектры исследуемого образца.

Изображения высокого разрешения и дифрактограммы, полученные с краев образца, соответствуют гцк-решетке фуллерена. На **Рис. 1.** приведено изображение высокого разрешения с нагретых областей. В нагретых областях были обнаружены фрагменты, не соответствующие кристаллической решетке фуллерена C_{60} . Они отличаются небольшим увеличением межплоскостных расстояний и искажениями соответствующих углов (порядка 1-5 градусов).

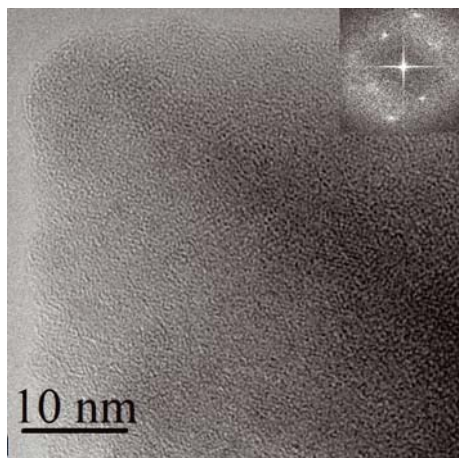


Рис. 1. Изображение ПЭМ (JEM 2010) высокого разрешения с области, соответствующей ультратвердой фазе фуллерита. На вставке Фурье-образ изображения.

Фурье-образ изображения на вставке на **Рис. 1.** напоминает сечение кубической решетки с осью зоны $[001]$. Но межплоскостные расстояния соответствуют 0.62 нм, а угол между сечениями слегка отличается от прямого. Таких сечений в решетке фуллерена нет. Таким образом, на исследуемом фрагменте образца обнаружена искаженная решетка фуллерена с параметром около 1.2 нм. Превращения, связанные с уменьшением параметров решетки и ее искривлением в результате термобарической обработки, были исследованы в [2,3]. Они объясняются соединением молекул C_{60} и образованием цепочек связанных между собой молекул в направлении $\langle 110 \rangle$, где расстояние между молекулами – минимальное. Этот процесс называется полимеризацией. В итоге, в наших условиях проведения эксперимента в центральной части образца были получены полимеризованные структуры, которые ранее получали только в условиях термобарической обработки.

1. *V. Blank, M. Popov, S. Buga, V. Davydov, V. Agafonov, R. Ceolin, H. Szwarc, A. Rasat.* Physics Letters A, 1994, 188, 281–286.
2. *V.D. Blank, B.A. Kulnitskiy, O.M. Zhigalina, E.V. Tatyannin.* Crystallography Reports, 1997, 42, 588–591.
3. *V.D. Blank, B.A. Kulnitskiy, G.A. Dubitsky, I. Alexandrou.* Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures, 2005, 13, 167–177.

Влияние частоты импульсного электрохимического осаждения на начальных стадиях роста пленки CoP

А.Н. Федорен, Е.Б. Модин, Е.В. Пустовалов, В.С. Плотников,
А.В. Дубинец, В.В. Ткачев

*ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет»,
690950, г. Владивосток, ул. Суханова 8, Россия*

Важное место в получении аморфных металлических сплавов методом электрохимического осаждения занимают начальные стадии роста материала на подложке. В данной работе была исследована структура поверхности аморфных пленок CoP с содержанием фосфора $\sim 18 \div 20\%$, полученных методом электрохимического осаждения на слое золота, напыленного на ситалл в зависимости от параметров осаждения. Исследуемые образцы были получены методом импульсного электролиза с частотами 10, 100, 1000 и 10000 Гц и методом стационарного электролиза со временем осаждения по 20 секунд. По данным электронной микроскопии толщина пленки составляет $15 \div 20$ нм. Исследования проводились на электронном микроскопе Carl Zeiss Crossbeam 1540 XB при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Импульсный электролиз должен оказывать влияние на механизм осаждения пленок и способствовать формированию более однородной мелкозернистой структуры [1].

Как и следовало ожидать, на начальных стадиях осаждения, рельеф поверхности однородный и практически идентичный на всех образцах независимо от параметров электролиза, однако исследование пленок в режиме композиционного контраста дает больше информации об их структуре. Так в образце, полученном при стационарном электролизе, наблюдаются светлые круглые области размером от 0,5 мкм до 2,5 мкм, а также ячеистая структура с толщиной границ достигающей 2 мкм, и размером ячейки от 2 мкм до 5 мкм, **Рис. 1а**. Импульсный электролиз приводит к формированию более однородной структуры. Так при частоте электролиза 10 Гц на поверхности образца имеются светлые и темные неоднородности, **Рис. 1б**, что обусловлено их разным составом. При больших частотах импульсного электролиза появляются четко выделенные области с повышенной плотностью материала, **Рис. 2а**, с ростом частоты увеличивается их количество и размеры этих областей уменьшаются с $4 \div 8$ мкм при 100 Гц до $1 \div 2$ мкм при 10000 Гц.

При больших увеличениях, **Рис. 2б**, видно, что пленки состоят из зерен. На границах зерен располагаются отверстия размером $5 \div 20$ нм, образован-

ные в результате выделения водорода на электроде. С ростом частоты меняется размер зерен с $30 \div 40$ нм на низких частотах (10 Гц) до $60 \div 100$ нм на высоких частотах (10000 Гц).

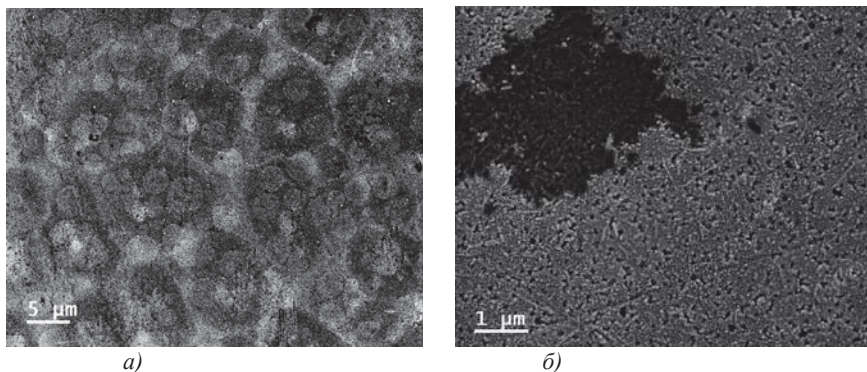


Рис. 1. Изображения поверхности пленок CoP: а) стационарный электролиз; б) импульсный электролиз при частоте 10 Гц.

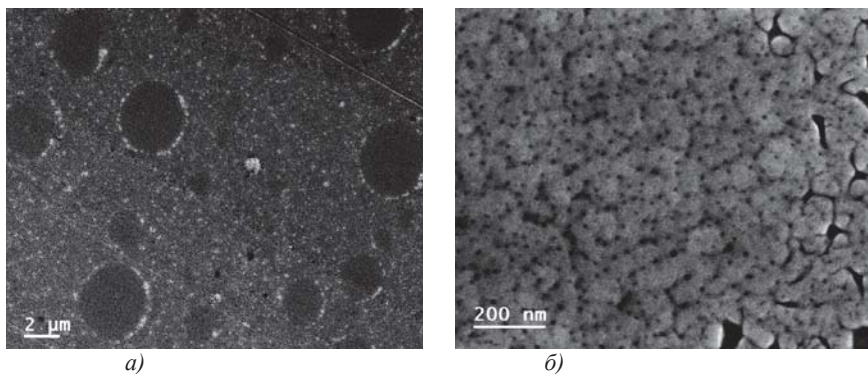


Рис. 2. Изображения поверхности пленок CoP: а) импульсный электролиз при частоте 100 Гц; б) импульсный электролиз при частоте 10000 Гц.

Работа выполнена при поддержке научного фонда Дальневосточного Федерального университета.

1. *Грабчиков С.С.* Аморфные электролитически осажденные металлические сплавы. Минск.: Изд.центр БГУ, 2006, 186 с.

Просвечивающая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ гетероструктуры $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Si}(100)$

А.Г. Черков^{1,2}, В.И. Машанов¹, Н.-Н. Cheng³

¹ Институт физики полупроводников СО РАН им. А.В. Ржанова,
630090, пр. Лаврентьева 13, Новосибирск, Россия

² Новосибирский Государственный Университет
630090, ул. Пирогова 2 Новосибирск, Россия

³ Center for Condensed Matter Sciences and Graduate Institute of Electronic
Engineering, National Taiwan University, Taipei, 106, Taiwan, Republic of China
e-mail: cher@isp.nsc.ru

Гетеросистема $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Si}(100)$ представляет интерес для создания светоизлучающих устройств опто- и наноэлектроники, поскольку имеются теоретические предсказания и экспериментальные данные о том, что твердые растворы Ge-Sn могут быть прямозонным полупроводником. Они так же рассматриваются, в качестве буферных слоев для эпитаксии тройных твердых растворов SiSnGe и растянутого слоя Ge.

Эпитаксиальный рост $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ сплавов затруднен из-за большой величины несоответствия параметров решетки олова и германия (~15%), малой термодинамически равновесной растворимостью олова в кристалле германии (<0.5 ат.%), а также тенденцией к сегрегации олова на поверхности. Последняя встречается при температурах роста более 300°C при высоких концентрациях олова. Низкотемпературная молекулярно лучевая эпитаксия (МЛЭ), при которой рост идет в условиях далеких от термодинамического равновесия, вероятно, сможет преодолеть первые две проблемы. Так например, в работе [1] методом низкотемпературной молекулярно лучевой эпитаксии были получены сплавы $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ на подложке Ge(100) в диапазоне состава олова от 2 до 14 ат.%. Структуры содержали буферный слой Ge (30 нм) и слой твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, которые были выращены при 200°C. Распределение олова по пленке вдоль и поперек ее толщины по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) однородно с погрешностью 10%.

В данной работе методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ) и ЭДРС были исследованы гетероструктуры $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Si}(100)$, синтезированные при низкой температуре подложки 110°C. на низкотемпературных буферных слоях Si и Ge. Толщина $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ слоев составляла 200нм, концентрация олова-5ат.%.

ПЭМ, ПРЭМ и ЭДРС исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2200FS с автоэмиссионной пушкой при

ускоряющем напряжении 200кВ, снабженным приставкой энергодисперсионного анализа. Образцы готовились в конфигурации поперечного среза при механических предварительных утонении и полировке, с последующим утонением в установке ионного травления Gatan PIPS

Микрофотографии поперечного среза и карты распределения германия и олова по данным ЭДРС (рис.1) показали модуляцию состава по олову и германию с периодом ~50нм. Так концентрация олова уменьшается на ~45% относительно среднего значения по толщине твердого раствора. При этом концентрация германия в зоне неоднородности твердого раствора увеличивается.

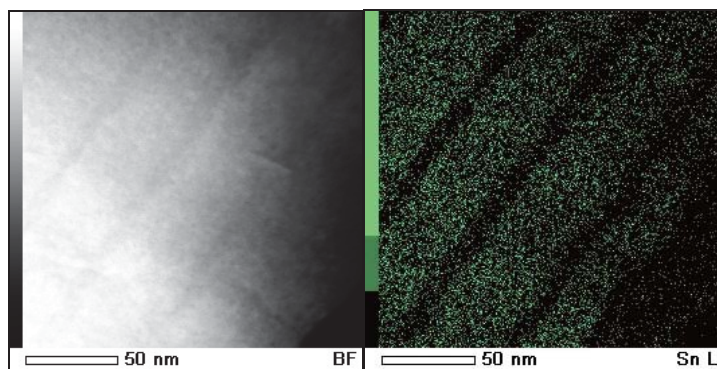


Рис.1 ПРЭМ-изображение (слева) и распределение олова по данным ЭДРС (справа) системы $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Si}(100)$

Работа поддержана грантом РФФИ № 11-02-92004, на оборудовании ЦКП «Наноструктуры»

- 1 *I.-S. Yu, T. H. Wu, K. Y. Wu, H. H. Cheng, V.I. Mashanov, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov, X. S. Wu, Investigations of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ with high Sn compositions grown at low temperature. AIP ADVANCES, 2011, v.1, p.042118.*

Исследование микроструктуры приповерхностных слоев Si после ионной имплантации He^+ и последующего отжига

Ю.М. Чесноков¹, А.Л. Васильев^{1,2}, В.Ф. Лукичев³, К.В. Руденко

¹ НИЦ "Курчатовский институт" 123182, г. Москва, пл. Ак. Курчатова, 1, Россия

² Учреждение РАН "Институт кристаллографии РАН им. А.В. Шубникова", 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59, Россия

³ Учреждение РАН "Физико-технологический институт РАН", 117218, г. Москва, Нахимовский пр., 36/1, Россия

Одна из задач современной технологии нанoeлектроники - формирование на поверхности Si полностью аморфного слоя, препятствующему эффекту каналирования ионов примеси малых размеров, например В, при их последующей имплантации в кремний [1]. Кроме аморфизации приповерхностных слоев Si при имплантации ионов He^+ или Ag^+ формируются и захороненные нанопористые слои кремния. Интерес к таким слоям с малой глубиной залегания обусловлен их люминесцентными и фотовольтаическими свойствами [2].

В представленной работе приведены результаты исследований нескольких серий образцов монокристаллического Si(001) и гетероструктур $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$ после имплантации He^+ , которая проводилась в плазменно-иммерсионном низковольтном ионном имплантере с энергией 0,5-5 кэВ и дозой $2 \times 10^{15} - 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Для исследования образцов методами электронной микроскопии были приготовлены поперечные и планарные сечения полученных структур. Исследование проводилось в просвечивающем растровом электронном микроскопе Titan 80-300 TEM/STEM (FEI, США) с ускоряющим напряжением 300 кэВ. Прибор оборудован корректором сферической аберрации, анализатором характеристических потерь энергии электронов (EELS, Gatan, США) и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDAX, США) и темнопольным высокоугловым детектором рассеянных электронов (Fischione, США). Для повышения контраста от пор использовался режим дефокусировки.

Были определены параметры микроструктуры: морфология аморфизованного, пористого и дефектного слоев, установлено влияние термического отжига на микроструктуру. Были оценены значения критических доз, необходимых для формирования пористого аморфного слоя и кристаллического слоя с высокой степенью радиационных повреждений. Изучены форма и распределения размеров пор непосредственно после имплантации и после

последующего отжига. Обнаружено, что после отжига поры изменяется морфология пор со сферической на ограниченную с плоскостями параллельными кристаллографическим плоскостям $\{111\}$ и $\{100\}$. В отдельных случаях для защиты от окисления без разгерметизации камеры на поверхность образца наносился слой Ni.

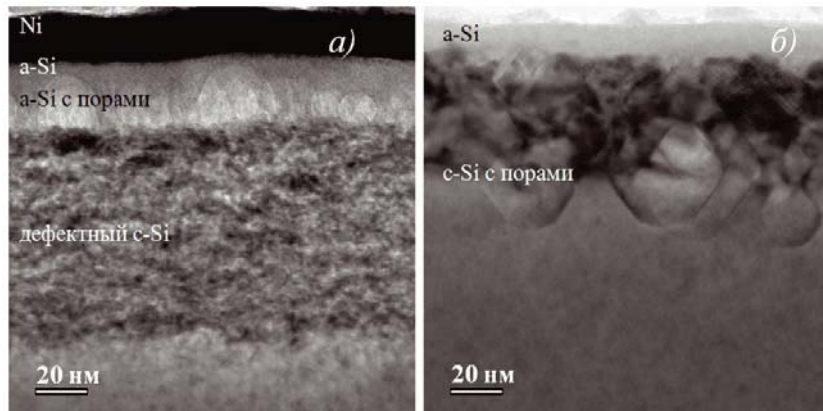


Рис. 1. Светлопольные изображения ПЭМ: а) c-Si после имплантации 5 кэВ He^+ с дозой $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$; б) тот же образец после отжига при температуре 800 °С.

1. Anders A. Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition. New York, John Wiley & Sons, 2000, 760.
2. Desautels P. R., Bradley M. P., Steenkamp J. T., and Mantyka J. Phys. Status Solidi A. 2009, 206, 985-988.

Измерения размеров синтезированных в процессе окислительно-восстановительных реакций наночастиц Ag в просвечивающей и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии

Д.О. Шведченко, Е.И. Суворова

Институт кристаллографии им.А.В. Шубникова, г. Москва, Россия

Выполнен статистический анализ размеров наночастиц серебра, образовавшихся в коллоидных растворах, в результате окислительно-восстановительных реакций в водных растворах нитрата серебра и полимеров на основе винилсахарида и метакрилатов. Полимеры являются восстановителем серебра и стабилизатором частиц.

Цель исследования – построение распределений по размерам наночастиц серебра и сравнительный анализ полученных распределений. Непосредственные измерения размеров выполнялись на электронно-микроскопических изображениях, полученных в режиме просвечивающей и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ и СПЭМ).

Автоматизированные алгоритмы анализа растровой графики (Otsu Thresholding, Watershed Algorithm, Mixture Modeling), реализованные в таких программах для обработки микроскопических изображений, как ImageJ и Digital Micrograph, могут давать значительные ошибки в настоящем случае: наноразмерные частицы расположены на углеродной подложке, дающей на изображении фон с ярко выраженной контрастной зернистостью.

Для каждого коллоида с соответствующим полимером-восстановителем выполнены измерения нескольких сотен частиц с помощью известных алгоритмов и вручную. По полученным статистическим ансамблям построены функции плотности распределения размеров частиц, вычислены средние значения и дисперсии распределений. Частицы, которые не попадали полностью в область электронно-микроскопического снимка, не учитывались.

Мы установили, что измерения, проведенные на СПЭМ изображениях, в значительной степени зависят от качества (количества подвижных углеводородов, разрушающихся под действием электронного пучка) исследуемого образца по сравнению с ПЭМ изображениями. Наименьшая ошибка в измерениях и гладкие распределения получена для «чистых» образцов, исследованных в темнопольном режиме СПЭМ, поскольку значительная разница между светлым контрастом частиц и темным контрастом фона обеспечивает видимость частиц диаметром порядка 1 нм и в поле зрения одного снимка попадает большое количество частиц. Данное обстоятельство поз-

воляет в будущем попытаться автоматизировать исследование распределений по размерам. Видимость частиц на ПЭМ изображениях гораздо меньше зависит от загрязнения образцов, однако контраст малых частиц мало отличается от контраста углеродных пленок-подложек, что требует ручной обработки изображений.

Мы наблюдали, как правило, одномодальные распределения частиц с четко выраженными максимумами (Рис.1) в интервале от 2 до 10 нм. Вторичное агломерирование частиц серебра было незначительным. Наличие локальных максимумов на хвостах распределения представляет собой шум, причиной которого является недостаточно большой объем статистического ансамбля измерений больших частиц.

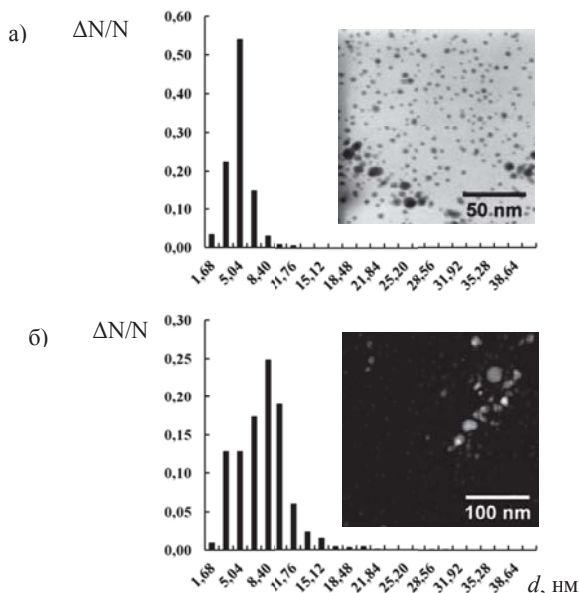


Рис. 1. СПЭМ изображения и распределения по размеров частиц, образовавшихся в растворах с участием сополимеров винилметилацетамида/ диметиламиноэтилметакрилата (а) и винилсахарида/ диметиламиноэтилметакрилата (б). N – Полное число измеренных частиц, ΔN – число частиц, размер которых попадает в указанный интервал.

Углеродные наноматериалы для создания электродов суперконденсаторов

Н.Ю. Шульга¹, Е.А. Скрылева¹, Ф.О. Миловнич¹, С.А. Баскаков²,
Ю.М. Шульга²

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
119049, г. Москва, Ленинский проспект 4, России*

² *Институт проблем химической физики РАН,
142432, г. Черноголовка, Московская обл., Россия*

Углеродные материалы широко используются в качестве электродов благодаря их относительно низкой стоимости и универсальности существующих форм. Использование новых углеродных наноматериалов открывает новые перспективы для создания суперконденсаторов на их основе. Основные преимущества таких материалов — это высокая удельная поверхность, механическая прочность и способность сохранять свои свойства во времени. Проводящие полимеры имеют высокие емкостные показатели, но их использование в качестве электродов ограничивается деградацией в процессе зарядки-разрядки (циклирования). Введение в полимер углеродных наноструктур существенным образом увеличивает устойчивость композита в процессе циклирования и приводит к увеличению удельной емкости за счет разного характера накопления заряда.

В ходе данной работы были получены и исследованы композиты на основе проводящего полимера и углеродных наноструктур таких как, луковичные структуры углерода (ЛСУ) с различной степенью графитизации, оксид графена (ОГ) и восстановленный оксид графена (ВОГ). На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения оксида графена до и после восстановления [1].

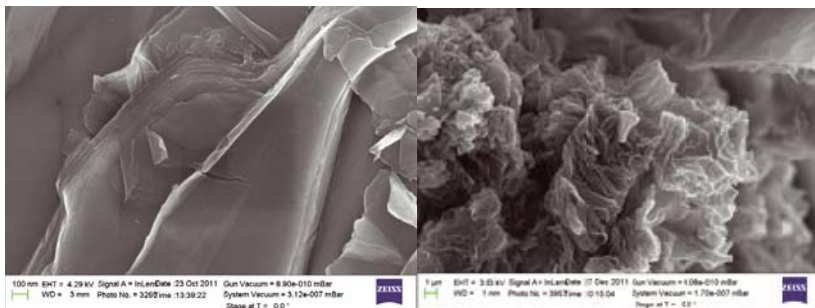


Рис. 1. Микрофотографии оксида графена (слева) и восстановленного оксида графена (справа).

ЛСУ были получены отжигом в вакууме из наноалмазов (НА) при различных температурах, что позволяло получать образцы с различной степенью графитизации [2,3]. Как известно, процесс графитизации НА идет с поверхности в глубину. Оценку степени графитизации проводили интегрально методами РД и РФЭС, и локально методом ПЭМ. Количественные данные степени графитизации полученные методом РФЭС по методике [3] сопоставляли с результатами полученными методом ПЭМ. Изучали влияние плотности электронного пучка на толщину графитизированной оболочки частиц НА.

На рисунке 2 представлено СЭМ-изображение композита на основе ЛСУ и полианилина. В ходе работы с помощью СЭМ было выявлено влияние морфологии углеродного материала на морфологию получаемого композита и на его электрохимические свойства.

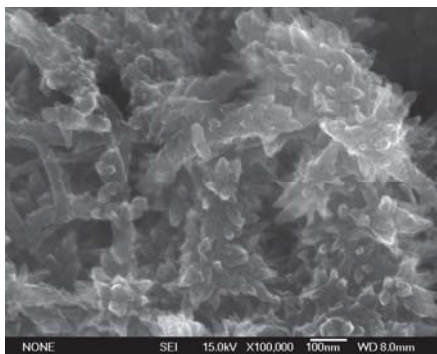


Рис. 2. СЭМ-изображение композита полианилина и ЛСУ.

1. Ю.М.Шульга, С.А.Баскаков, Н.Н. Дремова, Н.Ю. Шульга, Е.А. Скрылева Расслоение и восстановление оксида графита при микроволновом нагреве *Международный журнал "Фундаментальная и прикладная физика"* 2012, № 1, стр. 7-12
2. Г.А. Дубицкий, Н.Р. Серебряная, В.Д. Бланк, Е.А. Скрылева, Б.А. Кульницкий, Б.Н. Маврин, В.В. Аксененков, Р.Х. Баграмов, В.Н. Денисов, И.А. Пережогин «Луковичные структуры углерода: порошки и компакты» *Известия ВУЗов Химия и химическая технология* 2010 том 53 вып. 10
3. E.A.Skryleva, N.Yu. Shulga XPS Characterization Onion-Like Carbon from Nanodiamonds and Carbon Structure from Onion-Like Carbon after High-Pressure High-Temperature Treatment Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, 20:4-7, 459-462

Электронная микроскопия пленок халькогенидов железа FeTe(Se)

И.О. Щичко^{1,4}, М.Ю. Пресняков¹, Е.А. Степанцов², С.М. Казаков³,
Е.В. Антипов³, И.П. Макарова², А.Л. Васильев^{1,2}

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва

³ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴ Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Выполнены исследования структуры пленок $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0; 0.05$) на подложках из монокристаллов MgO и LaAlO_3 методами просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии с применением энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и спектроскопии потерь энергии электронов [1].

В результате исследований пленок $\text{Fe}_{1.11}\text{Te}/\text{MgO}$ (Рис. 1) определены 2 ориентационных соотношения, показано, что несоответствие в пленке разрешается через дислокации несоответствия, и определена проекция вектора Бюргерса. Частично напряжения в пленке могут разрешаться за счет образования промежуточного разупорядоченного слоя.

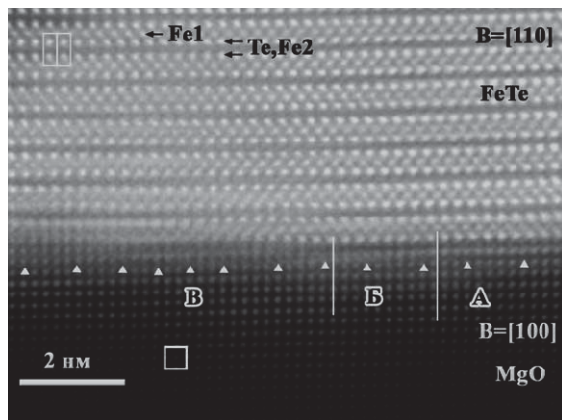


Рис. 1. Темнопольное ПРЭМ (ВУКДТП) изображение границы раздела пленки $\text{Fe}_{1.11}\text{Te}/\text{MgO}$. Белыми треугольниками показаны полуплоскости. С помощью программы DM было проведено усреднение. Изображения получены на ПЭМ/ПРЭМ Titan 80-300 (FEI, США) с корректором сферической аберрации при ускоряющем напряжении в 300 кВ.

Показано, что пленка $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ на подложке LaAlO_3 является монокристаллической, граница раздела $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}/\text{LaAlO}_3$ на выбранном участке когерентна и определены ориентационные соотношения пленки (Рис. 2). Предполагается, что в соединении $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ атомы Se замещают атомы Te. Однородный контраст максимумов, соответствующих колонкам атомов Te-Se, указывает на неупорядоченный характер замещения. В области границы раздела наблюдается промежуточный слой (толщиной около 1 нм), отличающийся по контрасту от LaAlO_3 и $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. Его природа может быть связана с неровностями поверхности подложки.

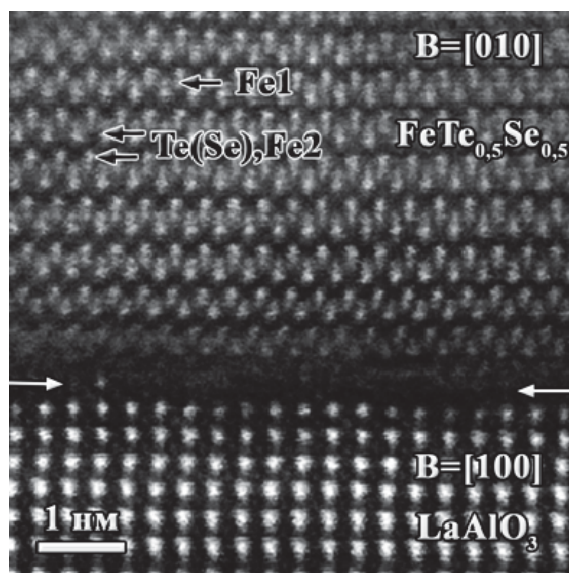


Рис. 2. Темнопольное ПРЭМ (ВУКДТП) изображение границы раздела пленки $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}/\text{LaAlO}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке по Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

1. И.О. Щичко, М.Ю. Пресняков, Е.А. Степанцов, С.М. Казаков, Е.В. Антипов, И.П. Макарова, А.Л. Васильев. Кристаллография, 2014. В печати.

III.

Электроннография и методы электронной дифракции

Диагностика графена и наноструктур на его основе

А.С. Авилов¹, М.А. Запорожец^{1,2}, С.П. Губин²

¹ *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333, г. Москва, Ленинский пр-т 59, Россия*

² *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т 31, Россия*

Одной из тенденций развития современных нанотехнологий, является создание устройств, размеры которых не превышают всего нескольких атомов. В связи с этим способность идентифицировать отдельные атомы и их электронные состояния становится все более востребованной в научном мире. В последнее время наблюдается активное изучение и исследование такого нового материала как графен (Г) и его производных. Исследование координационных возможностей Г, богатого электронами, легко поляризующегося лиганда как по отношению к ионам металлов, так и в особенности, к наночастицам (НЧ) – актуальная задача. Взаимное влияние Г и металлосодержащих НЧ может привести к созданию новых композиционных наноматериалов, обладающих уникальными свойствами.

Идентификация Г, изучение его реальной структуры и надёжное определение латеральных размеров и толщины чешуек Г является весьма непростой задачей. Во-первых, геометрические параметры полученных чешуек Г обычно отличаются как горизонтальным размером, так и числом графеновых слоев. Горизонтальный размер чешуек Г может достигать нескольких миллиметров, а иногда и 1 см, но толщина слоя, как правило, составляет менее 1 нм. Соотношение латерального размера и толщины столь значительно (10^6 раз и более), что трудно подобрать методы, имеющие возможность с одинаковой надёжностью определять оба размера в одном объекте. В то же время, создание новых материалов требует надёжных методов идентификации и характеристики образцов.

Задача при структурных исследованиях композитных наноматериалов на основе металлосодержащих НЧ и Г усложняется по ряду причин: вследствие того, что НЧ находятся на поверхности Г, трудно одновременно получить изображения атомной структуры Г и НЧ, (различное фокусное расстояние, большая разница атомного номера подложки Г и атомов металлосодержащих НЧ, сложное разнообразное строение НЧ: дефектная, доменная структура, ядро-оболочка, неоднородный фазовый состав в пределах одной наночастицы и т.д.).

Сам Г уже достаточно активно изучают стандартными методами просвечивающей электронной микроскопии. Однако эти методы не способны давать информацию об единичных объектах атомарного размера, в частно-

сти, они не подходят для исследования атомов на краю чешуек Г. Одной из главных проблем изучения Г является его высокая чувствительность к радиационному воздействию высокоэнергетичных электронных пучков, что потребовало применения низковольтной микроскопии. Развитие в последние годы методики Z-контраста при ускоряющих напряжениях с относительно низкой энергией, не превышающей пороговое значение «разрушения», позволило решить эту проблему и дало возможность получения спектров от отдельных атомов. Исследователи получили возможность отображать интересующие их свойства пограничных атомов, а также фиксировать разницу между атомами углерода, имеющими разное число связей с соседними атомами. Помимо непосредственных исследований границ листа Г, техника Z-контраста демонстрирует разницу между неактивными и реактивными атомами вблизи границ листа. В будущем она могла бы помочь обнаруживать атомы с разной активностью в отдельных молекулах, предсказывая, каким образом будут взаимодействовать сложные органические комплексы, например, белки.

Г весьма перспективен для создания наноэлектронных устройств будущего («углеродная» наноэлектроника) благодаря своим уникальным свойствам, в частности, чрезвычайно высокой электропроводности. Однако теоретическое описание свойств этого материала разработано для случая «бесконечного» листа. В реальности же его физические свойства в значительной степени зависят от расположения атомов на границах чешуек конечного размера и с изменением масштаба могут радикально меняться. Задача разработки наноэлектронных приборов также требует привлечения методов, позволяющих характеризовать отдельные атомы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-7155.2013.3) и проектов Российского фонда фундаментальных исследований №12-03-00533 и № 13-03-12249.

Формирование твердых растворов $\text{TiGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_2$ при воздействии электрического поля

Э.Ш. Алекперов, А.К. Шарифова

*Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан
Баку АЗ-1148, ул.З.Халилов 23*

Методом дифракции электронов высоких энергий исследованы нанотолщинные пленки $\text{TiGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_2$ ($0.02 \leq x \leq 0.09$ мол.%), осажденные в вакууме 3×10^{-5} Па в постоянном электрическом поле $E=3000 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ на целлюлозных и монокристаллических подложках NaCl, KCl, KI при температуре от 230 К до 460 К. Скорость осаждения конденсата соответствует 5-6 нм/с. Распределение состава конденсата по координатам на плоскости конденсации определяли с помощью известной в кристаллографии формулы

$$q = \frac{Q}{4\pi h^2} \frac{1}{(1+x)^{3/2}}.$$

При низких температурах полученные на подложках тонкие пленки находились в аморфном состоянии с однородной мелкозернистой структурой с размером зерен 3.5 – 4 нм. На электронограмме, от аморфной пленки $\text{TiGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_2$, видны три диффузных максимума со значениями $S=4\pi \sin\theta/\lambda$ (где λ – длина волны электрона, а θ – угол Брэгга) соответственно 21.28; 33.86; 49.94 нм^{-1} .

Хранение аморфных пленок в вакууме 10^{-2} Па, при комнатной температуре в течение 2-х месяцев привело к значительному снижению температуры кристаллизации (до 22К).

Термообработка аморфных пленок толщиной 30 нм, при температуре 378 К в течение 20 мин. с последующим охлаждением до комнатной температуры в вакууме со скоростью 5 К/мин приводила к образованию поликристаллического раствора $\text{TiGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_2$ с увеличенными параметрами элементарных ячеек тетрагональной сингонии. При повышении температуры подложек до 448К наблюдался эпитаксиальный рост пленок, на грани (001) монокристалла NaCl. Электронограммы от этих монокристаллических пленок индиферировались в тетрагональной сингонии с пр. гр. $I4_1/amd$. Повышение температуры подложки до 460К и снижение скорости осаждения конденсата до минимума привели к повышению совершенства структур эпитаксиальных пленок.

При испарении монокристалла $\text{TiGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_2$, на подложках NaCl наблюдалось формирование пленок сверхструктурной фазы, которая обладала удвоенными периодами решетки по отношению к исходной фазе.

Элементарная ячейка сверхструктурной фазы сопрягалась с тремя ячейками подложки NaCl. Несоответствия сопрягающихся сеток решеток подложка – пленка составила ~2%. Ориентационные соотношения при эпитаксиальном росте исследуемых пленок можно выразить следующим образом: (100) [001] $\text{TlGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_2$ // (001) [011] NaCl. Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что присутствие постоянного электрического поля $E=3000 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ снижает температуру кристаллизации и способствует повышению совершенства структуры нанотолщинных пленок $\text{TlGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_2$.

Особенности взаимодействия нанокристаллов гидроксиапатита и наноразмерных лент бактериальной целлюлозы *Gluconacetobacter xylinus*

Н.А. Архарова¹, А.С.Орехов¹, В.В. Клечковская¹, А.К.Хрипунов²,
Ю.Г.Баклагина²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт кристаллографии им А.В. Шубникова РАН, г.Москва, Ленинский пр., 59,Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31, Россия

Созданию прекурсора костной ткани, приближающегося по своим свойствам и структуре к естественной кости, в последнее время уделяется особое внимание. На первый план выходят композиционные материалы, органической составляющей которых являются полимеры: коллаген, хитин, хитозан, бактериальная целлюлоза, полиамид, полиэтилен и др. По сравнению с другими природными полимерами бактериальная целлюлоза (БЦ) обладает набором свойств (высокая гидрофильность, способность к длительному сохранению влаги, механическая прочность, пористость, биосовместимость), которые делают её чрезвычайно перспективным материалом для костной инженерии [1,2]. В качестве неорганической составляющей наибольший интерес представляет собой нанодисперсный гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (ГАП), входящий в состав минеральной компоненты костной ткани.

Композиты на основе БЦ и гидроксиапатита исследуются и активно апробируются во многих странах мира. Показано, что скаффолды на основе БЦ /НАР биосовместимы и могут способствовать росту и дифференциации стромальных клеток, выделенных из костного мозга человека, *in vitro* [3].

В данной работе были исследованы композиционные материалы на основе бактериальной целлюлозы *Gluconacetobacter xylinus* (БЦ ЦГХ) и гидроксиапатита, полученные тремя способами: совместное агрегирование суспензий ГАП и БЦ ЦГХ, синтез ГАП в среде БЦ (биомиметический подход), введение суспензии ГАП в питательную среду при биосинтезе БЦ. Методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии было обнаружено, что образцы обладают различной текстурой. При совместном агрегировании водных суспензий ГАП И БЦ ЦГХ выявлено, что ось с нанокристаллов гидроксиапатита ориентируется параллельно плоскости (-110) микрофибрилл ЦГХ (Рис.1.). В образцах, приготовленных другими способами, не наблюдается закономерной ориентации наночастиц на

поверхности микрофибрилл, однако, существенно изменяется морфология нанокристаллов гидроксиапатита. При увеличении содержания БЦ в реакционной среде нанокристаллы ГАП приобретают нитевидную форму.

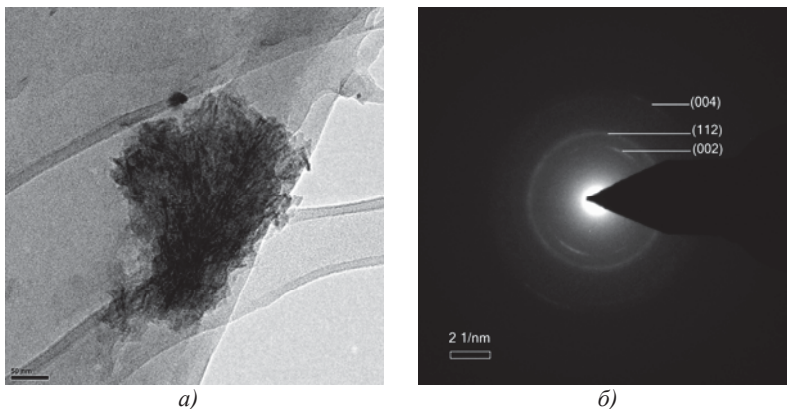


Рис. 1. а) – ПЭМ изображения агломерата наночастиц гидроксиапатита на фибриле бактериальной целлюлозы, б) – электронограмма от агломерата.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ №14-02-31258 мол_а.

1. *F.G. Torres, S. Commeaux, O.P. Troncoso.* Biocompatibility of bacterial cellulose based biomaterials. *J. of Functional biomaterials*, 2012, V.3, N.4, P.867-878.
2. *. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray, A. Dorris.* Nanocelluloses: A new family of nature-based materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, V.50, N. 24, P.5438-5466.
3. *B. Fang, Y. Z.Wan, T. T. Tang, C. Gao, and K. R. Dai.* Proliferation and osteoblastic differentiation of human bone marrow stromal cells on hydroxyapatite/bacterial cellulose nanocomposite scaffolds, *Tissue Engineering—part A*, vol. 15, no. 5, pp.1091–1098, 2009.

Твердофазные реакции в многослойных плёнках Fe/Si

С.М. Жарков^{1,2}, Р.Р. Алтунин^{1,2}, Е.Т. Моисеенко^{1,2}, С.Н. Варнаков^{1,3}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Академгородок, Красноярск, 660036, Россия

² Сибирский федеральный университет,
пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041, Россия

³ Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика
М.Ф. Решетнева, 660014, Красноярск, Россия

Проведены *in situ* электронно-микроскопические и электронографические исследования процессов твердофазных реакций, протекающих в многослойных плёнках Fe/Si. Исследованные плёнки получены термическим испарением в сверхвысоком вакууме (базовое давление $2 \cdot 10^{-7}$ Па). Суммарные толщины многослойных плёнок Fe/Si составляли от 40 до 100 нм.

Исследования проведены на высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100, укомплектованном энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments INCA x-sight. Проведены *in situ* исследования изменения морфологии и фазового состава плёнок в процессе твердофазных реакций. Реакции инициировали путём термического нагрева плёнок. Нагрев плёночных образцов проводили непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 с помощью специального держателя образцов (Gatan Model 652 Double Tilt Heating Holder), позволяющего контролируемо нагревать образец от комнатной температуры до +1000 °С. Плёнки нагревали со скоростью 8-10 °С/мин, от комнатной температуры вплоть до 900 °С. Одновременно с нагревом производили регистрацию картин дифракции электронов и синхронное измерение температуры образца. Это позволило исследовать процессы массопереноса, динамику твердофазных реакций и фазовые переходы в тонких плёнках непосредственно в процессе твердофазных реакций.

Показано, что твердофазная реакция между нанослоями железа и кремния начинается при температуре 350-450 °С. Обнаружено, что температура инициирования твердофазной реакции возрастает с увеличением толщины слоя железа, что коррелирует с проведёнными ранее исследованиями изменения магнитных свойств многослойных плёнок Fe/Si в процессе нагрева.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 14-03-00515а, 13-02-01265а).



Новые способы получения электронограмм вращения

М.Г. Кязумов, Л.В. Рустамова

Институт Физики НАН Азербайджана, Баку, e-mail: elmira@physics.ab.az

С развитием нанотехнологии объектами рентгено-, электронно-дифракционных исследований становятся нанообразцы, с уникальными внешними формами. Существующие способы электронограмм вращения (СЭВ) оказались неподходящими для исследований некоторых этих образцов. Поэтому, очень актуальна разработка различных новых СЭВ, имеющих специфические преимущества.

Цель работы: Монокристаллические нанообразцы, установленные под электронным пучком вращать таким образом, чтобы в результате узлы обратной решетки в плоскости Эвальда распределялись закономерно, в легко расшифрованных позициях.

Ранее нами были разработаны две следующие СЭВ:

- Во время съемки дифракционного процесса, наклоненная на угол α от перпендикулярного положения к падающему электронному лучу (ЭЛ) монокристаллическая пленка (МП) вращается вокруг координатной оси, перпендикулярной к плоскости МП (1). В результате от монокристалла снимается электронограмма типа косых текстур.
- То же самое, но наклоняется $hk0$ плоскость и вращение ведется вокруг координатной оси с атомной решетки (2). В отличие от первого СЭВ, во втором случае на электронограммах от кристаллов с низкой симметрией, выходят слоевые линии.

Разработаны следующие новые СЭВ:

- Во время съемки МП вращается вокруг одной из осей, лежащей на координатной плоскости обратной решетки и расположенной перпендикулярно к падающему ЭЛ. Этот СЭВ относится к кристаллам с гексагональной и высшей симметрией. На рис.1. показана электронограмма от 2H политипа CdInGaS_4 вращающегося вокруг оси a^* обратной решетки.
- Во время съемки МП вращается вокруг одной из координатных осей атомной или обратной решетки моноклинного кристалла, которая перпендикулярно расположена к падающему ЭЛ. Вращение вокруг каждой из этих осей отличается не только по схеме получения электронограмм, а также по формулам их расшифровки. Поэтому, каждый из них представляется как отдельный СЭВ. На рис.2 показана

схема получения электронограмм от моноклинного кристалла, вращающегося вокруг оси a атомной решетки.

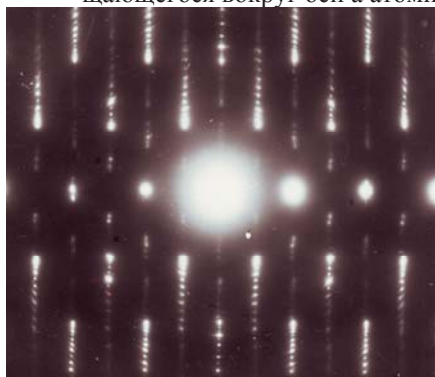


Рис.1.

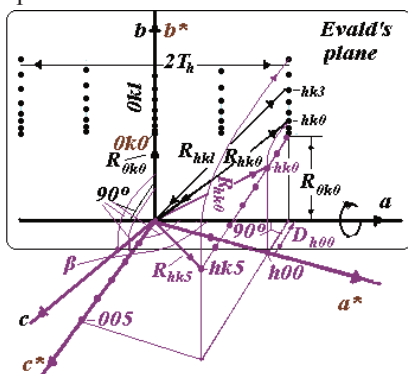


Рис.2.

1. Б.Б.Звягин, А.П.Жухлисов, М.Г.Кязумов, А.М.Фоминенков. Кристаллография, (1990), 3, 602- 609.
2. M.G.Kyazumov Acta Cryst.(2000), A56 (supplement), s.34.

:

Механизм наноструктурирования упорядочивающихся композиций

К.С. Максимов¹, С.К. Максимов², Ловыгин М.В.²

¹ ФГУП «ВИМИ», 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 77.

² НИУ «МИЭТ». 124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.5.

Предложен механизм структурирования и указаны его проявления.

При исследованиях композиций $\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_{2,5}$ и La_2CaF_8 наряду с «обычными» электронограммами (Э) и ТЭМ наблюдаются аномальные [1,2]. Здесь рассмотрены Э и ЭМ кубического $\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_{2,5}$. Анализ Э тригонального La_2CaF_8 , доказывающий адекватность выводов, сформированных здесь, приведен в [2]. Э, ТЭМ, ВРТЭМ $\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_{2,5}$ приведены на Рис. 1.

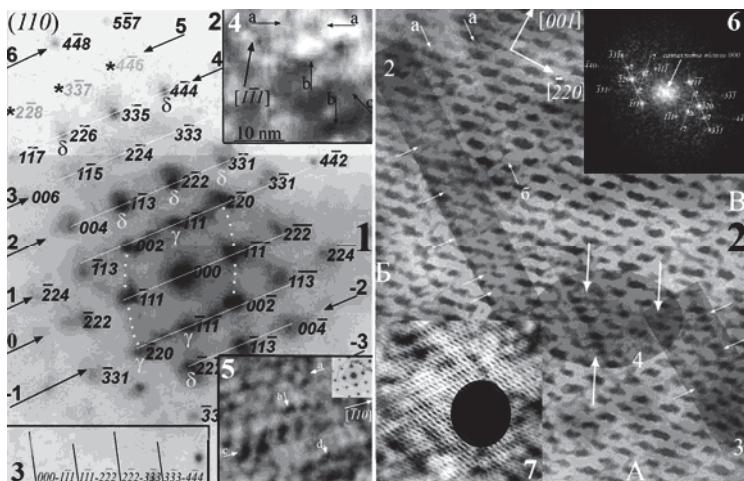


Рис.1. 1 – Э для проекции (110): интенсивности нечетных рядов ниже, чем четных. 5-й ряд отсутствует, его рефлексы – звездочки. 6-й ряд виден; вдоль $[111]$ расстояния между четными и нечетными рядами больше, чем между нечетными и четными; ряды рефлексов искривлены. 2 – ВРТЭМ: изображения колонок нерегулярной формы вытянуты вдоль $[110]$; между изображениями существуют диффузные перемычки; наряду с регулярной сеткой имеются смещенные и лишние точки, перемычки и «неправильные» точки указаны стрелками, дефектные области выделены. 3 – штрихи, отражающие расстояния между рефлексами ряда 111 ; 4 – темнопольное изображение в 112 , светлые области – антифазные домены (АФД), контактирующие с изображениями двойников с осциллирующим контрастом, периодичность осцилляций $a = 1,0$ нм, $b = 0,5$ нм; 5 – светлопольное изображение АФД структуры, а – гексагональные АФД, с, d – АФД, вытянутые вдоль $\langle 110 \rangle$, масштаб доменной структуры ~ 3 нм; 6 – Фурье-трансформанта (ФТТ) ВРТЭМ, проекция (110), отсутствуют рефлексы ~ 002 , но наблюдаются ~ 111 и сверхструктурные с дробными индексами. 7 – АФД, выявленные обратным ФТТ в рефлексе Δ , наложены на ВРТЭМ. Зачернена исключенная область. Обозначение $\sim hkl$ – совокупность рефлексов hkl .

Периодичность вариаций интенсивности и вариаций расстояний между рефлексами для последовательности $1\bar{1}1$, зеркальная симметрия искривлений рядов рефлексов, а также идентичность расстояний между структурными и «ССР» рефлексами на ФТТ говорят о необычном структурировании. Единственный механизм подавляющий нечетные ряды рефлексов, и не влияющий на четные, – мероздральное двойникование (МД), присущее некоторым структурам. Кристаллы $Fm\bar{3}m$ и родственные им к мероздрам не принадлежат, МД для $Fm\bar{3}m$ – это запрещенный двойник $\{110\}$. $\{110\}$ нанодвойники выявлены только в контакте с наноАД.

Предложен следующий механизм структурирования, объясняющий аномалии Э и ФТТ. При размерах АФД в 3 нм плотность энергии, запасенной в антифазных границах (АФГ), может превышать 100 Дж/см^3 . Энергетически выгоден механизм, связанный с генерацией двойников МД типа, сопряженных с АФГ. Схема подобного двойникования приведена на рис. 2.

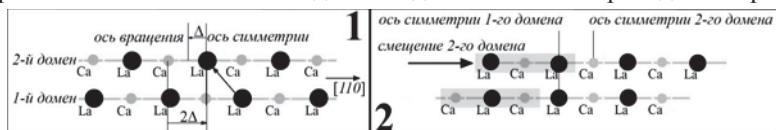


Рис. 2. Схема трансформации структуры. 1 – ряды ионов 2-х АД вдоль $[110]$ до аннигиляции АФГ, стрелка – смещение на АФГ, указаны ось симметрии 2-го АД и ось вращения, приводящая к аннигиляции АФГ, Δ – расстояние между осями, 2Δ – смещение 2-го АД. 2 – те же ряды после аннигиляции АФГ, выделены элементарные ячейки, соседствуют ионы, занимающие разные позиции в этих ячейках.

Поворот вокруг оси, не совпадающей с осью симметрии, ведет к смещению, равному удвоенному расстоянию между осями. В результате переходы из объема в объем происходят между ионами, занимающими разные позиции в ячейке, данный механизм залечивает кристаллическую структуру, но вносит свои изменения фаз при переходе через плоскость устраненной границы, которые отражают и смещение и вращение. Эти изменения проявляются в аномалиях ФТТ. Отсутствие на ФТТ рефлексов 002 , исключает связь ВРТЭМ с нормальной Э, а присутствие всех рефлексов 111 – с мероздральным двойникованием. Сверхструктурные рефлексы, помеченные «?», занимают неправильные позиции, они связаны с АФД и смещены от нормальных рефлексов вдоль $[001]$ и $[1\bar{1}2]$. ФТТ отвечает модели структурирования, которую можно назвать **квази-мероздральным двойникованием** (КМД). Законы КМД изучены посредством Э La_2CaF_8 [2].

1. S.K. Maksimov, K.S. Maksimov. Materially IX Mezinarodni Vědecko-Practicka Konference. Fyzika. Praha, Education & Science, 2013, pp 49-52.
2. К.С. Максимов, С.К. Максимов. Антифазные домены и мероздрия. Тезисы данной конференции.

Антифазные домены и мероздрия

К.С. Максимов¹, С.К. Максимов²

1. ФГУП «ВИМИ», 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 77.

2. НИУ «МИЭТ». 124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.5.

Доказано, что квазимероздральное двойникование (КМД) [1, 2] сопровождается дифракционными проявлениями на электронограммах (ПКМДЭ), невозможных у обычных (Э) и мероздральных (МЭ). В La_2CaF_8 аномалии наблюдались для проекций, где направление порядка $[1\bar{1}0]$ лежит в плоскости двойника (110) (Рис. 1), говоря о связи между антифазными доменами и КМЭ [1, 2]. В La_2CaF_8 Антифазная граница аннигилирует, если ось вращения проходит через ион, удаленный на расстояние $\Delta = [110]$ от оси вращения. Смещение оси на Δ ведет к смещению на 2Δ на реконструированной границе. Сумма амплитуд рассеяния $\Delta\psi$ объемами, разделенными границей, отражает смещение $2\Delta = [2\bar{2}0]$ и поворот на 180° .

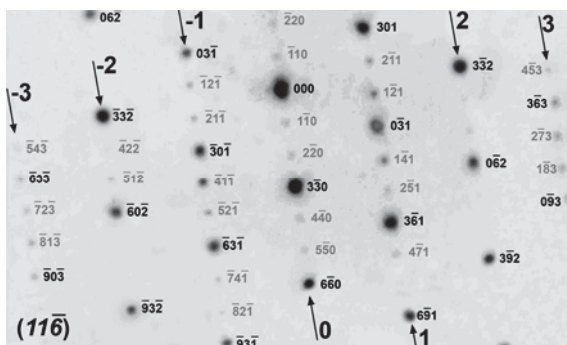


Рис. 1. отличается от Э: высокой интенсивностью сверхструктурных рефлексов (ССР) нечетных рядов, при подавлении ССР четных, заметным подавлением структурных рефлексов (СР) и одинаковой интенсивностью СР и ССР рядов 3; повышенной интенсивностью $41\bar{1}$ и $4\bar{1}1$; отличается от МЭ: обратным соотношением интенсивностей четных и нечетных рядов, повышенной интенсивностью $3\bar{3}2$ и $33\bar{2}$ относительно других рефлексов рядов 2.

На рис. 3 приведены схемы обратных пространств антифазной пары; связывающий их вектор сдвига; указаны позиции осей симметрии и вращения; изображены вектора $\bar{\Delta}$ и $2\bar{\Delta}$, дополнительно приведен преобразованный ряд рефлексов $85\bar{1} \rightarrow 36\bar{1}$; выделены налагающиеся СР рефлексы 2-х доменов после реконструкции границы. При преобразовании рефлексы hkl в зависимости от положения относительно оси разворота, смещаются в по-

зиции рефлексов с индексами $h_p = h_i \pm 2$, $k_p = k_i \pm 2$, $l_p = l_i$. Напр. $52\bar{1}$ смещается в позицию $30\bar{1}$, а 000 в 220 . Поворот не меняет природы рефлексов (СР остаются СР, а ССР – ССР). Изменения фаз при пересечении реконструированной границы $\Delta\psi$ суть сумма фаз, одна из которых отвечает исходному рефлексу $\Delta\varphi$, а вторая отвечает развороту вокруг оси и равна π .

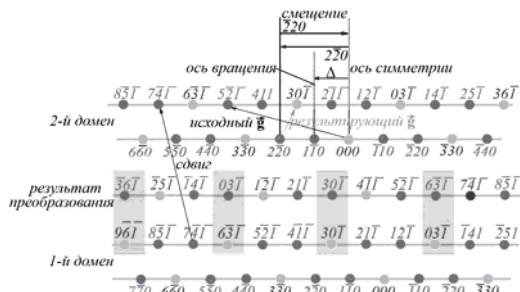


Рис. 2. Пояснения по тексту.

Э требует единства индексации, и Рис. 1, 2 индцированы на основе Э 1-го домена. При реконструкции $52\bar{1}$ смещается в позицию $30\bar{1}$, и изменение фазы формально $= 2\pi(\vec{g}_{30\bar{1}} \cdot \vec{R})$, где $\vec{R}$ смещение на антифазной границе. Аналогично изменяются фазы всех рефлексов. Плоскости двойникования $\text{La}_2\text{CaF}_8 - (110)$, (001) и $(1\bar{1}0)$. При расходимости $\approx 0,25^\circ$ реальны переходы через все границы. В La_2CaF_3 изменения фаз $\Delta\varphi = 2\pi\epsilon\{h_g h_R + k_g k_R + 1/2(h_g k_R + h_R k_g) + 3c^2 l_g l_R / 4a^2\}$, где $\epsilon=1/3$. Для рядов 1 $\Delta\varphi + \pi = \Delta\psi_{\bar{4}1\bar{1}} \approx 2\pi$ для всех СР и $1/3\pi$ для ССР кроме $\bar{4}1\bar{1}$ и $4\bar{1}1$ ($\Delta\psi_{\bar{4}1\bar{1}} = 2\pi$), что ведет к высокой интенсивности всех СР и ССР и особенной для $\bar{4}1\bar{1}$ и $4\bar{1}1$. Для рядов 2 изменения фаз для СР для $\Delta\psi_{110}$ и $\Delta\psi_{1\bar{1}0} = \pi$ кроме $\bar{3}3\bar{2}$ и $3\bar{3}2$ ($\Delta\psi_{\bar{3}3\bar{2}} = 2\pi$) и для ССР $\Delta\psi = 2/3\pi$, но $\Delta\psi_{001} = 680^\circ$ ($\cos 680^\circ = 0,776$), что обуславливает подавление ССР, остаточную интенсивность СР и высокую $\bar{3}3\bar{2}$ и $3\bar{3}2$. Для рядов 3 для СР $\Delta\psi_{001} = 930^\circ$ ($\cos 930^\circ = -0,87$), а для ССР $\Delta\psi = 1/3$, что обуславливает снижение интенсивности СР и сопоставимую интенсивность СР и ССР.

Рис. 1 полностью отвечает вариациям фаз, возникающих при КМД, доказывая его реальность и открывая законы КМД дифракции.

1. S.K. Maksimov, K.S. Maksimov. Materially IX Mezinarodni Vědecko-Practicka Konference. Fyzika. Praha, Education & Science, 2013, pp 49-52.
2. К.С. Максимов, С.К. Максимов. Механизм наноструктурирования упорядочивающихся композиций. Тезисы данной конференции.

Электронно-микроскопическое исследование градиентной структуры никелида титана, после воздействия импульсными низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками

А.А. Нейман¹, В.О. Сёмин^{1,2}, Л.Л. Мейснер^{1,2}, А.И. Лотков¹

¹ *Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021, г. Томск, пр. Академический, 2/4*

² *Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36*

Изучение поведения функциональных материалов при различных видах воздействий (механическое, химическое, радиационное) представляет собой нетривиальную задачу в физике твердого тела. Исследуемые при этом закономерности деформации и разрушения кристаллов, фазовых превращений, особенности дислокационной субструктуры лежат в основе многих технологически важных свойств, таких как коррозионная стойкость, механическая и усталостная прочность, сверхэластичность. Для медицинских материалов, используемых в качестве хирургических имплантатов, необходимо одновременное существенное повышение, как прочности, так и пластичности. Современная технология поверхностной модификации сплавов электронными пучками дает возможность увеличения прочностных и пластических характеристик материалов. В этом случае энергия электронов поглощается в тонком (до десятка мкм) поверхностном слое, что в сочетании с высокой плотностью энергии и короткой длительностью импульса приводит к сверхбыстрому (до 10^9 К/с) плавлению и кристаллизации поверхностных слоёв. В результате образуется градиентная неоднородная микроструктура, а в некоторых случаях – аморфные и нанокристаллические структурные состояния, являющиеся уникальными научными результатами в вакуумной технологии поверхностной обработки материалов.

Целью работы является исследование методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) градиентной структуры поверхностных слоёв сплава никелида титана, сформированной воздействием низкоэнергетического сильноточного электронного пучка (НСЭП).

Обработка сплава НСЭП проводилась на установке SOLO (ИСЭ СО РАН) при режиме воздействия: плотность энергии пучка 30 Дж/см^2 , 5 импульсов длительностью 150 мкс. Фольги в поперечном сечении образцов для ПЭМ готовили методом ионного травления на установке EM 09100IS (JEOL, Япония, ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН). Исследование градиентных слоев материала, при этом, проводили на определенном удалении от

облученной электронным пучком поверхности. Микроструктуру приповерхностных слоев образцов TiNi до и после электронно-пучкового воздействия исследовали на микроскопе JEM-2100 (Jeol, Япония) в ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН (ЦКП ТНЦ СО РАН).

В результате расшифровки и анализа микродифракций установлено, что приповерхностная область образца сплава TiNi до облучения имеет двухфазное структурное состояние ($B2 + Ti_2Ni$), со средним размером зерна фазы B2 ~25 мкм и равномерно распределенными по объему частицами фазы Ti_2Ni .

После воздействия НСЭП фазовый состав в поверхностной области глубиной до 30 мкм представлен высокотемпературной фазой B2, мартенситными фазами R и B19', а также нерасплавившимися частицами фазы Ti_2Ni . Визуальная оценка показывает, что объемная доля фазы B2 мала по сравнению с фазами мартенситного типа. При расшифровке картин микродифракций от фазы B2 наблюдается отклонение параметров кристаллической решетки от строго кубической сингонии, что может свидетельствовать о наличии микродеформаций кристаллической решетки в модифицированном слое. Инициированное в результате воздействия электронным пучком мартенситное $B2 \rightarrow R$ а также $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ превращения наблюдается на глубине до 30 мкм, что превосходит глубину прямого воздействия электронного пучка, не превышающую ~15 мкм. Мартенситные кристаллы имеют пакетную структуру, состоящую из двойников нескольких ориентационных вариантов, что может указывать на самоаккомодирующую природу их возникновения. Вблизи поверхности до 10 мкм мартенситная морфология представлена более мелкоразмерной структурой.

В результате многоимпульсного воздействия НСЭП произошло расплавление (полное или частичное) частиц фазы Ti_2Ni и квазиоднородное распределение атомов титана и никеля в матрице расплава, что привело к изменению параметра решетки основной фазы B2 в переплавленном слое. Закономерное изменение морфологии структуры по глубине модифицированного слоя свидетельствует о сложном характере упруго-напряженного состояния, возникшего после воздействия НСЭП.

Вероятно, на границе переплавленного и нижележащего слоя имеет место некогерентное сопряжение кристаллических решеток фазы B2, что может приводить к возникновению полей упругих напряжений. Можно предположить, что возникшие внутренние упругие напряжения в зоне теплового воздействия частично релаксируют за счет формирования ориентированно направленных мартенситных ламелей.

Работы выполнены в части исследований методами РСА, РЭМ и подготовки образцов – по проекту СО РАН №III.23.2.1, в части ПЭМ и пробоподготовки образцов – по гранту РФФИ 14-08-31602_мол_а.

Исследование фазовых соотношений фторидов в области существования тисонитовых фаз в системе CaF_2 - ErF_3 методами просвечивающей электронной микроскопии

В.И. Николайчик¹, Б.П. Соболев², М.А. Запорожец², А.С. Авилов²

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
г. Черноголовка, Московская обл., Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
г. Москва, Ленинский пр-т 59, Россия

В последнее время фториды $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($R = \text{La} - \text{Lu}$, Y ; $M = \text{Ca}$, Sr , Ba) со структурой типа тисонита (LaF_3) [1] привлекают особое внимание в связи с высокой фтор-ионной проводимостью некоторых из них, открывающую возможность создания энергоемких фтор-ионных батарей. Явление высокой ионной проводимости в твердотельном материале обусловлено особенностями его атомной структуры, в связи с чем, очень важным является его исчерпывающая структурная характеристика.

Стандартным методом исследования кристаллической структуры материалов и фазовых соотношений является порошковая рентгеновская дифракция. В работе по исследованию фазовых соотношений в оксидной системе Ba-Bi-O [2] и последующих исследованиях нами была показана высокая информативность аналитической просвечивающей электронной микроскопии для детектирования упорядоченного и наноструктурированного состояний, включая возможность прямого сопоставления кристаллической структуры и элементного состава.

В настоящей работе проведено исследование фазового состава фторидных материалов системы CaF_2 - ErF_3 в диапазоне составов 65-85 мол. % ErF_3 , которая включает область существования фаз на основе структуры тисонита. Для электронно-микроскопического исследования образцы фторидов измельчались, и готовилась суспензия, которая наносилась на тонкую углеродные пленку. Исследование проводилось в микроскопе JEM-2000FX, оборудованном системой элементного анализа INCA.

Исследования выявили в области состава ≈ 70 мол. % ErF_3 присутствие упорядоченной фазы с моноклинной структурой, производной от тисонита (Рис.1а). Она устойчива только при высоких температурах и превращается при охлаждении в наноструктурированную фазу (Рис.1б), состоящую из тисонитовой матрицы с гексагональной структурой и пластинчатых выделений другой фазы толщиной ≈ 10 Å, дающих характерные тяжи на дифракционной картине. При высоких температурах в области составов, от-

клоняющихся от состава 70 мол.% ErF_3 в сторону обогащения кальцием, наблюдается макроскопическое фазовое разделение на флюоритовую фазу и упорядоченную фазу. При отклонении от состава 70 мол. % ErF_3 в сторону обогащения эрбием формируется сначала двухфазное состояние с макроскопическим разделением на упорядоченную фазу и наноструктурированную фазу, а далее присутствует только наноструктурированная фаза. При составах образцов, близких к ErF_3 , наряду с частицами кальций-содержащей наноструктурированной фазы обнаруживаются частицы, не содержащие кальция (в пределах чувствительности элементного анализа).

Принципиально важным результатом проведенного исследования является вывод о том, что состояние с высокой ионной проводимостью материала коррелирует с наличием в нем наноструктурированности.

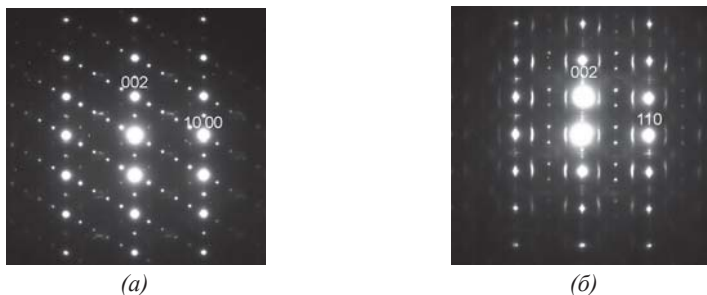


Рис.1. Картины электронной дифракции фаз системы CaF_2 - ErF_3 : (а) упорядоченной с моноклинной структурой, производной от тисонита; (б) наноструктурированной с гексагональной тисонитовой матрицей.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №14-03-00178.

1. *B.P. Sobolev. The Rare Earth Trifluorides. Part 1. Moscow Institute of Crystallography and Institut d'Estudis Catalans. Barcelona, Spain, 2000.*
2. *Л.А. Клинова, В.И. Николайчик, Н.В. Барковский и др. Жур. неорг. хим., 1999, 44, 2116-2133.*

Особенности фазовых превращений в системе $\text{Ni}_v\text{-Pt-Si}$ при ступенчатом стационарном отжиге

А.М. Чапланов¹, М.И.Маркевич¹, А.Н.Малышко¹, Е.Н.Щербакова¹,
В.А.Солодуха², А.С.Турцевич², Я.А.Соловьев², О.Э.Сарычев

¹ *Физико-технический институт НАН Беларуси,*

220141, г. Минск, Купревича 10. Беларусь

² *ОАО «ИНТЕГРАЛ»-управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»*

220108, г. Минск, ул. Казинца И.П., 121А

В настоящей работе методами электронографии исследовались фазовые превращения, происходящие при ступенчатом стационарном отжиге системы $\text{Ni}_v\text{-Pt-Si}$ в среде азота. Система $\text{Ni}_v\text{-Pt}$ широко используется для формирования выпрямляющего контакта к кремнию при производстве диодов Шоттки.

На поверхность кремниевой пластины марки КЭФ-0.5 с ориентацией (111) методом магнетронного распыления наносилась пленка Pt толщиной 0,015 -0,02мкм, а затем, пленка никеля, легированная ванадием толщиной 0,08 мкм. Отжиг проводился в среде азота при следующих условиях: 240⁰С 240мин + 550⁰С 30 мин и 350⁰С 120мин + 550⁰С 30 мин.

Исследование методами электронографии «на отражение» на электронографе ЭМР-102 осажденного на поверхности кремния слоя $\text{Ni}_v\text{-Pt}$ показало, что осажденная пленка никеля является квазиаморфной. На поверхности кремния находится мелкодисперсная поликристаллическая пленка платины, имеющая средний размер зерна ~ 3-5нм, о чем свидетельствуют широкие, размытые дифракционные линии на электронограмме, принадлежащие платине.

Отжиг при температуре 240⁰С в течение 240 минут приводит к взаимодиффузии между платиной и никелем и образованию взаимного твердого раствора, что приводит к увеличению диаметров дифракционных колец на электронограммах, принадлежащих никелю. При последующем отжиге тонкопленочной системы $\text{Ni}_v\text{-Pt}$ при 550⁰С в течение 30 мин в среде N_2 формируется в результате взаимодействия взаимного твердого раствора никеля и платины с кремнием соединение $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Si}$ с решеткой типа NiSi , имеющей параметры $a=0,568$ нм, $b=0,52$ нм, $c=0,328$ нм [1] и являющимся твердым раствором платины в NiSi .

Отжиг при температуре 350⁰С в течение 120 мин в среде N_2 также приводит к формированию взаимного твердого раствора на основании никеля и платины. Однако, при последующем отжиге при 550⁰С в течение 30 мин в среде N_2 формируется в результате взаимодействия взаимного твердого раствора никеля и платины с кремнием соединение $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ с решеткой

типа PtSi, имеющей параметры $a=0,588$ нм, $b=0,547$ нм, $c=0,350$ нм. [1] и являющимся твердым раствором никеля в PtSi.

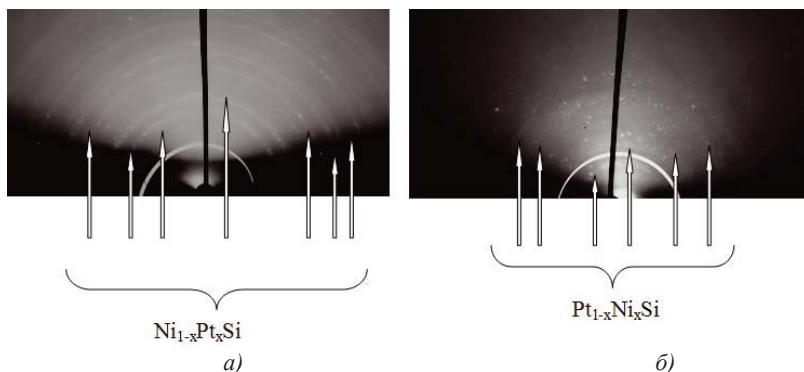


Рис. 1. Электронограмма от системы Ni_v-Pt: а) отожженной при $T=240^{\circ}C$ в течение 240 мин + $T=550^{\circ}C$ в течение 30 мин в среде N_2 , б) отожженной при $T=350^{\circ}C$ в течение 120 мин + $T=550^{\circ}C$ в течение 30 мин в среде N_2

Таким образом, в зависимости от степени гомогенизации взаимного Ni-Pt твердого раствора при последующем высокотемпературном отжиге $550^{\circ}C$ формируются силициды $Ni_{1-x}Pt_xSi$ или $Pt_{1-x}Ni_xSi$ с кристаллическими решетками типа NiSi или PtSi.

1. В.М.Иевлев, С.А.Солдатенко, С.Б.Куцев, Ю.В.Горожанкин, В.М.Вахтель. Конденсированные системы и межфазные границы, 2007, т.9, 216-227.

IV.

Электронная оптика и новые приборы, обработка изображений

Построение поля локальных фрактальных размерностей на микроскопических изображениях

Б.Н. Грудин, К.А. Петров, В.С. Плотников, С.В. Полищук

Дальневосточный Федеральный Университет, г. Владивосток, Суханова 8, 690950

В работе предлагается алгоритм построения поля локальных фрактальных размерностей (ПЛФР) наноструктур, визуализированных на микроскопических изображениях. В качестве фрактальной меры ПЛФР используется площадь покрытия изображения, рассчитываемая методом триангуляции в скользящем окне размера $l \times l$ [1]. Установлено, что триангуляция окном размера $l \times l$ практически эквивалентна триангуляции окном 2×2 с последующим усреднением результата в окне размером $(l-1) \times (l-1)$. Однако распределение меры, в данном случае площади покрытия, не является полем ПЛФР. Необходимо осуществить калибровку поля распределения меры по тестовым изображениям с заданной фрактальной размерностью.

Для калибровки нами моделировались реализации случайных полей с убывающей по степенному закону спектральной плотностью. В этом случае оценка фрактальной размерности D может быть получена из равенства $D = (8 - \beta) / 2$, где β – показатель степени спада спектра реализации. Далее для каждой сгенерированной реализации применялась процедура триангуляции окном размера 2×2 пикселя. Последующая статистическая обработка результатов позволяет построить калибровочную зависимость ПЛФР для данного окна. Использование больших окон эквивалентно сглаживанию поля ПЛФР.

В некоторых случаях, как, например, для показанного на рис. 1 (а) микроскопического изображения, даже простое построение ПЛФР (рис. 1 (б), сглаживающее окно 6×6 пикселей) является полезным, поскольку позволяет выделить дефекты ПЗС-матрицы системы визуализации микроскопа. В окрестности дефектных («засвеченных») пикселей наблюдается скачок локальной фрактальной размерности.

В общем случае для анализа требуется дополнительная обработка, например, построение гистограммы ПЛФР. Выбирая тот или иной участок гистограммы, можно визуализировать структуры с определенными локальными фрактальными характеристиками для заданного окна $l \times l$. Задавая различные окна можно осуществить фрактальную фильтрацию изображений наноструктур различных масштабов [2].

Может также оказаться полезным фрактальный анализ на двух масштабах. В этом случае построенные фрактальные поля практически не зависят от контраста обрабатываемых изображений.

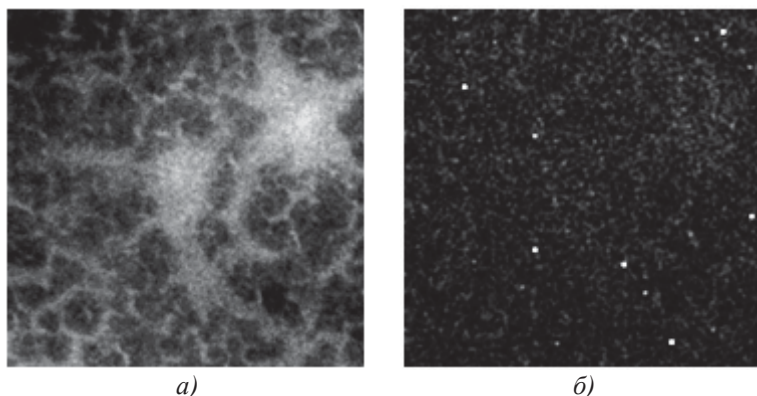


Рис. 1. а) исходное микроскопическое изображение; б) поле локальных фрактальных размерностей данного изображения

Построение ПЛФР электронно-микроскопических изображений с последующей обработкой их гистограмм можно использовать для выделения нанообъектов с заданной фрактальной размерностью и их классификации по фрактальным признакам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Дальневосточного федерального университета.

1. *Д.Г. Привезенцев, А.Л. Жизняков.* Выделение локальных признаков самоподобия цифрового изображения. Методы и устройства передачи и обработки информации. 2010. № 12. С. 54-58.
2. *Б.Н. Грудин, В.С. Плотников.* Обработка и моделирование микроскопических изображений, – Владивосток: Дальнаука, 2010. – 350 с.

Восстановление изображений наноструктур методом слепой деконволюции

Б.Н. Грудин, В.С. Плотников, С.В. Полищук, Е.Б. Модин

Дальневосточный Федеральный Университет, г. Владивосток, Суханова 8, 69095

В работе описан алгоритм восстановления электронно-микроскопических изображений при расфокусировках и смазе методом слепой деконволюции для исследования наноструктур.

Представим модель искаженного изображения следующим образом [1]:

$$g(x, y) = h(x, y) * f(x, y) + \eta(x, y), \quad (1)$$

где $g(x, y)$ - искаженное изображение, $f(x, y)$ - исходное изображений, $h(x, y)$ - искажающая функция, $\eta(x, y)$ - аддитивный шум.

Задача восстановления искаженного изображения будет состоять из двух этапов: нахождение искажающей функции $h(x, y)$ и получение восстановленного изображения по найденной функции.

Классические методы восстановления предполагают, что искажающая функция $h(x, y)$ точно известна, но на практике часто это не так. Функция $h(x, y)$ известна лишь приблизительно по характеру видимых искажений и характеристикам системы визуализации электронного микроскопа [2]. Методы восстановления исходного изображения $f(x, y)$ непосредственно из искаженного изображения $g(x, y)$ с использованием неполной информации о функции искажения называют слепой деконволюцией.

Применявший в работе метод восстановления заключался в следующем: выбиралось первое приближение искажающей функции $h(x, y)$, далее восстанавливалось изображение $f(x, y)$ с помощью нелинейного итерационного метода деконволюции:

$$f_{k+1}(x, y) = f_k(x, y) \left[h(-x, -y) * \frac{g(x, y)}{h(x, y) * f_k(x, y)} \right] \quad (2)$$

Для оценки ядра искажения $h(x, y)$ на основе использования производных изображения $f_{k+1}(x, y)$ была задана оптимизационная функция. После чего определялась степень качества восстановленного изображения $f_{k+1}(x, y)$, на основе которого уточнялась функция искажения $h(x, y)$ и итерация повторялась до достижения приемлемого результата восстановления.

На рисунке 1 (а) представлено исходное искаженное РЭМ-изображение нанотрубок оксида титана TiO_2 , где присутствует расфокусировка и смаз.

На рисунке 1 (б) результат восстановления изображения, применявшимся в работе методом слепой деконволюции.

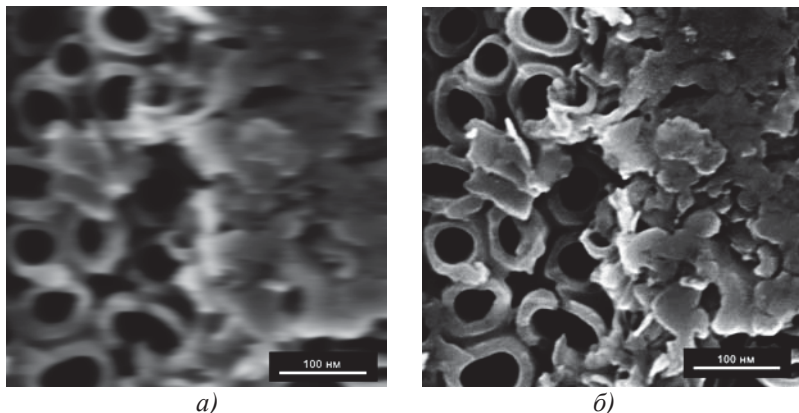


Рис. 1. а) исходное искаженное РЭМ-изображение, где присутствует расфокусировка и смаз; б) восстановленное изображение.

Полученный результат говорит о высоком качестве восстановления искаженного изображения, что существенно отличает предложенный алгоритм от существующих классических методов восстановления. Предложенный метод восстановления изображений может быть использован при морфометрическом анализе наноструктур по РЭМ-изображениям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Дальневосточного федерального университета.

1. *Р. Гонсалес, Р. Вудс.* Цифровая обработка изображений: Пер. с англ. // Под ред. П. А. Чочиа. М.: Техносфера, 2005, 1072 с.
2. *Б. Н. Грудин, В. С. Плотников.* Обработка и моделирование микроскопических изображений, – Владивосток: Дальнаука, 2010. – 350 с.

Спектральные характеристики микроскопических изображений наноструктур

Б.Н. Грудин, В.С. Плотников, Е.В. Пустовалов, С.В. Полищук, К.А. Петров
Дальневосточный Федеральный Университет, г. Владивосток, Суханова 8, 690950

Спектральный анализ представляет собой одно из важнейших направлений обработки микроскопических изображений наноструктур, так как в частотной области наиболее просто локализовать и количественно описать упорядочения в структуре кристаллических систем и исследовать динамические изменения в характере упорядочения при переходе вещества из аморфного в кристаллическое состояние.

Важнейшей характеристикой в спектральном анализе микроскопических изображений является периодограмма (спектр) $I(u_1, u_2)$ [1]. Энергия, сосредоточенная в различных частях спектра, отражает различные характеристики объекта структуры: низкие пространственные частоты соответствуют элементам больших размеров и расстояний между ними, текстурам обычно соответствуют высокочастотные, но слабые сигналы, ответственные за передачу резких границ объектов и мелких деталей.

Однако $I(u_1, u_2)$ – нестабильная функция, поэтому в качестве спектральных признаков изображений наноструктур используют интегральные характеристики: $V(k)$ – интегральную частотную характеристику (ИЧХ), инвариантную относительно сдвига и вращения [2], и $S(l)$ – интегральную пространственную характеристику (ИПХ), инвариантную относительно изменения масштаба [2].

Интегральные частотные характеристики (ИЧХ), полученные в результате анализа спектра слабоупорядоченных наноструктур, характеризуются экспоненциальным спадом по радиусу. Для аморфного изотропного объекта спектр будет содержать только диффузный «шумовой спектр», радиально распределенный вокруг центрального максимума. Протяженность спектра определяет предел разрешения элементов наноструктур. Если участок объекта является кристаллическим, либо содержит упорядоченные элементы структуры, то дополнительно с шумовым спектром будут наблюдаться дискретные дифракционные максимумы.

Крутизна ИЧХ может быть использована как количественная оценка степени упорядоченности структуры. Анализ максимумов ИЧХ по отношению к центральному максимуму позволяет получить информацию об упаковке периодической структуры.

Однако следует принимать во внимание, что ИЧХ не является для какого-либо класса изображений строго заданной функцией: ее вид всегда мо-

жет быть модифицирован. Если ИЧХ исходного изображения является убывающей с ростом пространственной частоты функцией и не содержит ярко выраженных особенностей в виде максимумов и минимумов, то такое изображение всегда может быть модифицировано во фрактальное.

По виду круговой диаграммы интегральной пространственной характеристики (ИПХ) удобно оценивать свойства изотропности анализируемой структуры. Так круглая диаграмма характерна для изотропных структур, вытянутая диаграмма указывает на присутствие выделенного направления в организации структурных элементов на изображении. Наличие в диаграмме ИПХ нескольких «осей анизотропии» свидетельствует о присутствии в анализируемом изображении регулярных структур – решеток.

В аморфных материалах могут наблюдаться флуктуации плотности материала в виде стохастических, пористых и сеточных структур, которые можно в некотором диапазоне масштабов считать фрактальными.

Для фрактальных изображений ИЧХ имеет вид степенной функции $V(k) = k^{-\beta}$, β – показатель степени спадания спектра, и является инвариантом относительно мультипликативных уменьшений масштаба в области пространственных частот, а также сдвигов и поворотов исходного изображения. По виду ИЧХ можно оценить фрактальную размерность наноструктур.

Помимо классических методов спектрального анализа, основанных на преобразовании Фурье, широко используются новые методы анализа микроскопических изображений с помощью вейвлет-преобразований. Применяя аппарат вейвлет-преобразований, где в качестве спектральных характеристик выступают скалограммы $G_T(m)$. Скалограммы имеют более высокое разрешение в области больших масштабов, а их значения сосредоточены в относительно небольшом диапазоне по сравнению с ИЧХ.

Рассмотренные выше спектральные признаки используются нами для классификации изображений наноструктур в системе автоматизированной обработки микроскопических изображений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Дальневосточного федерального университета.

1. Б.Н. Грудин, В.С. Плотников, Е.В. Пустовалов, Смольянинов, С.В. Полищук. Моделирование и анализ изображений с использованием спектральных характеристик // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76, №9. С. 1160-1165.
2. Б.Н. Грудин, В.С. Плотников. Обработка и моделирование микроскопических изображений, – Владивосток: Дальнаука, 2010. – 350 с.

Анализ эффективности кольцевых полупроводниковых детекторов отражённых электронов в РЭМ

С.А. Дицман, С.В. Зайцев, С.Ю. Купреенко, А.Е. Лукьянов, Э.И. Рау

Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Эффективность полупроводниковых детекторов отражённых электронов (ОЭ) в растровых электронных микроскопах (РЭМ) зависит не только от качества базового элемента, кремниевого планарного р-п перехода, но и от их геометрической конфигурации.

В последние годы был предложен новый тип полупроводниковых детекторов в РЭМ, в которых активные области выполнены на полупроводниковом кристалле в форме четырёх concentрических колец [1]. В такой конструкции детектор позволяет относительно хорошо отделять контраст по составу образца (разница в атомном номере Z) от геометрического (рельеф поверхности). Но указанная конфигурация обладает существенным недостатком – по мере удаления колец от оптической оси на поверхность детектора ОЭ падают всё под большим углом $\alpha=\theta$, что увеличивает значение пороговой энергии отсечки E_{th} детектора, значительно уменьшая детектируемый сигнал [2].

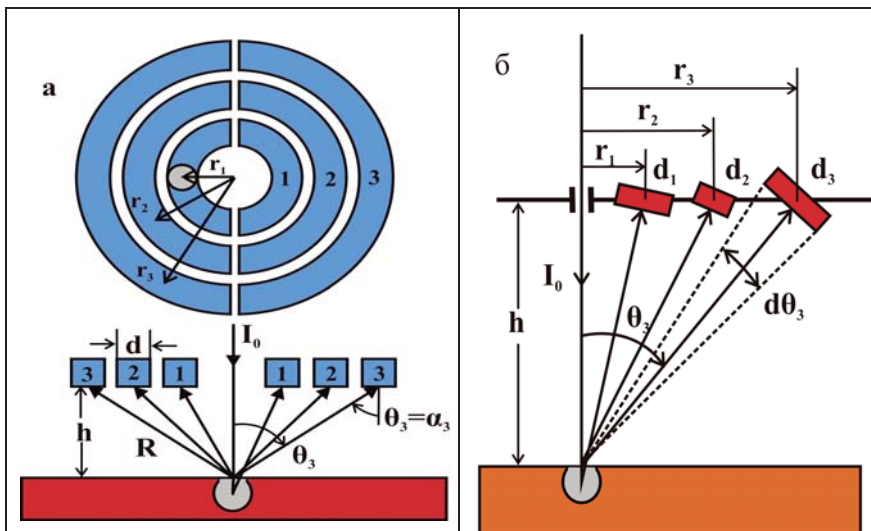


Рис. 1. Эскизы существующего кольцевого полупроводникового детектора ОРЭ в РЭМ (а) и предлагаемой модификации (б).

В нашей работе предложена такая конфигурация, чтобы плоскость каждого кольца была перпендикулярна потоку ОЭ (рис. 1б). Это приведет к существенному увеличению детектируемого сигнала [2]. Рассчитанные зависимости сигналов с детекторов от угла падения приведены на рис. 2. График 1 на рис. 2а рассчитан для случая, когда ток на кольцевой детектор поддерживается постоянным, график 2 – для случая, когда плоскость каждого кольца наклонена на соответствующий угол $\alpha = \theta$ (рис. 1б), а график 3 – при плоском расположении каждого детектора (как на рис. 1а). Такая геометрия существенно повышает эффективность детектора. Для получения одинаковых токов с каждого полукольца с целью дальнейшего суммирования/вычитания сигнала необходимо варьировать и ширину колец d .

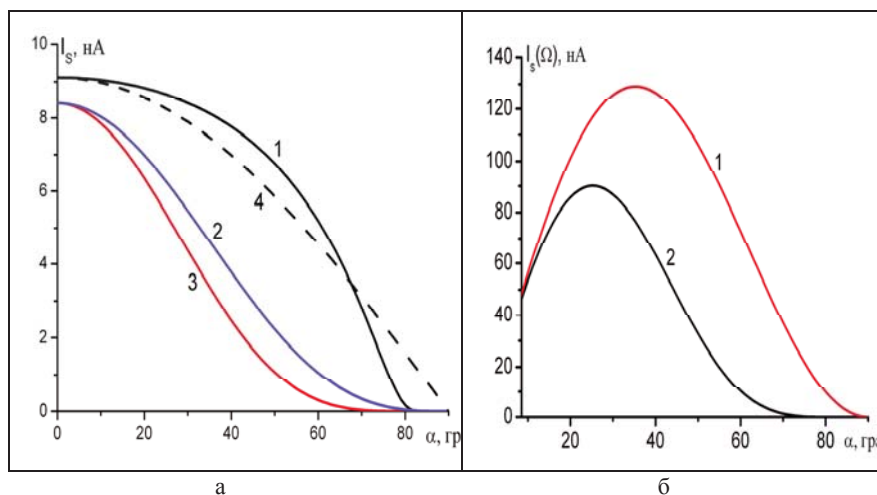


Рис. 2. а) Абсолютные значения сигнала с кругового детектора как функции угла наклона детектора относительно облучающего потока ОРЭ (графики 1,2,3). График 4 – сравнительный, отображающий зависимость $\eta_0 \cos\theta$. Графики 1,2,3 рассчитаны для мишени из Cu при $E_0 = 10\text{кэВ}$ $I_0 = 2\text{нА}$, $\Omega_0 = 0,028$ стеррад. б) Сигналы с полупроводникового кольцевого детектора как функция углов α и θ . График 1: угол падения ОЭ на детектор $\alpha = \theta^\circ$, график 2: $\alpha = \theta$

1 Проспект фирмы FEI Company. USA. 2012

2 Э.И. Рау, Н.А. Орликовский, Е.С. Иванова. ФТП, 2012, 46, 829.

Простейший длиннофокусный электростатический объектив для сканирующих ионных и электронных микроскопов

В.А. Жуков¹, Н.В. Баденко²

¹ СПИИРАН, 199178, г. Санкт-Петербург, 14 Линия 39, Россия,

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29, Россия

В предыдущей нашей работе [1] была предложена и исследована численно-аналитическая модель процесса зарядки конической стеклянной (SiO_2) трубки длины $L=2.0$ мм при наличии экранирующей металлической (Al) диафрагмы с соосным отверстием на входе в трубку. На Рис.1 приведены распределения плотности заряда на стенках трубки, а также осевой потенциал и ход траектории в трубке. Горизонтальная черта, пересекающая нисходящую часть траектории на высоте 0 мм, обозначает длину трубки.

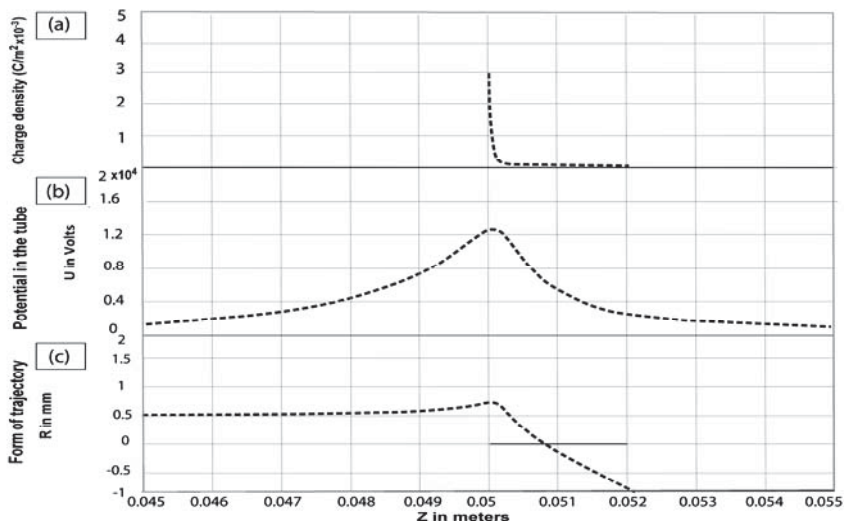


Рис. 1. Распределение плотности заряда на стенке короткой (2.0 мм длиной) трубки, потенциал на оси и форма траектории иона в трубке.

Далее был проделан численный эксперимент по фокусировке этой трубкой частиц со знаком заряда, противоположным знаку, использованному при зарядке трубки [2]. На рисунках 2. (а) и (б) приведены осевое распределение потенциала и плотность заряда на стенке трубки после насыщения её

пучком электронов, с энергией 10 кэВ. На рисунке 2(с) приведен график траектории положительно заряженных ионов, пролетающих через отрицательно заряженную трубку.

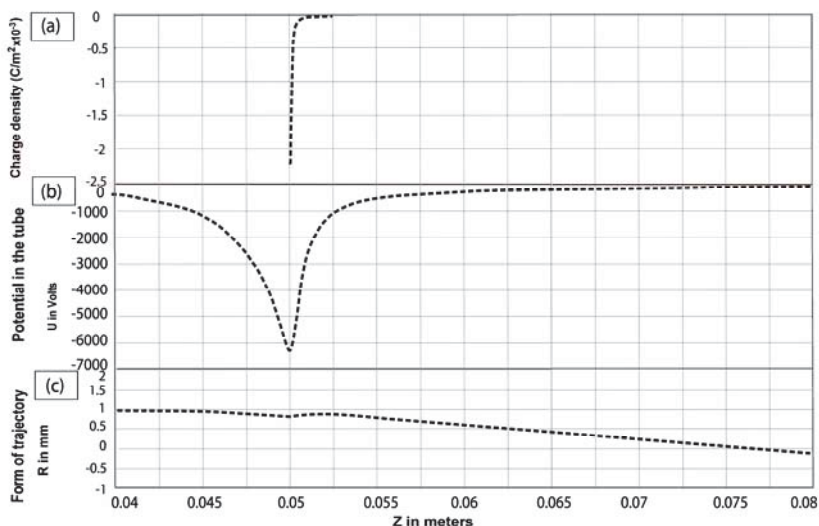


Рис. 2. Распределение плотности заряда на стенке трубки, потенциал на оси и форма траектории иона в трубке, предварительно заряженной частицами с противоположным знаком заряда.

Из графика видно, что при длине трубки 2.0 мм фокусировка ионов происходит на «рабочем отрезке» 25 мм от трубки, что позволяет разместить, как отклоняющую систему, так и детектор вторичных частиц, необходимые для работы ионного или электронного микроскопа. Из расчетов также следует, что такой микроскоп при использовании ионов He^+ будет иметь разрешение, сопоставимое с разрешением гелиевого ионного микроскопа фирмы ALIS ZEISS [3], но будет намного проще и дешевле.

1. В.А. Жуков. Труды XI Всероссийского семинара «Проблемы теоретической и прикладной электронной и ионной оптики», Москва, Россия, 28-30 мая 2013, стр. 154-157.
2. W. Glaser, Grundlagen der Elektronenoptik, Vien, Springer Verlag, 1952.
3. Essential Specification data of "ORION" helium ion microscope. Available on <http://www.smt.zeiss.com/nts>

Препарирование объектов для РЭМ исследований с помощью ионной жидкости

О.Е. Журавлев, А.И. Иванова, Р.М. Гречишкин

Тверской государственный университет, 170002, г. Тверь ул. Желябова, 33

Наиболее важным требованием, предъявляемым к образцу для исследований в растровом электронном микроскопе, является отсутствие электростатического заряда поверхности [1,2]. Поверхностный заряд приводит к ряду артефактов и нарушений нормального режима работы РЭМ, к числу которых относятся краевые эффекты – накопление избыточного заряда на выступах рельефа (edge charging), непрерывное накопление заряда на отдельных участках поверхности (area charging), линейчатые (строчечные) заряды (горизонтальные засвеченные строчки на изображении – line-by-line charging), эффект остаточных зарядов (residual charging) – примешивание зарядов, сохранившихся в предыдущем скане к зарядам текущего скана. Зарядка поверхности может приводить к изменению контраста изображения, изменению эффективной энергии падающих электронов, невозможности проведения количественного микроанализа и т.д. В сканирующей электронной микроскопии это приводит к дефокусировке и искажениям изображений, в рентгеновском микроанализе – к сдвигу границы тормозного излучения из-за уменьшения энергии бомбардирующих электронов.

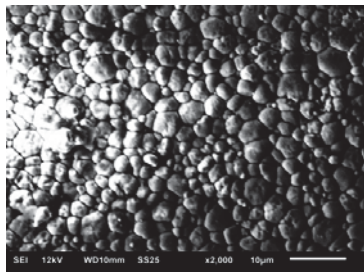
Среди методов уменьшения этих эффектов (снижение рабочего напряжения, уменьшение размера пятна сканирования, работа при низком вакууме, нанесение токопроводящих покрытий) наиболее эффективен последний – нанесение тонкоплёночных покрытий (обычно углеродных, золотых, платиновых) на исследуемую поверхность.

В настоящей работе исследуется возможность применения в качестве покрытий жидких ионных кристаллов. Ионные жидкости (ИЖ) являются особым классом веществ, обладающих уникальным набором физико-химических свойств, среди которых важными являются электропроводность, низкое давление паров, высокая термическая стабильность, хорошая растворяющая способность, нетоксичность, негорючесть [3,4]. Электропроводность обеспечивает сток избыточных зарядов на поверхности диэлектрических образцов, а низкое давление паров делает возможным их эксплуатацию в условиях вакуума, необходимого для работы РЭМ.

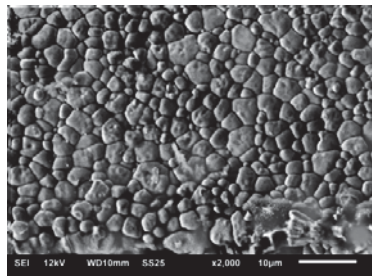
Были испытаны возможности применения тонких слоёв ИЖ для работы с различными материалами, в число которых входили различные керамики, включая пьезоэлектрическую керамику, минералы, микросхемы на диэлектрических подложках, ряд оптических кристаллов (парателлури́т, ниобат

лития, биологические объекты, насекомые и др. Создание проводящего слоя ИЖ путём простого нанесения капли на образец с удалением избытка гигроскопической бумагой. Было выяснено, что ИЖ хорошо растворяется в ацетоне, что позволило управлять толщиной наносимых слоёв с помощью растворов разной концентрации.

Примеры изображений, полученных с помощью РЭМ JEOL JSM 6610 LV приведены на рис. 1 и 2. Полученные результаты говорят в пользу включения ИЖ в арсенал средств препарирования объектов для РЭМ.



а



б

Рис. 1. Изображения РЭМ (JSM 6610 LV) образца пьезоэлектрической керамики ЦТС-47 без покрытия (а) и с покрытием слоем ионной жидкости (б).

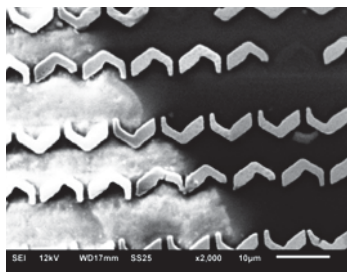


Рис.2. Изображения РЭМ (JSM 6610 LV) пермалловых аппликаций на диэлектрической подложке из висмутзамещенного феррита-граната. Левая часть изображения – без покрытия, правая – с покрытием слоем ионной жидкости

1. Дж. Гулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Ч. Фиори, Э. Лифшин. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. М., 1984.
2. J. Cazaux, Scanning, 2004, 26(4), 181-203.
3. E. W.Castner, J. F. Wishart. Spotlight on ionic liquids // Journ. Chemical Physics, 2010, 132, 12, 120901.
4. S. Kuwabata, A. Kongkanand, D. Oyamatsu, T. Torimoto. Chem. Lett., 2006, 35, 600-603.

Оптимизация дозы облучения в электронно-лучевой литографии с большим полем экспонирования

В.В. Казьмирук, И.Г. Курганов, Т.Н. Савицкая

ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Применение методов электронно-лучевой литографии в полупроводниковой промышленности ограничено производительностью электронно-лучевых установок. Поэтому необходимо совершенствование, как самих электронно-лучевых установок (ЭЛУ) и их периферии, так и алгоритмов и методов экспонирования (а также сбора и анализа получаемой информации).

При работе ЭЛУ для литографии необходимо принимать во внимание расфокусировку пучка в процессе экспонирования на краях поля сканирования, чтобы спрогнозировать возможности ЭЛУ (производительность, разрешение).

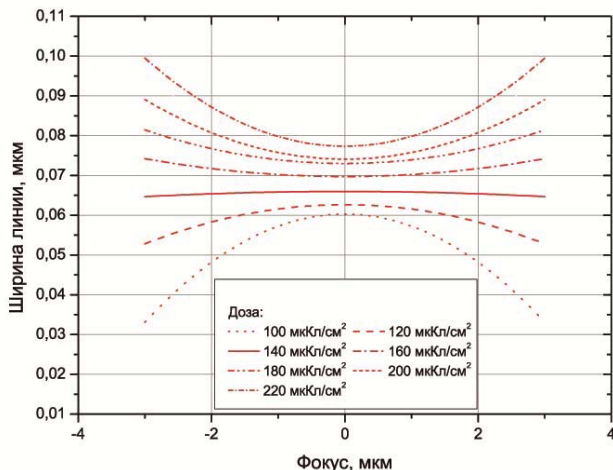


Рис. 1. Зависимости ширины линии от фокуса при различных дозах облучения.

В работе проведено моделирование влияния расфокусировки электронного пучка на ширину получаемой при экспонировании линии. Проявления данного эффекта позволяют установить такие пределы значений дозы

облучения и расфокусировки пучка, при которых сохраняется требуемая ширина линии. Такой метод определения допустимых пределов атрибутов технологического процесса распространен в оптической литографии [1]. Он заключается в построении, так называемой, матрицы фокуса-экспозиции. Она представляется в виде зависимостей ширины линии от положения фокуса при различных дозах. Данный метод применим и в электронно-лучевой литографии [2].

На рис.1 показаны зависимости ширины получаемой линии от положения минимального сечения электронного пучка при различных дозах. Данные зависимости получены для чувствительности резиста 100 мКл/см^2 . При дозе 140 мКл/см^2 изменение ширины линии в зависимости от фокуса минимально. То есть при изменении положения плоскости минимального сечения электронного пучка на 3 мкм (например на краю поля сканирования) ширина линии изменится менее чем на 7% . Таким образом при указанной дозе изменение положения фокуса будет сказываться на ширину линии минимальное влияние.

Построение приведенных выше кривых позволяют определить оптимальную дозу облучения для минимального отклонения значения ширины линии от заданного, которое следует учитывать при расфокусировке пучка на больших полях сканирования.

1. *J.W. Bossung*. Proc. SPIE 100, 1977, 80.
2. *K.Keil et al.* Microelectronic Engineering 85, 2008, 778.

Расчет электронно-оптической системы литографа с полем экспонирования $400 \times 400 \text{ мкм}^2$

В.В. Казьмирук, И.Г. Курганов, Т.Н. Савицкая

ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

В электронно-лучевой литографии важен предельный размер поля, экспонируемого с требуемой разрешающей способностью. Необходимо добиваться наибольшего размера поля, поскольку при этом уменьшается общее время механического перемещения пластины при смене поля экспонирования. Перемещение столика с пластиной вносит весомый вклад в полное время экспонирования всей пластины, которое определяет наиболее важный фактор целесообразности использования электронно-лучевых литографов в промышленности – число пластин обрабатываемых в единицу времени. Отклоняющие системы накладывают ограничения на размер поля сканирования. Поэтому при разработке оборудования электронно-лучевой литографии важно учитывать aberrации электронно-оптической системы ЭЛУ, вызванные прохождением электронного луча в полях отклоняющей системы литографа..

В работе рассчитаны aberrации ЭОС ЭЛУ с двойным отклонением. Расчеты aberrаций ЭОС состоящей из двухъярусной отклоняющей системы, стигматора и объективной линзы со совмещенными электрическим и магнитным полями [1] были проведены в программной среде EOD [2]. Дисторсия отклонения не учитывалась при расчетах, поскольку основной задачей данной работы было получить оценку разрешения ЭОС.

На рисунке 1 показан один из квадрантов поля сканирования $400 \times 400 \text{ мкм}^2$. На поле изображены сечения электронного пучка в различных положениях на поле. Сечения увеличены в 2500 раз по отношению к размерам поля. Темные пятна – сечения пучка с коррекцией астигматизма, более светлые – без коррекции астигматизма. В обоих случаях кривизна поля была скорректирована подстройкой тока объективной линзы. На электроды отклоняющей системы подавались напряжения не более 80 В.

Исходя из проведенных расчетов оценено разрешение системы при работе на полях сканирования размерами до $400 \times 400 \text{ мкм}^2$. Показано, что в данной ЭОС на краях такого поля можно получить разрешение 10 нм.

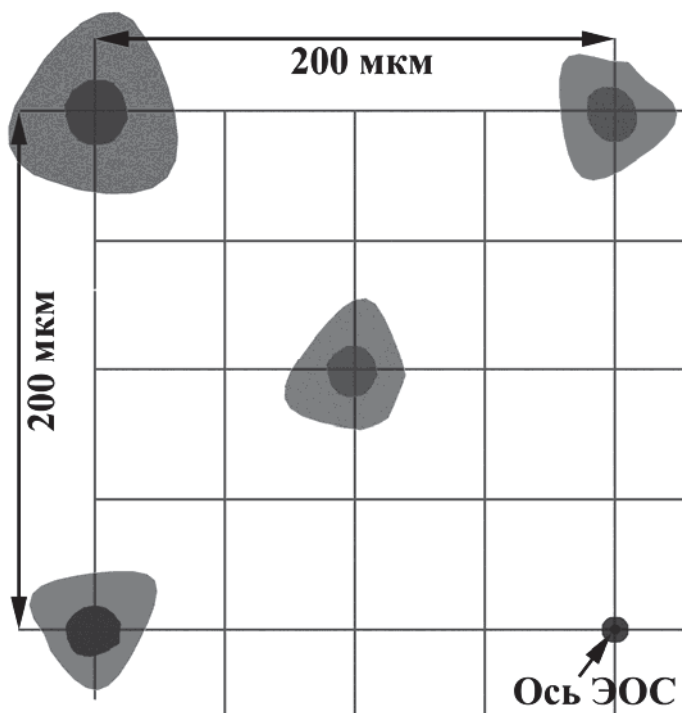


Рис. 1. Сечения пучка в квадранте поля сканирования при различных условиях отклонения (сечения увеличены в 2500 раз).

1. *В.В. Казьмирук, Т.Н. Савицкая.* Известия РАН, сер. Физическая, 2011, V75, N9, 1263.
2. *B. Lencová, J. Zlámal.* Physics Procedia, 2008, vol. 1, 315-324.

Повышение эффективности совмещения при электронно-лучевой литографии наноструктур

В.В. Казьмирук, И.Г. Курганов, Т.Н. Савицкая

ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

В электронно-лучевой литографии высокой производительности важными задачами являются повышение точности и снижение времени совмещения и других вспомогательных процедур, при которых не происходит непосредственное экспонирование заданного рисунка электронным лучом.

Точность и скорость совмещения не в последнюю очередь зависят от свойств реперных знаков и методов их регистрации. В нескольких работах [1,2,3] было показано, что использование меток совмещения, структура которых содержит псевдослучайную последовательность Баркера, имеет преимущества по сравнению с широко распространенными крестообразными метками, состоящих из периодически расположенных полосок. Преимущества заключаются в возможности регистрации меток при низких отношениях сигнала к шуму, а также в высокой точности совмещения.

Кодирование сигналов последовательностью Баркера получило широкое применение в цифровых системах передачи информации при формировании шумоподобных сигналов, поскольку эта последовательность обладает минимальным уровнем боковых лепестков автокорреляционной функции. То есть, позволяет передавать сигнал практически на уровне помех и гарантировать высокую степень достоверности принимаемой информации.

В работе проведено моделирование формирования сигналов от меток совмещения, содержащих тринадцатизначную последовательность Баркера с различной толщиной и высотой полосок. Профиль поверхности меток показан на рис.1. Он состоит из чередующихся полосок. Ширина и расстояние между ними определяются количеством идущих подряд положительных и отрицательных элементов последовательности соответственно. Ширина одного элемента в данном случае составляет 200 нм. Также на рис.1 показан зашумленный ($ОСШ=5$) сигнал от указанной структуры смоделированный методом.

Для определения положения метки во время работы литографа электронный луч проходит по поверхности перпендикулярно полоскам метки. Сигнал, зарегистрированный детектором литографа, затем коррелируется с эталонным сигналом метки (снятым предварительно с высоким $ОСШ$). Положение максимума на полученной коррелограмме позволяет определить положение метки. На рис.2 изображены результаты взаимной корреляции эталонного сигнала с сигналами с различным $ОСШ$.

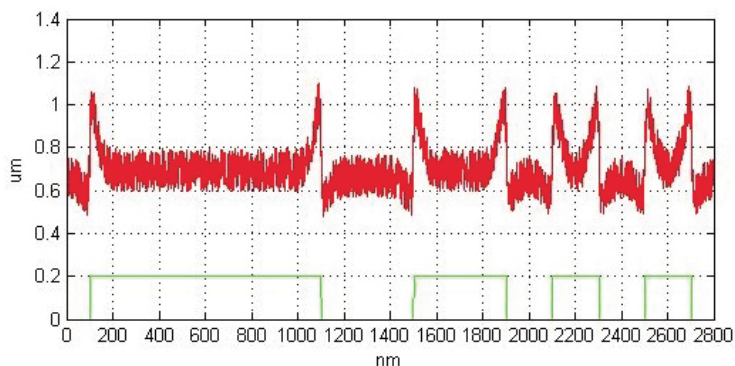


Рис. 1. Поперечный профиль метки Баркера (снизу) и соответствующий ей смоделированный сигнал для $E = 3$ кВ, ОСШ = 5 (сверху).

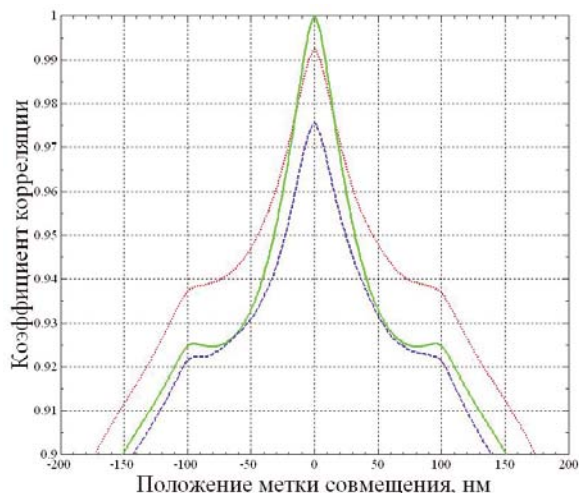


Рис. 2. Коррелограммы сигналов от метки: сплошная линия – автокорреляция эталонной метки (незашумленной), точки – кросс-корреляция эталонного сигнала с сигналом ОСШ = 5, пунктир – кросс-корреляция эталона с сигналом ОСШ = 2.

Оценены возможности меток с различными ширинами и глубинами образующих ступенек.

1. D. M. Holburn, G. A. C. Jones, H. Ahmed. *JVST* 19, 1981, 1229.
2. U. Weidenmueller et al. *Proc. of SPIE* Vol. 6792, 2008, 679211.
3. H. Alves et al. *Proc. of SPIE* Vol. 6921, 2008, 692101.

Оптимизация модели формирования сигналов в сверхнизковольтном режиме РЭМ

В.В. Казьмирук, И.Г. Курганов, А.А. Подкопаев, Т.Н. Савицкая

ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Моделирование взаимодействия электронного пучка с поверхностью кремния методом Монте-Карло с помощью программы Casino [1] показало, что при уменьшении энергии первичного пучка наблюдается отклонение максимальной длины свободного пробега R и области выхода S от соответствующих значений R_{KO} и S_{KO} , полученных с помощью формулы Канайи-Окаямы [2]. Результатам, полученным методом Монте-Карло (рис. 1), довольно хорошо удовлетворяет приближенные выражения:

$$R = k_1 \cdot R_{KO} = (1 + \exp(-E)) \cdot R_{KO}, \quad S = k_2 \cdot R/3 = (1 + \exp(-2 \cdot E)) \cdot R/3, \quad (1)$$

где $k_1 = (1 + \exp(-E))$, $k_2 = (1 + \exp(-2 \cdot E))$ – поправочные коэффициенты, зависящие от энергии первичного пучка E в кэВ. Видно, что при высоких энергиях E имеет место предельный переход R и S к R_{KO} и S_{KO} , соответственно.

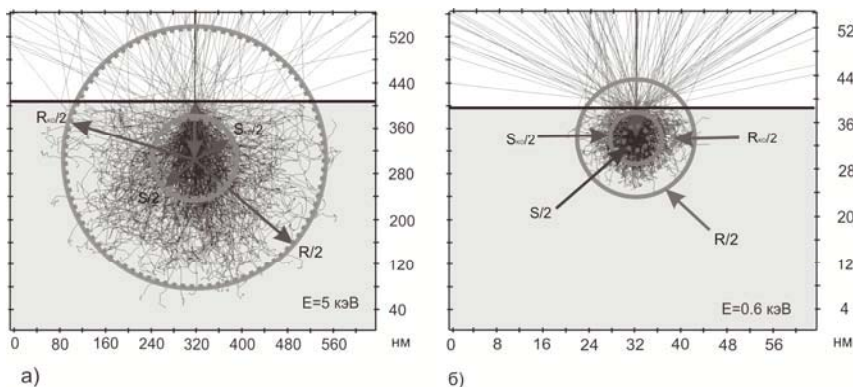


Рис.1. Результаты моделирования методом Монте-Карло для энергий $E=5$ кэВ (а) и $E=0,6$ кэВ (б).

Результаты последующего моделирования профиля вторично-эмиссионного сигнала с помощью модели, предложенной в [3], показали хорошее соответствие с предложенной аппроксимацией (рис. 2).

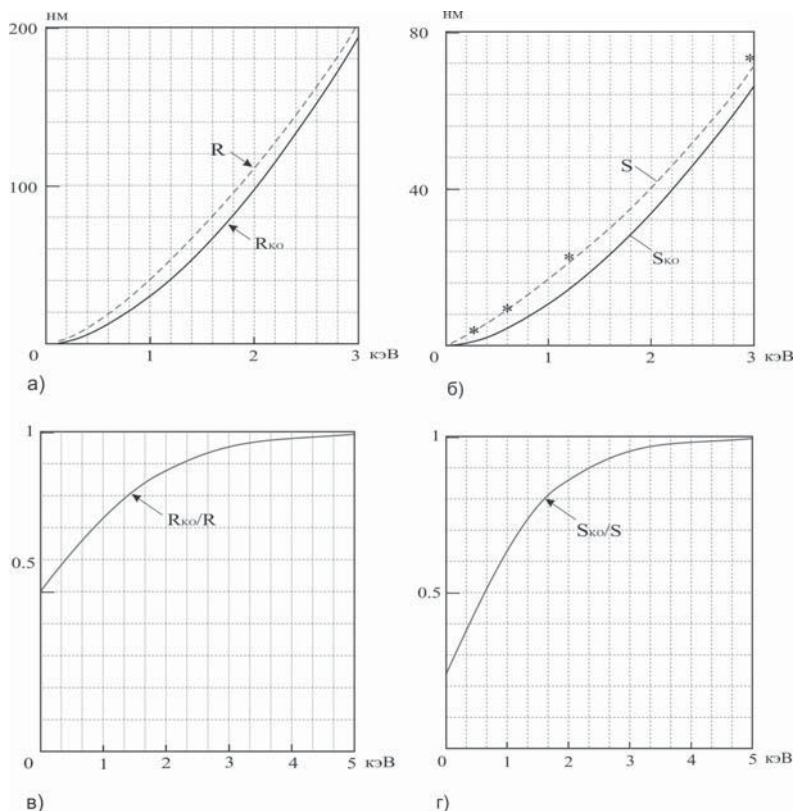


Рис. 2. Сравнение длин пробега R_{KO} и областей выхода S_{KO} , вычисленных с помощью формулы Канайи-Окаямы, и соответствующих величин R и S , полученных с помощью аппроксимации (1). Звездочками обозначены значения области выхода, используемые при моделировании профиля для соответствующих энергий.

1. J.R. Lowney, E. Marx: Semiconductor Measurement Technology: User's Manual for the Program MONSEL-I: Monte Carlo Simulation of SEM Signals for Linewidth Metrology. Nist Special Publication 400-495, USGPO, Washington, D.C. (1994)
2. K. Kanaya, S. Okayama: Penetration and energy loss theory of electrons in solid targets. J Phys D Appl. Phys 5. 4348 (1972)
3. V.V. Aristov, N.N. Dreomova, A.A. Firsova, V.V. Kazmiruk, A.V. Samsonovich, N.G. Ushakov, S.I. Zaitsev: Signal formation of back-scattered electrons by microinhomogeneities and surface relief in a SEM. Scanning 13, 15-22 (1991)

Сверхнизковольтный РЭМ со спектрометром ВЭ и монохроматором

В.В. Казьмирук¹, И.Г. Курганов¹, Н.Н. Осипов¹, В. Коларжик²,
Е. Цоуфалова², М. Дршtica²

¹ ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых мате-
риалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия
²

Использование РЭМ с промежуточным замедлением электронов до энергий менее 100 В открывает ряд новых возможностей при изучении микроэлектронных структур, фотонных кристаллов и биологических объектов, что предопределяет интерес к совершенствованию методов и оборудования.

В докладе обсуждаются методы повышения разрешения сверхнизковольтных РЭМ (СН РЭМ) и повышения их информативности.

Как известно, разрешение в низковольтном режиме определяется хроматической абберацией и может быть уменьшено при помощи монохроматора первичных электронов. При уменьшении энергетического разброса в 10 раз, например, с 0,5 эВ до 0,05 эВ (при использовании катода Шоттки) позволяет улучшить разрешение в 2-3 раза при увеличении тока пучка в 3-4 раза.

В докладе также приводятся экспериментальные результаты испытаний спектрометра на постоянных магнитах (рис. 1).

Концепция анализатора спектра базируется на дисперсионных свойствах магнитных призм. В настоящее время спектрометр сконфигурирован для измерения энергетического разброса источников электронов с размером виртуального источника от 1 до 50 нм независимо от расстояния между источником и анализатором. Это означает, что возможно измерение характеристик катодных узлов различной конструкции и типов катодов. Теоретическое разрешение спектрометра:

< 15 мВ при размере виртуального источника 50 нм

< 3 мВ при размере виртуального источника 15 нм

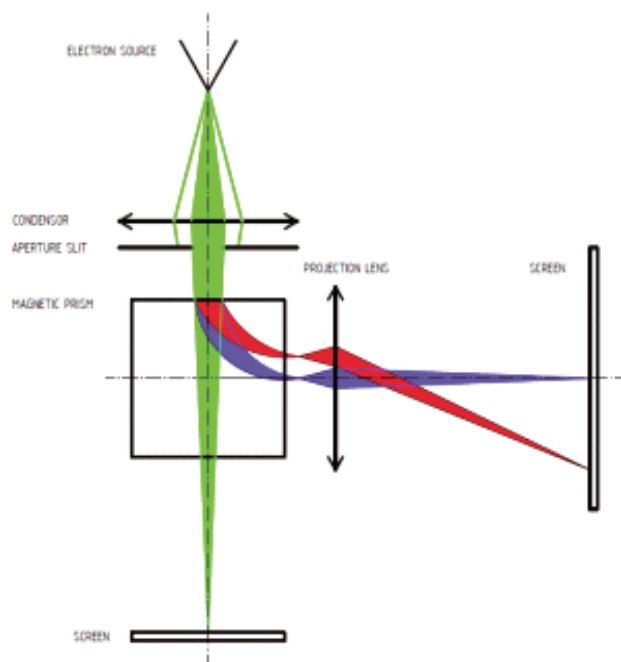


Рис. 1 Электронно-оптическая схема спектрометра.

2D и 3D измерения в РЭМ субмиллиметровых топологических элементов с высокой разрешающей способностью

В.В. Казьмирук¹, И.Г. Курганов¹, Н.Н. Осипов¹, В.А. Юнкин¹,
А.А. Снигирев², И.И. Ляту³.

¹ ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

² Европейский Центр Синхротронного Излучения(ESRF), Гренобль, Франция

³ Балтийский Федеральный Университет им. И. Канта, Калининград, Россия

В настоящее время, наряду с микроэлектроникой, существует широкий класс задач, требующий для своего решения существенного совершенствования методов и оборудования сканирующей Электронной микроскопии (СЭМ): измерение с высокой точностью достаточно больших (100 – 200 мкм) структур. Примером могут служить элементы рентгеновской оптики, приведенные на рис.1.

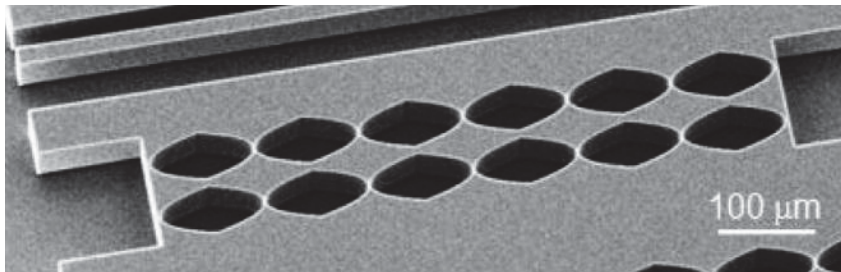


Рис. 1. Фотография интерферометра, полученная в сканирующем электронном микроскопе (Phys. Rev. Lett., 2009).

В докладе анализируются два основных класса погрешностей 2D и 3D измерений подобных объектов:

1. Погрешности, связанные с физическими процессами, участвующими в формировании сигнала.
2. Инструментальные погрешности.

Первые обусловлены, прежде всего, рассеянием первичного пучка в образце и статистическим характером формирования информативного сигнала. Инструментальные погрешности обусловлены тем, что, при сканировании объектов с развитым микрорельефом электронный пучок имеет переменный размер в точке падения на объект в зависимости от разности высот

между точкой падения и плоскостью точной фокусировки пучка. К этому же классу можно отнести погрешности, вызванные кривизной поля изображения, нелинейностью развертки, абберациями и неточной юстировкой электронно-оптической системы СЭМ.

Также рассматриваются погрешности различных алгоритмов 3D реконструкции рельефа по сигналам СЭМ.

Экспериментальные работы проводились на сканирующем электронном микроскопе Auriga производства фирмы Carl Zeiss с промежуточным ускорением первичного пучка.

Приводятся примеры 3D реконструкции поверхности рентгеновских линз.

Работа выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации (грант № 14.Y26.31.0002, грант № 02.G25.31.0086)

Трехмерная реконструкция поверхности по изображениям, полученным в растровом электронном микроскопе

А.А. Михуткин¹, А.Л. Васильев^{1,2}

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

²Институт кристаллографии РАН, 119333 Россия, Москва, Ленинский пр., 59

Процесс сканирования образца в растровом электронном микроскопе (РЭМ) фактически проецирует трехмерную поверхностную структуру на плоскость двумерного изображения. В результате информация о глубине рассматриваемого образца (т.е. об особенностях объекта в направлении, параллельном электронному лучу) может быть утеряна. Эуцентрический наклон образца на небольшой угол, составляющий, как правило, от 1° до 20°, позволяет получить два изображения под разными углами наклона по отношению к направлению падения электронного пучка. Эти два изображения представляют собой хорошо известную стереопару, необходимую для создания эффекта объема. Техники получения стереоскопического изображения на основе стереопары (электронная стереомикроскопия [1]) позволяют получать представление о рельефе образца, но в большинстве случаев не позволяют в полной мере проводить количественные измерения по глубине образца и морфологический анализ поверхности. Современное развитие вычислительных технологий позволяет численно реконструировать исследуемую поверхность образца по паре РЭМ-изображений (отметим, что существуют также техники, использующие большее число изображений), т.е. сгенерировать ее трехмерную модель (рис. 1). Такая трехмерная модель дает возможность провести количественный анализ особенностей поверхности, в том числе рассчитать объем углублений и выпуклостей; провести анализ поперечных профилей поверхности; выполнить измерения высот неровностей поверхности и т.д. Обычные техники получения стереоскопического изображения таких возможностей не давали.

В работе рассматривается метод трехмерной реконструкции поверхности по изображениям, полученным в РЭМ, позволяющий проводить количественные измерения по реконструированным поверхностям. Обсуждаются факторы, влияющие на разрешение метода, наиболее существенные из которых проявляются на этапе экспериментальной процедуры получения РЭМ-изображений. На примере тестовых образцов (как например, представленном на рис. 2(а, б)) была проведена оценка погрешности метода в сравнении с заранее известными значениями и АСМ-измерениями: выяснилось, что по-

грешность метода может достигать 26%. Раскрываются возможности метода по анализу морфологических особенностей поверхности (например, измерение высот, вычисление объемов особенностей поверхности и т.д.) на примерах исследований поверхностей таких объектов, как пленка на основе гетероструктуры AlGaIn , монокристалл $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$, лента композитного сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{La}_4\text{Fe}_2$ (рис. 2(в, г)), лента на основе сплава Ni-W , лазерные кратеры на алюминиевых и медных металлических мишенях и т.д.

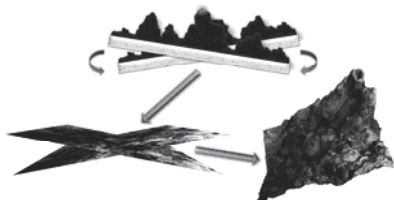


Рис. 1. Схема процесса трехмерной реконструкции поверхности образца в РЭМ.

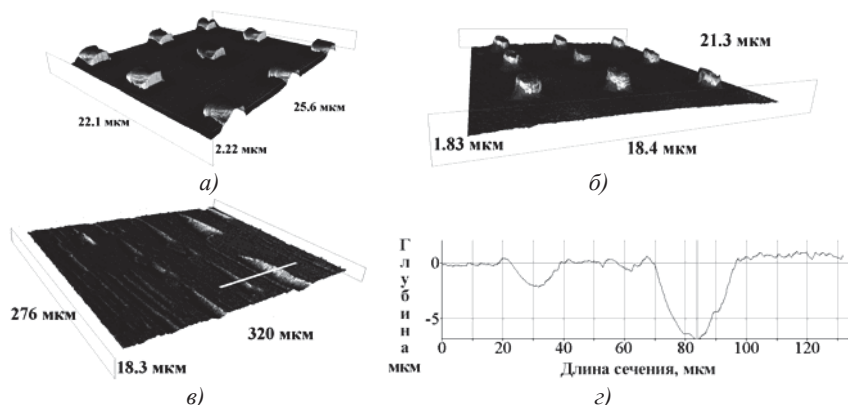


Рис. 2. Трехмерная реконструкция поверхностей сформированных на кремниевой подложке решеток из платины: (а) – «кубов», (б) – «цилиндров». Трехмерная реконструкция поверхности ленты сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{La}_4\text{Fe}_2$ (в) и профиль сечения ее поверхности (г).

1. Goldstein J., Newbury D., Joy D. et al. // Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Third Edition. New York: Kluwer Academic, Plenum Publishers, 2003. P. 212-220.

Влияние параметров настройки растрового электронного микроскопа Quanta 3D FEG для получения максимального ориентационного контраста фаз при исследовании в обратнорассеянных электронах

А.Н. Панкратов, Е.А. Шушакова, К.А. Русаков, А.В. Волков

*ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА»,
624760, г. Верхняя Салда, Свердловская обл., Россия.*

Важными задачами при исследовании титановых сплавов является оценка состояния структуры после различных режимов деформации и термообработки. Исследование микроструктуры в обратнорассеянных электронах, при помощи растрового электронного микроскопа, позволяет в краткие сроки получить информацию об ориентировках в зерне, провести качественный анализ текстуры, провести количественный фазовый анализ.

Контраст на снимках в обратнорассеянных электронах формируется как за счет разницы в плотности (Z контраст) и различия в кристаллографической ориентировки кристаллитов (ориентационный контраст). Чем больше различие в плотности (или эквивалентном атомном номере), тем больше различие в контрасте от этих участков. Поэтому содержащие элементы с высоким атомным номером, будут иметь более светлый контраст по сравнению с более легкими элементами. Ориентационный контраст проявляется в виде изменения градаций серого в зависимости от ориентировки исследуемого участка. Оба контраста аддитивны и проявляются одновременно в удельном соотношении, зависящем от параметров получения изображения.

Основными недостатками является:

- отсутствие универсальных параметров съемки, при которых получаем максимальный ориентационный контраст;
- зависимость от когерентности пучка, т.е. от типа источников электронов;
- зависимость от типа детектора.

В работе проведено исследование влияния ускоряющего напряжения (U), рабочего пространства (WD) и тока зонда (I) на получение ориентационного контраста при съемке в обратнорассеянных электронах на растровом электронном микроскопе Quanta 3D FEG.

Показано, что наиболее важным критерием является расстояние рабочего отрезка

В ходе работы была проведена оценка полученных изображений в результате изменения ускоряющего напряжения при различных расстояниях от полюсного наконечника. Было отмечено, что при высоких ускоряющих напряжениях, вклад ориентационного контраста не заметен, преобладающим будет вклад от Z-контраста, т.е. от разницы хим. состава соседних областей. При понижении ускоряющего напряжения наблюдается появление ориентационного контраста, что проявляется в появлении оттенков серого в темных областях. Вклад ориентационного контраста увеличивается при уменьшении ускоряющего напряжения. При низких ускоряющих напряжениях картинка становится менее контрастной, что объясняется уменьшением количества детектируемых электронов.

Влияние рабочего отрезка на контраст не монотонно и зависит от ускоряющего напряжения.

Ток пучка влияет прежде всего на статистику набора изображения (ее шумность), и не существенно влияет на параметры ориентационного контраста.

В результате работы были отобраны оптимальные режимы для получения максимального ориентационного контраста на растровом электронном микроскопе Quanta 3D FEG, с термополевым катодом.

Проектирование пушек с плоским катодом для установок электронно-лучевой литографии

О.Д. Потапкин

МИРЭА, 119454 Москва, Проспект Вернадского 78, Россия

Пушки с плоским катодом широко используются в установках электронно-лучевой литографии переменного формата [1], проекционной электронно-лучевой литографии [2,3] и в установках многолучевой отражательной литографии [4]. Как правило, параметры пушки определяются оптимальным углом раскрытия и минимальным размером пучка на мишени или на маске. Но, к сожалению, разработать геометрию пушки при заданных заранее параметрах невозможно из-за отсутствия адекватных моделей электронной пушки. При изменении потенциалов на электродах пушки её параметры сильно меняются, а публикуемые свойства пушек носят фрагментарный характер [5], публикуются для одной геометрии [6], узкого диапазона напряжений смещения и т.д.

Предложенная в работах [7-12] модель позволила разработать методику проектирования пушек с плоским катодом и исследовать их фундаментальные свойства.

Модель, названная “эквивалентный цилиндр”, состоит из цилиндра длиной L , ограниченного двумя донцами радиусом R . Левое донце имитирует катод, а правое – эквипотенциальную поверхность с потенциалом U_w^0 . Решена задача Дирихле для цилиндра Венельта с потенциалом на образующей U_w , решение представимо в виде суммы двух рядов, первый имеет множитель U_w^0 , второй – U_w [11]. Таким образом поле вблизи катода может быть найдено с любой наперёд заданной точностью. Получена аналитическая формула для потенциала запираания U_c , зависящего от L/R и пропорционального U_w^0 [12]. За цилиндром следует однородное поле длиной L_0 , заканчивающиеся анодом с отверстием и с потенциалом U_a . Параксиальные и непараксиальные траектории строились численными методами.

Радиус кроссовера может быть представлен так:

$$r_c = f(u/U_w^0)^{1/2}, \quad (1)$$

где $u=kT$, k – постоянная Больцмана, T – температура катода, f – асимптотическое фокусное расстояние катодной линзы (цилиндра).

Получено [8,11], что фокусное расстояние f в зависимости от напряжения смещения U_w имеет минимум (рабочий режим: $U_{wp}=0.8U_c$ для $L/R=1$), он возникает, когда реальный кроссовер располагается в плоскости отверстия в цилиндре. Получена аппроксимация коэффициента $c(L/R)$ на зависимости

$$U_{wp}=c(L/R)U_c=(0.875 - 0.38(L/R-0.5)^2) U_c, \quad (2)$$

т.е. рабочий режим возникает для одного и того же $c(L/R)$ и одного и того же L/R при разных U_w^0 . Это позволяет построить обобщённую зависимость минимальных значений фокусного расстояния и кроссовера от U_{wp}/U_c .

Кроме того, найдена ещё одна важная закономерность: фокусное расстояние катодной линзы f не зависит от потенциала в отверстии U_w^0 . Фокусное расстояние в рабочем режиме для пушек разных геометрий может аппроксимировано выражением

$$f=2.64-1.8(U_{wp}/U_c)^2=2.64-1.8c^2(L/R), \quad (3)$$

где f в мм. Это очень важная закономерность, показывающая, что минимальный радиус кроссовера, сформированного в плоскости отверстия, увеличивается с заглублением катода.

При значениях потенциала $U_w>U_{wp}$ больших, чем рабочий потенциал, кроссовер смещается к катоду, а его радиус увеличивается. Рабочий режим ограничен при $U_w<U_{wp}$ полутелефокусным режимом, а при $U_w>U_{wp}$ – телефокусным режимом.

Потенциал в отверстии определяется суперпозицией полей двух цилиндров: анода и электрода Венельта [13]

$$U_w0=U_aR/\pi L_0, \quad (4)$$

До сих пор предполагалось, что потенциал на электроде Венельта не оказывает существенного влияния на потенциал в отверстии электрода Венельта. При этом не предполагалось, что напряжённость поля в отверстии неизменна, она действительно меняется (растёт) с изменением напряжения смещения. Однако, потенциал в отверстии можно считать неизменным при изменении U_w только для $L_0 \gg R$ и для $L > R$. Проведён анализ изменения напряжённости поля с изменением напряжения смещения. Получена формула для быстрой оценки напряжённости поля в отверстии в зависимости от напряжения смещения. Изменение потенциала в отверстии с изменением U_w можно описать с помощью формулы, описывающей поле диафрагмы [13]. В полученном выражении удалось разделить влияние геометрии и потенциала анода:

$$U_w0=U_a \{ (1+c(L/R)Fc/2\pi L_0)+(1-c(L/R)Fc/2\pi L_0)(\pi/2-1/L_0)(-1/\pi) \}, \quad (5)$$

$$Fc=0.96(L/R)I_0(R/L)/sh(2.4L/R),$$

где I_0 – функция Бесселя нулевого порядка.

Для проверки свойств пушки, описываемых параксиальным уравнением, строились непараксиальные траектории (рис. 1) и диаграммы эмиттанса.

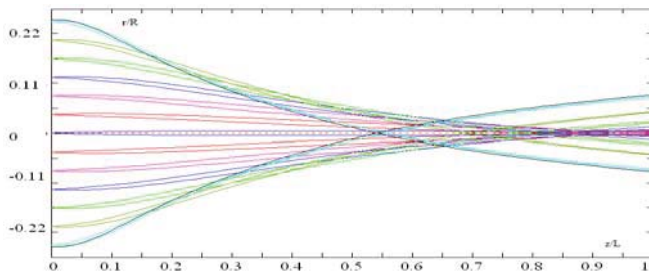


Рис. 1. Непараксиальные траектории в рабочем режиме $U_w/U_c=0.8$, тангенс угла старта $r'_c=0.25$

Исследована зависимость радиуса кроссовера, угла раскрытия в пушке и осевой координаты кроссовера от напряжения смещения для разных геометрий. Получены графики исследованных зависимостей, разработана методика проектирования пушек с плоским катодом.

Важным аспектом проведённой работы является закон масштабирования, сформулированный для электронных пушек.

Методика может быть полезна и при проектировании электронной пушки с помощью программ с численными методами расчёта, так как процесс выбора рабочего напряжения смещения с помощью таких программ занимает слишком много времени и не алгоритмизирован [3].

Список литературы

1. Saito K., Kato J., Shimazu N., Shimizu A.// Proc. SPIE. 2858.1996. p.22.
2. Pfeiffer H., Stickel// Future Fab International 12. 2002. P.187.
3. DeVore W., Berger S.D.// J.Vac.Sci.Technol. B, Vol.14, № 6. 1996, p. 3764.
4. Petric P., Bevis C. et al.// J. Vac. Sci. Technol. B 27.2009. p.161.
5. Fujita S., Takebe M., Shimoyama H.// Physics Procedia 1. 2008, p.13.
6. Haine M.E., Einstein P.A., Grad M.Sc.// Br. J. Appl. Phys. 3.1951, p. 40.
7. Rotapkin O.D.// Proc. SPIE. – 2000. - V.4187. - P.2418.
8. Потапкин О.Д.// Изв. РАН. Сер. Физическая. - 2004. - Т. 68, № 9. - С.1362-1365.
9. Потапкин О.Д.// Изв. РАН. Сер. Физическая. - 2003. - Т. 67. - №4. - С. 568-570.
10. Потапкин О.Д.// Изв. РАН. Сер. Физическая. - 2002. - Т. 66. - №9. - С.1340-1344.
11. Rotapkin O.D.// Physics Proc. – 2008. - V. 1. - P. 77-85.
12. Потапкин О.Д.// Изв. РАН. Сер. Физическая. - 2009. - Т. 73. - №4. - С.503-507.
13. Силады М. Электронная и ионная оптика. М.: Мир, 1990.

Коэффициент сбора детектора

Потапкин О.Д., Мельников А.А.

МИРЭА, 119454 Москва, Проспект Вернадского 78, Россия; potapkin@mirea.ru

Для адекватного описания процесса сбора вторичных и отражённых электронов при разных геометрических параметрах камеры детектора предложены две модели [1,2].

Первая модель – аналитическое описание поля детектора и численное построение траектории. Вторая модель – построение аналитической типичной траектории электрона в модели однородных полей.

Аналитически решена задача Дирихле для электростатического поля детектора типа Эверхарта-Торнли, расположенного под полюсным наконечником объективной линзы. Потенциал плоского полюсного наконечника и потенциал пластины-объекта принят равным нулю, а значения потенциалов на эквипотенциальных поверхностях слева и справа от образца могут быть найдены из расчётов методом конечных элементов [3,5] или методом поверхностных зарядов (интегральных уравнений). Проведён анализ свойств поля в зависимости от конструкторских параметров: рабочего отрезка, диаметра полюсного наконечника. Влияние “хвоста” магнитного поля [4] на ход траекторий не бралось в расчёт. Эта модель даёт заниженное значение поля детектора, но позволяет произвести быстрый анализ напряжённости поля и позволяет быстро построить траектории численным методом.

Для построения аналитического хода траектории предложена модель однородных полей с разными напряжённостями поля. Электрон, стартовавший в направлении от детектора, проходит сначала в тормозящем поле, а затем – в ускоряющем [2]. Электрон, стартовавший в направлении к детектору, проходит в ускоряющем поле [1]. Если первый или второй электрон обладают одинаковой энергией старта, тогда или первый или второй электрон может быть “перехвачен” полюсным наконечником. Тогда все электроны данной энергии, обладающие меньшими углами старта γ (рис. 1), “перехватываются” полюсным наконечником.

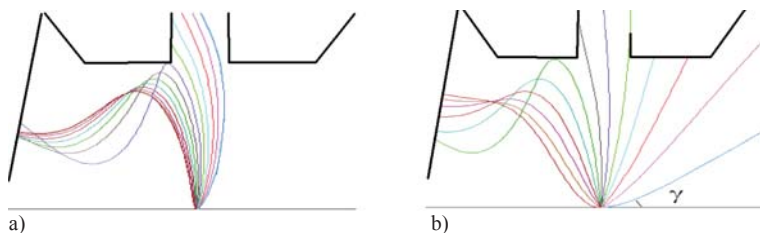


Рис. 1. Ход траекторий вторичных электронов, стартовавших с углами $\gamma = \pi/12, 2\pi/12$ и т.д., и с энергией а) 2, б) 48 эВ; $L/D=0.375$

Аналитические модели позволяют построить алгоритм анализа коэффициента сбора при расчёте поля и траекторий численными методами.

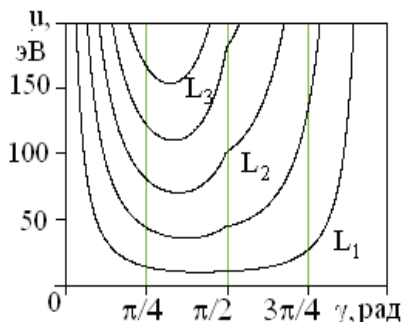


Рис. 2. Диаграммы сбора электронов для разного отношения длины рабочего отрезка к диаметру полюсного наконечника, посчитанные по аналитической модели однородных полей, $L_1 < L_2 < L_3$

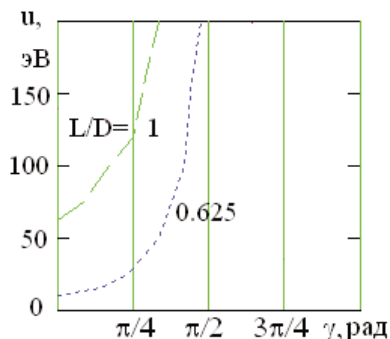


Рис. 3. Диаграммы сбора электронов для разного отношения длины рабочего отрезка к диаметру полюсного наконечника, посчитанные численными методами

Построены диаграммы приёма электронов разных энергий в зависимости от угла старта для поля, описываемого аналитическим приближением (рис. 2), и поля реального детектора (рис. 3). Диаграммы сбора электронов, посчитанные численными методами, отличаются от аналитических диаграмм в области малых углов старта. Аналитические диаграммы для углов старта $\gamma < \pi/2$ только качественно описывают зависимость от важного параметра: отношения рабочего отрезка к диаметру полюсного наконечника.

Аналитические диаграммы, построенные для углов старта $\gamma > \pi/2$, хорошо описывают случай двух детекторов. В этом случае электроны двигаются в ускоряющих полях [1].

Построены траектории вторичных электронов и отражённых электронов низких энергий. Проведён анализ свойства диаграммы в зависимости от локальной напряжённости поля.

Результаты имеют большое значение для измерения линейных размеров на образце и для моделирования сигнала метки в электронно-лучевой литографии.

Список литературы

1. О.Д. Потапкин, А.А. Мельников // Изв. РАН. Сер. физ.-2012.-т. 76.- №9, с.1125.
2. О.Д. Потапкин, А.А. Мельников. // Изв. РАН. Сер. физ.-2014, в печати
3. А.А.Мельников, О.Д.Потапкин, Б.Н. Васичев //Изв. РАН. Сер. физ.-2004.-т. 68.- №7, с.1358
4. A.A Melnikov., O.D Potapkin.// Physics Proc.-2008.-1, p. 207.
5. О.Д. Потапкин, А.А.Мельников //Изв. РАН. Сер. физ.-2008.- т.72.-№11, с.1554.

Сбор вторичных электронов в низковольтной установке электронно-лучевой литографии

О.Д. Потапкин, А.А.Мельников

МИРЭА, 119454 Москва, Проспект Вернадского 78, Россия

Сбор вторичных и отражённых электронов в РЭМ или установках низковольтной электронно-лучевой литографии оказывает огромное влияние на точность измерения линейных размеров в случае РЭМ и на точность совмещения полей в случае многослойной технологии.

При расчёте коэффициента сбора низковольтного РЭМ анализ затрудняется не только зависимостью хода траекторий вторичных электронов от конструкторских параметров детектора [1] и объектива, от размещения детектора [2], а также зависимостью хода траекторий от параметров возбуждения объективной линзы. Детектор может быть размещён над трубкой торможения и линзой [2], а может быть размещён внутри трубки. В последнем случае кольцевой детектор находится под потенциалом трубки.

Для моделирования свойств объективной линзы использовались два аналитических наложенных поля: электростатическое поле между двумя цилиндрами (первый из которых имитирует отверстие внутри полюса магнитной линзы, второй цилиндр имитирует трубку торможения) и магнитное поле линзы с радиальным зором [3].

Расстояние между фланцем полюсного наконечника и пластиной объектом (рабочий отрезок) вы-биралось так, чтобы электростатическое поле на образце – пластине спадало до значения, менее чем 4 В. При фиксированном таким образом рабочем отрезке фокусировка осуществляется выбором иммерсионного отношения (отношения потенциала на входе в объектив к потенциалу трубки торможения) при низких значениях энергии приземления электронов или выбором возбуждения магнитного поля при высоких значениях энергии приземления.

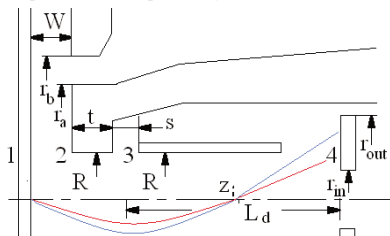


Рис. 1. Конфигурация объектива низковольтной электронно-зондовой установки: 1 – пластина, 2 – магнитная линза с радиальным зором, 3 – трубка торможения, 4 – кольцевой детектор

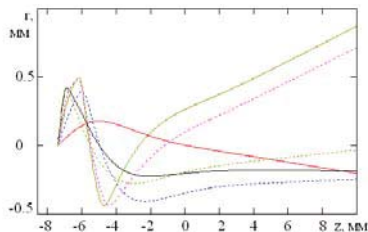


Рис. 2. Ход вторичных траекторий, стартовавших с энергией 5 эВ, тангенс угла старта 1 траектории – $\pi/12$, 2 – $2\pi/12$ и т.д., но тангенс угла старта 6 траектории $5.25\pi/12$. Иммерсионное отношение 510/10 510, магнитное поле выключено

На рис. 1 представлена конфигурация объектива с комбинированным полем, использованная в процессе моделирования. Рабочий отрезок W длиной 1-2 мм был фиксирован, t – толщина фланца полюсного наконечника, 4 мм; R – радиус отверстия в полюсном наконечнике и в трубке торможения, 2,5 мм; s – зазор между трубкой и фланцем, 2-6 мм; r_a , r_b – внутренний и внешний радиус отверстия в магнитной линзе, соответственно 10 и 16 мм.

При изменении иммерсионного отношения и числа ампер витков линзы ход вторичных электронов разных энергий сильно меняется.

При выключенном магнитном поле мы имеем дело с иммерсионной линзой из двух труб, потенциал на первой трубе равен нулю, а потенциал на второй трубе (потенциал торможения для первичных электронов) являются ускоряющим потенциалом для вторичных и отражённых электронов. Такая линза обладает фокусирующим действием не только в отношении первичных электронов низких энергий, но также в отношении вторичных и отражённых электронов.

Таким образом, комбинированное поле объектива обладает свойствами линзы и в отношении вторичных и отражённых электронов, что позволяет ускорить и алгоритмизировать процесс расчёта коэффициента сбора детектора при оптимальном выборе параметров детектора: расстояния L_d между центром зора и детектором (микроканальная пластина или полупроводниковый детектор), внутреннего и внешнего радиуса детектора.

На рис. 2 представлен ход вторичных электронов низкой энергии при выключенном магнитном поле. Первичный пучок фокусируется электростатическим полем. Ход вторичных траекторий, стартовавших с разными

1003

Рис. 3. Ход вторичных траекторий, стартовавших с энергией 5 эВ, тангенс угла старта 1 траектории – $\pi/12$, 2 – $2\pi/12$ и т.д., но тангенс угла старта 6 траектории $5.1\pi/12$, иммерсионное отношение 650/10650, магнитное поле включено, число ампервитков $NI=50$ Ав. $C=7$ мм

Рис. 4. Диаграмма сбора электронов для разных радиусов детектора, $r_1 > r_2 > r_3$, $W+t+s/2=7$ мм, иммерсионное отношение 510/10510, магнитное поле выключено, $C_s=4.4$ мм

Рис. 5. Диаграмма сбора электронов для разных радиусов детектора, $r_1 > r_2 > r_3$, $W+t+s/2=8$ мм, иммерсионное отношение 650/10650, магнитное поле включено, число ампервитков $NI=50$ Ав, $C_s=7$ мм

Автоматизация HAADF STEM томографии на Libra 200 FE HR

Е.В. Пустовалов, О.В. Войтенко, Б.Н. Грудин, А.В. Дубинец, А.Н. Федорец, В.В. Ткачев

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Суханова 8, Россия

Электронная томография позволяет получать трехмерную структурную информацию об объекте исследования. Метод электронной томографии эффективно используется для анализа структуры различных материалов: металлов, сплавов, керамики, полимеров, нанотрубок, фуллеренов, наноструктурных и многослойных тонких пленок, различных биологических объектов [1-6]. По способу получения изображений, электронная томография может быть условно разделена на ТЕМ и STEM томографию. Томография в сканирующем просвечивающем режиме позволяет получить лучшие результаты в задачах материаловедения. К сожалению не все производители электронных микроскопов предоставляют исследователям возможности томографического исследования. Исследование посвящено разработке программ автоматизации электронно-томографических экспериментов с использованием пакета прикладных интерфейсов разработчика (API) для ZEISS Libra 200 FE HR.

Функции API позволяют считывать, и задавать основные параметры электронного микроскопа, необходимые для получения стека проекций под различными углами наклона. На языке C++ был разработан пакет программ: для управления гониометром электронного микроскопа, в частности задаются углы наклона, положение объекта по осям; для управления скоростью сканирования, выводом и сохранением изображения в стек; для контроля смещения объекта между смежными углами наклона. При необходимости может быть выбрана схема эксперимента с равномерным шагом по углам или по схеме Сакстона. В зависимости от скорости сканирования, шага угла наклона томографическая съемка занимает от 50 до 140 минут.

С использованием программного комплекса были проведены томографические исследования структуры аморфных и нанокристаллических сплавов систем CoP-CoNiP-NiP, CoW-CoNiW-NiW.

На рисунке 1 приведен кадр из серии проекций аморфной плёнки CoNiP, полученный в режиме HAADF STEM на просвечивающем электронном микроскопе Carl Zeiss Libra 200 FE HR при ускоряющем напряжении 200 кВ. По полученным сериям изображений итеративными методами и методом обратной взвешенной проекции были построены томографические реконструкции. Морфологический анализ неоднородностей структу-

ры, проведенный по трёхмерным моделям, показал аналогичный результат по сравнению с морфологическим анализом двумерных электронно-микроскопических изображений. Морфологический анализ трёхмерных реконструкций имеет преимущество по сравнению с двумерным анализом, поскольку позволяет оценить не только размер и форму объектов исследования, но и взаимное расположение, и ориентацию объектов в объеме.

Эксперименты подтвердили наличие трехмерной иерархической системы дефектов и пор в структуре сплавов CoP-CoNiP-NiP и наличие нанокристаллических областей в образцах CoW-CoNiW-NiW.

Работы выполнены при поддержке Дальневосточного федерального университета.

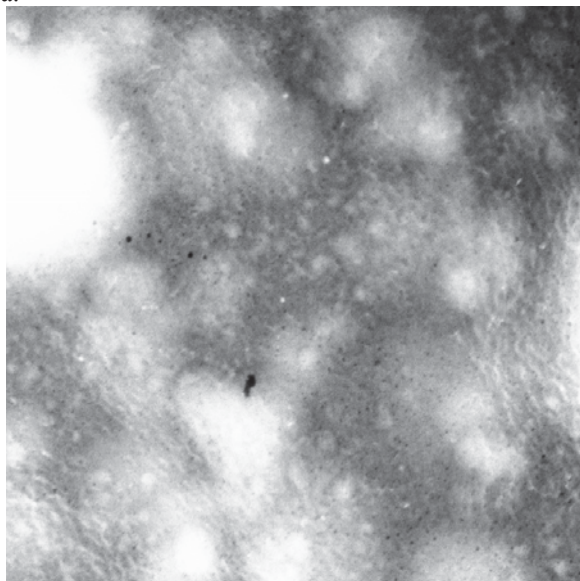


Рис. 1. HAADF STEM изображение аморфной плёнки CoNiP (Libra 200 FE HR, ЕНТ 200 kV, 40 kX, proj. 0°)

1. J.J.Fernandez, C.O.S.Sorzano, R.Marabini, J.M.Carazo. *Sign. Proc. Mag., IEEE.* (2006), 23, 84-94.
2. G.Hermann, N.Coudray, J.L.Buessler, D.Caujolle-Bert, H.W.Remigy, J.P.Urban. *Machine Vis. and Appl.* (2012). 23, 691-711.
3. R.Leary, Z.Saghi, P.A.Midgley, D.J.Holland. *Ultramic.* (2013), 131, 70-91.
4. D.N.Mastronarde. *J.of Struc. Biol.* (2005), 152, 36-51.
5. H.Heidari Mezerji, W.Van den Broek, S.Bals. *Ultramic.* (2011), 111, 330-336.
6. P.Jornsanoh, G.Thollet, J.Ferreira, K.Masenelli-Varlot, C.Gauthier, A.Bogner. *Ultramic.* (2011), 111, 1247-1254.

V.

Растровая электронная микроскопия



Исследование многослойных наноструктур на основе $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$ методами электронной микроскопии и спектроскопии

А.В. Боряков, С.И. Суродин, Д.Е. Николичев, А.В. Ершов

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина 23

Многослойные нанопериодические структуры (МНС) $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$, с формируемыми в процессе высокотемпературного отжига (ВТО) нанокристаллами (НК) кремния, являются перспективными элементами оптоэлектроники. Размеры и плотность НК кремния в слоях SiO_x контролируются ограничивающими слоями ZrO_2 , что позволяет создавать на их основе светоизлучающие системы с уникальными оптоэлектронными свойствами.

В работе методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), сканирующей оже микроскопии (СОМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследовались МНС, созданные последовательным осаждением ZrO_2 и SiO , с разными толщинами слоёв методом электронно-лучевого испарения в вакууме. МНС подвергались ВТО при 1000 °С и 1100 °С, а также исследовалась не отожженная структура.

Исследованиями в методах РЭМ и СОМ отожженных структур были определены редкие крупные нанокластеры кремния с размерами около 80 нм (Рис. 1).

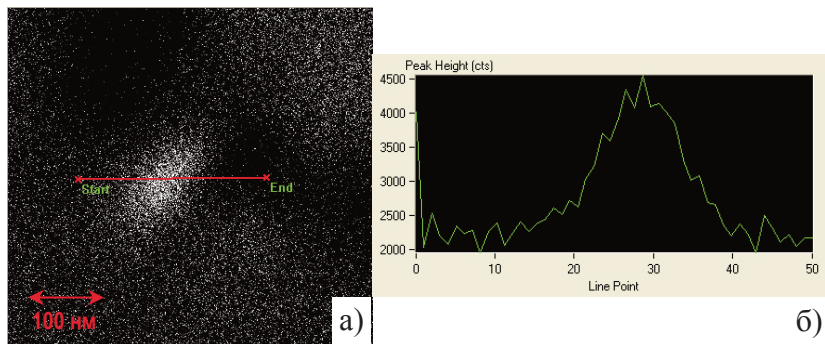


Рис. 1. РЭМ и СОМ исследования: а) РЭМ-изображение; б) распределение интенсивности сигнала элементарного кремния в линии Si(LMM) при сканировании вдоль направляющей.

Методом РФЭС проведены исследования химического состава МНС. Для структур, подвергнутых ВТО, наблюдается существенное диффузионное размытие гетеропереходов слоёв, которое растёт с ростом температуры

отжига. Отжиг при 1000 °С не приводит к значительному перераспределению компонент, однако наблюдается диффузия кислорода из слоев диоксида циркония в кремнийсодержащие слои и их дополнительное окисление с образованием силиката ZrSiO_4 . При этом вблизи гетеропереходов $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$ возникают области недостатка кислорода, что приводит к выделению фаз элементного кремния в виде НК. Суммарная доля силиката ZrSiO_4 и элементного кремния продолжают увеличиваться и для структуры подвергнутой большей температуре ВТО 1100 °С. Во всех отожжённых МНС наблюдаются основные оксиды ZrO_2 и SiO_2 , в соответствующих слоях, доля данных оксидов меньше для структуры, отожженной при 1100 °С. Детектируемый сигнал элементного кремния связан как с нанометровыми НК, так и с нанокластерами размерами около 80 нм, обнаруженными методами РЭМ и СОМ, поскольку величина сигнала элементного кремния в РФЭС намного больше той, которая должна была бы формироваться только от крупных нанокластеров, видимых в РЭМ и СОМ.

В результате работы были исследованы особенности формирования и химического окружения НК на основе Si в МНС с разным периодом слоёв. Определены основные химические соединения, формирующиеся в процессе ВТО, для системы $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$. Оптимальные толщины слоев составляют: ZrO_2 – 2 нм, SiO_x – 8 нм.

Исследование влияния облучения электронным пучком в РЭМ на оптические свойства светодиодов с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN в зависимости от обратного напряжения

П.С. Вергелес, Е.Б. Якимов

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Как было неоднократно показано [1-3], облучение светоизлучающих структур на основе множественных квантовых ям (МКЯ) InGaN/GaN электронным пучком в растровом электронном микроскопе приводит к значительному изменению их оптических свойств. Однако до сих пор полного понимания происходящих процессов нет.

Как и в предыдущих работах исследовались светоизлучающие структуры на основе системы с МКЯ InGaN/GaN, выращенные методом MOCVD на сапфире с ориентацией (0001). Структуры состояли из нижнего слоя n-GaN, толщиной 3 мкм, легированного Si. Затем выращивался активный слой, содержащий 5 КЯ (3 нм InGaN и 12 нм GaN) и верхний слой p⁺-GaN толщиной 0.1 мкм, легированного Mg до концентрации порядка 10^{20} см^{-3} . Облучение и измерения методом катодолюминесценции (КЛ) проводились при комнатной температуре в РЭМ JSM 6490 (Jeol), оборудованном системой КЛ Gatan MonoCL3, при энергии пучка 10 кэВ и токе пучка $10^{-10} - 10^{-9} \text{ А}$.

Известно, что в светоизлучающих структурах на основе МКЯ InGaN/GaN суммарное влияние напряжений в основном определяется полем пьезоэлектрической поляризации, возникающем из-за несоответствия параметров решетки в области квантовых ям, и должно приводить к уменьшению энергии излучения вследствие квантово-размерного эффекта Штарка. Поэтому в большинстве работ наблюдаемые изменения спектра люминесценции при облучении электронами низкой энергии объясняли в основном компенсацией этого поля за счет перезарядки поверхностных состояний [1,4]. Для оценки величины поля пьезоэлектрической поляризации обычно исследуют зависимость положения максимума излучения люминесценции от приложенного обратного напряжения, компенсирующего поле в КЯ [5].

В данной работе представлены результаты подобных исследований. Для получения большего количества информации, спектры КЛ были получены как с исходных областей структур, так и с облученных электронным пуч-

ком фрагментов изучаемых структур. Прикладываемое обратное напряжение не превышало 27 В, поскольку при больших напряжениях структуры обычно пробивались.

На Рис. 1а показаны спектры КЛ для необлученного фрагмента светоизлучающей структуры с 5 КЯ при приложении обратного напряжения. Видно, что интенсивность излучения падает почти на порядок. Также происходит смещение максимума интенсивности излучения в высокоэнергетичную область. На Рис. 1б приведены спектры КЛ для фрагмента этой же светоизлучающей структуры, облученного с дозой 10,85 Кл/см². Видно, что после облучения зависимость интенсивности КЛ от приложенного обратного напряжения существенно уменьшается. Положение максимума излучения также практически перестает зависеть от обратного напряжения.

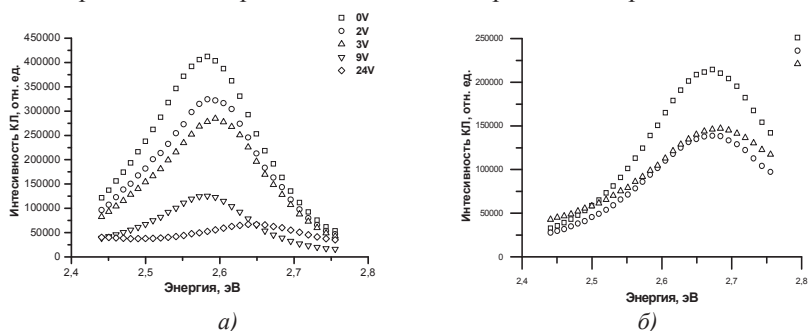


Рис. 1. Спектры КЛ с приложенным обратным напряжением: а) до облучения; б) доза облучения 10,85 Кл/см².

1. O. Gfrörer, C. Gemmer, J. Off, J.S. Im, F. Scholz and A. Hangleiter. Phys. Stat. Sol. (b), 1999, 216, 405-408.
2. U. Jahn, S. Dhar, H. Kostial, I.M. Watson and K. Fujiwara. Inst. Phys. Conf. Ser., 2003a, No 180, 337-340.
3. U. Jahn, S. Dhar, H. Kostial, I.M. Watson and K. Fujiwara. Phys. Stat. Sol. C, 2003b, 0, 2223-2226.
4. M. Thomsen M., H. Jönen, U. Rossow and A. Hangleiter. J. Appl. Phys., 2011, 109, 123710.
5. K. L. Bunker, R. Garcia and P. E. Russell. Appl. Phys. Lett., 2005, 86, 082108.

Определение энергии облучающих электронов, не приводящей к зарядке диэлектрических мишеней

А.В. Гостев¹, Е.Н. Евстафьева², Э.И. Рау^{1,2}, А.А. Татаринцев¹

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
г. Черноголовка, Московская обл., Россия

² Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Работа посвящена вопросам зарядки диэлектрических мишеней под воздействием электронного облучения, что представляет практический интерес в таких областях как электронная микроскопия и спектроскопия, электронно-зондовая литография и метрология, космонавтика.

Рассмотрим значения второй кроссоверной энергии облучающих электронов E_{2C} , при которой соблюдаются баланс токов электронного зонда I_0 , токов вторичной электронной эмиссии $I_0\delta$ и отражённых электронов $I_0\eta$, а также токов утечки I_L и тока смещений I_d , ответственного за величину аккумулярованного заряда Q . В равновесном состоянии выполняется равенство $I_0 = I_0(\delta + \eta) + I_L + I_d$, причём для незаряжающейся мишени справедливо условие $\delta + \eta = 1$, $I_L = I_d = 0$, $V_s = 0$, где δ и η – коэффициенты эмиссии вторичных и отражённых электронов.

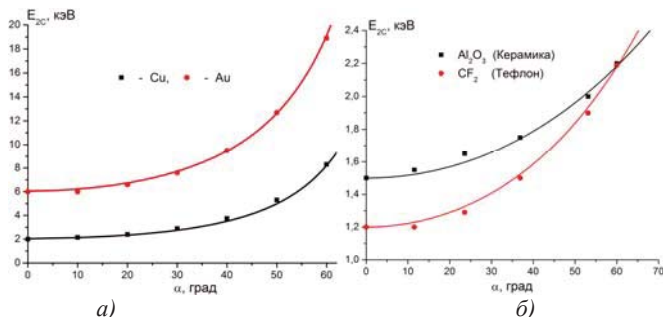


Рис. 1. Характеристика значения второй критической энергии электронов E_{2C} как функции от угла облучения α для незаземленных металлов (а) и диэлектриков (б)

Для диэлектриков, в случае наклоненного к поверхности образца падения облучающих электронов под углом α экспериментальным результатам хорошо соответствует следующее полуэмпирическое выражение:

$$E_{2C} = E_{2C}(0) \exp \left[\left(\ln \frac{R_{2C}}{2\lambda} \right) (1 - \cos \alpha) \right], \quad (1)$$

где λ – эффективная глубина выхода вторичных электронов,
 $R_{2C} = 76 E_0^{1.67} / \rho$ – глубина пробега первичных электронов с энергией E_0 ,
 ρ – удельная плотность материала диэлектрика.

В качестве примера на рис. 1(б) приводятся экспериментальные и рассчитанные по формуле (1) графики значений второй критической энергии электронов $E_0=E_{2C}$ в зависимости от угла облучения α , когда потенциал мишени $V_S=0$, т.е. она не заряжается. На рис. 1(а) приведена в качестве примера зависимость второй критической энергии E_{2C} от угла облучения α для незаземленного металла. Аналитическое выражение для этого случая имеет более сложный вид.

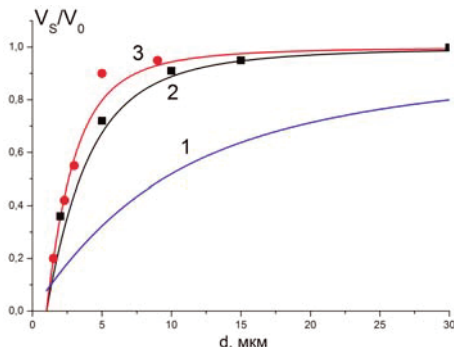


Рис. 2. Зависимость поверхностного потенциала диэлектрических плёнок от их толщины: (1) – расчетная зависимость $V_S(d)$ в модели электростатического плоского конденсатора. (2) и (3) – экспериментальные (обозначенные метками) $V_S(d)$ для слюды (график 2) и для ПММА (график 3) и расчётные (сплошные линии) по формуле (2)

Рассмотрим также зависимости потенциала заряженной поверхности V_S от толщины d диэлектрической плёнки, находящейся на проводящей подложке. Сравнительно хорошо отвечает экспериментальным данным следующее аналитическое выражение:

$$V_S(d) = V_{S0} - \Delta V_S = V_S \left(1 - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu V_S^2(d) R_\gamma}{V_{S0} (d - 0.5 R_0)^2} \right), \quad (2)$$

где V_{S0} – равновесный потенциал массивного образца, ε_0 , ε_r – диэлектрические константы вакуума и материала образца, μ – подвижность электронов, R_0 – глубина пробега первичных электронов, R_γ – удельное сопротивление материала диэлектрика. Уменьшение потенциала на величину ΔV_S вызвано утечкой части аккумулированных зарядов через диэлектрическую плёнку на подложку.

Качественно результаты экспериментов совпадают с расчётами по формуле (2), что демонстрирует рис. 2, на котором приводятся графики $V_S(d)$ для пластинок слюды с толщинами от 2 до 30 мкм и для плёнок ПММА с толщинами 0,4, 1,4, 2,7, 4 мкм на Si-подложке, снятые при энергии первичных электронов $E_0=5$ кэВ на облучаемой площадке 100×100 мкм². Измеренные равновесные значения потенциалов V_{S0} равны 3,1 кВ для слюды и 3,8 кВ для ПММА. Как видно из рис. 2, равновесный потенциал V_S растёт с увеличением толщины d , но постепенно достигает постоянного значения V_{S0} . Эта зависимость отличается от принятой зависимости для модели плоского конденсатора (график 1 на рис. 2).

Повышение точности анализа микрочастиц в РЭМ-РМА посредством сглаживания их рельефа ионным пучком

В.Г. Дюков¹, В.Б. Митюхляев², В.А. Стебельков¹, В.В. Хорошилов¹

¹ Некоммерческое партнерство «Лаборатория анализа микрочастиц»,
117218, г. Москва, ул. Большая Черемушкинская, 25

² Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума,
119421, г. Москва, ул. Новаторов, д.40, корп.1

В лабораторной практике часто возникает необходимость выполнить микроанализ индивидуальных частиц с характерными размерами в единицы и доли микрометров, осаждённых на поверхность подложки из известного материала. С этой целью обычно применяется растровый электронный микроскоп (РЭМ), оснащённый рентгеновским микроанализатором (РМА). Микроанализ частиц таких размеров целесообразно выполнять при низких ($5 \div 8$ кВ) ускоряющих напряжениях [1, 2]. При этом состав по полученным спектрам рассчитывается с помощью типовых предустановленных программ, номинально предназначенных для анализа массивных с гладкой поверхностью образцов. В тех случаях, когда изучаемая частица имеет форму сферы, спектр, как правило, накапливают, направив неподвижный зонд (с сечением меньшим, чем её диаметр) в центр изображения частицы. Если частица однородна по составу, а глубина пробега электронов меньше её диаметра, уровень регистрируемого детектором сигнала практически не зависит от её ориентации. Для минимизации погрешности при анализе, как массивных объектов, так и отдельных частиц, принято использовать эталонные образцы. В частности, доступны эталоны, представляющие собой наборы микросфер различных диаметров и известного состава, которые позволяют получить уточнённые результаты анализа частиц подобной же формы [2].

На практике приходится изучать частицы неправильной формы и с выраженным рельефом, которые осаждаются на подложку в случайной ориентации. При анализе таких частиц спектр регистрируемого детектором РМА излучения существенно варьируется при любом изменении положения зонда относительно них, что влияет на результаты анализа. Критерии для корректного выбора "геометрии" возбуждения с воспроизводимыми результатами пока не выработаны. Эталоны в виде микросфер при анализе подобных частиц малопригодны. В случае отдельных частиц, характерные размеры которых доходят до $0,5 \div 1$ мкм, т.е. приближаются к длине пробега в них электронов, спектр, как правило, снимается с неподвижным зон-

дом, что позволяет минимизировать интенсивность излучения от подложки. При этом экспериментально можно убедиться, что, даже для частиц столь малых размеров, если их поверхность не сглажена, незначительные смещения зонда на её поверхности приводят к изменению результатов анализа. В данной работе с целью радикальной минимизации влияния рельефа предлагается до выполнения микроанализа частицы реализовать его сглаживание сфокусированным ионным пучком. Естественно, что микроанализ как аналитический метод после этого воздействия становится частично разрушающим. Вместе с тем на срезе частиц выявляются неоднородности структуры, скрытые поры и включения.

Данная работа была выполнена с применением следующих приборов: РЭМ - Philips XL30 и JEOL JSM-6460LV, оснащённых соответственно энергодисперсионными анализаторами EDAX Sapphire и Oxford Instruments INCAx-sight, а также растрового электронно-ионного микроскопа JEOL JIB-4500. Для сглаживания были выбраны частицы известного состава (UO_2), используемые как образец сравнения при анализе проб МАГАТЭ. Частицы осаждались на кремниевую подложку с координатной сеткой. Угол между плоскостью последней и направлением ионного пучка составлял 3° . Частичное распыление частиц производилось пучком ионов галлия с энергией 30 кэВ и с током около 0,5 нА. Если их размеры не превышали 5 мкм, то программно для облучения выбиралось поле $6 \times 1,6$ мкм. Полное сглаживание рельефа (с перепадами до 1,5 мкм) происходило примерно за 6 минут. Получены микрофотографии в двух ракурсах сбоку и сверху, до и после обрезания, в режимах вторичной эмиссии в РЭМ и в его ионно-зондовом аналоге.

Измеренные концентрации урана и кислорода у частиц ($2 \div 5$ мкм) с рельефом при варьировании мест попадания неподвижного зонда (8 кэВ) или при круговом вращении изменялись до 10 %. После сглаживания рельефа даже без компенсации наклона в 3° при тех же вариациях геометрии облучения изменения не превысили 2 %.

1. В.Г. Дюков, Е.Н. Евстафьева, В.А. Стебельков, А.А. Татарицев, В.В. Хорошилов. Тезисы докладов XVIII Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твёрдых тел (РЭМ-2013), ИИПТМ РАН, 2013, 226.
2. J. A. Small. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, November–December 2002, 107, 6, 555–566.

Новый подход к глубинному зондированию многослойных структур в РЭМ

Г.С. Жданов, М.С. Ложкин

Санкт-Петербургский Государственный университет, СПб, Россия

Коэффициент эмиссии обратнорассеянных электронов (ОРЭ) и их спектральный состав зависят от плотности и элементного состава глубинных слоев образца. Эта особенность позволяет использовать детектирование ОРЭ для измерения толщины и глубины залегания дискретных слоев в неоднородных по составу структурах (метод “электронной микротомографии”[1]). Селекция ОРЭ по энергии повышает точность измерений, но требует существенного увеличения тока первичного луча [2,3].

В представленном докладе рассмотрен метод глубинного анализа слоистых структур, не требующий энергетической фильтрации ОРЭ и применимый при токах в пикоамперном диапазоне [4]. В основе метода лежит зависимость радиального распределения ОРЭ от плотности и элементного состава пересекаемых ими слоев.

ОРЭ, генерируемые сфокусированным стационарным лучом, оставляют на поверхности след в виде углеродного кольца с резкой внутренней границей. В образовании кольца участвуют молекулы остаточных углеводородов, диффундирующие по поверхности и полимеризующиеся под действием облучения. При фиксированных условиях облучения диаметр кольца является объективной характеристикой латерально однородного образца, воспроизводимой с разбросом не более нескольких процентов при проведении измерений в течение года. Изменение состава образца в пределах информационной глубины ОРЭ приводит к расширению или сужению кольца в зависимости от соотношения плотностей используемых материалов. Зависимость информационной глубины от ускоряющего напряжения позволяет последовательно анализировать слои, находящиеся на разном расстоянии от поверхности. Результаты измерений диаметров колец на многослойных образцах сравниваются с прямыми измерениями толщины дискретных слоев другими методами и с результатами обработки картин распределения электронных траекторий при моделировании рассеяния электронов по методу Монте Карло[5].

На **Рис. 1** приведены изображения колец на поверхности трехслойных образцов состава Pt+Хнм С+10нм Au при последовательном увеличении массы углерода, нанесенного дуговым испарением. На **Рис. 2** экспериментальные точки совмещены с построенной методом моделирования [5] зависимостью радиуса r пятна ОРЭ от толщины X слоя углерода. **Рис. 3** иллю-

стрирует распространение траекторий ОРЭ вдоль поверхности образца при нанесении на Pt двухслойного покрытия 50нмС+ 10нм Au.

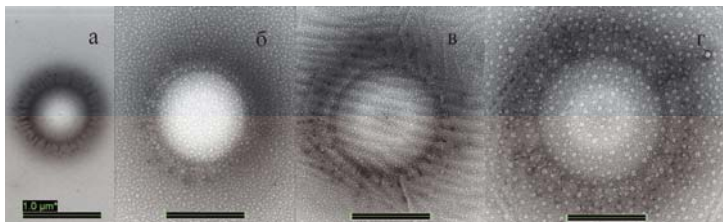


Рис. 1. Изображения углеродных колец на поверхности Pt (а) и нанесенного на Pt двухслойного покрытия Хнм С+10нм Au (б,в,г) при последовательном увеличении толщины X слоя С. Ускоряющее напряжение $U = 20$ кВ, ток первичных электронов $I = 375$ пА.

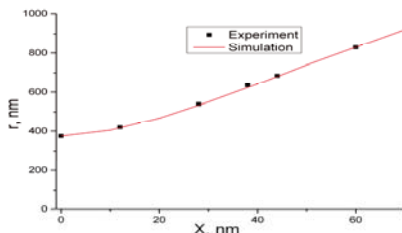


Рис.2. Согласование измеренных и рассчитанных на основе моделирования рассеяния электронов[5] радиусов r пятна ОРЭ на поверхности структуры Pt+Хнм С+10нм Au при $U = 20$ кВ. Граница пятна отсекает 1% ОРЭ.

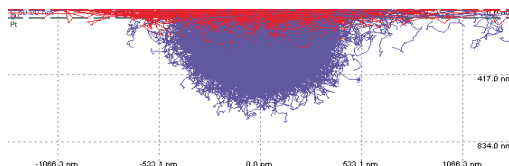


Рис.3. Распространение электронных траекторий вдоль поверхности структуры Pt+50нм С+10нм

1. V.V.Aristov, E.I.Rau, E.B.Yakimov. Phys.Stat.Sol. A (1995), **150**, 211
2. H.Niedrig, E.I.Rau. Nucl.Instrum.Methods Phys.Res.B (1998), **142**, 523
3. E.I.Rau, L.Reimer. Scanning (2001), **23**, 235
4. Г.С.Жданов. Способ томографического анализа образца в растровом электронном микроскопе Пат.РФ № 24539846, зарег. 20.06.2012
5. D.Drouin et al. CASINO V.2.42. Scanning (2007), **29**, 92

Механизм роста углеродных микро- и нано-структур на подложках, облучаемых сфокусированным пучком электронов

Г.С. Жданов, А.Д. Манухова

«Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург, Россия

Возможность формирования нанометровых структур при осаждении на подложку материалов сфокусированным электронным лучом вызывает растущий интерес [1]. Углерод является первым и наиболее широко используемым материалом. Осаждение углерода вызвано реакциями, приводящими к полимеризации адсорбированных молекул углеводородов. Рассеяние электронов накладывает ограничения на минимальный размер и воспроизводимость элементов формируемого рисунка [2]. Действие обратнорассеянных электронов проявляется на значительных расстояниях от оси луча и может сопровождаться образованием кольцеобразного гало [1,2]. Одновременный рост наностолбиков углерода в точке падения первичных электронов и колец диаметром несколько микрометров наблюдался в [3] и происходил примерно с одинаковой скоростью. В представленном докладе показано, что скорости вертикального роста углеродных столбиков и колец могут различаться на несколько порядков в ту или иную сторону в зависимости от длительности процесса. Осаждение углерода на подложках, размещенных в камере РЭМ, инициировалось стационарным сфокусированным пучком радиусом около 1 нм. Ниже приведены результаты, полученные на выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией кристаллах GaAs (100). Неожиданным оказалось обнаружение вторичного рельефа в виде дискретных островков на поверхности углеродных колец. Эти островки выглядят как темные или светлые точки соответственно на изображениях в РЭМ и АСМ (рис.1 а,б). Судя по профильным снимкам, островки возникают на подложке и затем растут вверх, соприкасаясь друг с другом (рис.1 с). Островки, образующиеся раньше других, становятся преимущественными центрами захвата диффундирующих молекул углеводородов и возвышаются над поверхностью кольца, приобретая заостренную вершину (рис.2). Рост наностолбика углерода в точке падения луча происходит только на начальном этапе, а затем почти полностью прекращается, тогда как кольцо продолжает расти (рис.3). По-видимому, последовательное увеличение плотности островков способствует формированию диффузионного барьера, затрудняющего приток молекул к центру. Рассматриваемые процессы зависят от исходного рельефа подложки, что может сказываться на расхождении результатов, приведенных в различных работах.

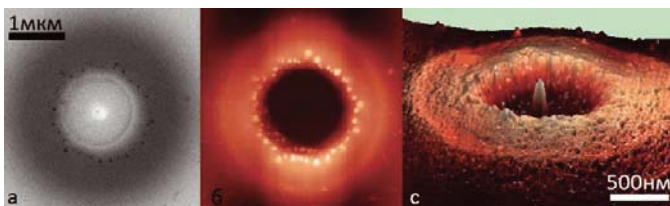


Рис. 1. Углеродное кольцо на снимках в РЭМ (а) и в АСМ (б). Ускоряющее напряжение $U = 20\text{кВ}$, ток $I = 12\text{ пА}$, длительность облучения $t = 60\text{ мин}$. Наностолбик в центре кольца; $U = 20\text{кВ}$, $I = 12\text{ пА}$, $t = 30\text{мин}$ (с).

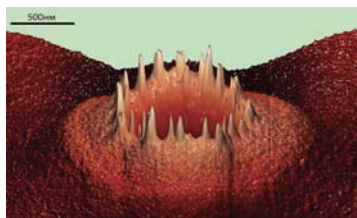


Рис. 2 3D-изображение поверхности кольца ; $U = 20\text{кВ}$, $I = 23\text{пА}$, $t = 60\text{ мин}$.



Рис. 3 Эволюция профиля рельефа углеродного осадка ; $t = 10\text{мин}$ (а), 30 мин . (б), 60мин . (в).

1. *I.Utke, S.Moshkalev, P.Russell*. Nanofabrication using focused Ion and Electron Beams: Principles and Applications, 2012, Oxford
2. *W.F.van Dorf, C.W.Hagen* J.Appl.Phys., (2008), 104,081301.
3. *K.Ryckaczewski, A.Marshall, W.B.White, A.G.Fedorov*. Ultramicroscopy, (2008),108, 989, (2008).

Нанопроволоки из железа – получение, электронно-микроскопические и мёссбауэровские исследования

Д.Л.Загорский, К.В.Фролов, В.В. Артемов, В.В.Коротков.

Институт кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН, 119333, г.Москва

Среди многообразия наноматериалов особый интерес представляют магнитные материалы, в частности-нанопроволоки (НП) из железа, полученные методом матричного синтеза. Общая идея метода, реализуемого с помощью полимерных трековых мембран, описана в [1], одно из его первых применений для синтеза железных НП проведено в [2]. Считается, что массивы железных НП перспективны для магнитной записи с высокой плотностью и в качестве магнитных сенсоров.

В настоящей работе НП из железа получены с использованием полиэтилен-терефталатных трековых мембран (ОИЯИ, г.Дубна, плотностью пор 10^8 пор на кв.см., диаметр пор от 0,08 до 0,5 мкм). Гальваническое осаждение железа заметно отличается от осаждения других металлов в первую очередь из-за нестабильности процесса. В настоящей работе производился подбор электролита и был выбран электролит следующего состава: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ –200 г/л, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –50 г/л, аскорбиновая к-та–2 г/л. Электроосаждение вели при комнатной температуре при pH 2.5 при постоянных напряжениях от 600 до 1050 мВ с регистрацией зависимости тока от времени. Была определена зависимость скорости процесса осаждения от температуры, и показано влияние перемешивание (удаление пузырьков водорода). Микроскопическое изучение НП проводилось на приборе TESLA BS-340. Примеры микрофотографий НП с различным диаметром (ростовое напряжение 600 мВ) приведены на Рис. 1.

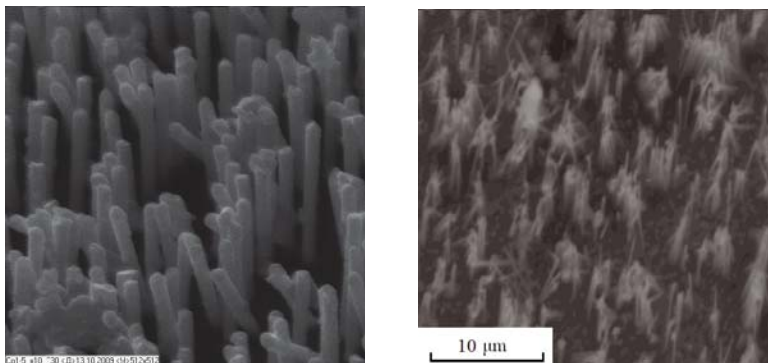


Рис.1 Микрофотографии железных НП:слева- с диаметром 0,5 мкм, справа- 0,1 мкм.

Отметим, что для НП малых диаметров видна агломерация (слипание) связанная с влиянием поверхностного натяжения при «выделении» НП.

Впервые для изучения железных НП в порах полиэтилентерефталатных трековых мембран был применен метод Мёссбауэровской спектроскопии. Мёссбауэровские спектры поглощения на ядрах ^{57}Fe получены при комнатной температуре $T = 295\text{ K}$ на стандартном спектрометре MS-1104Em, в режиме постоянных ускорений, с использованием подвижного источника гамма-квантов ^{57}Co (Rh). Для НП выращенных при минимальном напряжении (600 мВ) спектр представляет из себя секстет, характерный для чистого альфа-железа. Повышение скорости роста приводит к появлению дополнительных дублетов в спектре, связанных с захватом растущим металлом примесей из электролита. Эти результаты подтверждаются и данными рентгеноспектрального анализа (РЭМ FEI Quanta 200, с рентгеновским анализатором EDAX). Приведенный на Рис. 2 спектр образцов, полученных при напряжении 900 мВ, демонстрирует появление линий серы, хлора и алюминия, захваченных из ростового раствора.

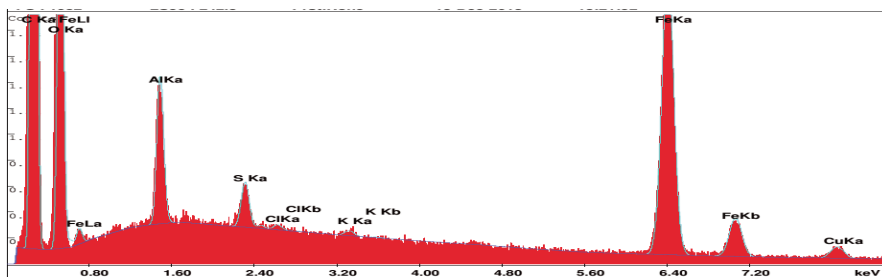


Рис.2 Спектры рентгеновского микроанализа образца, полученного при напряжении-900 мВ.

Полученные результаты позволяют выбрать оптимальные составы электролитов и режимы роста, которые реализуются при минимальном напряжении 600 мВ.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ 13-08-01448. Авторы благодарны д.ф.м.н. П.Ю.Апелю (ОИЯИ) за предоставление трековых матриц.

1. C.R. Martin. Science, 1994, **266**,1961-1973.
2. D.Dobrev, J.Vetter, N.Angert, R.Neumann. Appl. Phys., 2001, **A72**,729-733.

Исследование эффекта легирования в политипных SiC-структурах методами РЭМ и СЗМ

В.А. Ильин, Н.Б. Латникова, В.В. Лучинин, Е.Н. Севостьянов

Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет «ЛЭТИ», г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5, Россия.

Эффект контраста легирования (doping contrast), проявляющийся в РЭМ в режиме регистрации вторичных электронов заключается в том, что в полупроводниковых структурах с электронным и дырочным типом проводимости интенсивность вторичной электронной эмиссии из областей р-типа выше, чем из областей n-типа. С учетом высокого пространственного разрешения метода такая зависимость делает возможным применение РЭМ для характеристики профилей концентрации легирующих примесей и картирования в структурах с микро- и наноразмерными элементами. Текущее понимание явления описано в работах [1-2]. Альтернативным методом аналогичного анализа является метод сканирующей зондовой микроскопии в емкостном и потенциальном режимах.

В работе исследовались гомо- и гетероструктуры на основе карбида кремния: $p^+-p-n-p^+$ - 4H-SiC, интегрированные 4H-SiC структуры с барьерами Шоттки и p-n-переходами (JBS-структуры), гетерополитипные композиции SiC (4H-SiC с включениями политипов 15R и 6H и скол гетероструктуры 3C-SiC/6H-SiC).

Исследования проводились методом РЭМ (Quanta Inspect) в режиме вторичных электронов с энергией пучка первичных электронов 5 кэВ с регистрацией сигнала с видеоконтрольного устройства (ВКУ), показывающий распределение яркости по линии сканирования. Поверхностный потенциал и локальная емкость в структурах измерялись методом СЗМ в режиме Кельвин-моды и емкостной моды (Dimension 3100).

Изображение поверхности JBS-структуры во вторичных электронах приведено на рисунке 1б. На изображении видны области основного планарного p-n-перехода и четырех плавающих охранных колец. Участки образца, легированные бором, на изображении выглядят светлее n-областей эпитаксиального слоя. Изображение этой же структуры, полученное методом сканирующей зондовой микроскопии в емкостной моде, приведено на рисунке 1а. Светлые области изображения соответствуют областям с дырочной проводимостью.

В гетероструктурах на основе SiC даже для изотипных структур в РЭМ-измерениях необходимо учитывать различие в ширинах запрещенной зоны политипов карбида кремния. На рисунке 2 представлены изображения поверхности скола гетероструктуры 3C-SiC ($E_g=2,36$ эВ) на 6H-SiC

($E_g=3,02$ эВ), полученные методами растровой электронной микроскопии в режиме вторичных электронов и СЗМ в режиме зонда Кельвина.

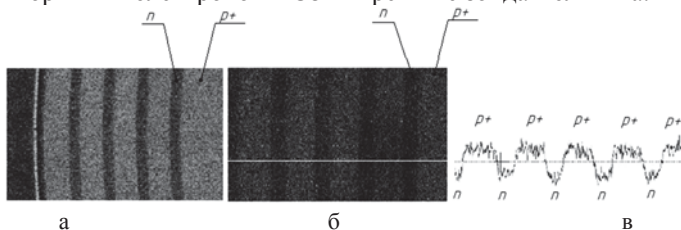


Рис. 1. Изображения фрагмента поверхности JBS - структуры: а) сканирующая зондовая микроскопия, емкостная мода dC/dU ; б) растровая электронная микроскопия, режим вторичных электронов; в) сигнал с ВКУ, зарегистрированный по отмеченной на рисунке линии растра.

Как следует из данных, приведенных на рисунке, интенсивность вторичной электронной эмиссии (рис. 2а) и поверхностного потенциала (рис. 2б) связаны с шириной запрещенной зоны политипов карбида кремния.

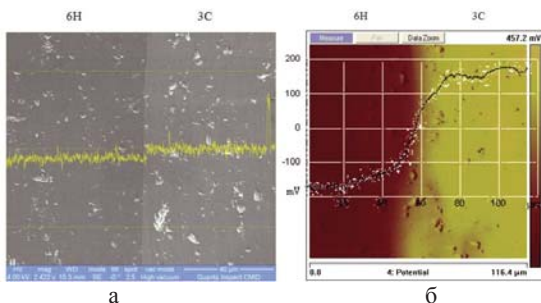


Рис. 2. Поверхность скола гетероструктуры 3C-SiC/6H-SiC: а) РЭМ изображение во вторичных электронах; б) МЗК изображение распределения потенциала поверхности.

Анализ результатов, полученных методами РЭМ и СЗМ, позволяет установить общие закономерности изменения аналитических сигналов, позволяющие производить характеризацию микро- и нанообъектов: интенсивность вторичной электронной эмиссии увеличивается с ростом концентрации носителей заряда и уменьшается с увеличением ширины запрещенной зоны политипа SiC. При этом последнее приводит к увеличению поверхностный потенциал в МЗК. Увеличение разности значений E_g ведет к пропорциональному росту разности интенсивностей вторичной электронной эмиссии и поверхностных потенциалов.

1. C. P. Sealy, M. R. Castell, and P. R. Wilshaw, J. Electron Microsc. 49, 311_2000
2. Augustus K. W. Chee, Ronald F. Broom, Colin J. Humphreys, and Eric G. T. Bosch. Journal of Applied Physics 109, 013109 2011.

Особенности морфологии и электрических свойств эпитаксиальных структур GaMnAs выращенных лазерным осаждением в процессе МОС-гидридной эпитаксии

В.А. Ковальский¹, П.С. Вергелес¹, М.В. Дорохин², Е.И. Малышева²,
А.В. Здоровейщев², В.Г. Еременко¹

¹ *Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
г. Черноголовка, Московская обл., Россия*

² *Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород*

Возникновение характерной морфологии поверхности в виде пересекающихся протяженных гребней и канавок (cross-hatch) СН на поверхности является особенностью эпитаксиального роста практически всех полупроводниковых структур на основе Si, Ge и АІІІ-BV материалов и их соединений. Общепринято, что при гетероэпитаксии именно дислокации несоответствия и связанные с ними локальные напряжения ответственны за возникновение СН структуры [1]. Согласно еще одной модели возникновение СН структуры связано с возникновением ступенек на поверхности в процессе пластической релаксации напряжений и их дальнейшего удаления за счет поверхностной диффузии [2]. Однако, несмотря на многочисленные исследования, наиболее широко проведенные на SiGe гетероструктурах, природа СН до конца не ясна [3]. Тем не менее, понимание процессов формирования такого рельефа важно для изучения его влияния на электрические и оптические свойства низкоразмерных структур и, в то же время, использования его для создания упорядоченных квантовых объектов. Данная работа связана с выявлением необычной морфологии в эпитаксиальном слое магнитного полупроводника GaMnAs в АСМ (Рис.1), формирование которой прямо связано с наличием СН структуры.

Детальные EBIC эксперименты выявили ряд особенностей контраста, которые не могут быть объяснены электрической активностью дислокаций несоответствия на интерфейсе. Показано, что протяженный рекомбинационный контраст распределен по объему эпитаксиального слоя (Рис.2).

Анализ результатов дает основания предполагать возникновение в процессе релаксации напряжений протяженных дефектов нового типа, формируемых движущейся 60-град дислокацией, обнаруженных в Si и SiGe [4,5]. Очевидно, что образование данных протяженных дефектов имеет место не только в массивных кристаллах, но и в эпитаксиальных структурах на основе Si и SiGe. Есть основания предполагать наличие подобных дефектов в

III-V эпитаксиальных гетероструктурах, что может рассматриваться как выявление нового механизма образования СН морфологии и связанных с ним элементов структуры и свойств эпитаксиальных слоев.

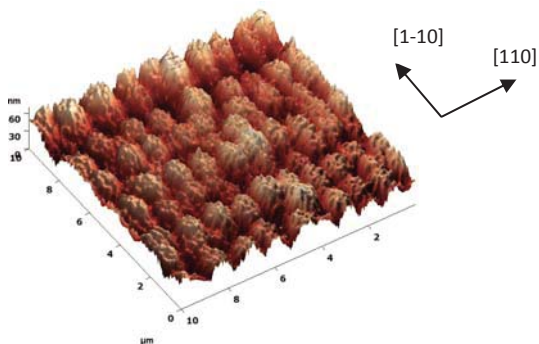


Рис. 1. Трехмерное АСМ изображение участка поверхности слоя GaMnAs/InGaAs с номинальной толщиной 100 нм; поле сканирования составляет 10 мкм × 10 мкм.

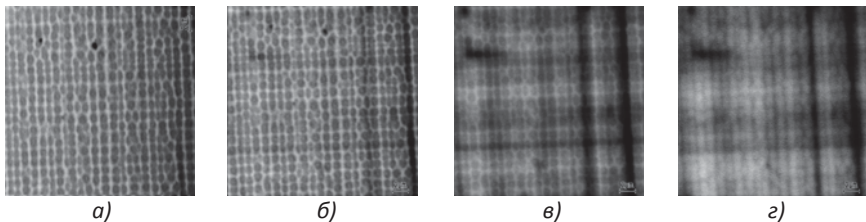


Рис. 2. EBIC изображения исследуемой структуры при энергии пучка
а) 7 кэВ; б) 10 кэВ; в) 15 кэВ; г) 36 кэВ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (12-02-31230 мол_а).

1. E.A.Fitzgerald, Y.H. Xie, D. Monroe, P.J. Silverman, J.M.Kuo, A.R. Kortan, F.A. Thiel and B.E. Weir, J. Vac. Sci. Technol, 1992, B 10, 1807- 1812.
2. A.M. Andrews, J.S. Speck, A.E. Romanov, M. Bobeth and W. Pompe. J. Appl. Phys., 2002, 91, 1933-1943.
3. M.E. Ware and R.J. Nemanich. Thin Solid Films, 2010, 518, 1990-1993.
4. V. Eremenko, E. Yakimov and N. Abrosimov. Phys. Stat. Sol.(c) 2007, 4, 3100-3104.
5. V. Eremenko, J.L. Demenet and J. Rabier. B.Phys. Stat. Sol.(c) 2009, 6, 1801-1806.

Измерение диаметра пучка РЭМ с помощью меры МШПС-2.0к: методическая погрешность

Ю.В. Ларионов

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва, Вавилова 38

Диаметр пучка растрового электронного микроскопа (РЭМ) определяет его разрешение, которое имеет размер около 1 нм для современных низковольтных РЭМ (при размерах структур ИС -20-30 нм). Поэтому измерение диаметра является важнейшей задачей РЭМ -метрологии и одновременно сложнейшей. Метод измерений диаметра основан на регистрации сигнала медленных вторичных электронов (МВЭ) возникающего при сканировании электронным пучком рельефного элемента на пластине с известным профилем сечения. Такой косвенный метод измерений предполагает наличие модели, описывающей выход МВЭ из боковой стенки рельефного элемента с заданным модельным профилем. Диаметр пучка определяют, сравнивая форму участков видеосигнала (ВС) (или спектр пространственных частот от рельефного элемента) с соответствующими модельными. Упрощения в модели выхода МВЭ из боковой стенки и отличия реального профиля рельефного элемента от модельного приводят к методической погрешности измерения диаметра. До настоящего времени метрологическая оценка такого типа погрешности не проводилась.

В работе представлены результаты оценки составляющих методической погрешности измерения диаметра пучка РЭМ S4800 ($U = 20$ кэВ) при использовании тест –объекта, подобного мере МШПС-2.0к [1]. Методика измерений диаметра, вид рельефного элемента, допускаемые упрощения, а также достоинства и недостатки такого подхода к измерению представлены в [2]. Методические допущения в [2] приводят к замене величины диаметра (для гауссового пучка – дисперсии σ) - величиной эффективного диаметра D_e для пучка с априорно прямоугольной формой, что заметно упрощает измерения, позволяя проводить их в производственных условиях. Это упрощение, однако, рождает методическую погрешность.

В работе проведено сравнение значений D_e и σ , полученных из одних исходных данных. Заметное отличие D_e (~14 нм) от σ (~7 нм) может объясняться методическими погрешностями в измерении обеих величин. Зафиксировано различие значений D_e , определенных по разным участкам профиля ВС, используемым для измерения D_e , что является признаком достижения предела в использовании модели взаимодействия пучка с рельефным элементом в [2]. Обнаружено также, что идентичные участки профиля ВС от разных фрагментов рельефного элемента в поле одного изображения

$\sim 2 \cdot 3$ мкм приводят к значениям D_e , устойчиво различающимся на 3-5%, что свидетельствует об вариации профиля рельефного элемента, отличающегося от модельного.

Значимую часть вклада в методическую погрешность D_e вносит параметр отсечки: (1-(отношение размера части участка ВС, используемого для расчета D_e к полному размеру этого участка)). Значение отсечки выбирается оператором в программе расчета. На Рис.1 показаны зависимости D_e от этого параметра. Видно, что в зависимости от значения отсечки D_e может изменяться в ~ 1.7 раза. Вариация формы кривых (1,2 и 3, 4) свидетельствует об изменении формы пучка.

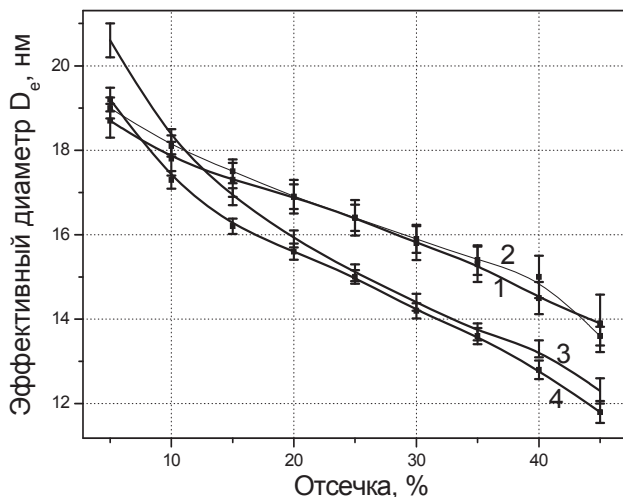


Рис.1 Зависимость D_e от отсечки. Кривые 1, 2 – из ВС двух последовательных изображений одного рельефного элемента (оценка повторяемости кривых), 3, 4 – из ВС других элементов. Показаны СКО измерений для всех значений D_e .

С учетом всех составляющих методическая погрешность измерения диаметра пучка при использовании D_e может составить более 50%. Величина σ удобнее, т.к. может быть использована для моделирования профиля ВС в нанометрологии ИС, однако, D_e определяется стабильнее σ .

1. ГОСТ Р 8.628-2007 Меры рельефные нанометрового диапазона из монокристаллического кремния, 2007
2. Ю.А.Новиков, А.В.Раков, Труды ИОФАН, т.55, 3-99 (1998).

Механизмы формирования контраста различных материалов в низковольтной сканирующей электронной микроскопии при использовании внутрилинзового детектора с энергетической фильтрацией регистрируемых электронов

В.Ю. Михайловский, Ю.В. Петров, О.Ф. Вывенко

СПбГУ, физический факультет и междисциплинарный центр по направлению нанотехнологии; Санкт-Петербург, Петергоф, Ульяновская ул., д1.

Разработка методик количественного анализа электрофизических характеристик нанообъектов является одним из наиболее актуальных направлений развития современной электронной микроскопии. Для осуществления такого анализа используется множество различных методов, большинство которых, так или иначе, используют анализ энергетического распределения регистрируемого сигнала [1]. Наша работа посвящена изучению контрастов, получаемых при энергетической фильтрации сигнала вторичной электронной эмиссии регистрируемых внутрилинзовым детектором сканирующего электронного микроскопа.

Фильтрация электронов по энергиям позволяет эффективно управлять контрастом, получая информацию о широком спектре характеристик материалов [1]. Внутрилинзовый детектор обеспечивает высокое разрешение и возможность работы при малых рабочих расстояниях и ускоряющих напряжениях. Энергетическая фильтрация осуществляется методом задерживающего потенциала в диапазоне энергий от 0 до 1500 эВ. Комбинация этих факторов позволяет исследовать химическое строение, распределение потенциала ионизации, уровня легирования и других характеристик у самых разных образцов относящихся к современной наноиндустрии [2]. Однако этот метод имеет ряд особенностей, связанных как с геометрическим расположением детектора в колонне электронного микроскопа, так и с открытыми вопросами формирования контраста при малых ускоряющих напряжениях, что в совокупности крайне осложняет анализ получаемой информации [3].

В нашей работе исследовались зависимости контраста между различными материалами от задерживающего потенциала. Исследования проводились в камере микроскопа Zeiss Merlin, ускоряющие напряжения варьировались от 300 до 1000 В. Образцы представляли собой тонкие пленки металлов, напыленные на полупроводниковые подложки. В предшествующей работе было показано, что зависимость контраста от задерживающе-

го потенциала не являлась линейной и ее характер в значительной степени определялся величиной ускоряющего напряжения [4]. При высоких ускоряющих напряжениях наблюдался рост, а при низких – инверсия контраста с увеличением задерживающего потенциала. На рисунке 1 представлены графики зависимости контраста между Pt и Si от задерживающего потенциала при малых ускоряющих напряжениях, демонстрирующие инверсию контраста при энергетической фильтрации. Настоящая работа посвящена исследованию контрастов более широкого класса материалов.

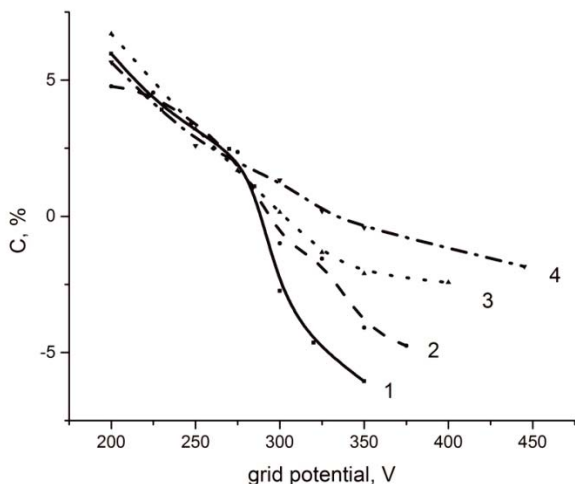


Рис. 1. Экспериментальная зависимость контраста между Si и Pt от задерживающего потенциала при различных ускоряющих напряжениях: 1- 380 В, 2 – 400 В, 3 – 420 В, 4 – 450 В (точки). Соединительные линии проведены для наглядности.

Все экспериментальные данные были получены в междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии», СПбГУ.

1. A. Pratt, J.A.D. Matthew, M. El-Gomati, S.P. Tear. Surface Science 601 (2007) pp 1804–1812
2. H. Jaksch. Book of tutorials and abstracts of EMAS 2011, (2011) pp 255-269
3. Пронин В.П., Хинич И.И., Чистотин И.А. // Известия РГПУ им. А.И. Герцена, 2009, в. 79, с. 133.
4. В.Ю. Михайловский, Ю.В. Петров, О.Ф. Вывенко. Тезисы конференции РЭМ-2013, (2013), с. 38-39.

Определение электрофизических параметров нитрида галлия по зависимости интенсивности катодолюминесценции от энергии электронов пучка

Н.Н. Михеев¹, Н.А. Никифорова², М.А. Степович^{2,3,4}, S. Bauer⁵, C. Grund⁵, J. Helbing⁵, M. Hocker⁵, K. Thonke⁵, I. Tischer⁵

¹ Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки – Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН – Научно-исследовательский центр «Космическое материаловедение», 248640, г. Калуга, Академическая 8, Россия

² Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, 248023, г. Калуга, Ст. Разина 26, Россия

³ Ивановский филиал Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова, 153025, г. Иваново, Дзержинского 53, Россия

⁴ Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, 125993, г. Москва, Ленинградский проспект 49, Россия

⁵ Institute of Quantum Matter, Semiconductor Physics Group, University Ulm, Albert-Einstein-Allee 45, D-89069, Ulm, Germany

В развитии работы [1], методом катодолюминесценции (КЛ) нами было проведено экспериментальное исследование монокристаллического нитрида галлия, выращенного методом гидридной паровозной эпитаксии (HVPE), при низких ускоряющих напряжениях (3-12 кВ) и различных температурах (при температуре жидкого гелия, при температуре жидкого азота и при комнатной температуре). Регистрировалось КЛ излучение, обусловленное экситонной рекомбинацией, и КЛ излучение, связанное с примесной рекомбинацией неравновесных носителей заряда (ННЗ).

Для обработки экспериментальных данных и определения электрофизических параметров образцов нитрида галлия в работе применяли методику, основанную на использовании зависимости интенсивности КЛ от энергии электронов пучка при постоянном уровне генерации ННЗ [2]. Ранее данный подход был успешно использован на ряде прямозонных полупроводниковых соединений A^3B^5 и A^2B^6 и твердых растворах на их основе при исследовании КЛ излучения, связанного с примесной рекомбинацией ННЗ, и подробно изложен в работах [3, 4].

С помощью данной методики были получены значения величин диффузионной длины и времени жизни неосновных носителей заряда и связанных экситонов в нитриде галлия, а так же спектральные зависимости коэффициента самопоглощения краевого излучения.

Для количественного описания КЛ и определения искомым электрофизических параметров исследуемого материала были использованы подходы работ [2-5].

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 1.6107.2011), а также Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Калужской области (проект № 12-02-97519).

1. Поляков А.Н., Noltemeyer M., Hempel T., Christen J., Степович М.А. Изв. РАН. Сер.физ., 2012, 76, 1082-1085.
2. Михеев Н.Н., Петров В.И., Степович М.А. Изв. АН СССР, Сер.физ., 1991, 55, 1474-1482.
3. Михеев Н.Н., Петров В.И., Степович М.А. Изв. РАН, Сер.физ., 1992, 56, 176-182.
4. Михеев Н.Н., Петров В.И., Степович М.А., Аль Шаер В. // Вестник МГТУ, Сер. Машиностроение, 1993, 2, 3-8.
5. Михеев Н.Н., Никоноров И.М., Петров В.И., Степович М.А., Аль Шаер В. Изв. АН СССР, Сер.физ., 1990, 54, 267-270.

Латеральное распределение потерь энергии пучка электронов в веществе при нормальном падении заряженных частиц на поверхность образца

Н.Н. Михеев¹, Н.А. Никифорова², А.С. Ганчев³

¹ Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук Научно-исследовательский центр «Космическое материаловедение», Калуга, Россия.

² ФГБОУ ВПО «Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского», Калуга, Россия.

³ ФГБОУ ВПО «Калужский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана», Калуга, Россия.

Для локальных электронно-зондовых методов исследования и диагностики материалов и изделий микро- и нано-электроники исключительно важна информация о предельно возможном пространственном разрешении измерений регистрируемых информативных сигналов, проводимых на поверхности изучаемого образца с помощью электронного зонда диаметром d и энергией электронов E_0 . Ранее, в работе [1], было получено достаточно простое аналитическое выражение, описывающее распределение потерь энергии пучка электронов по глубине исследуемого образца – функция $\phi(z)$.

В настоящей работе представлены результаты по разработке универсальной функции для латерального распределения потерь энергии пучка электронов в веществе – функции $\psi(x, y)$.

С этой целью был уточнен вклад в коэффициент обратного рассеяния электронов пучка η_B истинно обратнo рассеянных первичных частиц и тех, которые покидают образец в результате многократного рассеяния. В рамках полуэмпирической модели обратного рассеяния электронов [2,3] выполнен расчёт латерального распределения потерь энергии истинно обратнo рассеянными электронами пучка и получено универсальное одномерное распределение $\psi(x)$ для поглощенных и обратнo рассеянных частиц пучка. Проведена его экспериментальная проверка на примере описания распределения ЕВИС – сигнала в цепи короткозамкнутого диода при сканировании по сколу, перпендикулярному плоскости барьера $p - n$ перехода [4].

Представлены результаты применения полученной функции распределения для расчета $\psi(x)$ в различных материалах и в диапазоне энергий пучка электронов 1 – 10 кэВ. Для теллурида кадмия при энергии электронов 4 кэВ и диаметре зонда $d \leq 10 \text{ \AA}$ (FET) соответствующее распределение приведено на Рис. 1.

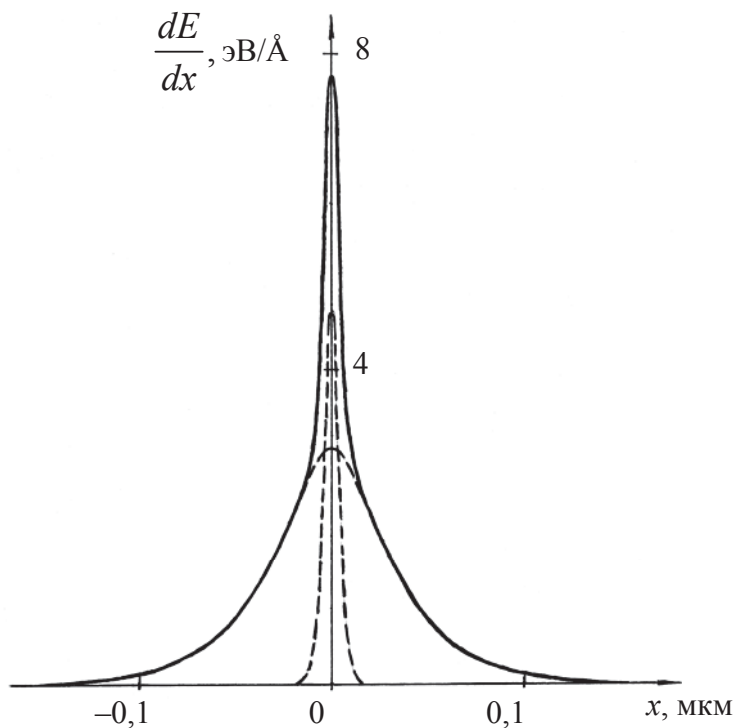


Рис. 1. Одномерное латеральное распределение потерь энергии пучка электронов в образце теллурида кадмия с энергией $E = 4$ кэВ и $d \rightarrow 0$. Величина полной ширины на половине максимума (ПШПМ) распределения равняется $120 \text{ \AA}$. Пунктиром отмечен вклад в распределение потерь энергии истинно обратно рассеянных первичных электронов пучка.

1. *Н.Н. Михеев, М.А. Степович, Е.В. Широкова.* Известия РАН. Серия Физическая, 2010, Т. 74, №7, С. 1049–1053.
2. *Н.Н. Михеев, М.А. Степович, В.И. Петров.* Известия РАН. Серия Физическая, 1995, Том 59, № 2, С.144–151.
3. *Н.Н. Михеев, М.А. Степович.* Заводская лаборатория (Диагностика материалов), 1996, №4, С.20–25.
4. *G. Oelgart, U. Werner.* Phys. Stat. Sol. (a), 1984, Vol. 85, P. 205–213.

Химический состав структур спиновых светоизлучающих диодов на основе GaAs

Д.Е. Николичев¹, А.В. Боряков¹, Р.Н. Крюков¹, М.В. Дорохин²

¹ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина 23

² НИФТИ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина 23

Среди ряда магнитных материалов выделяется группа соединений - ферромагнитных полупроводников (ФМП), - в которых GaMnAs является одним из наиболее перспективных спинтронных материалов, привлекающих возможностью интеграции приборов, построенных на их основе, в планарную полупроводниковую технологию. Актуальными являются задачи по повышению рабочей температуры таких систем, для чего необходимо увеличивать содержание Mn в них [1]. Этому препятствует низкий предел растворимости марганца в арсениде галлия, и легирование выше этого предела приводит к возникновению отдельных фаз, проявляющих как ферромагнитные, так и антиферромагнитные свойства. Целью работы является определение различных фаз в слоях ССИД и их влияния на магнитные и люминесцентные свойства структур.

Структуры ССИД со спиновыми инжекторами (СИ) в виде GaMnAs или δ -Mn выращивались комбинированным методом газофазной эпитаксии и импульсного лазерного осаждения. На подложке GaAs (001) при атмосферном давлении и температуре 650°C выращивался буферный слой GaAs толщиной ~ 0,5 мкм. Далее выращивалась квантовая яма (КЯ) $\text{In}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{As}$ шириной 10 нм. Затем выращивался спейсерный слой: для структур с СИ GaMnAs толщина слоя составляла 30 нм; в системах с СИ δ -Mn - единицы нанометров. В конце при пониженной температуре 350°C осаждался соответствующий СИ-слой. Толщина слоя GaMnAs составляла 40 нм. ССИД с δ -Mn имели покровный слой GaAs толщиной 10 нм. Диагностика состава проводилась методом РФЭС с локальным анализом методом сканирующей оже-микроскопии и контролем топографии методами РЭМ и АСМ

РЭМ-исследования показали, что формируемые в процессе комбинированного метода осаждения слои различаются по шероховатости и наличию дефектов роста. Это связывается с нестабильностью мощности лазера при комбинированном методе создания спин-инжектирующих и покровных слоев. Зачастую на поверхности присутствуют каплеобразные дефекты размером от 0,3 до 10 мкм, состоящие, как показали СОМ-измерения, из марганца.

Показано, что метод РФЭС совместно с ионным распылением позволяет получать профили распределения фаз по глубине в планарных структурах

спинтроники с наноразмерными слоями на основе GaAs, GaMnAs, δ -Mn и InMnAs (Рис.1). Разрешение метода РФЭС по глубине, составляющее < 3 нм, делает возможным контроль качества получаемых структур ССИД (гетероцентрация элементов и распределение химического состава, резкость гетерограниц и влияние диффузионного перемешивания).

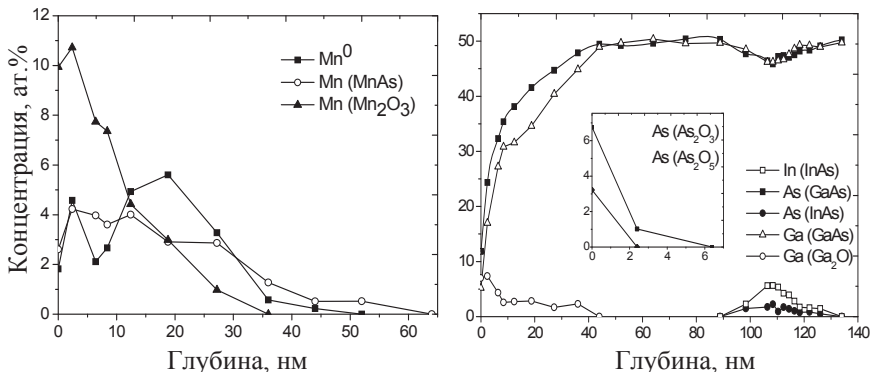


Рис. 1. Результаты химического анализа слоёв ССИД со слоем GaMnAs.

Выявлено, что длительное выдерживание образцов ССИД на основе GaAs в нормальных условиях приводит к существенному окисдированию покровного и спин-инжектирующего слоев. Наблюдается диффузия Mn в спейсер и его сегрегация на поверхность. Слой ФМП содержит три марганецсодержащих фазы: металлический марганец, оксид марганца и арсенид марганца. При этом различие в содержании антиферромагнитных и ферромагнитных соединений находится на уровне 5 ат. %.

Разработанная методика проверки правильности проведенного количественного химического анализа позволяет производить коррекцию метода разделения фаз на каждом его этапе и обеспечивать сходимость результатов.

Были разработаны и аттестованы 2 методики измерения массовой доли элементов в бинарных магнитных полупроводниковых слоях.

1. H.S. Kim, Y.J. Cho, K.J. Kong, C.H. Kim, K.B. Chung, J. Park, J.-Y. Kim, J. Yoon, M.-H. Jung, Y. Jo, B. Kim, J.-P. Ahn. Chem. Mater., (2009), 21, 1137.

РЭМ изображение кремниевых структур с прямоугольным профилем в обратно рассеянных электронах

Ю.А. Новиков

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва, Россия

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) имеет три режима визуализации рельефа поверхности твердого тела – один низковольтный и два высоковольтных: регистрацию вторичных медленных электронов (ВМЭ) и обратно рассеянных электронов (ОРЭ). В настоящее время разработаны методы калибровки РЭМ [1,2] и методы измерения линейных размеров рельефных структур, имеющих прямоугольный и трапецевидный профили [3,4], в низковольтном и высоковольтном ВМЭ режимах. ОРЭ режим до сих пор остается нереализованным для линейных измерений. Это обусловлено трудностями в интерпретации экспериментов с регистрацией ОРЭ [5].

В докладе представлены результаты исследования формирования ОРЭ изображений рельефных прямоугольных структур (РПС) в виде канавок в кремнии с прямоугольным профилем и шириной, лежащей в диапазоне 90 – 500 нм [6]. РПС созданы по технологии, описанной в работе [6], на основе кремния *n*- и *p*-типа проводимости (*n*-РПС и *p*-РПС соответственно).

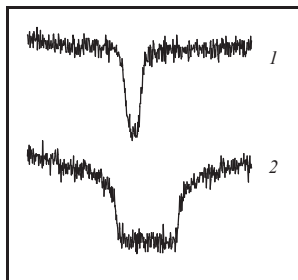


Рис.1.

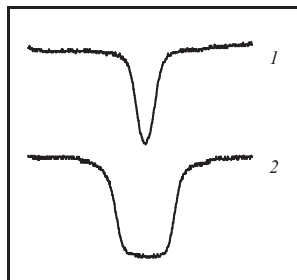


Рис.2.

На рис.1 приведены формы ОРЭ сигналов, полученных при сканировании канавок *n*-РПС с ширинами 128.5 нм и 486.2 нм (сигналы 1 и 2 соответственно), а на рис.2 – полученных при сканировании канавок *p*-РПС с ширинами 150.7 нм и 434.7 нм (сигналы 1 и 2 соответственно). Энергия электронов зонда составляла 20 кэВ.

Хорошо видны принципиальные различия сигналов, полученных при сканировании канавок *n*- и *p*-РПС. Узкие канавки дают сигналы одинако-

вой формы (сигналы 1 на рис.1 и 2), в то время как широкие канавки имеют разную форму (сигналы 2 на рис.1 и 2). Граница раздела различия форм сигналов лежит в диапазоне ширин канавок 200 – 300 нм.

Сигнал 2 на рис.2 можно представить в виде суммы двух сигналов: узкого, описывающего канавку *n*-РПС, и широкого размытого сигнала. Наличие широкой составляющей сигналов, полученных от широких (более 300 нм) канавок *n*-РПС, и отсутствие ее у сигналов, полученных от канавок *p*-РПС, указывает на существование, по крайней мере, еще одного механизма генерации обратно рассеянных электронов, зависящего от типа проводимости кремния. Отметим, что при регистрации вторичных медленных электронов различий в сигналах, полученных при сканировании канавок *n*- и *p*-РПС с ширинами в диапазоне 90 – 500 нм, не обнаружено.

Обсуждаются возможные механизмы генерации обратно рассеянных электронов, которые могут давать наблюдаемый эффект.

1. Ч.П. Волк, Е.С. Горнев, Ю.А. Новиков, Ю.В. Озерин, Ю.И. Плотников, А.М. Прохоров, А.В. Раков. Микроэлектроника, 2002, 31, № 4, 243-262.
2. Yu.A. Novikov, V.P. Gavrilenko, A.V. Rakov, P.A. Todua. Proceedings of SPIE, 2008, 7042, pp. 704208-1 – 704208-12.
3. Ю.А. Новиков, А.В. Раков. Микроэлектроника, 1996, 25, № 6, 426-435.
4. V.P. Gavrilenko, V.A. Kalnov, Yu.A. Novikov, A.A. Orlikovsky, A.V. Rakov, P.A. Todua, K.A. Valiev, E.N. Zhikharev. Proceedings of SPIE, 2009, 7272, pp. 727227-1 – 727227-9.
5. Ю.А. Новиков. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2011, № 10, 5-11.
6. Ю.А. Новиков, И.Ю. Стеколин. Труды ИОФАН, 1995, 49, 41-65.

ОРЭ изображения кремниевых структур с трапецевидным профилем и малыми углами наклона боковых стенок

Ю.А. Новиков

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва, Россия

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) получил широкое применение для визуализации рельефа поверхности твердого тела и измерения линейных размеров элементов рельефа в микро- и нанометровом диапазонах. Однако все методы калибровки РЭМ и измерения размеров реализованы для низковольтного режима работы РЭМ и высоковольтного режима при регистрации вторичных медленных электронов (ВМЭ). Второй высоковольтный режим – сбор обратно рассеянных электронов (ОРЭ), не получил распространения для линейных измерений. Это связано с особенностями формирования изображения в режиме регистрации ОРЭ [1].

В докладе представлены результаты исследования формирования ОРЭ изображений рельефных структур в виде выступов и канавок в кремнии с трапецевидным профилем и малыми углами наклона боковых стенок.

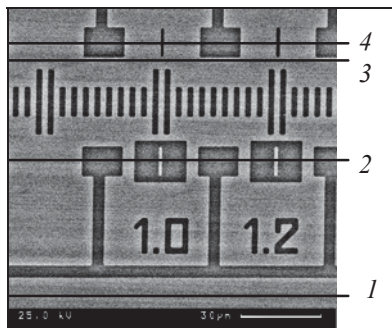


Рис.1

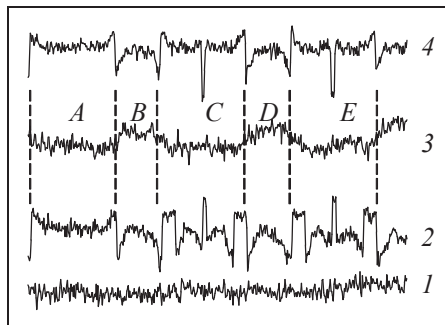


Рис.2

На рис.1 приведено ОРЭ изображение тест-объекта с широкими выступами и канавками (ширины 5 – 30 мкм) и с тестовыми выступами и канавками шириной 1.0 и 1.2 мкм и высотой (глубиной) 300 нм. Рис.2 демонстрирует 4 сигнала (1 – 4), положения которых показаны на изображении на рис.1.

Сигнал 1 соответствует уровню фона на изображении. Как видно на фоне в пределах шумов нет никаких особенностей. Сигналы 2 и 4 характеризуют сканирование рельефа с широкими и узкими выступами и канавка-

ми. Сигнал 3 соответствует сканированию зондом около рельефа таким образом, чтобы сам зонд не попадал на рельеф, а область многократного рассеяния (ОМР) электронов задевала рельеф. Такой метод позволяет отделить в ОРЭ сигнале вклад электронов из ОМР от вклада электронов, создаваемых за счет других механизмов [2].

На сигнале 3 выделены области *A – E*, которые соответствуют прохождению ОМР по широким структурам тест-объекта. Видно, что электроны из ОМР формируют обратный контраст. Аналогичный обратный контраст наблюдается и на структурах с трапециевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок [2]. На сигналах 2 и 4 обратный контраст проявляется в виде вогнутости верха сигнала для выступов (области *A, C, E*) и выпуклости дна сигнала для канавок (области *B, D*).

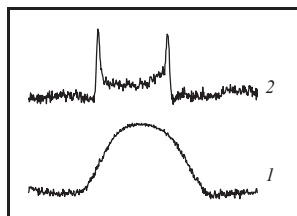


Рис.3

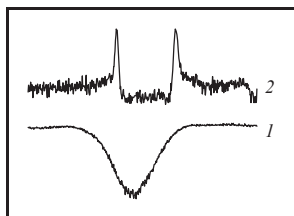


Рис.4

На рис.3 и 4 приведены формы сигналов, полученных при сканировании узких трапециевидных выступов (рис.3) и канавок (рис.4) с номинальной шириной 1.0 мкм, входящих в тест-объект (рис.1), в режиме регистрации ОРЭ (сигналы 1) и ВМЭ (сигналы 2) при энергии электронов зонда 20 кэВ. ОРЭ сигналы имеют прямой контраст и сильно сглаженную форму сигнала. ВМЭ сигналы на рис.3 и 4 доказывают, что такая сглаженная форма не может быть объяснена сглаженной формой трапециевидного рельефа выступов и канавок.

Представленные результаты указывают, что в ОРЭ сигналы дают вклад, по крайней мере, 2 механизма формирования ОРЭ изображения, создающие прямой и обратный контрасты. Обсуждаются возможные механизмы, которые могут давать наблюдаемые эффекты.

1. Ю.А. Новиков. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2011, № 10, 5-11.
2. Ю.А. Новиков. 24 Российская конференция по электронной микроскопии, Черноголовка, ИПТМ РАН, 2012, Тезисы докладов, сс. 300-301.

Изучение мультикремния (структуры, дефектов и примесей, параметров ориентации зерен) методами электронной микроскопии

Л.А. Павлова¹, С.М. Пещерова¹, А.И. Непомнящих¹, К.Ю. Арсентьев², С.С. Колесников³

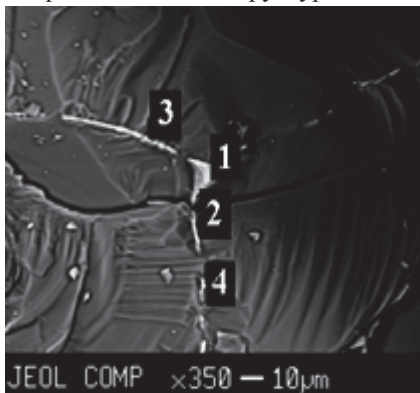
¹ ФГБУН Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск, Фаворского, 1А

² ФГБУН Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

³ Иркутский государственный технический университет (ИрГТУ), Иркутск, Россия

Кристаллы мультикремния, выращенные из металлургического рафинированного кремния вертикальным методом Бриджмена-Стокбаргера изучали на электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализаторе JXA8200 и растровых электронных микроскопах Quanta 200 FEI Company и JEOL JLV_Z4500, оснащенный системой регистрации картин ДОЭ и программным обеспечением Channel 5 для их обработки.

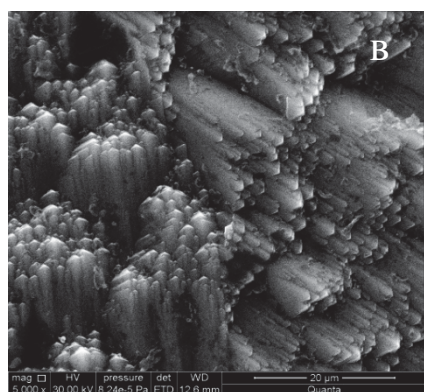
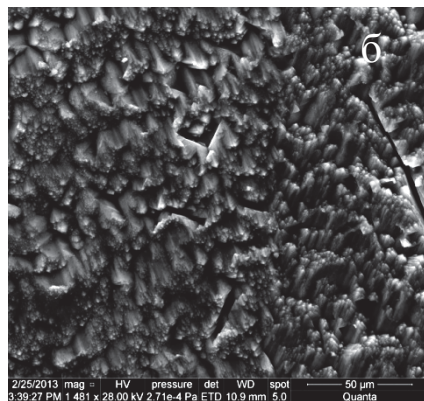
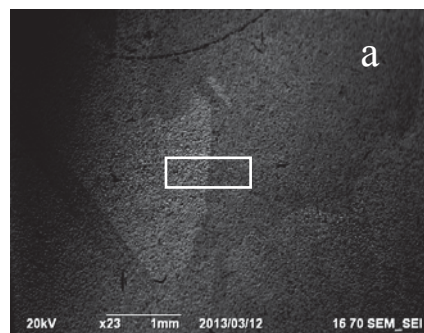
Исследованы распределение примесей в кристаллах мультикремния и процессы формирования микровключений в них. Методами массспектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) проведены комплексные исследования химического состава металлургического кремния и мульти-кремния, выращенного при различных условиях кристаллизации. Изучены размеры и характер распределения микровключений в кристаллах мультикремния (рис.1). По результатам локального (РСМА) и валового (ICP-MS) химических анализов примесного состава мультикремния и металлургического кремния удалось выявить особенности состава и характер распределения микровключений в структуре в зависимости от параметров кристаллизации.



Выявлены многокомпонентные (из трех и более элементов) микровключения размером до 100 микрон (в слитках, выращенных при высоких скоростях (1,5 см/ч) кристаллизации) и малокомпонентные микровключения размером до одного микрона (в слитках, полученных при скоростях от 0,5 до 1 см/ч). Металлические примеси группы железа концентрируются во включениях.

Рис. 1. Включения на сколе кристалла.

Проведены исследования зеренной структуры кристаллов мультикремния методом растровой электронной микроскопии и дифракции отраженных электронов. Обнаружено, что контраст получаемого изображения при сканировании полированных поверхностей мультикремния в режиме



обратно рассеянных электронов на микроанализаторе обусловлен принадлежностью контрастирующих зерен на исследуемом участке поверхности к различным кристаллографическим ориентациям. Границы изменения контрастности цвета, в свою очередь, представляют собой высокоугловые границы зёрен, принадлежащих к различным кристаллографическим ориентациям. Соответственно, малоугловые внутризёренные границы на полированных поверхностях наблюдать невозможно, так как степень контрастности изображения соседних областей зёрен напрямую зависит от степени их разориентации. Следовательно, наблюдаемые с помощью РЭМ контраст изображения зёренной структуры полированных поверхностей (в режиме обратно-рассеянных электронов) и особенности взаимного расположения фигур травления обусловлены принадлежностью зёрен мультикремния к различным кристаллографическим ориентациям.

Рис. 2. Изображение поверхности кристалла мультикремния в обратно рассеянных электронах: а - контраст получаемого изображения при сканировании полированной поверхности; б, в – граница между зёрнами мультикремния с различными кристаллографическими ориентациями при разных увеличениях.

Исследование наноструктур, полученных путем газофазного окисления смеси паров цинка и магния

М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов, А.Н. Редькин

ИПТМ РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипяна, 6, +7(49652)44274

Оксид цинка является перспективным широкозонным полупроводником для широкого круга практических применений. Ранее нами было показано, что методом газофазного синтеза могут быть получены упорядоченные массивы квазиодномерных нанокристаллов оксида цинка, отличающиеся высоким кристаллическим качеством. Наряду с чистыми нанокристаллами оксида цинка, интерес представляют легированные различными элементами образцы, а также гибридные наноструктуры на основе различных оксидов.

В данной работе в качестве легирующего компонента был выбран магний, являющийся изовалентной примесью для оксида цинка. Исследованы особенности роста и свойства наноструктур на основе оксида цинка, полученных методом газофазного синтеза из смеси паров металлов. Для этих целей в разработанном нами ранее методе газофазного синтеза массивов наностержней ZnO вместо чистого цинка в качестве исходных компонентов использовались смеси цинка с магнием в различных процентных соотношениях. В качестве подложек применялись кремний, кварц, стекло, как в чистом виде, так и с предварительно выращенными плёнками ZnO. Полученные структуры были исследованы методами растровой электронной микроскопии, катодолюминесценции (КЛ), спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской дифракции. Состав полученных депозитов определяли методами микроанализа и химического анализа. Установлено, что, несмотря на более низкую летучесть магния по сравнению с цинком, его концентрация в полученном депозите может превышать концентрацию цинка. Это связано с большей химической активностью магния по отношению к кислороду. Морфология, размеры и фазовый состав полученных массивов нанокристаллов сильно меняются в зависимости от концентрации магния в исходной смеси. Определенное влияние на морфологию полученных наноструктур оказывает наличие предварительно выращенного подслоя оксида цинка. В целом, полученные наноструктуры отличались большим разнообразием. Проведенное исследование продемонстрировало возможность совместного газофазного осаждения оксидов цинка и других металлов и получения таким методом наноструктур с новыми свойствами.

Работа выполнена при поддержке гранта 12-02-00326



О модифицированной модели независимых источников для расчета распределения неосновных носителей заряда в двухслойном полупроводнике

Е.В. Серегина¹, М.А. Степович¹, А.М. Макаренков²

¹ *ФГБОУ ВПО Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, ул. Степана Разина, д. 26, Калуга, 248023, Россия*

² *Калужский филиал ФГБОУ ВПО Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана, ул. Баженова, д. 4, Калуга, 248600, Россия*

Для количественного описания явления диффузии неравновесных неосновных носителей заряда (ННЗ), генерированных в полупроводнике внешним энергетическим воздействием (электронным пучком или электромагнитным излучением), обычно используются следующие две модели:

1) т.н. модель коллективного движения ННЗ [1, 2], согласно которой на диффузию неравновесных ННЗ из любого микрообъема полупроводника оказывают влияние другие электроны или дырки из других микрообластей материала. Математически это выражается в том, что в дифференциальное уравнение диффузии в качестве функции генерации ННЗ (правая часть дифференциального уравнения) входит функция, описывающая зависимость от координат плотности ННЗ, генерируемых в единицу времени в мишени. Эта модель успешно используется для количественного описания процессов диффузии ННЗ в однородных полупроводниках;

2) т.н. модель независимых источников, согласно которой на диффузию неравновесных ННЗ из любого микрообъема полупроводника не оказывают влияния другие электроны или дырки из других микрообластей материала. Математически это выражается в том, что сначала решается уравнение диффузии для каждого из точечных источников ННЗ, после чего посредством интегрирования по объему, занимаемому источниками ННЗ, находится распределение ННЗ в полупроводнике в результате их диффузии. Идея такого подхода заимствована из классической работы [3] и использовалась нами в задачах математического моделирования стохастического явления диффузии ННЗ в однородных полупроводниковых материалах [4, 5]. Эта модель является перспективной для количественного описания процессов одномерной диффузии ННЗ в неоднородных и многослойных планарных структурах. Так, в работе [6] при использовании модели независимых источников было получено аналитическое выражение для расчета распределения ННЗ, генерированных широким электронным пучком в структуре типа “эпитаксиальная пленка-подложка”, созданной на

базе одного и того же полупроводникового материала. В этом случае процесс рассеяния электронов пучка в структуре можно описывать как для однородной мишени, после чего рассматривать диффузию генерированных ННЗ раздельно в первом материале (пленке) и втором материале (подложке). Расчеты проводились для параметров, характерных для полупроводниковой структуры “эпитаксиальная пленка GaAs-монокристаллическая подложка GaAs” с разным (но одинаковым внутри каждого из материалов) уровнем легирования примесями – в этом случае электрофизические параметры (диффузионная длина и др.) в каждом материале различны, а на границе раздела “пленка-подложка” имеют разрыв первого рода.

В настоящей работе предложена модификация последней модели, состоящая в том, что вместо кусочно-постоянных коэффициентов (электрофизических параметров) дифференциального уравнения диффузии ННЗ и дельта-функции, входящей в его правую часть, используются их новые аппроксимации, основанные на использовании тригонометрических выражений в виде рекурсивных функций [7, 8]. Предлагаемые аппроксимирующие функции являются непрерывными и аналитическими и потому на границе слоев они в большей степени, чем ступенчатые функции, соответствуют зависимости значений реальных электрофизических параметров от координаты [9].

Проведено сравнение численного решения уравнения диффузии ННЗ методом конечных разностей с аппроксимирующими функциями и точного аналитического решения этого уравнения с кусочно-постоянными коэффициентами. Показано влияние аппроксимаций на результат.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 1.6107.2011) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-01-00088).

1. *D.B. Wittry., D.F. Kyser.* J. Appl. Phys., 1967, 38, 375.
2. *T.S. Rao-Sahib, D.B. Wittry* J. Appl. Phys., 1969, 40, 3745.
3. *W. Van Roosbroeck* J. Appl. Phys., 1955, 26, 1, 380-387.
4. *Е.В. Серегина, А.М. Макаренков, М.А. Степович* Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2009, 6, 80-95.
5. *Е.В. Серегина, А.М. Макаренков, М.А. Степович* Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012, 4, 47-55.
6. *М. А. Степович, М. Г. Снопина, А. Г. Хохлов* Прикладная физика, 2004, 3, 61-65.
7. *С.В. Алюков* Математическое моделирование, 2011, 23, 3, 75-88.
8. *С.В. Алюков* ВАНТ, 2013, 2, 57-62.
9. *D.H. Baek, S.B. Kim, D.K. Schroder* J. Appl. Phys., 2008, 054503, 104.

Об одном методе моделирования распределения неосновных носителей заряда, генерированных электронным зондом в полупроводниках

М.А. Степович¹, А.Н. Амрастанов¹, С.А. Гинзгеймер²

¹ Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, 248023, г. Калуга, ул. Степана Разина 26, Россия

² Калужский филиал Московского государственного университета им. Н.Э. Баумана, 248600, г. Калуга, ул. Баженова 2, Россия

Диффузия генерированных в полупроводнике неосновных носителей заряда (ННЗ) является одним из наиболее важных процессов, позволяющих проводить количественные исследования с использованием, например, катодoluminesцентного излучения или посредством регистрации тока, наведенного в полупроводнике электронным зондом.

Процесс диффузии ННЗ для широкого электронного пучка хорошо изучено. В работе [1] приведены расчеты и анализ полученных с использованием метода независимых источников распределений ННЗ, генерированных широким электронным пучком в различных полупроводниковых материалах. Возможность применения модели независимых источников для расчета распределения ННЗ, генерированных в двухслойном полупроводнике широким электронным пучком, приведено в [2].

В силу сложности процесс диффузии для остро сфокусированного электронного пучка изучено мало. В работе [3] приведена функция Грина задачи расчета распределения ННЗ. Однако решение, основанное на указанной в [3] функции Грина, является сложным и при вычислении требует существенного машинного времени для получения ответа приемлемой точности.

Данная работа посвящена поиску менее ресурсоемкого решения задачи расчета распределения ННЗ, генерированных остро сфокусированным электронным пучком. Для этой цели предлагается аппроксимировать область распределения ННЗ цилиндром с осью, направленной вглубь полупроводника в точке падения пучка, с радиусом $R = L + R_e$, где L – диффузионная длина, а R_e – глубина проникновения первичных электронов, рассчитанная по формуле, показанной в работе Канайи и Окаямы [4]:

$$R_e = \frac{0,0276A}{\rho Z^{0.889}} E_0^{1.67}, \quad (1)$$

где Z – порядковый номер, A – атомный вес, ρ – плотность материала, E_0 – энергия первичных электронов.

В качестве функции генерации предлагается использовать описанную в [5] математическую модель, основанную на возможности раздельного количественного описания вклада энергии поглощенных в мишени и обратно рассеянных электронов.

В результате проведённых расчётов получено выражение, позволяющее находить искомое распределение ННЗ в полубесконечном однородном полупроводниковом материале в виде суммы ряда. Проведено сравнение данного решения в виде суммы ряда с решением, приведенным в работе [2].

Некоторые возможности метода для проведения практических расчетов проиллюстрированы на примере классических полупроводниковых материалов, широко используемых в электронной технике.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 1.6107.2011) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-01-00088).

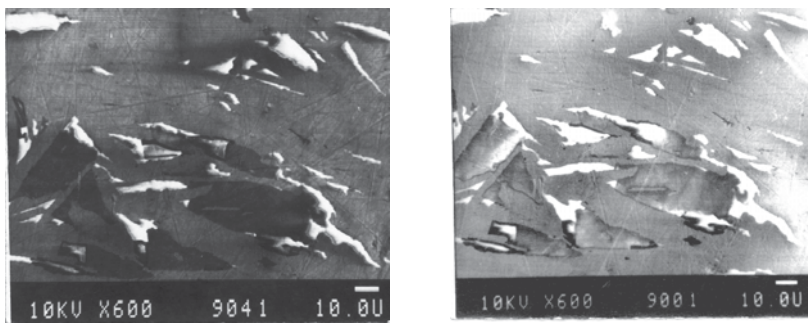
1. *А.А. Белов, В.И. Петров, М.А. Степович.* Изв. РАН. Сер. физ., 2002, 9, 1317-1322.
2. *М.А. Степович, М.Г. Снопина, А.Г. Хохлов.* Прикладная физика, 2004, 3, 61-65.
3. *W. Van Roosbroeck.* J. Appl. Phys., 1955, 26, 380-391.
4. *K. Kanaya, S. Okayama.* J. Phys. D: Appl. Phys., 1972, 5, 43-58.
5. *Н.Н. Михеев, В.И. Петров, М.А. Степович.* Изв. Академии Наук СССР. Сер. физ. 1991, 55, 1474-1482.

Низкотемпературная растровая электронная микроскопия поверхности сверхпроводника $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

Ю.Я. Томашпольский, С.Г. Прутченко

Государственный научный центр Российской Федерации научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Воронцово поле, 10

При температурах ниже 300К проведены электронно-микроскопические исследования микроструктуры и элементного состава поверхности монокристаллов ВТСП $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, сделаны оценки интенсивности вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) и ее температурной зависимости в локальных участках. Установлено, что в интервале 300-70 К при исключении влияния микрорельефа и химического состава основным фактором, определяющим различие электронно-микроскопического контраста отображения поверхности ВТСП, является изменение электронной структуры. Показана возможность количественной оценки интенсивности ВЭЭ по измерениям электронно-микроскопического контраста с использованием кривой почернения (рис.1,2). Проведена интерпретация результатов на основе модельных представлений о вторично-электронной эмиссии.



а

б

Рис.1. Растровые микрофотографии поверхности $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$:
а) 300 К; б) 70 К

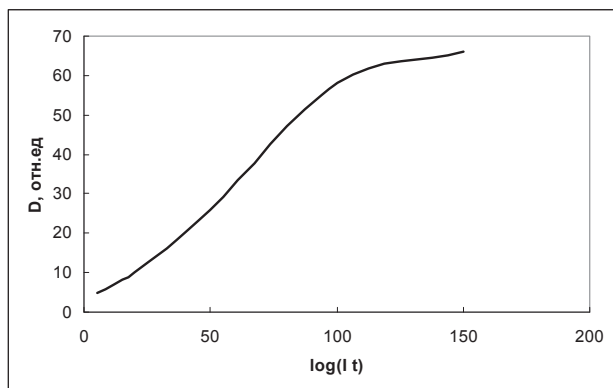


Рис.2.. Кривая почернения

Присутствие включений, изображение которых имеет контраст, значительно отличающийся от фазы ВТСП, либо близкий к нему, но проявляющий иное температурное поведение, является существенной дополнительной базой для локального фазового анализа при оптимизации технологий синтеза ВТСП материалов.

Математическая модель трёхмерной диффузии и катодолюминесценции неравновесных носителей заряда, генерированных электронным зондом в полупроводниковом материале

Д.В. Туртин¹, А.Н. Поляков², М.А. Степович²

¹ *Ивановский филиал Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова, 153000, г. Иваново, ул. Дзержинского, д. 53, Россия*

² *Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, 248023, г. Калуга, ул. Ст. Разина, д. 26, Россия*

Остро сфокусированный электронный пучок предлагается использовать для изучения пространственного (трёхмерного) транспорта экситонов в прямозонных однородных материалах и многослойных гетероструктурах. Ранее [1] нами рассмотрен случай латерального (двумерного, параллельного поверхности образца) движения экситонов. В качестве объектов в экспериментах были использованы широкозонные полупроводниковые образцы GaN и гетероструктуры ZnMgO/ZnO с квантовой ямой ZnO, покрытые непроницаемой для КЛ излучения маской, имеющей круглые отверстия различного диаметра (порядка диффузионной длины экситонов). Отметим, что такие гетероструктуры являются наиболее перспективными кандидатами для создания СВЧ полевых транзисторов для работы, в том числе, и в неблагоприятных условиях внешней среды, а также для работы при высоких напряжениях. Возбуждение катодолюминесценции (КЛ) в полупроводниковой мишени производилось пульсирующим электронным зондом растрового электронного микроскопа с длительностью импульса порядка десятков наносекунд. В результате такого воздействия в объеме образца формируется квазиравновесие между процессами рекомбинации и генерации носителей заряда. В случае, если электронный пучок отклоняется от образца при помощи системы бланкирования (пучок передвигается из круглого отверстия, где он падал на полупроводник, на маску, экранирующую полупроводник), интенсивность КЛ излучения начинает спадать за счет преобладания процесса рекомбинации. Информация о рекомбинации экситонов может быть получена, если кинетика КЛ излучения регистрируется в области спектра, характерной для эмиссии экситонов. Если измерения проводятся в открытой области образца (вдали от края маски), то спад кинетики КЛ за счет рекомбинации экситонов может быть довольно хорошо описан экспоненциальной моделью. Это дает возможность непосредственно получать значение времени жизни экситонов по результатам эксперимента. Если же измерения осуществляются при возбуждении КЛ в

центре одного из отверстий в маске, то спад кинетики КЛ (при корректном выборе диаметра отверстия) происходит быстрее, чем в открытой области образца за счет того, что часть экситонов диффундирует под маску, рекомбинирует там и это излучение не выходит наружу. В этом случае преимущественно латеральный транспорт экситонов может реализовываться в квантовых ямах и в условиях низкого ускоряющего напряжения РЭМ (единицы киловольт), когда генерация и рекомбинация экситонов происходит преимущественно в приповерхностной области образца. Проводя измерения при различных температурах, из сравнения теории и эксперимента можно получить зависимость коэффициента диффузии от температуры, а затем, используя соотношение Эйнштейна, зависимость подвижности экситонов от температуры (от 5 К и выше). Предлагаемый подход проведения эксперимента использовался ранее, новыми здесь является разработанная нами математическая модель трёхмерной КЛ и метод идентификации параметров полупроводников с использованием этой модели. Отметим, что в условиях реального эксперимента имеет место поглощение КЛ излучения в объёме полупроводника, что может быть необходимым при использовании более высоких энергий зонда для обеспечения необходимой интенсивности КЛ, что разработанная нами ранее двумерная модель [1] не учитывает; также в наших ранних расчётах использовался упрощённый вид функции генерации ННЗ.

Полученные нами предварительные результаты показали, что методы математического моделирования позволяют получить необходимую количественную информацию об объекте исследования, если учесть и процессы, происходящие в объёме мишени, и истинный вид функции генерации ННЗ.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 1.6107.2011) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-01-00088).

1. *А.Н. Поляков., М. Noltemeyer, T. Hempel, J. Christen, М.А. Сменович.* Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012, 11, 35-40.

Исследование характеристик пористого кремния и германия с наночастицами серебра, полученных методом ионной имплантации

Д.Р. Хамидуллин, А.Р. Бадрутдинов, А.И. Самохина, А.А. Трифонов, Е.В. Нуждин

«Казанский национально исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева – КАИ», 420111, г. Казань, К.Маркса 31/7

В данной работе рассматривается методика синтеза слоев пористого кремния с наночастицами серебра, основанная на методе высокодозовой низкоэнергетической имплантации ионами металла монокристаллического кремния. На сегодняшний день слои пористого кремния (PSi) как высокоперспективный материал нашел широкое применение в таких областях как микро-, нано- и оптоэлектроника, а также в областях сенсорики, биосенсорики и солнечных батарей.

В ряде недавних публикаций было показано, что для повышения эффективности проявления оптических свойств PSi, таких как, например, фотолюминесценция, отражательная способность и др., в структуру или на поверхность PSi различными способами добавляют наночастицы благородных металлов, в частности, серебра. Коллективное возбуждение электронов проводимости в металлических наночастицах (поверхностный плазмонный резонанс) под действием электромагнитной волны света и, тем самым, вызванное резонансное усиление локального поля стимулирует проявление оптических эффектов композиционной среды.

Для получения композиционного PSi-материала была использована подложка монокристаллического Si p – типа проводимости с кристаллографической ориентацией (111). Имплантация проводилась ионами Ag⁺ с энергией 30 keV при дозе облучения $1.5 \cdot 10^{17}$ ion/cm² и плотности тока в ионном пучке 4 μ A/cm² на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре облучаемого Si. Наблюдение морфологии поверхности и рентгеноспектальный микроанализ имплантированного Si проводились на высококоразрешающем сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Auriga Zeiss. Для проведения анализа химических элементов на СЭМ был использован энергодисперсионный спектрометр Oxford Instruments INCA X-MAX. Измерения профиля и глубины пор (cross-section) на PSi проводились на атомно-силовом микроскопе (ACM) Innova Bruker. В дополнительном эксперименте, с целью оценки эффекта распыления или вспучивания поверхности, на подложку Si во время имплантации накладывалась сетчатая никелевая маска с квадратными ячейками размером 40 мкм, с целью формиро-

вания ступеньки между облучаемой и не облучаемой частями поверхности Si. Кристалличность структуры имплантированного Si оценивалась по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС), регистрируемым на спектрометре ДФС-52 при комнатной температуре и возбуждаемым непрерывным аргоновым лазером ЛГН-502 на длине волны 448 нм при мощности излучения 50 мВт.

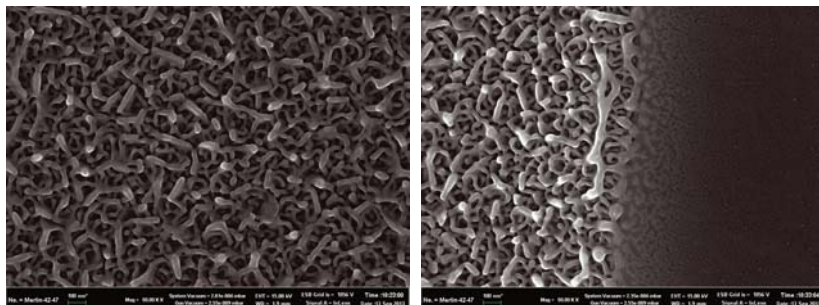


Рис. 1 Морфология поверхности наноструктурированного германия.

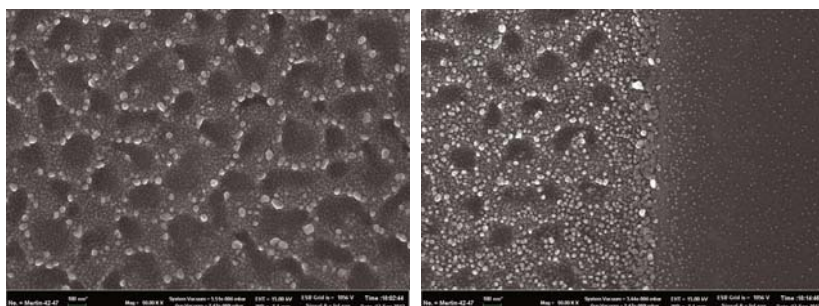


Рис. 2 Морфология поверхности наноструктурированного кремния.

Микроскопические исследования распределения красителя в полимерной пленке

В.А.Черезова¹, П.Р. Казанский¹, И.В. Чернов²

¹ ООО «Системы для микроскопии и анализа», 143025, Московская область, Одинцовский район, д. Сколково, ул. Новая, д. 100 БЦ «Урал»

² ООО «Лаборатория микроструктурных носителей», 129344, г. Москва, ул. Искры, д. 31, к.1, пом. II, ком. 7б.

В настоящее время актуальным является вопрос создания средств защиты документов от подделок. Одна из последних разработок – окрашенный пленочный носитель информации для защиты изделий и документов от подделки и копирования, уникальность которого заключается в наличии так называемых микрометок (рисунок 1, а), своеобразного микрорельефа, являющегося результатом производства данного продукта.

Целью настоящей работы являлось исследование методами растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии распределения красителя в полимерной пленке и определение его состава. С помощью двулучевой аналитической системы Quanta 3D FEG в образцах были изготовлены поперечные срезы, на которых видны некоторые включения, распределенные по всей глубине выполненного сечения (рисунок 1, б), однако ожидаемого увеличения плотности распределения включений в области под микрометками не наблюдалось.

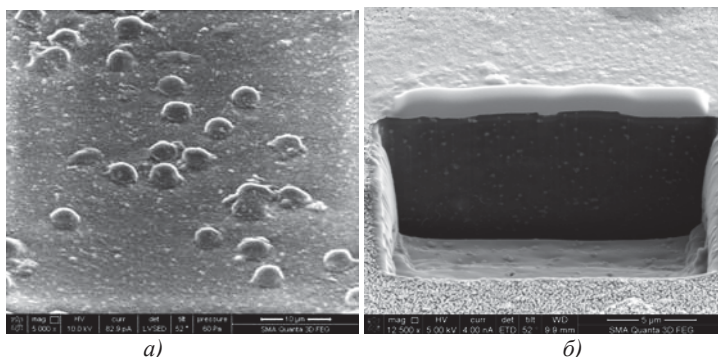


Рис. 1. Изображения СЭМ (Quanta 3D FEG): а) съемка в условиях низкого вакуума без напыления проводящего слоя; б) Изображение поперечного среза материала.

С помощью двулучевой системы Quanta 3D FEG, оснащенной микроманипулятором производства компании Kleindiek, при помощи фокусирован-

ного ионного пучка (Ga^+) с энергией 30 кэВ из образца была вырезана, извлечена и доутонена до толщины менее 100 нм фольга поперечного сечения [1] для дальнейшего анализа методами просвечивающей электронной микроскопии (Теснаі G2 F20S-Twin TMP). ПЭМ анализ показал, что включения в полимерной матрице представляют собой равноосные кристаллиты размером порядка 100 нм. Состав частиц, по результатам элементного анализа (картирование, анализ в области и точке), - оксид титана. Учитывая результаты, полученные методами электронной микроскопии, можно утверждать, что используемая технология производства пленочного носителя информации не влияет на характер распределения вводимого красителя в данном материале.

1. *F. Rivera, R. Davis, R. Vanfleet. Alternative FIB TEM Sample Preparation Method For Cross-Sections Of Thin Metal Films Deposited On Polymer Substrates // Microscopy and Microanalysis. Vol. 19, No. 4, 2013.*

VI.

Сканирующая зондовая микроскопия



Исследование мемристорного эффекта оксидных наноразмерных структур титана, полученных методом локального анодного окисления

В.И. Авилов, В.А. Смирнов

*Южный федеральный университет,
344006, г.Ростов-на-Дону, ул.Большая Садовая, 105/42, Россия*

Открытие мемристорного эффекта (способности структуры переключаться между состояниями с высоким и низким сопротивлениями) на оксидах металлов в 2007 году привело к возможности изготовления элементов резистивной оперативной памяти (RRAM). Ожидается, что элементы RRAM будут обладать высокими быстродействием и степенью интеграции, а также иметь низкое энергопотребление и являются энергонезависимыми. При этом возникает необходимость разработки новых технологических процессов формирования мемристорных структур с латеральными размерами менее 100 нм, так как применение методов оптической литографии для изготовления таких структур затруднительно. Одним из актуальных решений данной проблемы является метод локального анодного окисления (ЛАО) с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ), позволяющий формировать структуры с высоким пространственным разрешением, а также избежать дополнительных операций, связанных с нанесением, экспонированием и удалением фоторезиста.

Поэтому целью данной работы является исследование мемристорного эффекта на оксидных наноразмерных структурах (ОНС), полученных методом ЛАО титана.

Для проведения экспериментальных исследований была получена ОНС с латеральными размерами 4×4 мкм и высотой 5 нм методом ЛАО пленки титана (рис. 1). Затем проводилось сканирование структуры с приложением импульсов напряжения по растровому шаблону амплитудой +4 В, в результате чего на поверхности ОНС были сформированы области с низким сопротивлением, отображение тока растекания которых представлено на рис. 2, а. Обратное переключение полученных областей проводилось путем сканирования поверхности структуры при приложении импульсов напряжения -4 В; отображение тока растекания структуры после переключения представлено на рис. 2, б.

Анализ полученных результатов показал, что в результате приложения импульсов напряжения +4 В области структуры переключаются в низкоомное состояние с сопротивлением 11,1 ГОм, в то время как исходные области структуры находятся в высокоомном состоянии с сопротивлением

153,1 ГОм. В результате приложения импульсов напряжения -4 В вся поверхность структуры переключалась в высокоомное состояние с сопротивлением 155,1 ГОм.

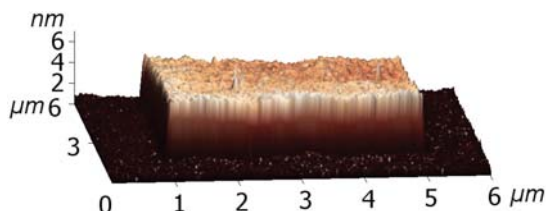


Рис. 1. АСМ-изображение оксидной наноразмерной структуры титана.

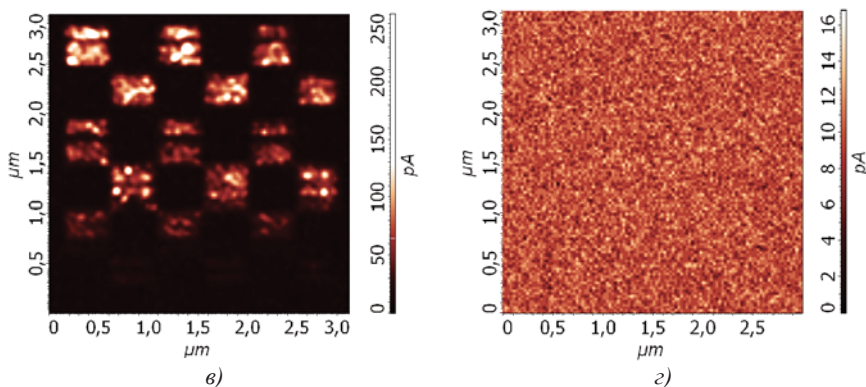


Рис. 1. Ток растекания по поверхности ОНС:

- а) – после формирования областей с низким сопротивлением;
б) – после переключения в состояние с высоким сопротивлением.

В результате проведенных экспериментальных исследований было показано, что ОНС, полученные методом локального анодного окисления титана обладают мемристорным эффектом. Показана возможность проведения операций записи и стирания информации на основе мемристорного эффекта оксида титана. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов изготовления элементов резистивной памяти на основе оксидных наноразмерных структур титана.

Исследование процессов травления полупроводниковых структур фокусированным ионным пучком для формирования средств зондовой нанодиагностики

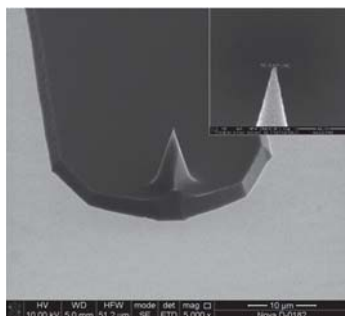
О.А. Агеев, А.С. Коломийцев, В.А. Смирнов, А.В. Внукова, А.А. Шемерянкин

*ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет»,
347928, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2, Россия*

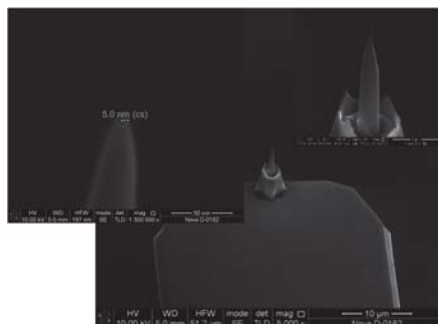
В настоящее время одним из наиболее перспективных методов диагностики параметров микро- и наноразмерных структур является атомно-силовая микроскопия (АСМ). Основное влияние на точность определения параметров наноструктур методом АСМ оказывают форма, радиус закругления острия и электрические параметры зондового датчика, представляющего собой закрепленную на основании кремниевую балку с острием на конце [1]. Применяемые в АСМ зондовые датчики, изготавливаются с использованием традиционных технологий микроэлектроники, что накладывает существенные ограничения на номенклатуру их параметров. Это приводит к возникновению большого числа артефактов, снижающих качество проводимых исследований.

Применение фокусированных ионных пучков (ФИП) позволяет производить формирование и модификацию острия зондовых датчиков с целью достижения оптимальных значений радиуса закругления острия, угла конусности и аспектного соотношения. Сущность метода ФИП заключается в локальном ионно-лучевом травлении материалов потоком ускоренных до 30 кэВ ионов галлия с разрешением около 10 нм [2].

В данной работе экспериментальные исследования по формированию АСМ-зондов с улучшенными параметрами методом ФИП производились на электронно-ионном микроскопе Nova NanoLab 600 (FEI Company). В качестве исходного образца был использован стандартный кантилевер NSG-11 (ЗАО «НТ-МДТ» г. Зеленоград) со следующими параметрами: радиус закругления острия: 12 нм, аспектное соотношение: 4:1, угол конусности: 22° (рис. 1,а). Ионно-лучевое травление ФИП образца производилось с использованием набора растровых графических шаблонов, представляющих собой концентрические кольца уменьшающегося диаметра. Травление производилось при следующих параметрах ионно-лучевого воздействия: ускоряющее напряжение: 30 кэВ, ток ионного пучка: 30 пА, время воздействия пучка в точке: 1 мкс. После проведения травления острие модифицированного зондового датчика исследовалось методом растровой электронной микроскопии (рис. 1,б).



а)



б)

Рис. 1. РЭМ-изображения АСМ-зондов: а) до модификации методом ФИП (аспектное соотношение 4:1); б) после модификации методом ФИП (аспектное соотношение 30:1).

Для оценки качества формирования зонда были проведены исследования калибровочной решетки TGZ 1 в режиме динамической АСМ на сканирующем зондовом микроскопе Solver P-47 Pго с использованием стандартного зонда NSG-11 и зонда, модифицированного методом ФИП. В результате исследований показано, что параметры калибровочной решетки, измеренные модифицированным зондом, наиболее точно соответствуют паспортным данным, в отличие от параметров, измеренных стандартным зондом.

Таким образом, применение метода ФИП является перспективным с точки зрения формирования и модификации острия зондовых датчиков для решения специализированных задач зондовой нанодиагностики и нанометрологии.

1. *В.К. Неволин*, Зондовые нанотехнологии в электронике, М.: Техносфера. – 2006. – 160 с.
2. *О.А. Ageev, А.С. Kolomiitsev, В.Г. Konoplev*, Semiconductors vol.45, №13 (2011), pp. 89-92.

Нейтрализация электростатического заряда на диэлектрических поверхностях при их исследованиях методом АСМ

С.А. Билоконь

Черкасский государственный технологический университет, Украина, г. Черкассы

Как известно [1], эффективным способом нейтрализации электростатического заряда на диэлектрических поверхностях при их исследовании методом АСМ в контактном режиме является повышение влажности воздуха. Однако данный способ применим при исследовании биологических объектов, а также крупных трещин и неровностей поверхности. При исследовании же наноструктур и наночастиц, точность и достоверность результатов сканирования остается недостаточно высокой. Это связано с тем, что повышение влажности воздуха приводит к повышению степени влияния капиллярной взаимодействия [2]. Автором предлагается новый способ нейтрализации заряда, который заключается в следующем.

В систему подвода зонда атомно-силового микроскопа к исследуемой поверхности встраивается модуль удаления остаточного трибоэлектрического заряда, состоящий из призмы разделения луча и эллиптического зеркала. Таким образом, путем генерирования высококогерентного электромагнитного излучения лазерным диодом системы позиционирования зонда в месте контакта зонда с диэлектрической поверхностью формируется зона проводимости. Высококогерентное электромагнитное излучение фокусируется на микрозеркало, которое находится на торце консоли кремниевого зонда атомно-силового микроскопа. Отражаясь от этого зеркала, луч попадает на призму, разделяющую лазерный луч системы подвода на два одинаковых по интенсивности пучка, один из которых распространяется в том же направлении – к фотодетектору отклонения консоли. Другой луч попадает на эллиптическое зеркало, назначение которого сформировать узкую полосу высококогерентного излучения вдоль всей строки сканирования, охватывая при этом, как поверхность образца, так и кремниевый зонд атомно-силового микроскопа.

В результате облучения заряженной поверхности исследуемого образца и зонда когерентным электромагнитным излучением происходит процесс многофотонной ионизации узкого участка этой поверхности. В результате повышается подвижность носителей заряда, что приводит к их «стеканию» на заземленный элемент держателя образца. Тем самым накопление электростатического трибоэлектрического заряда не происходит.

Результаты исследования показали, что использование способа удаления остаточного трибоэлектрического заряда, которым оснащается система подвода зонда атомно-силового микроскопа, позволяет провести более точное и надежное определение микрогеометрии диэлектрических поверхностей при их сканировании кремниевым зондом в контактном режиме, рис. 1.

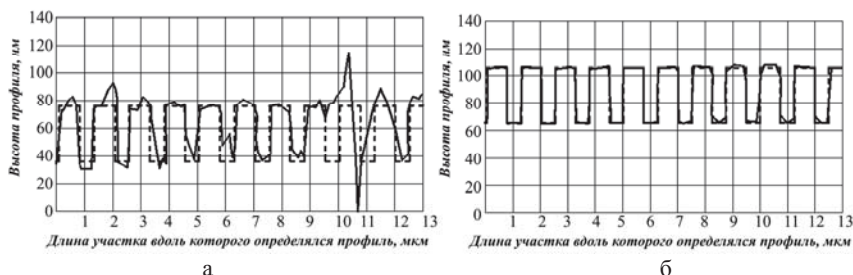


Рис. 1. Профилограмма сканирования дифракционной решетки: а – при возникновении трибоэлектрического заряда; б – после нейтрализации избыточного заряда на зонде АСМ и исследуемой поверхности

— — — — — - профилограмма, полученная методом АСМ
 — — — — — - реальный рельеф

В результате анализа было установлено, что снятие электростатического заряда путем повышения влажности воздуха не всегда рационально из-за негативного действия капиллярных сил, искажающего результат сканирования. Был предложен альтернативный метод снятия электростатического заряда путем воздействия высококогерентного излучения, повышающий точность измерения геометрических параметров дифракционной решетки.

1. Толстихина А.Л. Атомно-силовая микроскопия кристаллов и пленок со сложной морфологией поверхности : дис. ... докт. физ.-мат. наук / Толстихина Алла Леонидовна – Москва, 2013.
2. Гидрофильное взаимодействие зонда атомно-силового микроскопа с диэлектрической поверхностью / С.А. Билоконь [и др.] // Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи: II всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів 19-20 жовтня 2012 р.: матер. доповідей. – Луцьк. – 2012. – С. 33-35.

Электростатическая силовая микроскопия многостенных углеродных нанотрубок, легированных азотом

В.В. Болотов¹, Н.А. Давлеткильдеев¹, Д.В. Стецько¹, Ю.А. Стенькин¹,
И.А. Лобов²

¹ Омский научный центр СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

² Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
644077, г. Омск, пр. Мира, 55А

Исследования электрических свойств углеродных нанотрубок (УНТ) методом электростатической силовой микроскопии (ЭСМ), опубликованные в литературе, практически полностью выполнены на одностенных УНТ. Имеются единичные работы, посвященные ЭСМ исследованию многостенных УНТ [1] и совсем отсутствуют данные по ЭСМ легированных УНТ. Целью данной работы являлось установление особенностей ЭСМ контраста для многостенных УНТ, легированных азотом.

УНТ синтезировались методом CVD в результате пиролиза паров толуола (для нелегированных) или ацетонитрила (для легированных) при 850 °С с добавлением ферроцена в качестве катализатора. Концентрация азота в полученных УНТ составила около 4 ат. %.

В качестве образцов использовались УНТ, осажденные на подложку p^+-Si/SiO_2 с толщиной окисла 140 нм. ЭСМ измерения проводились на атомно-силовых микроскопах MFP-3D SA (Asylum Research) и Solver Pro (NT-MDT) в двухпроходном режиме в атмосфере сухого азота. Между зондом и слоем p^+-Si подложки прикладывалось напряжение -5...+5 В.

Контраст полученных ЭСМ изображений демонстрирует проводящий характер как нелегированных, так и легированных УНТ (рис. 1а). Светлый ореол вокруг УНТ обусловлен дополнительным к емкостной связи зонд-подложка электростатическим взаимодействием зонда с нанотрубкой, благодаря наличию в ней свободных носителей заряда. Темный контраст от нанотрубки внутри ореола связан с частичным экранированием проводящей нанотрубкой емкостной связи зонд-подложка.

На основе результатов работы [2] разработана теоретическая модель, учитывающая электростатическое взаимодействие зонда с УНТ и качественно описывающая наблюдаемую форму профиля ЭСМ сигнала (рис. 1а, вставка).

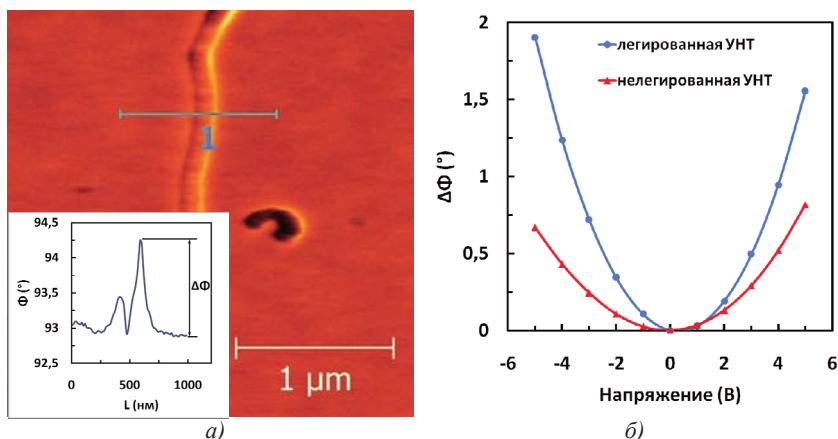


Рис. 1. а) ЭСМ изображение легированной азотом УНТ диаметром 20 нм при смещении на зонде -5В (на вставке показаны профиль ЭСМ изображения вдоль линии 1 и измеряемая величина ЭСМ сигнала (фазовый сдвиг) $\Delta\Phi$); б) зависимость величины ЭСМ сигнала от приложенного смещения к зонду для легированной УНТ диаметром 20 нм и нелегированной УНТ диаметром 19 нм.

Анализ зависимостей ЭСМ сигнала от величины и полярности приложенного напряжения с учетом коррекции сдвига, обусловленного внешней контактной разностью потенциалов между зондом и подложкой, позволил установить, что для легированных УНТ всегда наблюдается усиление ЭСМ сигнала при отрицательном смещении на зонде (рис. 1б). Для нелегированных УНТ различия в ЭСМ контрасте при изменении полярности смещения либо не наблюдается, либо имеется незначительное увеличение ЭСМ сигнала при положительном смещении на зонде (рис. 1б).

Наблюдаемое в легированных УНТ усиление ЭСМ сигнала при отрицательном смещении на зонде связано с наличием внешней контактной разности потенциалов между зондом и легированной нанотрубкой, так, что нанотрубка находится под дополнительным отрицательным потенциалом относительно зонда, для компенсации которого, необходимо приложить дополнительное положительное смещение к зонду. Увеличение контактной разности потенциалов может быть следствием повышения уровня Ферми в УНТ при легировании их азотом.

1. M. Zdrojek, T. Melin, H. Diesinger, D. Stievenard, W. Gebicki, L. Adamowicz. J. Appl. Phys., 2006, 100, 114326.
2. C. Staii, A.T. Johnson Jr., N.J. Pinto. Nano Lett., 2004, 4, 859-862.

Измерение локальных характеристик доменной структуры классического сегнетоэлектрика TGS методом АСМ

Р.В.Гайнутдинов, Н.В.Белугина, А.Л.Толстихина

*Институт кристаллографии им А.В. Шубникова РАН,
119333, г.Москва, Ленинский пр-т, 59, Россия*

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) как метод характеристики поверхности на наноскопическом уровне обеспечивает самой разносторонней информацией о нано- и микрорельефе и локальных электрических свойствах сегнетоэлектриков, что крайне важно для решения фундаментальных и практических задач сегнетоэлектричества. Принципиальной задачей считается измерение ширины доменной стенки. Установление параметров доменной структуры также необходимо для оценки качества сегнетоэлектрических кристаллов и оптимизации различных технологий. Например, с точки зрения оптики толстые доменные стенки считаются негативным фактором, поскольку на них идет рассеяние света. Хотя теоретические оценки ширины доменной стенки для классического сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата (TGS) дают величины порядка параметра кристаллической решетки, экспериментальные величины отличаются от идеальных. В работе приведены результаты измерений параметров доменной стенки кристаллов TGS в различных режимах АСМ, проводится сопоставление с известными литературными данными [1] и сделан анализ возможностей и ограничений различных режимов АСМ в изучении сегнетоэлектрических доменов.

Кристаллы TGS - $(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)\text{SO}_4^{2-}$ были выращены в ИК РАН методом изотермического испарения при $T > T_c = 49,5^\circ\text{C}$. Подготовку и изучение поверхности свежего скола (010) кристаллов проводили в условиях чистой зоны «TRACKPORE ROOM-05» на приборе Ntegra prima (НТ-МДТ) при относительной влажности 35% и температуре 24°C . Показано, что измеряемая в АСМ ширина доменной стенки зависит от применяемой методики и специфики взаимодействия зонда с поверхностью и варьируется от 9 до 2000 нм. В контактном режиме АСМ зарегистрирована минимальная ширина доменной стенки 9 нм, методом микроскопии пьезоотклика (МПО) – 30 нм, методом сканирующей резистивной микроскопии (СРР) – 400 нм, методом электростатической силовой микроскопии (ЭСМ) – 100 нм. Наиболее достоверные данные по ширине доменной стенки в кристаллах TGS дает метод микроскопии пьезоотклика, и она составляет не более 30 нм (рис.1а-в). В режиме МПО определен минимально

наблюдаемый размер линзовидного домена, который составляет по ширине 250 нм (рис.1г). Методом СРР установлено наличие у доменных стенок повышенной проводимости.

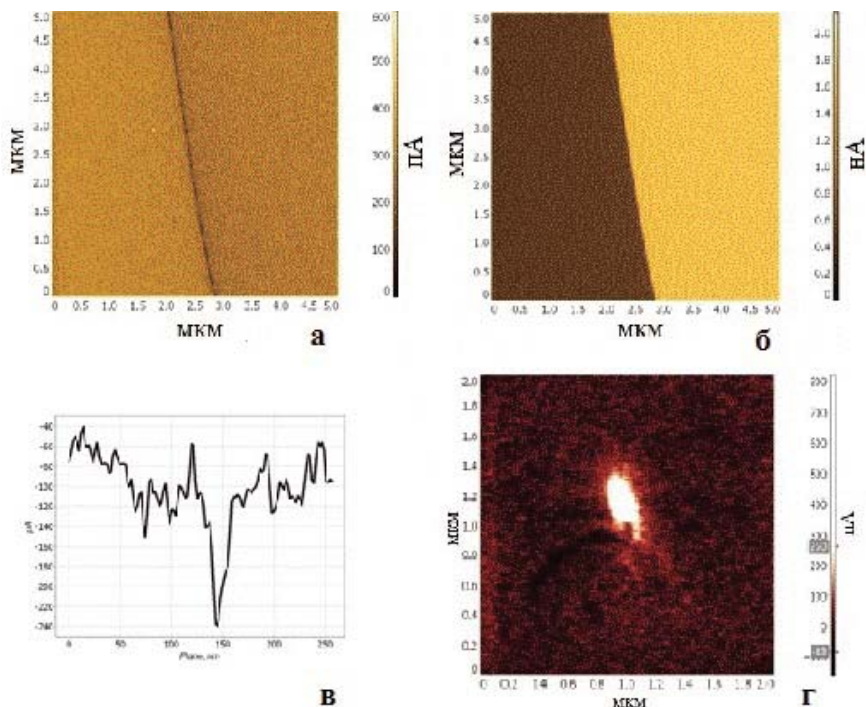


Рис. 1. Изображение доменной структуры кристаллов TGS: доменная граница (а – амплитуда, б – фаза, в – профиль сечения) и минимально наблюдаемый линзовидный домен (г). Микроскопия пьезоотклика

1. N. Nakatani // *Ferroelectrics*. (2011), 413, 238 – 265.

АСМ-исследование механизмов переключения наноразмерных пленок и кристаллов BaTiO_3

Р.В. Гайнутдинов¹, К.Ю. Максимова^{2,3}, С. Митко⁴, А.Л. Толстихина¹,
А.В. Зенкевич^{5,6}, С. Дюшарм⁷, В.М. Фридкин¹

¹ *Институт кристаллографии им А.В. Шубникова РАН, 119333, Москва, Россия*

² *DESY, Гамбург, Германия;*

³ *БФУ им. И. Канта, Калининград, Россия.*

⁴ *НТ-МДТ, Москва, 124482, Россия*

⁵ *МИФИ, Москва, 115409, Россия*

⁶ *НИЦ Курчатовский институт, Москва, 123098, Россия*

⁷ *Университет Небраски, Небраска, Линкольн, USA*

Исследование процессов переполаризации наноразмерных пленок титаната бария (BaTiO_3), проведенное в данной работе, направлено на решение фундаментального вопроса о существовании критического размера, лимитирующего возникновение сегнетоэлектричества на атомном уровне. Методом микроскопии пьезоэлектрического отклика изучен процесс переключения ультратонких эпитаксиальных пленок и кристаллов BaTiO_3 при приложении к проводящему зонду микроскопа напряжения в диапазоне $-6\text{ В} - +6\text{ В}$.

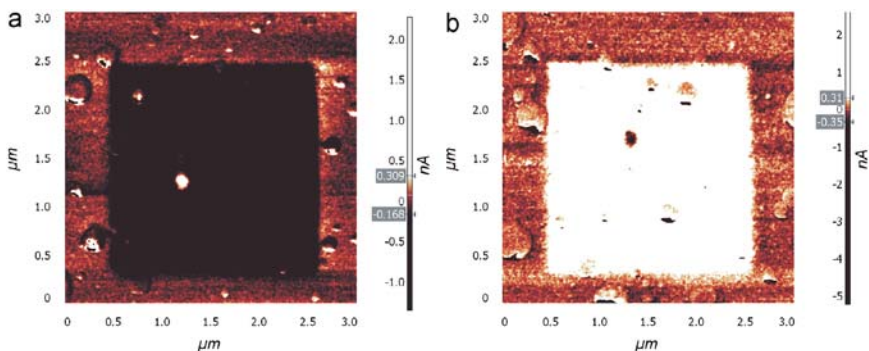


Рис. 1. Изображения, иллюстрирующие процесс переключения ультратонких (толщиной 7 нм) сегнетоэлектрических пленок BaTiO_3 при приложении напряжения к зонду -6 В (а) и $+6\text{ В}$ (б) в течение 10 с. Микроскопия пьезоэлектрического отклика

На рис.1 приведены изображения, иллюстрирующие процесс переключения ультратонких сегнетоэлектрических пленок BaTiO_3 . Эксперименты проводили на микроскопе NTEGRA PRIMA (НТ-МДТ) с

помощью метрологического комплекса “TRACKPORE ROOM-05” (степень чистоты ИСО(100)) при поддержании постоянными температуры 24°C ($\pm 0,5^\circ$) и влажности 40% ($\pm 1\%$).

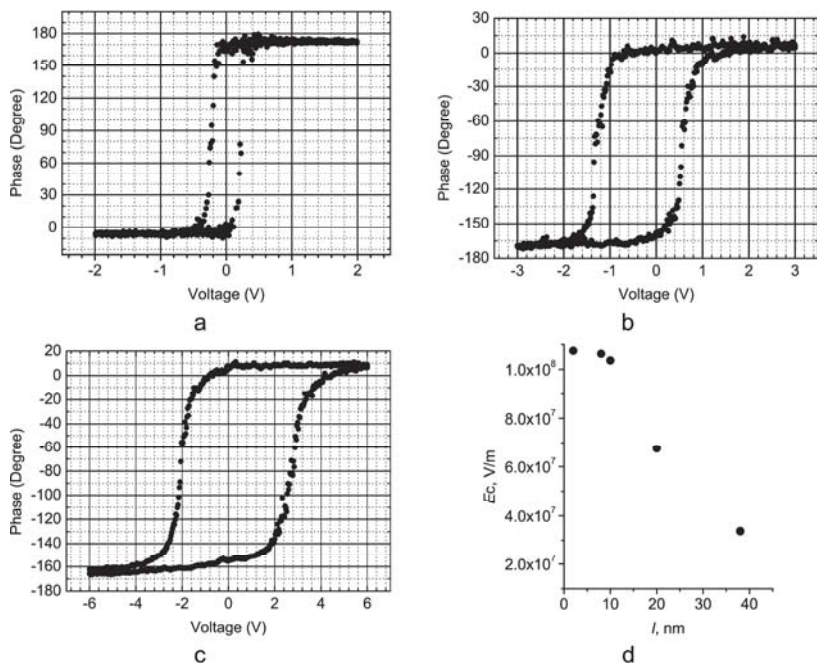


Рис. 2. Петли локального пьезоэлектрического гистерезиса, измеренные методом АСМ в ультратонких пленках титаната бария: (а) толщина пленки 3 нм, (b) – 8 нм. (с) – 38 нм, (d) – масштабная зависимость коэрцитивного поля

Анализ петель гистерезиса (рис. 2), измеренных методом микроскопии пьезоэлектрического отклика для пленок различной толщины (3 – 40 нм), показал, что экспериментальная зависимость величины коэрцитивного поля E_C не подчиняется закону Кея-Данна ($E_C \sim l^{2/3}$) для пленок толщиной l сопоставимой с размером зародыша домена. Было продемонстрировано, что в диапазоне толщин 1 – 15 нм величина коэрцитивного не зависит от толщины пленки и его величина составляет около 10^8 В/м, что соответствует величине E_C , следующей из теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира. То есть в тонких пленках имеет место собственное переключение сегнетоэлектриков, не связанное с доменной динамикой.

Особенности структурной организации ЛБ пленок в зависимости от природы растворителя преполимера

Р.В.Гайнутдинов¹, А.Л.Толстихина¹, Н.Д.Степина¹, В.П.Склизкова²,
В.В.Кудрявцев²

¹ *Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова Российской академии наук, 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59*

² *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Целенаправленное решение задач мембранной и сенсорной технологии и полимерных покрытий требует знаний закономерностей формирования структуры полимерных пленок. В работе изучены упорядоченные пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) жесткоцепного преполимера полиимида на основе растворов преполимера ПИ в смешанных растворителях ДМАА/бензол, N-метилпирролидон/бензол при соотношении растворителей близких к высаживанию полимера. Проведен сравнительный анализ влияния природы растворителя на морфологию ЛБ пленок.

Нанопленки получали перенесением монослоя на твердую подложку при поверхностном давлении 3 мН/м, 25 мН/м и 35 мН/м. Морфологию поверхности пленок изучали с помощью атомно-силового микроскопа P47-SPM-MDT (HT-MDT, Москва) в прерывисто-контактном режиме АСМ. Для получения более достоверной информации о нанорельефе поверхности пленки исследованы изображения поверхности с областями сканирования 9000х9000нм, 1300х1300нм, 450х450нм. На больших областях сканирования выявлены наличие разных видов неоднородностей поверхности и получены данные о шероховатости. Малые области сканирования дают возможность выявить мелкие особенности структурных элементов нанорельефа с высоким разрешением и получить количественные данные о размерах этих образований. Результаты статистической обработки данных АСМ зависят от метода и принятой модели. Гистограммы – кривые зависимости количества частиц от их размеров в исследуемом образце отличаются друг от друга при использовании изображений пленок с разными областями сканирования.

На основании полученных гистограмм распределения размеров структурных образований по параметрам «длина» и «ширина» на поверхности пленок выявляется ориентированная структура пленок, полученных методом вертикального лифта.

По построенным гистограммам распределения высот структурных образований на поверхности можно заключить, что большей гладкостью и однородностью обладают пленки преполимера, полученные на основе раствора преполимера в ДМАА/бензол. При этом использование технологии ЛБ приводит к образованию структурных элементов с большими по величине высотами, чем для пленок, полученных по ЛШ. Вид гистограмм для пленок, полученных при использовании метода вертикального и горизонтального лифта, заметно отличается. Итак, использование при анализе нанорельефа изучаемых пленок программы SPIP (Image metrology) позволило определить характер агрегации, ориентации и степень однородности структурных элементов пленок в зависимости от природы растворителя и условий получения пленок.

Новый зондовый метод для ближнепольного картирования распределения интенсивности излучения полупроводниковых лазерных структур

М.С.Дунаевский¹, П.А.Алексеев¹, А.М.Монахов¹, А.В.Баранов², А.Н.Титков^{1,3}

¹ Физико-Технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 28, Санкт-Петербург, 194021, Россия

² Institut d'Electronique du Sud, Université Montpellier

2, Place Eugène Bataillon, Montpellier, 34095, France

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376, Россия

Авторами данной работы было обнаружено [1], что сдвиг резонансной частоты АСМ-зонда $\Delta\omega$ линейным образом связан с интенсивностью падающего на зонд светового потока $\Delta\omega \sim I$. Показано, что при освещении резонансная частота уменьшается, то есть сдвиг частоты отрицательный. На базе обнаруженного эффекта предложен зондовый метод измерения светочувствительных сдвигов частоты (ИССЧ) для ближнепольного картирования распределения интенсивности $I(x,y)$ излучения выходящего из поверхности полупроводниковых лазерных структур. Новизна и преимущество метода ИССЧ заключается в том, что для его реализации не требуется применение специальных оптоволокон и фотодетекторов.

Методом ИССЧ проведены ближнепольные измерения на сколах инфракрасных полупроводниковых лазеров ($\text{GaSb/GaAlSbAs/GaInSbAs}$) с модой шепчущей галереи (WGM). Показано, что при токах меньших порогового значения ($I < I_{th}$) имеет место слабое спонтанное излучение, интенсивность которого описывается пологой функцией с максимумами вблизи краёв рассеянного диска. При повышении тока накачки выше порогового значения ($I > I_{th}$) на поверхности вблизи краёв диска возникает сложная серия пятен светозлучения WGM-моды, симметричная относительно центра рассеянного WGM-лазера (см. Рис.1а,б). Рис.1с демонстрирует схему расположения пятен излучения и расстояния между ними. Пятна излучения можно разделить на два типа: А) – “Вертикальные”, разделенные расстояниями 0.5-0.7 микрона и локализованные внутри волновода и В) – “Дугообразные”, разделенные расстоянием 1.15 микрона и выходящие за пределы волновода. Наличие нескольких пятен светозлучения предположительно объясняется тем, что радиальное распределение интенсивности света в WGM-лазере описывается квадратом функции Бесселя высокого порядка $J_m^2(r)$, а данная функция может иметь несколько максимумов вблизи края диска.

Для пятен светоизлучения А-типа наблюдался экспоненциальный спад интенсивности $\sim \exp(-z/d)$ с увеличением z -расстояния зонд-поверхность. Характерное значение длины затухания составляло величину $d=0.1-0.2$ микрона. Данное наблюдение указывает на эванесцентный характер ряда наблюдаемых особенностей. Для пятен светоизлучения В-типа наблюдался более медленный спад интенсивности с увеличением z -расстояния зонд-поверхность. Эти особенности можно было наблюдать и в дальнем поле, на расстоянии в несколько микрон. Детальное измерение узких пятен излучения А-типа показало, что латеральное разрешение метода составляет величину $L < 150$ нм. Для экспериментальной оценки латерального разрешения выполнялось измерение размеров детектируемых пятен светоизлучения с минимальными размерами. Субволновое разрешение ($L < 0.1\lambda$) по-видимому связано с ближнепольным характером взаимодействия излучения с АСМ-зондом.

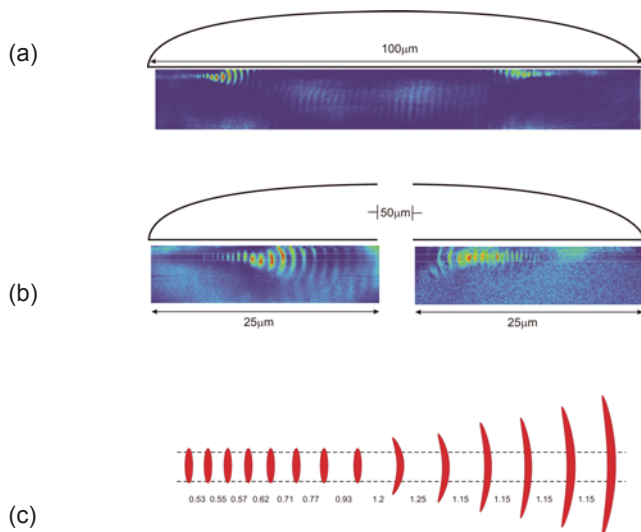


Рис. 1. (a) – XY-ИССЧ изображение $\Delta\phi(x,y)$ областей светоизлучения на сколе WGM-лазера; (b) – Два XY-ИССЧ изображения полученные с более высокой дискретизацией вблизи двух краёв рассеченного WGM-лазера; (c) – Схема расположения пятен светоизлучения вблизи правого края рассеченного WGM-лазера. Пунктиром обозначено положение волновода.

МСМ исследования пиннинга доменных стенок в нанопроволоках

О.Л. Ермолаева, В.Л. Миронов, Е.В. Скороходов

Институт физики микроструктур РАН, г. Н.Новгород, Россия

Исследования особенностей движения и пиннинга доменных стенок (DW) в ферромагнитной нанопроволоке (NW) представляют значительный интерес в связи с перспективами использования данных процессов в магнитных логических ячейках [1-3]. В настоящей работе приводятся результаты исследований особенностей пиннинга доменной стенки в другой ферромагнитной системе, представляющей собой нанопроволоку и две наночастицы расположенные параллельно оси нанопроволоки. Ферромагнитные частицы, расположенные вблизи нанопроволоки, служат источниками локального неоднородного магнитного поля, которое формирует пространственный профиль потенциальной энергии для движения доменной стенки вдоль нанопроволоки. Это приводит к пиннингу доменной стенки на особенностях потенциального рельефа в слабых внешних полях. Пространственная структура профиля потенциальной энергии и величина энергии пиннинга доменной стенки зависит от взаимной ориентации намагниченности в нанопроволоке и наночастицах. Существуют четыре возможные неэквивалентные магнитные конфигурации системы. Проведенные теоретические оценки и моделирование процессов перемагничивания системы в программном комплексе OOMMF показали, что максимальным полем депиннинга обладает магнитная конфигурация, при которой направление магнитных моментов наночастиц совпадает с направлением намагниченности нанопроволоки до начала перемагничивания (конфигурация I-типа). Вдвое меньшей энергией депиннинга обладает магнитная конфигурация, при которой обе частицы намагничены в сторону противоположную начальному направлению намагниченности нанопроволоки. Две магнитные конфигурации, при которых намагниченность частиц направлена в противоположные стороны обладают значительно меньшей энергией депиннинга. Система нанопроволока - наночастицы была изготовлена методом электронной литографии и ионного травления из многослойной структуры $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (20 нм) / V (15 нм) / Cu (10 нм) на подложке Si. Характерное СЭМ изображение структуры приведено на рис. 1.а

Были исследованы эффекты пиннинга и депиннинга доменной стенки в нанопроволоке в зависимости от магнитной конфигурации системы. Начальное состояние системы приготавливалось при помощи намагничивания образца во внешнем магнитном поле.

Экспериментальные МСМ исследования показали, что при магнитной конфигурации I-типа в системе наблюдается пиннинг доменной стенки в области переднего края наночастиц. На рис. 1.б-г представлены последовательные стадии процесса перемагничивания нанопроволоки. Синими стрелками на рисунках схематично показано направление намагниченности в системе. После приготовления начального состояния [рис. 2.б] к образцу прикладывалось внешнее магнитное поле, направленное в сторону противоположную намагниченности нанопроволоки. Когда величина магнитного поля превышает 130 Э на МСМ изображении в области перед частицами возникал дополнительный светлый полюс (рис. 1.в). Появление этого полюса связано с образованием в нанопроволоке доменной стенки, что подтверждается результатами проведенного микромагнитного моделирования. При дальнейшем увеличении магнитного поля положение доменной стенки остается стабильным вплоть до значения $H = 200$ Э. При дальнейшем увеличении внешнего поля нанопроволока перемагничивается целиком, что видно на МСМ изображении по изменению контраста конца нанопроволоки с темного на светлый [рис. 2 (г)].

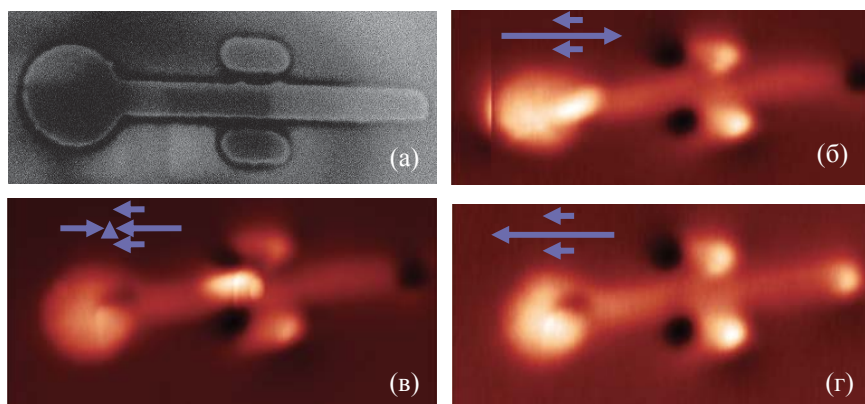


Рис. 1. СЭМ изображение исследуемой системы (а) и . МСМ изображения последовательных стадий процесса перемагничивания нанопроволоки (б-в).

1. R.P.Cowburn *et al.* // Science, 287, 1466 (2000)
2. D.A.Allwood, *et al.* // Science, 296, 2003 (2002)
3. D.A.Allwood, *et al.* // Science, 309, 1688 (2005).

Исследование локальной проводимости в пленках LiNbO_3 методом электростатической силовой микроскопии

Р.Н. Жуков¹, С.В. Ксенич¹, А.С. Быков¹, Д.А. Киселев¹, М.Д. Малинкович¹,
V.V. Shvartsman², D.C. Lupascu², Ю.Н. Пархоменко¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСЦ»,
119049, Москва, Ленинский пр., д.4, Россия

² Institut für Materialwissenschaft, and Center for Nanointegration Duisburg-Essen
(CENIDE), Universität Duisburg-Essen, 15, Universitätsstr., 45141 Essen, Germany

Тонкие сегнетоэлектрические пленки представляют практический интерес для использования в энергонезависимой ячейке памяти нанометрового масштаба, в которой индуцированная («записанная») информация хранится в виде остаточной поляризации [1,2]. Воспроизводимость и надежность работы такой ячейки памяти зависит от транспортных свойств носителей заряда в пленке. Механизмы проводимости сегнетоэлектрических пленок удобно изучать методами сканирующей зондовой микроскопии, с использованием проводящих кантилеверов [3, 4]. Особенно подходящей методикой для прямого наблюдения эффекта проводимости является электростатическая силовая микроскопия (ЭСМ). В настоящей работе представлены ЭСМ-исследования возможных механизмов проводимости тонких пленок LiNbO_3 , синтезированных на кремниевые подложки ориентаций (111) и (100).

Пленки ниобата лития толщиной 100 нм получены методом ВЧ магнетронного распыления пластины монокристалла ниобата лития на кремниевые подложки. Подробное описание технологии синтеза пленок LiNbO_3 изложено в работе [5]. Установлено, что на поверхности SiO_2 формируются однофазные наноструктурированные пленки с произвольной ориентацией зерен. Средний диаметр зерен составляет 80-120 нм (рис.1(а)). Локальные электрические характеристики пленок изучались методом электростатической силовой микроскопии на сканирующей зондовой нанолaborатории NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия) и MFP-3D Stand Alone (Asylum Research, США) с применением проводящих кантилеверов марки NSG11/W₂C и ASYELEC-01. Все измерения проводились при комнатной температуре и в обычных атмосферных условиях. ЭСМ является эффективным методом для исследования распределения электрического поля и зарядов по поверхности образца с субмикронным разрешением. Изображения, полученные с помощью этой методики, интерпретируются как пространственное распределение z-составляющей градиента электрического поля по поверхности образца (рис.1б). Для исключения влияния рельефа

поверхности на результаты исследования использовалась двухпроходная методика.

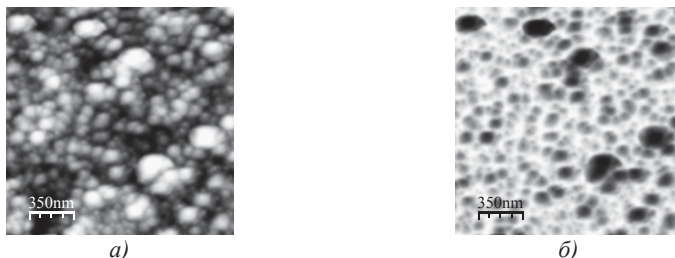


Рис. 1. Топография (а) и ЭСМ сигнал (б) при напряжении смещения + 8 В.

Из рисунка 1(б) видно, что больший сигнал (светлый контраст) проводимости наблюдается на межзеренных границах. Этот эффект можно связать с перераспределением кислородных вакансий, инициируемых воздействием внешних электрических полей. При более высоких напряжениях как межзеренные границы, так и сами зерна вносят свой вклад в электронную проводимость. С прикладной точки зрения, результаты указывают на возможные применения модуляции электрической проводимости в тонких пленках LiNbO_3 , которые также применимы для других сегнетоэлектрических материалов и мультиферроиков.

1. J.F. Scott, C. A. Paz de Araujo Science 1989, 246, 1400-1405.
2. Choi T, Horibe Y, Yi H, Choi Y J, Wu W and Cheong S W Nature Mater., 2010, 9, 253-258.
3. S. Kremmer, H. Wurmbauer, C. Teichert, G. Tallarida, S. Spiga, C. Wiemer, M. Fanciulli J. Appl. Phys., 2005, 97, 074315
4. J. Seidel, P. Maksymovych, Y. Batra, A. Katan, S. Y. Yang, Q. He, A. P. Baddorf, S. V. Kalinin, C. H. Yang, J. C. Yang, Y.-H. Chu, E. K. H. Salje, H. Wormeester, M. Salmerson, R. Ramesh Phys. Rev. Lett., 2010, 105, 197603-1-3
5. R.N. Zhukov, A.S. Bykov, D.A. Kiselev, M.D. Malinkovich, Yu.N. Parkhomenko, J. Alloy. Compd., 2014, 586, S336-S338.

Методы микроскопии для аттестации трековых матриц

Д.Л.Загорский

Институт кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН

Матричный синтез. Среди способов получения наноматериалов особое место занимает метод матричного синтеза. Метод заключается в заполнении пор специально изготовленной матрицы требуемым материалом. Особенность подхода состоит, в частности, в том, что приготовление включает в себя несколько этапов и на каждом из них применяется хорошо отработанный процесс- таким образом, можно регулировать многие параметры получаемых материалов в широких пределах. Так, метод дает уникальную возможность получения из различных материалов идентичных наноразмерных структур с изменяемыми размерными параметрами. Дешевизна и простота процессов также являются преимуществами метода.

Широкие возможности метода определяются и широкими возможностями выбора способов заполнения пор (химический, электрохимический, осаждение из газовой фазы и т.д.), и совокупностью различных материалов, которые можно «загружать» в поры (металлы, ряд кристаллов, полимеры и т.д.) . К числу наиболее используемых матриц относятся два типа- пористый оксид алюминия и трековые матрицы (ТМА). Получение последних связано с применением трековых технологий (облучение полимерной пленки потоком высокоэнергетических ионов с последующим удалением образовавшихся трековых областей)-отсюда и название [1]. Несмотря на то, что в последние годы доля оксидных матриц растет, ТМА по-прежнему активно применяются – прежде всего, из-за ряда их несомненных преимуществ- дешевизны, механической прочности, возможности варьирования геометрии поровых каналов и их количества на единицу площади. Настоящая работа посвящена оценке возможностей различных методов микроскопии при анализе ТМА.

Аттестация матриц. Для матричного синтеза применяются различные типы ТМА и во всех случаях необходима их предварительная аттестация. На этом этапе требуется определить ряд параметров- прежде всего однородность распределения пор по поверхности, их диаметр и поверхностную плотность. Это необходимо и для ТМА изготовленных лабораторным способом (специально для задач последующего синтеза), так и при использовании промышленных трековых мембран (которые готовятся обычно для целейтонкой фильтрации). В последнем случае это определяется тем , что заявленные производителем параметры не всегда корректны.

Наиболее широкий круг задач решается с помощью **электронной микроскопии (СЭМ)**. К преимуществам последней следует отнести большую глубину резкости, возможность более четкой идентификации пор (исключая случаи диа-

метров менее 50-70 нм), возможность изменения угла наблюдения. К недостаткам этого подхода следует отнести относительную сложность и длительность подготовки образца; невозможность последующего использования образца.

Оптическая микроскопия дает отличную возможность экспресс-анализа образцов, определения их макроскопической однородности и выбора области для дальнейшего изучения. Смена режимов «на отражение» и «на просвет» позволяет (в ряде случаев) получить информацию об ориентации поровых каналов внутри полимерной матрицы. Основным недостатком, очевидно, является небольшое разрешение- детально можно изучать только поры с размерами не менее 0,5- 1 мкм.

Атомно-силовая микроскопия из всех перечисленных методов дает наибольшее разрешение- так, это единственная возможность исследовать матрицы с порами с размерами менее 50-70 нм. Кроме того, появляется возможность изучения шероховатости поверхности матрицы- что немаловажно при оценке адгезионных свойств и пор, и плоской поверхности полимерной матрицы.

К недостаткам следует отнести большие ограничения по размерам изучаемой площади, и нечеткое (зачастую) выделение пор на фоне поверхности с развитым рельефом.

Отметим, что в резерве применения АСМ остается большое количество дополнительных функций, которые могут использоваться для анализа свойств матриц- измерение электропроводимости, оценка механических свойств и адгезии на наноуровне. Однако в настоящее время применение их затруднено из-за множества трудно учитываемых артефактов. Вышеперечисленные преимущества и ограничения характерны и для других применений этих методов. При изучении ТМА методы дополняют друг друга. Так, в нашей работе применяется следующая последовательность исследований: оптическая микроскопия применяется на первом этапе исследований- проводится общая оценка пригодности матрицы- мембраны, выбор области для приготовления образца.

На втором этапе –СЭМ-исследования происходит измерение основных параметров матрицы..АСМ, применяемая на заключительном этапе, позволяет уточнить данные СЭМ, провести оценку шероховатости.

Отметим, что все эти этапы применимы и для изучения получаемых массивов металлических нанопроволок (НП). Для НП малой высоты (до 1 мкм) применяются все три этапа, в то время как для НП с большей высотой возможно применение только первых двух.

Работа проводилась при **поддержке гранта РФФИ 13-08-01448.**

1. C.R. Martin. Science, 1994, **266**,1961-1973.

Исследование влияния подложки на морфологию тонких пленок олигопептидов методом атомно-силовой микроскопии

С.А. Зиганшина¹, А.А. Бухараев^{1,2}, М.А. Зиганшин³, В.В. Горбачук³

¹ Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН,
Сибирский тракт, 10/7, Казань, Россия

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики,
Кремлевская, 8, Казань, Россия

³ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт
им. А.М. Бутлерова, Кремлевская, 8, Казань, Россия

Короткоцепные пептиды (олигопептиды) в настоящее время активно исследуются в связи с возможностью их применения для распознавания и разделения биологически активных веществ [1,2] и оптических изомеров [3], в качестве лекарственных препаратов [4], при получении трансмембранных пор и каналов [5,6]. Способность олигопептидов к самоорганизации позволяет использовать их в медицине в качестве темплатов в процессах биоминерализации [7], в нанотехнологии для получения наноструктурированных материалов [8-10], супергидрофобных поверхностей [11] и поверхностей с различной топологией [12-15].

В настоящей работе методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследовано влияние подложки на морфологию тонких пленок олигопептидов L-валил-L-аланин (VA) и L-лейцил-L-лейцин (LL). Исследования проводили на микроскопе Solver P47Pro (НТ-МДТ, Россия) с помощью стандартных кантилеверов NSG-11(НТ-МДТ, Россия).

Изучено влияние подложки на морфологию тонкой пленки дипептида L-валил-L-аланин (VA) до и после взаимодействия с парами пиридина. Для этого методом АСМ получены изображения пленки дипептида, нанесенной на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), золота и слюды, а также изображения ее поверхности после насыщения паробразным пиридином. Установлено, что морфология исходной пленки VA существенно зависит от характера используемой подложки. Взаимодействие с паробразным пиридином приводит к формированию на ее поверхности нанообразований в том случае, когда в качестве подложки используются: ВОПГ или золото. Если же в качестве подложки использовалась слюда, то нанообразования присутствуют на поверхности исходной пленки и практически исчезают после взаимодействия с пиридином.

Изучено влияние подложки на морфологию тонкой пленки дипептида L-лейцил-L-лейцин (LL). С помощью АСМ изучена морфология пленок LL, нанесенных на поверхность ВОПГ и слюды. Установлено, что на поверх-

ности ВОПГ формируется пленка, равномерно покрытая нанообразованиями, размер и форма которых зависят от толщины пленки. На поверхности слюды происходит кристаллизации дипептида с образованием сложнокристаллических наноразмерных объектов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №12-03-00590-а.

1. Lee N.H., Frank C.W. *Polymer*, (2002), 43, 6255–6262.
2. Burchell T.J., Soldatov D.V., Ripmeester J.A. *J. Struct. Chem.*, (2008), 49, 188–191.
3. Akazome M., Ueno Y., Oiso H., Ogura K. *J. Org. Chem.*, (2000), 65, 68–76.
4. Bong D.T., Clark T.D., Granja J.R., Ghadiri M.R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2001), 40, 988–1011.
5. Görbitz C.H. *Chem. Eur. J.*, (2007), 13, 1022–1031.
6. Sanchez-Quesada J., Isler M.P., Ghadiri M.R. *J. Am. Chem. Soc.*, (2002), 124, 10004–10005.
7. Zhao X., Pan F., Xu H. *et al. Chem. Soc. Rev.*, (2010), 39, 3480–3498.
8. Reches M., Gazit E. *Science*, (2003), 300, 625–627.
9. Tsai W.-W., Li L., Cui H. *et al. Tetrahedron*, (2008), 64, 8504–8514.
10. Soldatov D.V., Moudrakovski I.L., Grachev E.V. *et al. J. Am. Chem. Soc.*, (2006), 128, 6737–6744.
11. Lee J.S., Ryu J., Park C.B. *Soft Matter*, (2009), 2717–2720.
12. Ефимова И.Г., Зиганшин М.А., Горбачук В.В. и др. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, (2009), 45, 474–477.
13. Ziganshin M.A., Efimova I.G., Gorbachuk V.V. *et al. J. Peptide Sci.*, (2012), 18, 209–214.
14. Rampulla D.M., Oncel N., Malcolm S.A. *et al. Langmuir*, (2010), 26, 16287–16290.
15. Reches M., Gazit E. *Nano Lett.*, (2004), 4, 581–585.

Исследование морфологии частиц различных типов углерода для полимерно-углеродных композиций методом атомно- силовой микроскопии

Т.П. Каминская¹, В.В. Попов¹, М.А. Степович², К.И. Домкин²

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, строение 2, физический факультет, Россия

² ФГБОУ ВПО «Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского», 248023, г. Калуга, ул. Ст. Разина, д. 26, Россия

Полимерно-углеродные композиции применяются для изготовления самовосстанавливающихся предохранителей для защиты электрических цепей от перегрева и перегрузки по току. В состав этих композиций входят полиолефины (в частности полиэтилен) и порошок углерода в оптимальных процентных соотношениях, причём резкое возрастание сопротивления композиции за счет фазового перехода полиэтилена из кристаллической в аморфную фазу при температуре 125-140 °С, которое сейчас составляет 5-6 порядков, можно увеличить не только за счет улучшения гомогенности композита, но и за счет выбора углеродного порошка соответствующей морфологии.

В настоящей работе методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проведены исследования морфологии частиц разных форм углерода. Исследовались следующие материалы: природный шунгит, графен и порошки технического углерода марок «Raven-430», «П 267-Э» (ТУ 3811574-86), углерод-1 и углерод-2 (г. Омск). Исследования проводились на сканирующем зондовом микроскопе «Smena-A», платформа «Solar» компании NT-MDT (г. Зеленоград) в полуконтактной моде. Для исследований использовались стандартные кремниевые кантилеверы. Снимки обрабатывались с использованием группы методов Image Analysis.

Глобулярная форма графита наиболее устойчива к механическим нагрузкам и может быть использована в предохранителях с соответствующими требованиями к устойчивости к механическим нагрузкам. Этим требованиям отвечает порошок углерода-2. АСМ исследования показали, что его частицы, диаметром от 20 до 80 нм, имеют практически круглую форму (рис. 1а) Морфология углерода-1 – это сросшиеся гроздеподобные агломераты, размером в среднем 0,5 мкм, тонких пластинчатых треугольных частиц обтекаемой формы толщиной от 4 до 25 нм. Размер основания треугольников меняется от 150 нм до 350 нм, а сторон до 900 нм.

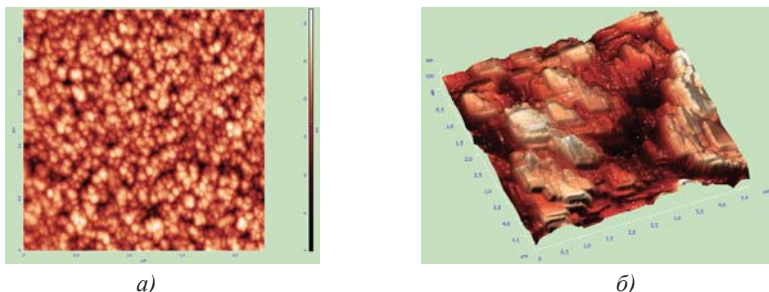


Рис. 1. а) АСМ-изображение частиц углерода-2; б) 3D изображение морфологии частиц углерода марки «П 267-Э».

При пластинчатой форме графита соотношение площади его поверхности к объёму очень велико, что влияет на проводимость композитов – к таким пластинчатым формам графита можно отнести и порошок углерода марок «Raven 430» и «П 267-Э». Углерод «Raven 430» имеет слоистую микроструктуру из сросшихся пластинчатых частиц толщиной 10-20 нм практически правильной прямоугольной формы, образующих стопки в виде прямоугольных пирамидок. Размеры пластин от основания до вершины меняются от 1×2 мкм до $0,5 \times 0,7$ мкм. Аналогичную стопочную структуру агломератов имеет и углерод марки «П 267-Э». Но стопки в нём сложены из пластин толщиной от 50 нм до 200 нм, и имеют форму «сапожка» с размером в основании 600×700 нм и вырезом 300×350 нм (рис. 1б).

Природный шунгит в виде крупного порошка также образует слоистую структуру из тонких (5-20 нм) плоских чешуек обтекаемой формы длиной 500-700 нм и шириной 200-350 нм, а в виде пыли частички углерода имеют форму тороида диаметром 200-250 нм с углублением внутри глубиной около 5 нм.

Морфология графена представляет собой неупорядоченную неоднородную структуру с лучистыми вертикальными агрегатами ветвистой формы с характерными размерами по высоте 1-1,5 мкм, длине 1,5-2 мкм и ширине 100-400 нм. Но сейчас графен очень дорог.

Таким образом, морфология различных форм углерода (даже в виде порошков) различается в очень большой степени, и поэтому в каждом конкретном случае и для конкретного применения необходимо предварительное исследование его микро- и макроструктуры.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 1.6107.2011).

Адсорбция водорода и кислорода на наночастицах золота

А.А. Кирсанкин, М.В. Гришин, А.К. Гатин, Б.Р. Шуб

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, Россия

Наночастицы золота были приготовлены методом лазерного электродиспергирования. Метод лазерного электродиспергирования состоит в том, что при испарении материала металлической мишени лазерным пучком происходит образование плазмы, в которой заряжаются капли расплавленного металла микронного размера. При этом начинается обусловленный капиллярной неустойчивостью процесс деления исходных капель вплоть до нанометрового размера с последующим осаждением на поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита. Степень заполнения поверхности подложки наночастицами золота составила около 10%. Характерный размер полученных наночастиц золота составил 2-8 нм. Из-за быстрого остывания капель металла ($\sim 10^6$ К/сек) получаемые наночастицы не успевают кристаллизоваться и оказываются в аморфном состоянии.

Методом сканирующей туннельной спектроскопии были получены данные об электронном строении наночастиц золота, нанесенных на поверхность графита. Для этого были сняты вольт-амперные характеристики на наночастицах золота и на чистом графите. Оказалось, что проводимость наночастиц золота несколько выше проводимости графита.

Исследование адсорбции водорода и кислорода на наночастицах золота проводилось непосредственно в камере сканирующего туннельного микроскопа. Было показано, что водород хемосорбируется на поверхности наночастиц золота даже при комнатной температуре. Для этого образец графита с нанесенными на поверхность наночастицами золота выдерживался при комнатной температуре в молекулярном водороде при давлении 10^{-6} Торр до достижения экспозиции 1000 Ленгмюр (1 Ленгмюр = 10^{-6} Торр сек). Затем газ удалялся из камеры СТМ, и в сверхвысоком вакууме проводились измерения вольт - амперных зависимостей туннельного тока (спектроскопические зависимости), по которым осуществлялся мониторинг состояния наночастиц. После экспозиции в водороде проводимости графита и наночастиц золота стали равными во всем диапазоне напряжений. Это означает, что даже при $T = 300$ К при взаимодействии наночастиц золота с водородом на поверхности наночастиц формируется слой хемосорбированного водорода, что никогда ранее не наблюдалось для массивного образца золота. В дальнейшем образец прогревался в вакууме до температуры $T = 600$ К. Измеренные после этой процедуры спектроскопические зависи-

мости не претерпели каких-либо изменений, что свидетельствует о наличии прочной связи между водородом и наночастицей. Оценена энергия связи между атомами водорода и золота $E \sim 3,3$ эВ.

Установлено, что взаимодействие единичных наночастиц золота, покрытых атомарным водородом, последовательно с молекулярными кислотами и водородом приводит к образованию на поверхности наночастиц молекул воды. Молекулы воды были детектированы сканирующей туннельной электронно-колебательной спектроскопией. В измерениях зафиксированы энергии квантов, 0.41 эВ и 0.20 эВ, что соответствует возбуждению валентных и деформационных колебаний в молекуле воды. Контрольные эксперименты с заменой водорода на дейтерий выявили наличие изотопического эффекта - уменьшение значений энергии квантов электронно - колебательного возбуждения до 0.27 эВ и 0.14 эВ, соответственно, что подтверждает вывод об образовании молекул воды на поверхностях единичных наночастиц золота.

Методом туннельной электронно-колебательной спектроскопии определены места адсорбции молекул воды на поверхности единичных наночастиц золота, нанесенных на поверхность пиролитического графита. При измерении спектроскопических зависимостей непосредственно над местами адсорбции молекул воды интенсивность особенностей вольт-амперных характеристик - пиков была максимальной. Смещение острия СТМ на 0.7 нм вдоль поверхности наночастицы приводило к уменьшению интенсивности особенностей в 3 раза. Таким образом, были установлены места адсорбции молекул воды и, следовательно, положения активных центров (дефектов) на поверхности единичных наночастиц золота. Было показано, что наночастицы золота размером 2-3 нм содержат не более одного активного центра на своей поверхности, а наночастицы размером около 5-7 нм могут располагать двумя активными центрами.

Работа поддержана РФФИ, гранты 14-03-31068, 12-03-00176, 13-03-00391.

Молекулярный выпрямитель на основе полиоксометаллатов

С.А. Ковалевский, Ф.И. Далидчик, Б.А. Буданов, Г.В. Низова

Институт химической физики РАН, г. Москва, Россия

Полиоксометаллаты (ПОМ) являются неорганическими соединениями, которые в настоящее время привлекают к себе все большее внимание исследователей благодаря возможностям их синтеза с химическими свойствами и электронным строением благоприятным для различных приложений. Наиболее широкое применение они нашли в катализе, однако в последнее время полиоксометаллаты рассматриваются как перспективные материалами для молекулярной электроники, в частности спинтроники, с возможными применениями в квантовых компьютерах. В данной работе приведены первые результаты экспериментов, в которых обнаружены выпрямляющие свойства наноконтактов, содержащих ПОМ различного состава и архитектуры. В экспериментах с СТМ измерены зависимости туннельного тока от напряжения ($J(V)$ -зависимости) на упорядоченной пленке цетилтриметиламмоний-производного фосфорванадомолибдат-анионов Кеггина (ЦФВМ), адсорбированных на поверхности пиролитического графита (HOPG) рис.1. Обнаружены хорошие диодные свойства этого соединения и воспроизводимость $J(V)$ -кривых. Рассмотрены модели переноса электронов в этой системе. Диодные свойства обнаружены не только на пленках на основе анионов Кеггина, но и на пленках на основе других полиоксометаллатов. Измерение $J(V)$ -зависимостей на пленке в которой анионы Кеггина были заменены на декамолибдокобальтаты показало, что эти свойства связаны не только со строением молекул, но и от того как эти молекулы соединены с электродами

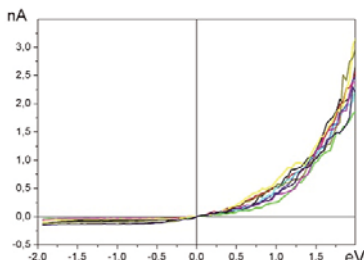


Рис. 1. $J(V)$ -зависимости измеренные в разных точках на площадке $10 \times 10 \text{ nm}^2$ монослоя молекул адсорбированных на поверхности пиролитического графита.



Измерение микротвердости тонких оксидных покрытий на оптических диэлектриках методом атомно-силовой микроскопии

Ю.И. Коваленко, М.А. Бондаренко, Ю.Ю. Бондаренко, И.А. Рева

Черкасский государственный технологический университет, Украина, г. Черкассы

Исследования, проведенные в работе [1] показали возможность формирования тонких (до 100 нм) оксидных покрытий (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 и др.) на поверхности оптического стекла К8 при использовании комбинированной технологии термического осаждения в вакууме. Однако применение комбинированной технологии формирования тонких оксидных покрытий на оптических диэлектриках не возможно без изучения механических свойств таких покрытий, а именно – их микротвердости. Поэтому, измерение микротвердости тонких оксидных покрытий на оптических диэлектриках является вопросом актуальным.

Измерения микротвердости таких покрытий проводились микроидентификацией по методу Викерса на приборе DuroScan-10/20 (Центр коллективного пользования ООО «Мэлитек-Украина», г.Киев), а также на атомно-силовом микроскопе NT-206 («Лаборатория нанометрических исследований» учебно-научного Центра «Микронанотехнологии и оборудование», г.Черкассы). Измерения микрорельефа и микротвердости поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводили в статическом режиме на участках поверхности, максимальным размером 13×13 мкм, согласно разработанным методикам и рекомендациям [2].

Рассмотрим результаты измерения микротвердости тонкого покрытия TiO_2 на поверхности оптического стекла К8. На рис.1 показан АСМ снимок зоны проникновения зонда – наноиндентора в покрытие (1а), отпечаток алмазной пирамидки, полученный методом микроидентификации (1б), а также кривая подвода-отвода зонда к поверхности (1в).

При этом нагрузка на зонд составляла $0,5 \cdot 10^{-4}$ Н, а сам зонд углублялся в образец на глубину 5,5 нм. Проведя расчеты по алгоритму представленному в работе [3] находим, что микротвердость исследуемого образца составляет 4,2 ГПа. Аналогичным образом получены данные о микротвердости тонких покрытий Al_2O_3 (21,9 ГПа) и ZrO_2 (17 ГПа).

Таким образом, показана возможность проведения исследования микротвердости тонких оксидных покрытий, сформированных на оптическом диэлектрике (на примере стекла К8), полученных при различных условиях и при различных режимах с применением метода АСМ.

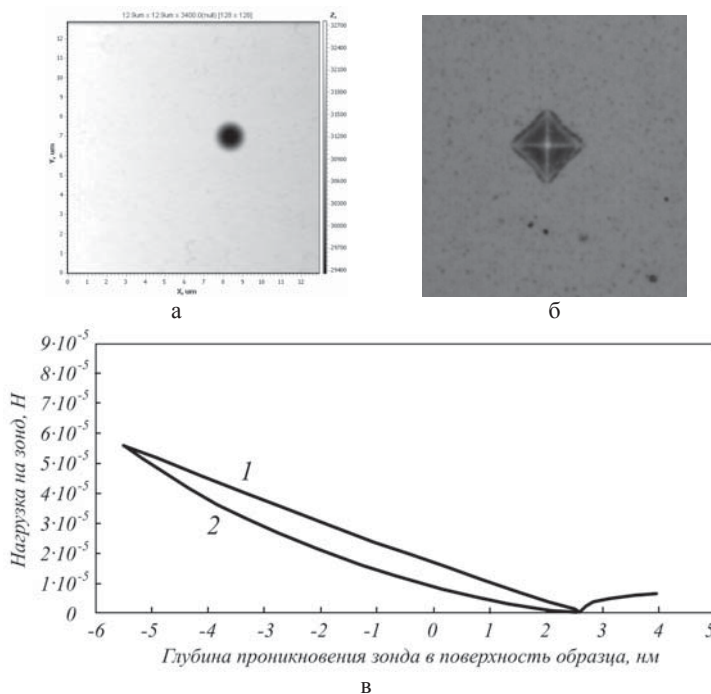


Рис.1. Внешний вид поверхности покрытия TiO_2 , нанесенного на оптическое стекло К8 (площадка 13×13 мкм) с отпечатком наноиндентора, полученным методом АСМ (а), отпечаток алмазной пирамидки, полученный методом микроидентирования на приборе Duro-Scan-10/20 (б), кривые подвода (1) и отвода (2) зонда к исследуемой поверхности (в)

В то же время, с помощью микроидентирования на DuroScan-10/20 были установлены контрольные значения микротвердости таких покрытий: TiO_2 ($3,92 \pm 0,28$ ГПа), Al_2O_3 ($20,4 \pm 1,5$ ГПа), ZrO_2 ($16 \pm 0,65$ ГПа) и оптического стекла К8 ($4,56 \pm 0,18$ ГПа), которые коррелируют с данными полученными с применением метода АСМ.

1. Bondarenko M. Features of study of thin oxide coverages on the elements of microoptics and nanoelectronics by the method of atomic-force microscopy / M.Bondarenko, Iu.Bondarenko, S.Bilokin // Electronics and Applied Physics: IX intern. scient. conf., 23-26 oct. 2013: thesis. – Kyiv, 2013. – 2 p.
2. Особенности применения метода наноиндентирования для измерения твердости на наномасштабе / С.С.Усеинов, В.В.Соловьев, К.В.Гоголинский [и др.] // Нанотехника. Инженерный журнал, №1, 2008. – С.111-115.
3. Трение, износ и микротвердость материалов. Избранные работы / М.М.Хрущов, М.: Кранд. – 2012. – 512 с.

Атомно-силовая микроскопия для исследования строения наноанодированных металлов и их сплавов

А.Н. Кокатев¹, К.В. Степанова¹, Н.М. Яковлева^{1,2}

¹ ФГБОУ ВПО «Петрозаводский государственный университет»

г. Петрозаводск, Россия, 185910.

² ООО «Нелан-оксид плюс» г. Петрозаводск, Россия, 185026

Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), вследствие высокого пространственного разрешения и чувствительности, достаточно широко применяется для исследования структуры и топографических особенностей поверхности различных материалов в нанометровом масштабе, дополняя методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Одним из преимуществ метода является возможность изучения диэлектрических объектов. Последующая обработка данных позволяет проводить анализ таких характеристик материала, как размер и форма частиц, шероховатости, механических, электрических и магнитных свойств поверхности.

При оптимальных условиях анодирования ряда металлов и сплавов на их поверхности формируются наноструктурированные оксидные пленки, характеризующиеся регулярным расположением пор наноразмерного диаметра. Такой процесс может быть назван «наноанодированием».

В настоящей работе был использован метод АСМ для изучения морфологии поверхности самоорганизованных анодных оксидных пленок, полученных наноанодированием Al в водных растворах различных кислот, Ti и сплава Ti-Al в водных и органических фторсодержащих электролитах. Параллельно проводилось изучение морфологии поверхности пленок методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

АСМ исследования осуществляли на сканирующем зондовом микроскопе Solver Next (ЗАО «НТ-МДТ»). Использовались специальные высоко-разрешающие алмазоподобные кантилеверы (NSG10 DLC) длиной 100 мкм, резонансной частотой 190-325 кГц и радиусом кривизны иглы ~1 нм, размер области сканирования варьировался от 0,5 до 5 мкм. Подвод зонда к образцу проводили по специальной многоступенчатой методике. Скорость и шаг сканирования, амплитуду колебаний кантилевера подбирали с ориентировкой на получение максимально резких и контрастных АСМ-изображений. Измерения выполнялись в режиме полуконтактной микроскопии на воздухе, фиксировались изменение амплитуды колебаний иглы кантилевера, что определяет топографию поверхности и сдвиг фазы колебаний, который связан с локальными различиями поверхностной адгезии и

может быть интерпретирован как изменение фазового состава. Полученные результаты были сопоставлены с данными сканирующей электронной микроскопии.

Методом АСМ установлено, что на поверхности самоорганизованных пористых оксидов, полученные наноканодированием Al, Ti и сплава Ti-Al, присутствует упорядоченная система пор (рис.1), диаметром 10-200 нм (для оксидов алюминия), 40 -80 нм (для оксидов титана) и 40-60 нм (для оксидов на сплаве Ti-Al). Установлено, что значение размерных характеристик пленок, полученные из анализа АСМ-изображений поверхности хорошо коррелируют с соответствующими данными СЭМ.

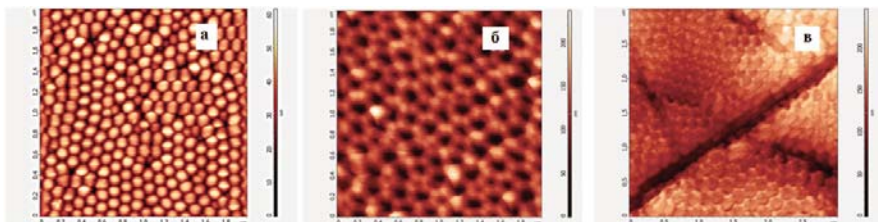


Рис.1. АСМ изображения поверхности барьерного и пористого слоя анодированного алюминия (а,б) и титана (в).

Таким образом, была разработана методика проведения АСМ исследования поверхности наноканодированных металлов и сплавов, позволяющая получить адекватные изображения поверхности и комплекс характеристик объектов исследования.

1. *V.Vega, V.M.Prida, E.Manova, etc.* Influence of Anodic Conditions on Self-ordered Growth of Highly Aligned Titanium Oxide Nanopores // *Nanoscale Res.Lett.* 2007. V.2.P.355-363.
2. *K.Nielsh, J.Choi, K.Schwirn, R.Wehrspohn, U. Gösele.* Self-ordering regimes of porous alumina//*Nanoletters.* 2002. V.2. N.7. P.676-680.

Прецизионные устройства позиционирования для сканирующей зондовой микроскопии на основе бидоменных монокристаллов ниобата лития

И.В. Кубасов¹, М.Д. Малинкович¹, А.С. Быков¹, Р.Н. Жуков¹, С.В. Ксенич¹, Д.А. Киселев¹, Ю.Н. Пархоменко¹, I.K. Bdkin²

¹ *Кафедра Материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4., подп. 339, Россия*

² *TEMA-NRD, Mechanical Engineering Department and Aveiro Institute of Nanotechnology (AIN), University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal*

В настоящее время для точного позиционирования зонда в сканирующих зондовых микроскопах используются трубчатые или биморфные пьезосканеры на основе пьезокерамики. Одним из типов сканеров являются биморфы – структуры, состоящие из двух соединенных пластин сегнетоэлектрика с разнонаправленными векторами электрической поляризации.

Используемая для изготовления биморфов PZT-пьезокерамика имеет большой гистерезис, крип, нелинейность перемещений и узкий диапазон рабочих температур [1]. Это ограничивает применимость таких пьезосканеров и затрудняет калибровку их параметров.

Такими недостатками не обладают кристаллы ниобата лития (LiNbO_3). Для создания биморфа необходимо сформировать в монокристаллической пластине бидоменную структуру с междоменной границей, залегающей посередине образца и параллельной плоскости пластины [2].

В ходе работы показана возможность формирования заданной доменной структуры в образцах LiNbO_3 методом светового отжига, разработана технология получения кристаллов с заданным положением междоменной границы. Получены бидоменные монокристаллы ниобата лития толщиной 1,5 мм и 0,5 мм площадью до 10 см². Изготовлены образцы биморфных актюаторов. Совместным использованием атомно-силовой и оптической микроскопии проведены электромеханические испытания актюаторов. Для пластин различной площади и толщины измеренные перемещения составили от единиц до нескольких десятков микрометров при приложенном напряжении до 300 В. Показано, что зависимость перемещений от напряжения имеет линейный безгистерезисный характер (**Рис. 1**). Показана высокая усталостная прочность полученных биморфов – какой-либо заметной деградации структуры после 10 млн. рабочих циклов деформации не обнаружено.

Сканеры на основе бидоменных структур монокристаллического ниобата лития могут существенно повысить точность и термостабильность современных устройств сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), а также

использоваться в качестве зеркал прецизионной юстировки квантовых оптических резонаторов.

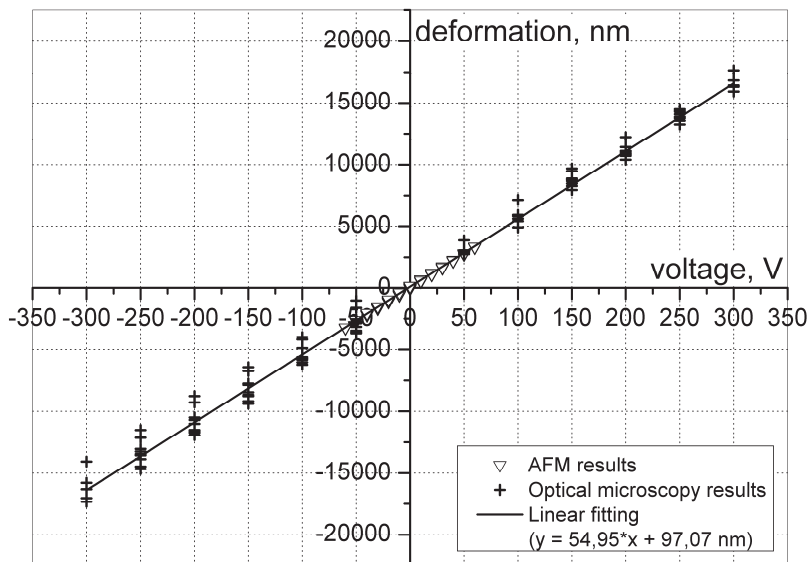


Рис. 1. График зависимости деформации монокристаллического биморфа от приложенного напряжения, измерения проводились методами АСМ и оптической микроскопии при консольном закреплении структуры длиной 60 мм.

1. В.Л. Миронов. Основы сканирующей зондовой микроскопии, М.: «Техносфера», 2004.
2. V.V. Antipov, A.S. Bykov, M.D. Malinkovich, Y.N. Parkhomenko. Ferroelectrics. 2008, 374, 1, 65–72.

Исследование износостойкости поверхностных слоев и тонких пленок методом атомно-силовой микроскопии

Т.А. Кузнецова, С.А. Чижик

*Институт тепло и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки 15, 220072, г. Минск, Беларусь*

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является универсальным инструментом для исследования трибологических свойств тонких пленок [1]. Кроме визуализации поверхности, АСМ позволяет оценивать и задавать силовое взаимодействие между двумя поверхностями, одной из которых является образец, а другой – наконечник зонда, с максимально возможным разрешением. Определяя стойкость к износу наноразмерных слоев алюминия, серебра, золота, меди, используемых для создания контактных площадок микросистемной техники (МСТ), АСМ дополнительно дает возможность изучить исходную морфологию пленки, морфологию изношенной поверхности, определить величину удельного объемного износа, проконтролировать силу воздействия зонда на поверхность, оценить размер области контакта, определить коэффициент трения и задать скорость движения индентора по поверхности [2].

Изменяя свойства и параметры наконечника и консоли АСМ-зонда, можно экспериментально смоделировать эксплуатационные условия деталей МСТ для изучения силовых взаимодействий в микро –и наномасштабе, подобрать требуемый состав трибопары. В данной работе использовали стандартные кремниевые зонды с наконечниками различного радиуса, кремниевые зонды с закрепленными на них частицами титанового порошка марки ВТ1 сферической формы диаметром 60 – 80 мкм, зонды со стальной консолью и алмазным наконечником. Исследования проводили на атомно-силовом микроскопе NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь).

С использованием зонда на основе частицы титанового порошка диаметром 67 мкм и кремниевой консоли жесткостью 48 Н/м методом АСМ определены коэффициенты трения в трибопарах «титан –пленки Al, Ti, Au, поверхность Si, металлы Al, Ti, нержавеющая сталь, покрытие TiN». Значения коэффициентов трения составили от 0,0014 до 0,0098 при силах трения $1,06 - 7,51 \cdot 10^{-6}$. Определены значения адгезионных сил, которые составили $0,8 - 3,9 \cdot 10^{-6}$ Н.

Исследована морфология кремниевой поверхности и покрытия алюминия. Определены значения коэффициентов и сил трения на поверхностях кремния и алюминиевой пленки в процессе износа под действием различ-

ной нагрузки с использованием коммерческого алмазного зонда на стальной консоли. Величина объема изношенного материала на поверхности кремния составила $2,4 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3$, на поверхности металлизации алюминием $1,5 \cdot 10^{-18} - 3,0 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3$. Удельный объемный износ поверхностей кремния составил $6,0 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$, поверхности металлизации алюминием в условиях установившегося трения - $7,7 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$. Для кремния при износе под нагрузкой $7,3 \cdot 10^{-3} \text{ Н}$ коэффициенты трения составили $0,00016 - 0,0113$ при силах трения $1,15 \cdot 10^{-6} - 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ Н}$, а при износе под нагрузкой $1,02 \cdot 10^{-2} \text{ Н}$ $K_{\text{тр}}$ составили $0,0018 - 0,0096$ при $F_{\text{тр}} 1,8 - 9,8 \cdot 10^{-5} \text{ Н}$.

Установлено, что коэффициент и сила трения выше при разрушении верхнего слоя материала, чем при износе внутренних слоев. Показано, что значения коэффициентов и сил трения в первом цикле износа алюминиевой пленки при нагрузке $1,02 \cdot 10^{-2} \text{ Н}$ практически совпадают - $0,121 - 0,123$ при силах трения $1,25 - 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ Н}$. Значения коэффициентов и сил трения в последующих циклах износа в два раза ниже поверхностных показателей, близки между собой и не зависят от глубины слоя - $0,059 - 0,068$ при силах трения $6,07 - 6,99 \cdot 10^{-4} \text{ Н}$. Это объясняется особым состоянием поверхностных слоев, на разрушение которых нужно затратить повышенную энергию по сравнению с объемными слоями, снижением шероховатости поверхности в процессе износа алмазным зондом и установлением стабильного трибоконтакта между поверхностями.

Используя АСМ, можно подобрать параметры трибологического контакта, который может соответствовать состоянию «суперскольжения» и «безызносного» состояния в условиях трения без смазки. Так для медной пленки в паре с кремниевым зондом при силе трения $0,14 \cdot 10^{-6} \text{ Н}$ и нормальной нагрузке $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ Н}$ коэффициент трения составил $0,00038$. При увеличении нормальной нагрузки на зонд до $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ Н}$ сила трения составляет $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ Н}$ и происходит изнашивание поверхности, удельный объемный износ при этом $0,64 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$.

1. Applied Scanning Probe Methods VIII: Scanning Probe Microscopy Techniques / Ed. B. Bhushan [et al]. – Springer, 2008. -465 pp.
2. Т.А. Кузнецова, Тарендь М.В., Чижик С.А. Исследование методом атомно-силовой микроскопии износа поверхностей микроэлектромеханических систем// Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: сб. докл. X Междунар. конф., Минск, 13 - 16 ноября / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т. тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси; редкол.: С.А. Чижик (пред.) [и др.] – Минск: Беларус. навука, 2012. – С. 358 – 363

Наблюдение гексагональной сверхструктуры на пиролитическом графите методом особенность-ориентированной сканирующей туннельной микроскопии

Р. В. Лапшин^{1,2}

¹ НИИ Физических проблем им. Ф. В. Лукина, 124460, г. Зеленоград, Россия

² Московский институт электронной техники, 124498, г. Зеленоград, Россия

Появление на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) гексагональных сверхструктур (ГСС, Рис. 1) хотя и достаточно редко возникающий, но уже довольно хорошо изученный феномен [1]. Характерной чертой ГСС является постоянная “решётки”, величина которой может в десятки и сотни раз превосходить постоянную кристаллической решётки пирографита $a=2.46$ Å. Природа наблюдаемого феномена объясняется явлением муара на поверхности графита в результате поворота на небольшой угол θ вокруг вертикальной оси верхнего слоя атомов относительно остального тела кристалла.

Представленные измерения ГСС выполнены на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) Солвер™ Р4 (НТ-МДТ, Россия) на воздухе при комнатной температуре методом особенность-ориентированного сканирования (ООС) [2]. Применение метода ООС позволило (Рис. 2а) *in situ* исключить из результатов измерений погрешности, связанные с тепловым дрейфом микроскопа, ползучестью и гистерезисом манипуляторов пьезосканера.

Влияния нелинейностей, неортогональностей и паразитных связей манипуляторов исключаются из измерений путём использования калибровочной базы данных (КБД) [3]. КБД также получена с применением метода ООС в ходе распределённой калибровки сканера, выполненной по кристаллической решётке ВОПГ.

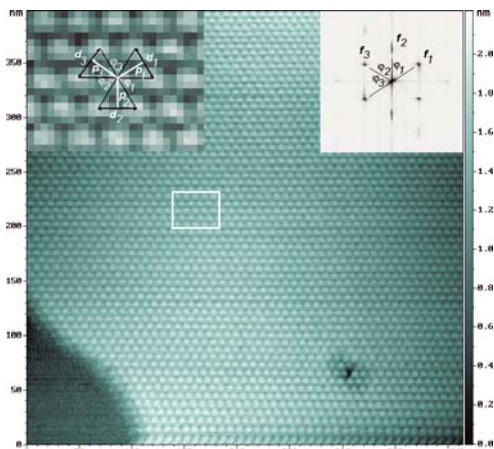


Рис. 1. СТМ-изображение ГСС на поверхности пирографита.

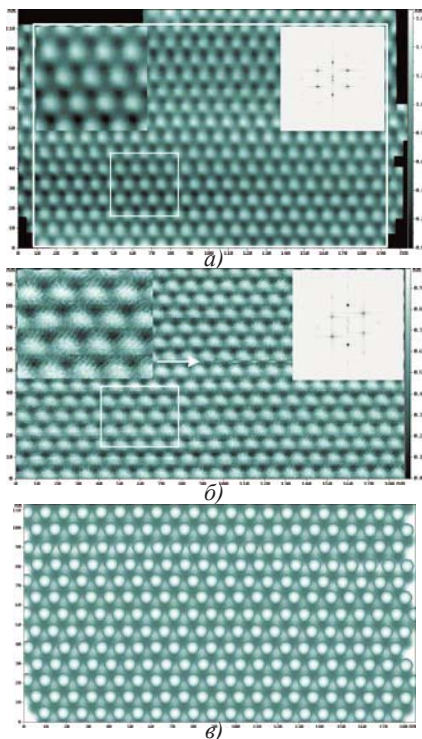


Рис. 2. Необработанные изображения ГСС: (а) особенность-ориентированное сканирование; (б) обычное сканирование. (в) Модельное представление ГСС. Средняя постоянная решётки (а), (в) 8.9 нм, (б) 8.4 нм.

9.81±0.05 нм. Анализ измерений показал, что наблюдаемая ГСС не является результатом биения, возникающего из-за наложения периодической структуры СТМ-растра на атомную структуру поверхности ВОПГ. Особенностью обнаруженной ГСС является необычно большой более 2 нм перепад высоты рельефа, а также довольно точное совпадение одного из направлений ГСС с направлением быстрого сканирования ox .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14-08-00001) и Министерства образования и науки РФ (контракты 14.429.11.0002, 14.430.12.0004).

1. W.-T. Pong, C. Durkan, J. Phys. D, 2005, 38, R329-R355.
2. R. V. Lapshin, Nanotechnology, 2004, 15, 1135-1151 (www.niifp.ru/staff/lapshin/).
3. Р. В. Лапшин, РЭМ-2011, Черноголовка, 2011, 94 (www.niifp.ru/staff/lapshin/).

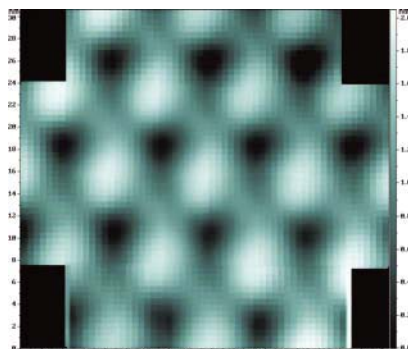


Рис. 3. Необработанное изображение ГСС, полученное методом ООС в режиме высокого разрешения. Средняя постоянная решётки 8.8 нм.

Отсутствие влияния дрейфа на результаты сканирования сделало возможным усреднение большого числа измерений. Благодаря большому усреднению полученные изображения рельефа сверхструктуры имеют низкий уровень шумов и помех, а также более высокое пространственное разрешение (Рис. 3).

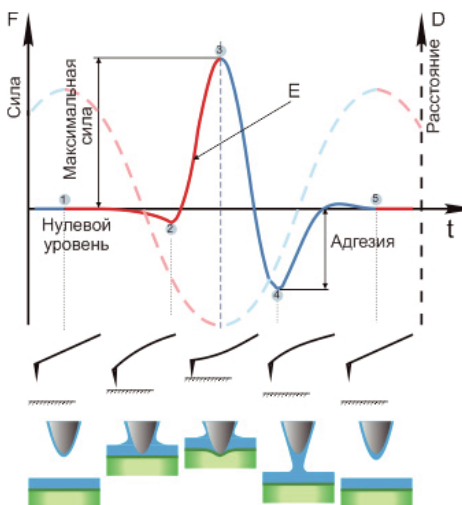
Применение ООС позволило точно определить линейные и угловые параметры решётки сверхструктуры. В частности, период сверхструктуры после нелинейной коррекции изображения по КБД составил

Гибридная АСМ-методика

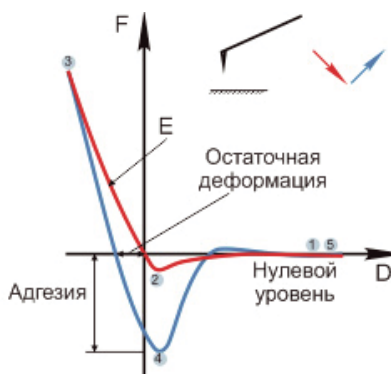
М.И. Маловичко

ЗАО «НТ-МДТ», Россия, 124482, Москва, Зеленоград, Корпус 100
МФТИ, Россия, 141700, Московская область, г. Долгопрудный,
Институтский переулок

Главной особенностью инновационной гибридной АСМ методики является получение комплексной информации об объекте исследования за один цикл измерений, при этом практически устраняется паразитное действие латеральных сил и поддерживается высокая стабильность при длительных измерениях.



а)



б)

На графиках изображены: (а) осциллограммы силы и траектории зонда, (б) зависимость силы от расстояния.

Важнейшим элементом любого АСМ-микроскопа является сканер, позволяющий перемещать образец в вертикальном и горизонтальных направлениях [1, 2].

В процессе измерений с использованием гибридной методики расстояние зонд-образец модулируется по квазигармоническому закону, причем зонд периодически (тысячи раз в секунду) проходит весь диапазон значимых силовых взаимодействий – от нулевого до прямого контактного взаимодействия с образцом [3]. Быстрое измерение и обработка данных сопря-

жена с рядом трудностей, возможности Гибридной методики реализованы посредством уникальных математических алгоритмов и использованием самой современной электронной базы.

В процессе измерений на силовых кривых отражается весь спектр взаимодействий – от дальнодействующих электрических и магнитных до контактных, вызывающих упругие и даже пластические деформации поверхности. Анализ измеряемых силовых кривых позволяет получать распределение широкого спектра морфологических, механических, химических, электрических, магнитных и других характеристик образца с высоким пространственным разрешением.

1. *Быков В.А. Беляев А.А., Медведев Б.К., Саунин С.А., Соколов Д.Ю.* “Сканирующий зондовый микроскоп” // Патент RU 2159454 С от 20.11.2000.
2. *Быков В.А.* “Сканирующий зондовый микроскоп” // Патент RU 2152063 С от 27.06.2000.
3. *Jian Shi, Yan Hu, Shuiqing Hu, Ji Ma, Shanmin Su.* Method and Apparatus of Using Peak Force Tapping Mode to Measure Physical Properties of a Sample //US Pat 20120131702 A1 May 24, 2012.

Атомно силовая микроскопия модели распределения наночастиц в сложных структурированных средах

В.Ю. Науменко¹, О.Б. Юмашев, Х.Х. Валиев², Ю.Н. Карнет²,
Н.С. Снегирева², Ю.Г. Яновский²

¹ *Российский национальный исследовательский медицинский университет
им. Н.И.Пирогова, г. Москва*

² *ФГБУН Институт прикладной механики Российской Академии наук, г. Москва.*

Ранее с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) удавалось проследить за агломерацией наночастиц в технике (например, наношунгита при различных способах подготовки перед внесением в эластомеры). Проводилось также исследование осаждения наночастиц из капли коллоидной суспензии магнетита на поверхность полимерной пористой пленки. Такая пленка по структуре близка к гетерогенной структуре тканей животных, эксперименты над которыми проводятся в бionанотехнологиях. Однако следует учесть, что в последнее время в работах по экспериментальной медицине (например, с использованием наночастиц коллоидного золота) широко практикуется процесс введения наночастиц в кровеносную систему животных, что приводит к необходимости моделировать проникновение наночастиц в их органы. Движение наночастиц в столь сложных системах перед экспериментами над животными целесообразно прогнозировать, предварительно исследуя не только впитывание капли, осажденной на пористую пленку, но и движение коллоидных растворов в таких структурах под действием капиллярных сил в гравитационном поле.

Для получения магнетита - наполнителя магнитной жидкости выбрана классическая реакция Элмора. Благодаря подбору определенных ПАВ были получены биосовместимые коллоидные растворы, с большой агрегативной устойчивостью. Дисперсный состав определялся методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения JEOL JEM-1011. Согласно данным электронной микроскопии линейные размеры наночастиц магнетита в коллоидном растворе составляли примерно 6 нм. Концентрации исходных наночастиц в исследуемых растворах составляли 50 г/л; исследовались растворы с разбавлениями 1:2 и 1:5.

Полоски полимерной пористой пленки Химифил изготавливали длиной 5 см и шириной 1 см, край погружали в емкость установки, разработанной совместно ИПРИМ РАН и РНИМУ им. Н.И.Пирогова. Верхний край полоски закрепляли, давая возможность движения суспензии вертикально вверх. После погружения нижнего края полоски в суспензию наблюдали

за медленным подъемом коллоидного раствора Fe_3O_4 в капиллярах пористого материала. Ставилась задача проследить за распределением наночастиц магнетита в пористых полимерных пленках при разных длительностях движения раствора. Данные по структуре поверхности этих полиамидных мембран Химифил с номинальным диаметром пор 0.45 мкм получены с помощью атомно – силового микроскопа easyScan (Nanosurf, Швейцария). Кинетику подъема уровня фронта чистой жидкости (не содержащей наночастиц Fe_3O_4), по микропористой мембране можно было бы описать законом Жюрена. Однако это касается только чистых, не содержащих частиц жидкости, и высота подъёма в капилляре определенного радиуса зависит от силы поверхностного натяжения и плотности самой жидкости.

В нашем случае проводили исследования различных по концентрации коллоидных растворов наночастиц Fe_3O_4 . С помощью АСМ были визуализированы особенности распределения агломератов наночастиц магнетита вдоль полосок Химифил. При этом наблюдали плотность наночастиц на фрагментах поверхности полоски, вырезанных через 1 час, 3 часа и 24 часа после обеспечения контакта края полоски в исходную суспензию. Анализ изображений АСМ свидетельствует о более высокой плотности распределения агломератов наночастиц на верхних участках полосок.

Проводится обсуждение полученных результатов с учетом статистически распределенной порометрической характеристикой самой пленки и движением связанной воды с агломератами наночастиц магнетита под действием капиллярных сил в поле сил тяжести.

Изучение эволюции поверхности при росте пленок кремния с полусферическими зёрнами (HSG-Si) методом атомно-силовой микроскопии

А.В. Новак

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Зеленоград, Россия

При получении тонких пленок кремния на основе метода химического парового осаждения (CVD), при особых условиях образуются пленки поликристаллического кремния с полусферическими зёрнами (HSG-Si пленки), имеющие значительную шероховатость поверхности [1-3]. Такая пленка представляет собой слой, образованный из примерно одинаковых по размеру зёрен, размер которых может варьироваться примерно от 4 до 200 нм. HSG-Si пленки используются в микроэлектронике в конденсаторах хранения элементов динамической памяти (DRAM) [4], а также представляют интерес для применения в элементах энергонезависимой памяти (NVM), в структурах на основе кремниевых наночастиц, в микроэлектромеханических системах (MEMS).

Морфология поверхности HSG-Si пленок, в частности размер и плотность зёрен, существенно зависит от условий формирования. Для контролируемого получения HSG-Si пленок с заданными свойствами поверхности представляется необходимым изучение влияния условий формирования и роста пленок на морфологию поверхности. В настоящей работе впервые изучается эволюция морфологии поверхности при росте толщины HSG-Si пленки на основе анализа изображений поверхности, полученных посредством атомно-силовой микроскопии (АСМ), для HSG-Si пленок имеющих различную толщину. HSG-Si пленки получали методом химического парового осаждения при низком давлении (LPCVD) при условиях, найденных в [2]. Температура осаждения и отжига составляла 583°C, давление осаждения 0.2 Торр, время отжига – 20 минут. Время осаждения t варьировали в интервале от 0.5 до 33 минут, что позволило получить набор пленок с разными толщинами d в интервале от 8 до 160 нм.

На Рис. 1 приведен ряд характерных АСМ-изображений HSG-Si пленок различной толщины: 8 нм, 30 нм, 96 нм, 160 нм. Из анализа АСМ-изображений найдено, что при росте толщины HSG-Si пленок от 8 нм до 160 нм латеральный размер зёрен увеличивается от 22 нм до 150 нм, а плотность зёрен уменьшается от 1500 мкм⁻² до 30 мкм⁻² (Рис. 2).

Из анализа корреляционных функций высота-высота $H(r)$ [3,5] рассчитанных для АСМ-изображений HSG-Si пленок, имеющих различную толщину, получены зависимости ширины интерфейса $w(t)$, корреляционной

длины $\zeta(t)$ и длины волны $\lambda(t)$ от времени осаждения t , а также найдены скейлинговые коэффициенты β , $1/z$, p , характеризующие динамику роста.

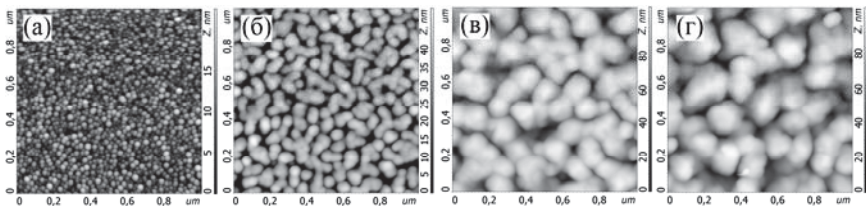


Рис. 1. ACM-изображения HSG-Si пленок различной толщины: а) 8 нм, б) 30 нм, в) 96 нм, г) 160 нм.

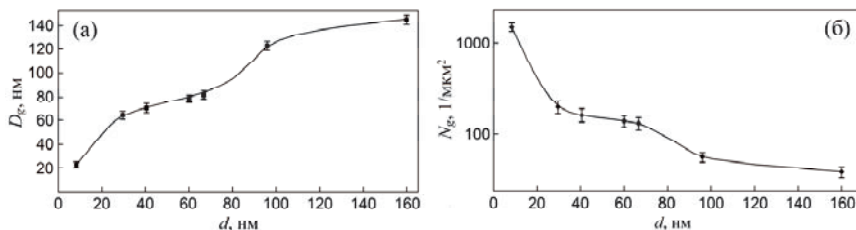


Рис. 2. Зависимости от толщины HSG-Si пленки d : а) среднего латерального размера зерен D_g , б) плотности зерен N_g .

Найдено, что показатель шероховатости $\alpha=0.92\pm0.03$ и не зависит от толщины осажденной HSG-Si пленки. Динамика роста, при толщине от 30 нм до 70 нм, характеризуется скейлинговыми коэффициентами: показатель роста $\beta=0.19\pm0.05$, динамические коэффициенты $1/z=0.24\pm0.04$, $p=0.25\pm0.05$, что согласуется с моделью роста за счет поверхностной диффузии. При толщине от 70 нм до 96 нм показатель роста увеличивается ($\beta\approx0.66$), а при толщине >96 нм β уменьшается ($\beta<0.13$), что можно объяснить влиянием эффектов затенения и реэмиссии [5].

Найдено, что HSG-Si пленки описываются моделью «холмообразной» поверхности и, тем не менее, для них выполняется условие динамического скейлинга ($1/z\approx\beta/\alpha$), и соответственно зависимости $\zeta(t)$ и $\lambda(t)$ одинаковым образом зависят от времени ($1/z\approx p$).

1. H. Watanabe, N. Aoto, S. Adachi. J. Appl. Phys. 1992. V. 71. N 7. P. 3538–3543.
2. А.В. Новак, Ю.В. Никольский, С.Н. Фокичев. Письма в ЖТФ, 2012, том 38, выпуск 16, 1-8.
3. А.В. Новак, В.Р. Новак. Письма в ЖТФ, 2013, том 39, выпуск 19, 32-40.
4. E.Gerritsen, N.Emonet et al. Solid State Electronics. 2005. V. 49. P. 1767-1775.
5. Pelliccione M., Karabacak T., Gaire C. et al. Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 125420.

Механизмы образования межслоевой сколотой поверхности слоистых кристаллов типа $A^{III}B^{VI}$

А. М. Пашаев, Б. Г. Тагиев, Р. А. Ибрагимов, А. А. Сафарзаде

Национальная Академия Авиации, Аэропорт Бина 25-й км,
г. Баку- 1045, Азербайджан

Исследованы морфологические особенности сколотой Ван-дер-Ваальсовой (ВдВ) поверхности слоистых кристаллов (СК) GaSe и GaSe <примесь> методом сканирующей атомно-силовой микроскопии. Полученные изображения морфологии позволяют предположить, что в результате механического скола происходит пластическая реконструкция поверхности в виде гофра сложной формы с пирамидальными нанообразованиями (рис1), являющимся следствием комплекса взаимодействующих процессов внедренных в межслоевое пространство дислокаций и процесса хемосорбции в условиях *ex situ*.

Атомы Se, которые, образуют ВдВ-поверхность кристалла GaSe, имеют неметаллическую природу и являются основной причиной затруднительного окисления СК. Высокая устойчивость к окислению, низкая шероховатость поверхности и отсутствие на ней оборванных связей дают возможность исследования морфологии сколотой поверхности СК GaSe методами атомно-силовой микроскопии на воздухе при комнатной температуре в условия *ex situ*.

На АСМ - образе, полученные с помощью микроскопа Solver-NEXT в бесконтактном режиме, ВдВ - поверхность GaSe состояла из отдельных НО, которые имели пирамидальную форму. Размеры нанообразований по высоте достигали $\sim 20 \div 30 \text{ nm}$. Отмечено, что окисление ВдВ-поверхности СК происходит в дефектных областях этих кристаллов.

Неравновесная система дефектов и адсорбированных частиц на ВдВ-поверхности стремится к равновесию путем самоорганизации, формируя при этом поверхность с минимальной энергией. При таких процессах формируется гофрированная структура, которая наблюдается на ВдВ-поверхности. Гофрированная поверхность формируется в результате протекания кооперативных дислокационных процессов в базисной и пирамидальных кристаллографических плоскостях, путем самоорганизации в верхних слоях СК.

Различного типа дефекты, в частности, вакансии Se, на поверхности скола GaSe представляют собой центры сорбции сторонних атомов из окружающей среды. В результате хемосорбции на оборванных связях ВдВ-поверхности эти молекулы могут диссоциировать. Хемосорбция молекул на структурных дефектах решетки GaSe и взаимодействия между ними с

участием подвижных структурных дефектов изменяет поверхностную энергию СК.

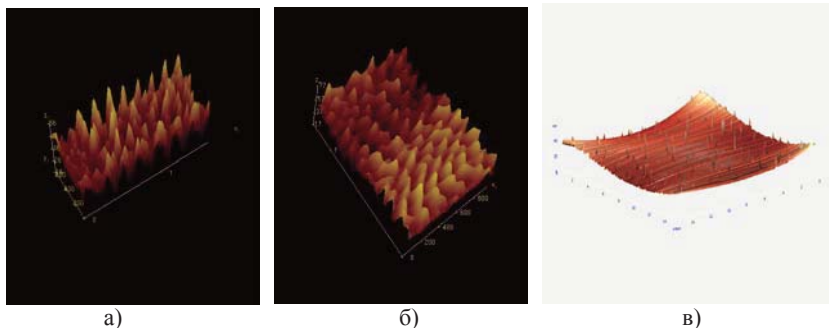


Рис.1 Винтовые дислокации на сколотой Ван-дер-Ваальсовой поверхности слоистых кристаллов: а) фрагмент с винтовыми дислокациями ACM образца поверхности $\text{GaSe}(0,1\%\text{Zn})$; б) фрагмент с винтовыми дислокациями ACM образца поверхности $\text{GaSe}(0,1\%\text{Sn})$; в) фрагмент с винтовыми дислокациями ACM образца поверхности безпримесного GaSe

Такая форма самоорганизованной поверхности в кристаллах с молекулярным типом связи между слоями возникает в результате протекания дислокационных процессов (хемисорбции молекул и релаксации этой поверхности в состояние с минимальной энергией) как в базисной так и в пирамидальной кристаллографических плоскостях.

Движущей силой перестройки деформируемой структуры ВдВ-поверхности кристалла является стремление к минимуму полной энергии дислокационной подсистемы. Энергия снижается за счет объединения дислокаций в структуры большего масштаба. Дислокациям выгодно энергетически объединиться. В системе дислокационных структур наблюдается согласованное (самоорганизованное) поведение, что приводит к гофрированию ВдВ-поверхности и возникновению винтовых пирамидальных нанобразований. Таким образом можно сказать, что гофрированная поверхность с пирамидальными нанобразованиями являются характерными для СК. В свою очередь гофрированным ВдВ-поверхностям со свойствами самоорганизации прогнозируется широкое практическое применение в нанотехнологии.

Формирование специальных зондов на основе углеродных нанотрубок для атомно-силовой микроскопии

М.В. Рубашкина, В.А. Смирнов, О.А. Агеев, А.С. Коломийцев

*Южный федеральный университет,
347928, г. Таганрог, ГСП-17А, пер. Некрасовский, 44, Россия*

Высокоточным методом нанодиагностики микро- и наноструктур является метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Разрешающая способность АСМ сильно зависит от геометрии зонда, его механической прочности и химической стойкости. Стандартные кремниевые зонды недостаточно удовлетворяют современным потребностям нанодиагностики из-за окисления, разрушения и затупления зонда в процессе сканирования, и как следствие изменения формы зонда и снижения его разрешающей способности. Перспективным материалом для создания зондов АСМ с высокой разрешающей способностью являются углеродные нанотрубки, обладающие уникальными механическими свойствами, высокой химической стойкостью, а также высоким аспектным соотношением сторон (отношением высоты структуры к ее диаметру).

Целью работы является формирование специальных зондов для атомно-силовой микроскопии на основе модификации острия кремниевых кантилеверов NSG10/Pt путем осаждения углеродной нанотрубки под действием внешнего электрического поля.

Осаждение УНТ на зонд кантилевера NSG10/Pt осуществлялось из массива вертикально ориентированных углеродных нанотрубок (ВОУНТ) в контактном режиме атомно-силовой микроскопии с использованием сканирующего зондового микроскопа Nterga («NT-MDT», Россия). При контакте АСМ-зонда с вершиной ВОУНТ к системе ВОУНТ-зонд прикладывался импульс напряжения в 30 В длительностью 1 секунда. На рис.1 представлен модифицированный кантилевер NSG10/Pt с осажденной на зонд углеродной нанотрубкой (УНТ-зондом). Радиус модифицированного УНТ-зонда составлял 7 нм.

После прекращения воздействия внешнего электрического поля осажденная углеродная нанотрубка удерживалась на зонде за счет адгезионных сил, величина которых по оценке, произведенной на основании силовой спектроскопии АСМ, составляла $\approx 248 \text{ Н/см}^2$. Для дополнительной фиксации УНТ на зонде использовался метод фокусированных ионных пучков растрового электронного микроскопа (РЭМ) Nova NanoLab 600 (FEI, Нидерланды).

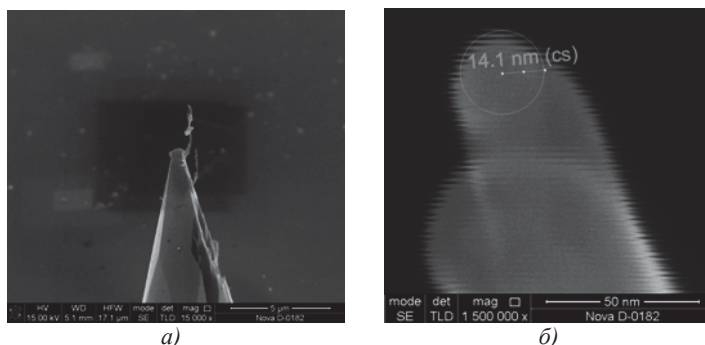


Рис. 1. РЭМ-изображение: а) модифицированного кантилевера с осажденной на зонд углеродной нанотрубкой; б) вершины зонда.

С использованием модифицированного УНТ-зонда проводилось сканирование калибровочной решетки TGZ2 («NT-MDT», Россия) методом полуконтактной АСМ. Определенные значения геометрических параметров решетки TGZ2 хорошо коррелировали с заявленными производителем значениями. Кроме того, сравнение АСМ-изображений калибровочной решетки TGZ2, полученных стандартным кантилевером NSG10 (рис. 2а) и модифицированным кантилевером (рис. 2б), показало, что благодаря высокому аспектному соотношению сторон модифицированного УНТ-зонда достигалась лучшая вертикальность боковых стенок структур решетки.

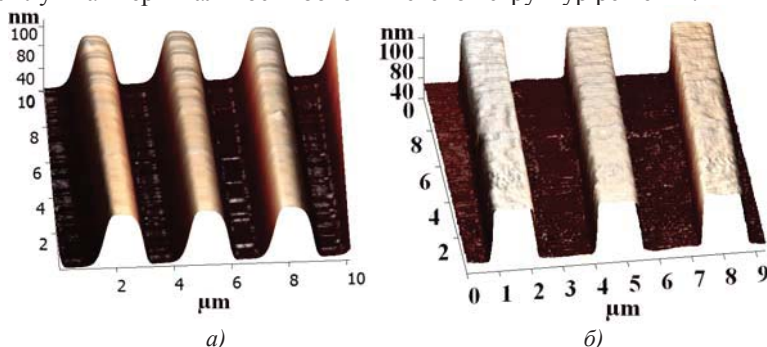


Рис. 2. АСМ-изображение калибровочной решетки TGZ2: а) полученное стандартным кантилевером NSG10; б) полученное модифицированным кантилевером.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов изготовления УНТ-зондов для диагностики наноматериалов и наноструктур с высокой разрешающей способностью.

Исследование структуры и морфологии нанозондов для ближнепольной оптической микроскопии

Е.А. Солоницына¹, В.А. Лазарев¹, А.А. Трифонов¹, Е.В. Нуждин¹

1 «Казанский национально исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева – КАИ», 420111, г. Казань, К.Маркса 31/7

Оптические антенны – это устройства для преобразования электромагнитного излучения в видимом диапазоне света в локализованное излучение и обратно. Они усиливают взаимодействие между светом и веществом на несколько порядков, и могут эффективно использоваться в самых разных оптоэлектронных устройствах (световые диоды, солнечные ячейки и др.). В фундаментальных исследованиях оптические антенны, которые часто называют безапертурными (или ближнепольными) зондами, нашли широкое применение в спектроскопии комбинационного рассеяния и двухфотонной люминесценции.

С помощью оптических антенн удалось преодолеть дифракционный предел Аббе, что привело к новым возможностям в современной оптической микроскопии. Это стало возможным благодаря эффекту, основанному на взаимодействии колебаний электронов проводимости в металлических частицах (структурах) со светом или возбуждении локализованных поверхностных плазмонов.

Практическая реализация этого подхода стала возможной благодаря комбинации двух методов: оптической спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. Ключевую роль в этом методе играет наноразмерный зонд, помещаемый вблизи (~3нм) поверхности исследуемого образца. В отличие от традиционной оптической спектроскопии разрешающая способность определяется геометрией зонда, а не апертурой оптических элементов. Именно поэтому этот метод часто называют безапертурной ближнепольной оптической микроскопией.

Принцип действия основан на том, что при протекании электрического тока, между раствором 37% соляной кислоты и этилового спирта в пропорции 1:1 и помещенным в неё металлом происходит электрохимический процесс травления металла, при котором атомы металла переходят в раствор.

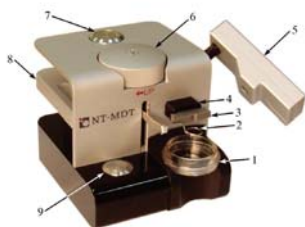


Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки

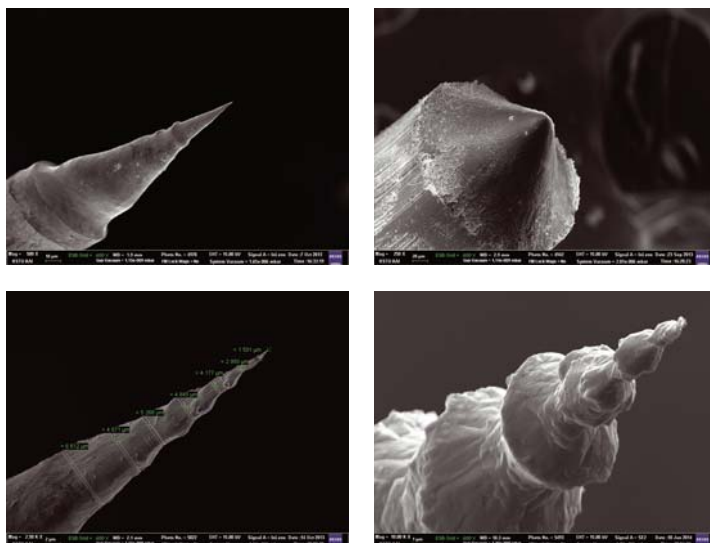


Рис 2. а – результат электрохимического травления золотой иглы, б – результат травления серебряной иглы, в – результат модификации ионным пучком (насечки в виде концентрических окружностей с определенным шагом), г – результат травления при постоянном изменении параметров

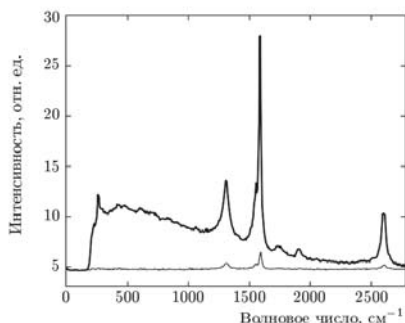


Рис.3 Спектры комбинационного рассеяния в случае немодифицированного (тонкая линия) и модифицированного зонда (жирная линия).

Изменив геометрию зонда, получили усиление интенсивности спектральных линий. Поэтому одной из актуальных задач ближнепольной оптической спектроскопии является изучение влияния геометрии зонда.

Получение ПАНИ-модифицированных зондовых датчиков для атомно-силовой микроскопии

Ю.М. Спивак¹, Н.В. Пермяков¹, И.Ю. Сапурина², В.А. Мошников¹

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, д.5, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург, Большой пр., д. 31, Россия

В настоящее время актуальным является разработка зондовых датчиков с расширенными функциональными возможностями для атомно-силовых микроскопов [1-6]. При этом можно выделить две отдельных тенденции в этой области: 1) создание микроминиатюрных приборов – зондов АСМ (например, зонды-боллометры, зонд - СКВИД-датчик, кантилеверы-камертоны для акустической АСМ и др.); 2) модификация поверхности традиционных (промышленно выпускаемых) зондов АСМ функциональными покрытиями различного назначения.

Данная работа была посвящена исследованию возможности создания зондового датчика с контролируемо и обратимо изменяемыми электрофизическими свойствами. Известно, что в полианилине (ПАНИ) электропроводность может меняться в очень широких пределах: начиная от характеристик типичного диэлектрика, завершая проводимостью металла [7]. Важно, что уровень электропроводности полимера можно целенаправленно и многократно менять, регулируя количество носителей заряда и качество системы полисопряжения [8]. Таким образом, в данной работе проводилась модификация серийных зондовых датчиков марки NSG01 покрытием из ПАНИ и тестирование полученных зондов в различном фазовом состоянии путем измерением ВАХ на проводящих образцах (Au).

Отметим, что при формировании островкового покрытия полианилина на острие зондов АСМ возможны два подхода: 1) нанесение на острие зонда ПАНИ из коллоидно-стабильных дисперсий заранее синтезированного, и стабилизированного полимера [7]; 2) проведение синтеза ПАНИ in-situ в присутствии зонда АСМ, в этом случае полимер гетерофазно растет на острие зонда как на носителе. Испытания двух различных химических методик модификации зонда АСМ показали, что наиболее эффективной для получения покрытия является методика in situ полимеризации мономера и роста полимерных структур непосредственно на поверхности зонда. При этом синтез проводится в капле реакционной среды на острие зонда, а подвод зонда к капле и положение во время синтеза контролируется средствами позиционирования в АСМ.

Изменение характеристик зондовых датчиков до и после модификации контролировали по изменению резонансной частоты, радиуса закругления (с использованием тестовых мер TGT1, TGQ1, TGG1), методом растровой электронной микроскопии. Также проводилось тестирование ПАНИ-модифицированных зондовых датчиков путем измерения локальных ВАХ на атомно-силовом микроскопе Ntegra Terra (НТ-МДТ, Зеленоград). В качестве тестового образца использовались образцы Au/PET (толщина слоя золота составляла ≈ 50 нм). Изменение фазового состояния полианилина осуществлялось следующим образом: для перехода из проводящей в непроводящую форму образец (ПАНИ-модифицированный зондовый датчик) выдерживался в насыщенных парах водно-спиртового аммиака при комнатной температуре в течение 30–180 с. Для обратного перехода проводилась выдержка зонда в парах соляной кислоты. Измерения локальных ВАХ проводились в диапазоне напряжений $-2,5$ – $+2,5$ В. Экспериментально было показано, что происходит обратимое неоднократное изменение электрофизических свойств зондовых датчиков, модифицированных ПАНИ покрытием.

Таким образом, показана возможность создания зондового датчика с покрытием, состояние которого может быть многократно обратимо изменено из проводимого состояния в диэлектрическое и обратно. Работа выполнялась при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, гос. контракт № 16.740.11.0211 от 24 сентября 2010 г.

1. Спивак Ю.М., Мошников В.А., Сапурина И.Ю., Казанцева Н.Е. Биотехносфера, 2012, 1, 19, 7–12.
2. S. Iyer, R. M. Gaikwad, V. Subba-Rao, C. D. Woodworth, I. Sokolov. Nature Nanotechnology, 2009, 4, 389–393.
3. Quy K. Ong, Igor Sokolov. J. of Colloid and Interface Science, 2007, 310, 2, 385–390.
4. US Patent, WO № 2009/001220 A2. N. Ola et al., Functionalization of microscopy probe tips. МПК G12B 21/08 (2006.01), G12B 21/10 (2006.01)
5. Голубок А.О., Ковров А.В., Левичев В.В., Мухин И.С., Приходько О.А. Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики, 2009, №4, 62, 82–87.
6. Пермяков Н. В. Молодой ученый, 2012, №12, 10–14.
7. I. Sapurina, J. Stejskal. Polym. Int. 2008, 57:1295.
8. T.A. Skotheim, J.R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers. Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization CRC Press Boca Raton, 2007.

Монокристаллические алмазные зонды для атомно-силовой микроскопии

Ф. Т. Туякова^{1,3}, Е. А. Образцова^{1,2,3}, Д. В. Клинов², Р.Р. Исмагилов⁴

¹ Московский государственный технический университет радиотехники электроники и автоматики, 119454, Москва, Российская Федерация

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук, 117997, Москва, Российская Федерация

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991, Москва, Российская Федерация

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991, Москва, Российская Федерация

Представлены результаты по созданию и тестированию - прочных, химически инертных и высокоострых монокристаллических алмазных зондов для атомно-силовой микроскопии. Зонды изготавливались на основе алмазных пирамидальных монокристаллов, полученных с помощью селективного окисления поликристаллических пленок, выращенных методом газофазного осаждения.

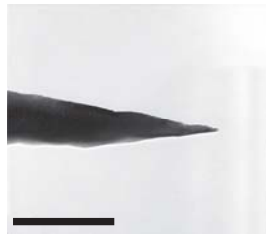
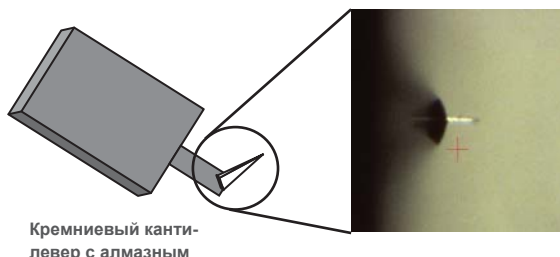
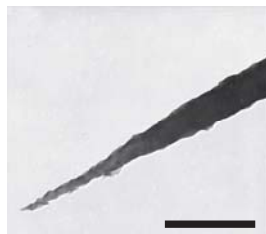
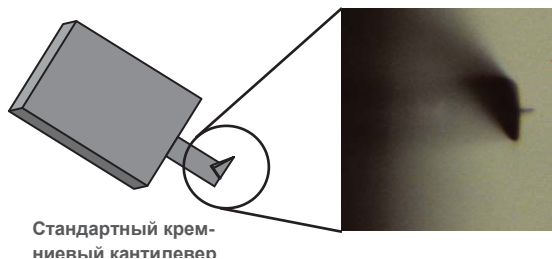


Рис.1. Схема и оптическое изображение кантилевера до и после закрепления алмазной иглы

Рис. 2. ПЭМ-изображения острей алмазных игл (масштаб – 1 мкм)

Разработана методика закрепления одиночных игл на балках кремневых зондов. На **Рис.1.** показан процесс закрепления.

С помощью просвечивающего электронного микроскопа (**Рис.2.**) установлено, что угол при вершине алмазных пирамидальных кристаллитов составляет порядка 10° , радиус закругления вершины алмазного кристаллита – 2-10 нм.

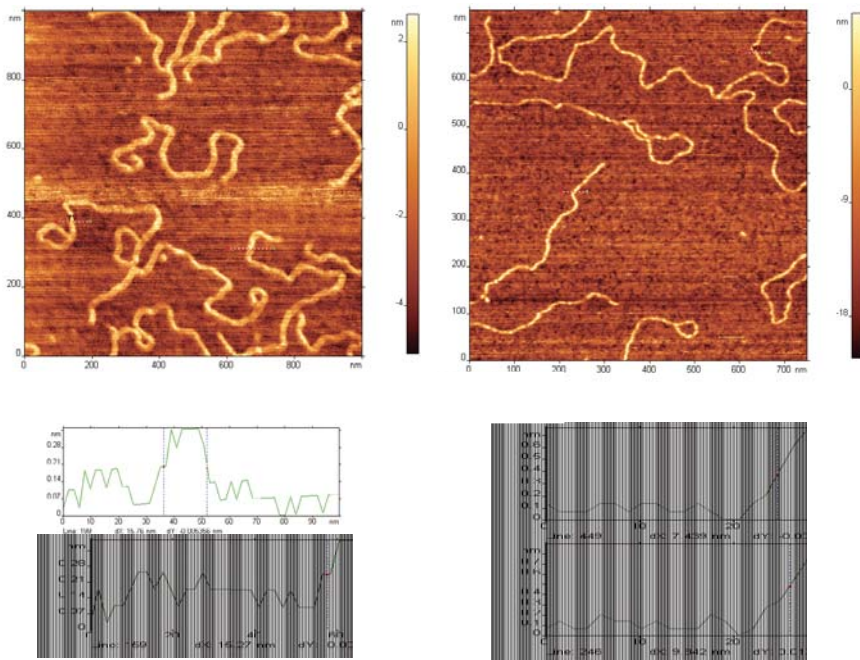


Рис.3. АСМ-изображения молекул ДНК и профили поверхности по указанным линиям, полученных с помощью стандартного кремниевого кантилевера (слева) и нового алмазного зонда (справа)

На **Рис.3.** приведены изображения тестового образца - молекул ДНК, нанесенных на подложку из слюды. Показано, что изготовленные алмазные зонды могут эффективно использоваться в атомно-силовой микроскопии и позволяют улучшить качество изображений по сравнению со стандартными кремниевыми зондами.

Физико-химические свойства борорганических наночастиц различных размеров и формы

В.А. Харитонов, М.В. Гришин, А.К. Гатин, В.Г. Слущкий, Н.Н. Колченко, Б.Р. Шуб,

ИХФ РАН, г. Москва, Косыгина 4, Россия

Возрастающий интерес к карборанам и к борорганическим наночастицам (БОН) на их основе связан с потенциально чрезвычайно широким спектром их применения. В частности, БОН могут использоваться в качестве детекторов нейтронного излучения и для преобразования энергии нейтронов в электрическую энергию [1], применяться в лечении онкологических заболеваний [2], служить в качестве энергоповышающих добавок к топливам [3]. Рассматривается также возможность создание катализаторов на основе карборанов и БОН [4-7]. Преимущество БОН перед карбораном заключается в их термической стабильности.

В этой работе исследовались размеры, форма и электронное строение единичных борорганических наночастиц синтезированных из карборана $C_2B_{10}H_{12}$ методом высокотемпературного пиролиза его паров и связь этих параметров с физико-химическими свойствами БОН.

Методами сканирующей туннельной микроскопии было установлено существование трех типов БОН на поверхности графита: сферические (75 - 80% от общего числа) диаметром 10 нм, вогнутые линзовидные (15 - 20%) диаметром 22 нм и бесформенные (менее 5%) с типичным размером около 50 нм. Для первых двух типов БОН наблюдается тонкая структура с шагом около 1,5 нм, что по порядку величины соответствует размеру одной молекулы карборана $C_2B_{10}H_{12}$. Измеренные с помощью СТМ геометрические размеры БОН в целом соответствуют результатам исследования БОН в просвечивающем электронном микроскопе.

Спектроскопические измерения в СТМ показали, что сферические и линзовидные БОН обладают металлической проводимостью, а БОН третьего типа имеют полупроводниковый характер. На основе данных о структуре и электронных свойствах каждого типа частиц, а также с учетом литературных данных [8-10], показано, что сферические и линзовидные БОН состоят из частично дегидрированных молекул карборана, а БОН третьего типа состоят из обедненных углеродом продуктов разрушения карборановых молекул.

Проведенные квантово-химические расчеты структур на основе молекул карборана подтверждают выводы относительно связи структуры и электронных свойств частиц первого и второго типа. Показано, что в слу-

чае структур, представляющих объединение дегидрированных боруглеродных ядер молекул карборана, запрещенная зона уменьшается с ростом размера частицы.

Выполнены Оже и масс-спектроскопические исследования взаимодействия аммиака с поверхностью графита, покрытой пленкой БОН, состоящей в основном из частиц первых двух типов. Опыт показал, что при температуре $T = 700$ К в рабочей камере происходит ускорение каталитического разложения аммиака с образованием молекулярного азота и водорода. Контроль за состоянием поверхности осуществлялся средствами атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии. Сканирующая туннельная спектроскопия образцов показала, что, электронная структура пленок БОН в ходе реакции остается неизменной, что свидетельствует о сохранении структуры БОН в реакциях этого типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований – гранты № 14-03-31068, 12-03-00121, 12-03-00176, 13-03-00391.

1. *Caruso A. N., Billa R. B., Balaz S., Brand J. I., Dowben P. A.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. L139.
2. *Genady A. R.* // European Journal of Medicinal Chemistry. 2009. V. 44. P. 409.
3. *Slutsky V.G., Tsyganov S.A., Severin E.S. et. al.* // Propulsion, Explosives, Pyrotechnics. 2005. V. 30. № 4. P. 303.
4. *Zhao J., Huang P., Chen G., Zhan M.* // Inorganic Chemistry Communications. 2012. V. 15. P. 321.
4. *Xie Zuowei* // Pure Appl. Chem. 2003. V. 75. № 9. P. 1335.
6. *Lyubimov S.E., Tyutyunov A.A., Kalinin V.N., Said-Galiev E.E., Khokhlov A.R., Pavel V. Petrovskii P.V., Davankov V.A.* // Tetrahedron Letters 2007. V. 48 P. 8217.
7. *Wedge T.J., Hawthorne M.F.* // Coordination Chemistry Reviews. 2003. V. 240. P. 111.
8. *Soldatov E.S., Gubin S.P., Maximov I.A. et al.* // Microelectronic Engineering. 2003. V. 69. P. 536.
9. *Lee S., Mazurowski J., Ramseyer G., Dowben P. A.* // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. P. 4925.
10. *Feldman Ch., Ordway F., Zemmerman W. III, Moorjani K.* In Boron – Preparation, Properties, and Application. New York: Plenum Press, 1965, 235.

Атомная и электронная структура трехслойного графена на поверхности кубического карбида кремния SiC(001)

А.Н. Чайка^{1,2}, О.В. Молодцова³, А.А. Захаров⁴, Д. Марченко^{5,6},
J. Sánchez-Barriga⁵, А. Варыхалов⁵, М. Portail⁷,
М. Zielinski⁸, В.Ю. Аристов^{1,3}

¹ *Институт физики твердого тела РАН,*

г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна д.2, 142432, Россия

² *CRANN, School of Physics, Trinity College, Dublin 2, Ireland*

³ *HASYLAB at DESY, D-22607 Hamburg, Germany*

⁴ *MAX-lab, Lund University, Box 118, 22100 Lund, Sweden*

⁵ *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, D-12489 Berlin, Germany*

⁶ *Freie Universität Berlin, D-14195 Berlin, Germany*

⁷ *CNRS-CRHEA, Rue Bernard Gregory, 06560 Valbonne, France*

⁸ *NOVASiC, Savoie Technolac,*

Arche Bat 4, BP 273, 73375 Le Bourget Du Lac Cedex, France

Уникальные физические свойства графена делают его перспективным материалом для элементной базы микро- и нанoeлектроники. Ранее была показана возможность синтезировать графен [1,2] на поверхности тонких (микронной толщины) монокристаллических пленок кубического карбида кремния SiC(001), выращенных на стандартных пластинах Si(001) большого диаметра (> 300 мм). Такие пластины SiC(001)/Si(001) являются коммерчески доступными, поэтому синтез графена на них представляет собой шаг на пути технологического применения и массового производства графена для электроники.

В докладе представлены результаты исследования атомной и электронной структуры графена, синтезированного на поверхности SiC(001) в условиях сверхвысокого вакуума, методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), электронной микроскопии низких энергий, дифракции медленных электронов и фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Полученные данные демонстрируют возможность синтеза трехслойного графена однородной толщины на тонких пленках кубического карбида кремния SiC(001)/Si(001) миллиметрового размера [3,4]. С помощью сканирующей туннельной микроскопии высокого разрешения и электронной спектроскопии показано, что трехслойное графеновое покрытие на SiC(001) состоит из упорядоченной системы нанодоменов (Рис. 1(b)), с границами раздела, ориентированными вдоль направлений [110] и [1-10]. Направления границ раздела в наноструктурированном графене, синтезированном на поверхности SiC(001), совпадают с предпочтительным

направлением цепочек атомов углерода, формирующихся на поверхности в результате ее отжига в условиях сверхвысокого вакуума (Рис. 1(a)). Отдельные домены обладают атомной структурой (вставка на Рис. 1(b)) и электронным спектром, характерными для монослойного графена. Данные СТМ с атомным разрешением показывают корреляцию атомной структурой поверхности SiC(001) до и после синтеза графенового покрытия и могут быть использованы для оптимизации синтеза графена на пластинах SiC(001)/Si(001).

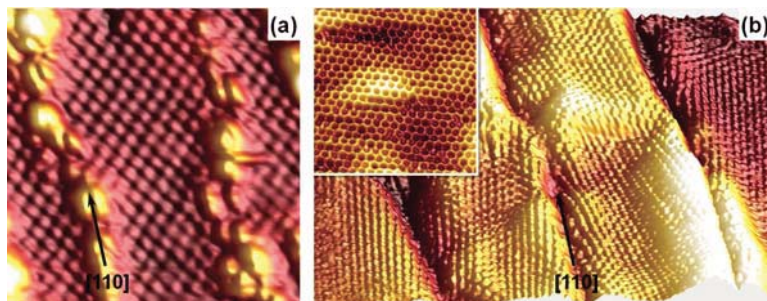


Рис. 1. (a) СТМ-изображение поверхности кубического карбида кремния SiC(001)- $c(2 \times 2)$ до синтеза графенового покрытия. Размер изображения – $10 \times 10 \text{ нм}^2$. (b) СТМ-изображения наноструктурированного графена на пластинах SiC(001)/Si(001). Размеры изображений – $23 \times 16 \text{ нм}^2$ и $4.6 \times 4.6 \text{ нм}^2$ (вставка). Направление границ доменов совпадает с направлением цепочек атомов углерода на поверхности SiC(001)- $c(2 \times 2)$. Отдельные домены демонстрируют атомную структуру свободного монослойного графена.

Работа выполнена при поддержке программ Президиума РАН, грантов РФФИ (проекты № 14-02-01234, 14-02-00949) и гранта Марии Кюри Европейской рамочной программы FP7.

1. V. Yu. Aristov *et al.*, Nano Letters, 2010, 10, 992.
2. A. Ouerghi *et al.*, Phys. Rev. B, 2011, 83, 205429.
3. A. N. Chaika *et al.*, Nano Research, 2013, 6, 562-570.
4. A. N. Chaika *et al.*, Nanotechnology, принято в печать.

Формирование монодисперсных металлических наночастиц, закрепленных на поверхности

И.И. Шакиров¹, С.А. Зиганшина¹, А.А. Бухараев^{1,2}, Д.А. Бизяев¹,
Н.И. Нургазизов¹, Д.В. Лебедев¹

¹ Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН,
420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7, Россия

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики,
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 8, Россия

В настоящее время исследования, посвященные изучению свойств наноразмерных объектов, активно развиваются. Интерес к таким объектам, с одной стороны, стимулируется существенным прогрессом экспериментальных методов создания наноматериалов и способов их характеристики, с другой стороны – возможностью использования наноструктур в прикладных целях [1 - 3]. Среди всех разрабатываемых наноматериалов большой интерес представляют наноразмерные частицы катализаторов, в частности наночастицы металлов. Благодаря тому, что при переходе к наномасштабам частицы металлов приобретают специфические свойства, одним из которых является высокая каталитическая активность в различных реакциях [2], перспективным считается использование их в прямых спиртовых топливных элементах [1, 3]. В настоящее время для этих целей достаточно широко применяются платина и платино-содержащие катализаторы [1]. Однако вследствие их дороговизны и небольшого распространения в земной коре необходимо создавать и исследовать катализаторы на основе 3d металлов, например, никеля или кобальта, электронная структура которых сходна с электронной структурой благородных металлов. Поэтому переходные металлы могут успешно заменить платину и палладий во многих химических и электрохимических реакциях [4]. Кроме того, известно, что каталитические свойства наночастиц сильно зависят от их размеров [5], поэтому для увеличения эффективности необходимо обеспечить получение частиц с небольшим разбросом по размерам.

В настоящей работе монодисперсные наночастицы металлов (кобальта и никеля) были сформированы электрохимическим осаждением в наноразмерные поры в непроводящей литографической маске. Поры в литографической маске, представляющей собой тонкую полимерную пленку, были получены методом наноиндентирования. Метод наноиндентирования заключается в прямом механическом воздействии зондом АСМ микроскопа на полимерную пленку. В качестве подложки был использован высокоориентированный пирографит (ВОПГ) (НТ-МДТ, Россия), обладающий хорошей проводимостью и ровной поверхностью. Для формирования тонкой

защитной пленки был использован 0.5% раствор полиметилметакрилата (ПММА) фирмы Acros Organics (Бельгия) со средним молекулярным весом 3.5×10^4 г/моль в хлороформе. Раствор объемом ~6 мкл наносился на вращающуюся подложку. Скорость вращения образца составляла от 500 до 900 оборотов в минуту. Далее ВОПГ с пленкой ПММА отжигался в вакууме (1×10^{-1} мбар) при температуре 100°C. Толщина полимерной пленки варьировалась от 40 до 100 нм. Для формирования литографической маски пленку ПММА продавливали зондом АСМ в точках с заданными координатами. При этом контроль за силой взаимодействия зонда с поверхностью ПММА осуществлялся за счет регистрации кривых атомно-силовой спектроскопии. При различном давлении зонда на поверхность пленки ПММА были получены поры различного диаметра. Таким образом, была получена серия образцов пор различного диаметра.

Наноиндентирование проводилось на АСМ Solver P47 Pro (НТ-МДТ) с использованием зондов NSG20 с коэффициентом жесткости 48 Н/м. Для получения АСМ изображений были использованы зонды NSG11.

Для электрохимического осаждения частиц металлов была использована трехэлектродная электрохимическая ячейка полярографа Экотест-ВА (Россия). Для электроосаждения металлов на поверхность ВОПГ через маску ПММА использовались 0.4 М раствор H_3BO_3 , содержащий 0.4 М CoCl_2 или 0.4 М NiSO_4 . Для удаления растворенного кислорода электролит предварительно продували аргоном в течение 15 минут. Осаждение частиц металла проводилось в потенциостатическом режиме при потенциале -1 В при различном времени.

Были получены АСМ изображения электроосажденных наночастиц металлов (Со и Ni). Установлено, что наночастицы осаждаются только в поры в пленке ПММА. Поперечные размеры наночастиц соответствуют диаметрам пор в пленке ПММА и составляют порядка 100 нм.

Электрохимические свойства образцов с электроосажденными частицами металлов изучались в фоновом электролите с $\text{pH}=10$, содержащим 0.4 М NaCl и 0.1 М NaOH . Для изучения электрокаталитических свойств наночастиц металлов использовался 0.025 М раствор этилового спирта в фоновом электролите. Обнаружено, что полученные наночастицы Со и Ni проявляют электрокаталитические свойства при электроокислении этанола. Оценена зависимость электрокаталитического эффекта от размера наночастиц.

1. *N.M. Marković, R.O. Ross Jr.* Surface Science reports, 2002, 45, 117-229.
2. *Г.Б. Сергеев.* Нанохимия. М.: МГУ, 2003, 288 с.
3. *K.A. Friedrich, K.P. Geyzers, A.J. Dickinson, U. Stimming* . J. Electroanal. Chem, 2002, 524, 261-272.
4. *О.В. Крылов.* Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ Академкнига, 2004, 679 с.
5. *В.И. Бухтияров, М.Г. Слинько.* Успехи химии, 2001, 70 (2), 167-181.

Авторский указатель

Acosta M.	94
Baranov A.	292
Bauer S.	250
Bauerdick S.	350
Bdikin I.K.	312
Bruchhaus L.	350
Buffat P.A.	2
Cheng H.-H.	156
Clare D.	618
Glaum J.	94
Grishutkin O.G.	616
Grund C.	250
Helbing J.	250
Hocker M.	250
Hombourger C.	526
Jede R.	350
Jo Wook	94
Karu T.I.	590
Kirchner M.	350
Kleebe H.-J.	94
Lupascu D.C.	296
Manteifel V.M.	590
Mazarov P.	350
Neklyudova M.	464
Neretina A.N.	616
Norman E.D.	526
Outrequin M.	526
Portail M.	336
Sanchez-Barriga J.	336
Schmitt L.A.	94
Severtsov A.N.	616
Shvartsman V.V.	296
Thonke K.	250
Tischer I.	250
Zakhozheva M.	94
Zandbergen H.W.	464
Zielinski M.	336

A

Абдуханов Э.М.	100
Абросимова Г.Е.	50, 130
Авилов А.С.	90, 92, 168, 184
Авилов В.И.	278
Автандилов А.Г.	568
Агабеков В.Е.	530, 596
Агеев О.А.	280, 326
Азизбеян Р.Р.	584
Акберова Э.М.	506
Акишина А.А.	600
Алекперов Э.Ш.	170
Александрова М.А.	594
Алексеев М.В.	100

Алексеев П.А.	292
Алиева В.Р.	122
Алтунин Р.Р.	174
Альбот Д.В.	342
Амеличев В.В.	368
Аммон Л.Ю.	410
Амрастанов А.Н.	266
Анашкина Н.Е.	508
Андрухович И.М.	388
Антипов Е.В.	116, 164
Антонов А.С.	358
Аристов В.Ю.	48, 336
Аристова И.М.	48
Аронин А.С.	50, 130
Арсентьев К.Ю.	260
Артемов В.В.	64, 68, 240, 354
Архарова Н.А.	172
Атаханов А.А.	52
Афанасенкова Е.С.	64, 66, 68
Ашуров Н.Ш.	52
Ашуров Н.Ш.	542

Б

Бабаев В.А.	96
Бабоша А.В.	606
Баденко Н.В.	198
Бадрутдинов А.Р.	272, 480
Баикин Р.М.	458
Байбеков А.И.	554, 586
Байбеков И.М.	544
Байдусь Н.В.	34
Бакеева Л.Е.	546
Бакиров А.В.	32
Баклагина Ю.Г.	172
Баклагина Ю.Г.	28
Баньковская И.Б.	360
Барабанова Е.В.	362
Баран Л.В.	54
Баранов А.В.	352
Баринов Н.А.	628
Баринов С.М.	418
Бархина Т.Г.	548, 566
Баскаков С.А.	162
Баталова Ф.М.	550
Батенина И.В.	56
Бахтеева Н.Д.	108
Бацанов С.А.	58
Башкиров С.А.	364
Бейкин Я.Б.	620, 622
Белавцева Е.М.	380
Белов Н.А.	488
Белонотов Е.К.	60, 62

Белоусов С.И.	32
Белошапкина О.О.	606
Белугина Н.В.	286
Бельмонт А.	582
Беляков В.А.	366
Березкина Н.Г.	64, 66
Березкина Н.Г.	68, 70, 70
Бешенков В.Г.	368
Бизяев Д.А.	338
Былоконь С.А.	282
Бланк В.Д.	152, 524
Бобров А.И.	36, 38, 40, 128, 528
Боголюбов Д.С.	550
Бойченко Н.В.	442
Болотов В.В.	284, 370, 372
Большакова Н.Н.	366
Бондарев С.А.	552
Бондаренко А.В.	498
Бондаренко В.И.	4
Бондаренко В.П.	498
Бондаренко М.А.	308
Бондаренко Ю.Ю.	308
Боргардт Н.И.	8, 18, 80, 142, 440, 444, 476
Борик М.А.	20
Борисовский С.Е.	420
Борова Т.Г.	568, 648
Боряков А.В.	228, 254
Брагин А.А.	64
Броздниченко А.Н.	374
Бублик В.Т.	20
Бубликов Е.И.	72
Буданов Б.А.	306
Булыгина Л.Г.	536
Бунин И.Ж.	508
Буранова Ю.С.	376
Бурмистров А.А.	380
Буслаева Е.Ю.	90, 92
Бутаев А.Х.	544, 554, 586
Буташин А.В.	74, 96, 98
Бухараев А.А.	300, 338, 442
Быков А.С.	296, 312
Быков В.А.	10

В

Вайс В.Б.	546
Валиев Х.Х.	320
Валишева Н.А.	494
Валуева С.В.	146
Ванг Ди	134
Вангели И.М.	546
Варнаков С.Н.	174
Варфоломеев И.А.	510
Варыхалов А.	336
Васильев А.Л.	100
Васильев А.Л.	4, 26, 32, 74, 102, 108, 116, 124, 158, 164, 214

Васильева В.И.	506
Васильевский В.В.	378
Вдовичев С.Н.	44
Вербицкий Н.И.	26
Вергелес П.С.	230, 244, 408
Верховцева Е.В.	42
Викторов С.Д.	512
Вильде Г.	376
Виноградов Д.И.	10
Виола Б.	452
Владимиров Л.В.	70
Власенко Н.С.	110
Власов В.П.	96
Власукова Л.А.	132
Внуков В.И.	426, 490
Внукова А.В.	280
Войтенко О.В.	224
Волк Т.Р.	344
Волков А.В.	216
Волков А.М.	556, 588
Волков В.Т.	78, 104
Волков И.О.	380
Волков Р.Л.	80, 382
Волкова Е.И.	34
Волонин М.В.	460
Волох О.А.	578
Воробьев В.В.	76
Воробьева А.Е.	100
Воронова Е.А.	358
Воронцов А.М.	458
Воротеляк Е.А.	594
Воротилов К.А.	86
Вывченко О.Ф.	248, 342
Вылегжанина М.Э.	146, 396
Вяткин А.Ф.	78, 368

Г

Гагарин Ю.Е.	384
Газизова Г.Р.	558
Гайнутдинов Р.В.	286, 288, 290, 344
Галеев А.А.	76
Ганчев А.С.	252
Гасанов О.В.	386
Гасенкова И.В.	388
Гатин А.К.	304, 334
Гахраманов А.Д.	632
Генатуллина Г.Н.	560
Гениатулина М.С.	562, 592
Гилевская К.С.	596
Гинзгеймер С.А.	266
Гирсова С.Л.	118, 390
Глаголев В.А.	538
Глеб Л.К.	496
Гнесин Б.А.	392, 394
Гнесин И.Б.	392, 394
Голованова В.Е.	548, 566

Голубев Е.А.	514
Голубева В.Н.	460
Голубица А.Н.	638
Голубь А.С.	436
Гольберг Д.В.	500
Горбачук В.В.	300
Горкунов М.В.	354
Городкин Г.Р.	496
Горькаев Д.А.	458
Гостев А.В.	232
Грачев А.В.	70
Гременок В.Ф.	364
Грефнер Н.М.	564
Гречишкин Р.М.	200, 366, 386
Григорьев Е.И.	416
Григорьев Т.Е.	32
Гришанин А.В.	468
Гришин М.В.	304, 334
Гришина Я.С.	80, 382
Громова Л.В.	564
Грудин Б.Н.	82, 190, 192, 194, 224, 456
Грузинцев А.Н.	88
Губанова Г.Н.	396
Губин С.П.	90, 92, 168
Гуменюк С.А.	548, 566
Гурвиц Б.Я.	634
Гурьев В.В.	102
Гусев О.А.	576
Гусев С.А.	44
Гутаковский А.К.	6, 22, 58, 494
Гущин М.Ю.	548, 566

Д

Даванков В.А.	446
Давлеткильдеев Н.А.	284
Дайнеко А.В.	362, 448
Далидчик Ф.И.	306
Делекторская В.В.	630
Демиденко К.В.	32
Демчук Ж.А.	398
Денг Ш.	582
Денисюк А.И.	400
Дергунова Е.А.	100
Деревянко А.П.	452
Дерягина И.Л.	402
Джумалиев А.С.	404
Дзантиев Б.Б.	626
Дзеранова К.М.	568
Дивинский С.В.	376
Диденко Л.В.	568, 648
Дикан В.	346
Дицман С.А.	196
Дмитриева Т.Г.	422
Добаткин С.В.	418
Добровольская М.В.	452
Долгинцев Д.М.	374

Домкин К.И.	302
Дорохин М.В.	244, 254
Дробот Е.И.	570, 610
Дробышева И.М.	572
Дршtica М.	210
Дубинец А.В.	82, 84, 140, 154, 224
Дубков С.В.	80
Дудник А.О.	574
Дунаевский М.С.	292
Дюков В.Г.	234
Дюшарм С.	288

Е

Евстафьева Е.Н.	232
Евтюгин В.Г.	576
Егоров А.С.	596
Егоров Д.И.	530
Елисеев А.А.	26
Елисеев А.Ю.	448
Елисеев В.В.	468
Емельченко Г.А.	88, 406
Еременко В.Г.	244
Еременко В.Г.	78, 408
Ермаков Р.П.	420
Ермолаева О.Л.	294
Ермолаева Ю.В.	88
Ерохин П.С.	578, 580, 602
Ершов А.В.	228, 450
Ефимов А.А.	114
Ещик Д.Е.	132, 364

Ж

Жабров В.А.	410
Жарков С.М.	174
Жданов Г.С.	236, 238
Железова А.И.	638
Желтякова И.С.	490
Жердев А.В.	626
Жигалина В.Г.	24, 26, 66, 86
Жигалина О.М.	24, 30, 66, 68, 86
Жигач А.Н.	64, 66, 68
Жирнов О.П.	612
Жиронкина О.А.	582
Жохов А.А.	406
Жуков В.А.	198
Жуков Р.Н.	296, 312
Журавлев О.Е.	200
Журавлева Г.А.	552
Журавлева Т.С.	416, 436

З

Забавин Е.В.	458
Заботин Я.И.	558
Завин Б.Г.	380
Завьялов С.А.	416

Завьялова Е.Г.	628
Загорский Д.Л.	240, 298
Заднова С.П.	580
Зайбт М.	476
Зайковский В.И.	640
Зайцев С.В.	88, 196
Зайцев С.И.	348
Зайцева Л.В.	516
Занавескин М.Л.	124
Запорожец М.А.	90, 92, 168, 184
Захаров А.А.	336
Зверькова И.И.	88
Здоровейцев А.В.	244
Зеер Г.М.	412
Зенкевич А.В.	288
Зиганшин М.А.	300
Зиганшина С.А.	300, 338
Зинченко А.В.	598
Зленко А.С.	420
Злобин В.А.	414
Зубашева М.В.	584
Зыков А.В.	18, 142

И

Ибрагимов А.Ф.	586
Ибрагимов Р.А.	324
Иванов В.В.	114
Иванов В.К.	518
Иванова А.Г.	108
Иванова А.И.	200, 366, 386, 448
Иванова А.М.	648
Иванова А.С.	640
Иванова О.И.	436
Иванова О.П.	416
Иванова Ю.Л.	624
Ивлев К.Е.	370
Ивлев Ю.Ф.	624
Иевлев В.М.	60, 62, 418
Ильин В.А.	242
Иржак А.В.	346
Исмагилов Р.Р.	332
Исмаилов А.М.	96, 98
Исхакова Л.Д.	420

Й

Йингиталиев С.Х.	544
------------------	-----

К

Казаков И.П.	444
Казаков С.М.	116, 164
Казаковский Н.Т.	460
Казанская Г.М.	556, 588
Казанский П.Р.	60, 274, 422, 452
Казанцева Н.В.	112
Казьмирук В.В.	202, 204, 206, 208, 210, 212

Калимуллина Э.Т.	386
Калинин А.С.	10
Калинина Н.О.	574
Калмыков А.Е.	42
Каминская Т.П.	302
Каневский В.М.	74, 96, 98
Караджян Б.П.	624
Карасев В.Ю.	150
Каратеев И.А.	100
Каратеева К.Г.	102
Карнаух И.М.	136, 138
Карнет Ю.Н.	320
Карпов М.И.	424, 426
Карпов М.И.	490
Кастро Р.А.	374
Касумов Ю.А.	78, 104
Кацнельсон Б.А.	622
Кизилова Е.А.	638
Кийко В.М.	424, 426, 428, 430
Кикавада Т.	576
Кильмаметов А.Р.	418
Киреев И.И.	582
Кириллов А.В.	456
Кирсанкин А.А.	304
Киселёв А.М.	550
Киселев Д.А.	296, 312, 484
Киселев Н.А.	26
Киселева Е.В.	638
Клевачев А.М.	74
Клечковская В.В.	28, 172
Кливер Е.Э.	556, 588
Клименко Г.Л.	120
Климов А.Э.	62
Клинкова Л.А.	106
Клинов Д.В.	332, 628
Кнотко А.В.	518
Князев Е.В.	370, 372
Князев М.А.	144, 348
Князькова Л.Г.	556
Коблов Э.А.	36
Ковалевский А.А.	432
Ковалевский С.А.	306
Коваленко И.Ф.	598
Коваленко Ю.И.	308
Ковальский А.М.	56
Ковальский В.А.	244
Ковальчук М.В.	4
Ковальчук М.Н.	120
Козырев К.С.	360
Кокатев А.Н.	310
Кокурина Н.Ю.	534
Коларжик В.	210
Коледов В.В.	346
Колесников С.С.	260
Колобылина Н.Н.	108
Коловертнов Д.В.	360
Коломиец В.В.	72

Коломийцев А.С.	280, 326
Колоницкий П.Д.	110
Колосов В.Ю.	112
Колотовкина Д.А.	22
Колченко Н.Н.	334
Колчина А.С.	78
Комар О.М.	432, 502
Комаров Ф.Ф.	132
Комиссаренко Ф.Э.	400
Комиссарчик Я.Ю.	564, 636
Комлев В.С.	418
Компанец Г.Г.	610
Кондратьев В.Е.	548
Кондратьева С.А.	576
Коннов Н.П.	580, 602
Конова Е.М.	478
Кононова С.В.	28, 396
Копорулина Е.В.	148, 508, 512
Копылов А.М.	628
Корепанова А.Г.	506
Коржов В.П.	424, 426, 490
Корнейчук С.А.	422
Коробков Д.А.	510
Коровушкин В.В.	434
Королев Ю.Н.	562, 592
Коротков В.В.	240
Коршунов К.В.	460
Костюк Д.В.	368
Костюченко А.В.	418
Косых А.В.	594
Котвицкий А.Н.	84
Котов Д.А.	432, 502
Коханчик Л.С.	344
Кочанов А.Н.	512
Красковский А.Н.	596
Красникова А.О.	598
Крашенинников С.В.	32
Крепостнова И.М.	580
Кривошеев Р.М.	132
Кривулин Н.О.	38
Кривулин Н.О.	40
Криничная Е.П.	416, 436
Кручинина Е.В.	28
Крюков Р.Н.	254
Ксенич С.В.	296, 312
Кубасов И.В.	312
Кудренко Е.А.	88
Кудравцев В.В.	290
Кузин А.И.	584
Кузин Б.А.	600
Кузнецов О.С.	578, 580, 602
Кузнецова Е.В.	438
Кузнецова Е.М.	578
Кузнецова Т.А.	314
Кукин В.Н.	440
Куклев В.Е.	602
Кулебякин А.В.	20

Куликаускас В.С.	474
Куликова Д.А.	600, 604
Куликова И.М.	520, 522
Куликовская В.И.	596
Кулинич В.И.	72
Куломзин Е.К.	378
Кульницкий Б.А.	152, 524
Кумахова Т.Х.	606
Кумсков А.С.	26
Купреенко С.Ю.	196
Курганов И.Г.	202
Курганов И.Г.	204, 206, 208, 210, 212
Курек Д.В.	644
Курилкин М.В.	100
Курлов В.Н.	428
Кусков М.Л.	64, 66, 68
Кускова А.Н.	30
Кутин А.А.	146
Кюбель К.	134
Кязумов М.Г.	176

Л

Лабунов В.А.	432
Лавренюк А.В.	452
Лазарев В.А.	328, 438
Лалаян В.М.	70
Лапшин Р.В.	316
Ларионов П.М.	640
Ларионов Ю.В.	246
Латникова Н.Б.	242
Лебедев Д.В.	338
Лебедев Д.В.	442
Леесмент С.И.	10
Лейпунский И.О.	64, 66, 68, 70
Лененко Н.Д.	436
Леонова О.Г.	608, 624
Леонюк Н.И.	148
Лизункова Я.С.	466
Лизунова А.А.	114
Лобов И.А.	284
Ловыгин М.В.	178, 444
Логинова Н.В.	622
Ложкин М.С.	236
Ломонова Е.Е.	20
Лотков А.И.	118, 182
Лубенцова К.И.	446
Лукичев В.Ф.	158
Лукьянов А.Е.	196
Лундин В.В.	42
Лучинин В.В.	242
Лядов Н.М.	442
Ляпун И.Н.	212, 570, 610

М

Мазуренко Н.И.	388
Майорова Н.А.	24

Макаренков А.М.	264
Макаров В.В.	574
Макарова И.П.	116, 164
Макарова Л.И.	380
Макарова С.	574
Максименко А.А.	60
Максимов К.С.	178, 180
Максимов С.К.	178, 180
Максимова К.Ю.	288
Максимюк И.Е.	520
Малехонова Н.В.	34, 36, 128, 528
Маликович М.Д.	296, 312
Маловичко М.И.	318
Малышев А.Я.	458
Малышева Е.И.	244
Малышкина О.В.	362, 448
Малышко А.Н.	186
Мальцев В.В.	148
Маляров А.А.	440
Манухова А.Д.	238
Маныкин А.А.	612, 650
Марголин В.И.	410
Марданов Д.Н.	554, 586
Маркевич М.И.	186
Мартыненко В.А.	468
Марченко Д.	336
Масалов В.М.	406
Маслов А.К.	560, 614
Матвеев А.Т.	500
Матвеев Д.В.	130
Матвеева Г.Н.	146
Матвеева Н.М.	638
Матюк В.М.	492
Машанов В.И.	156
Машин А.И.	450
Машинский В.В.	420
Медникова М.Б.	452
Мееров Д.Б.	64
Мезрин А.М.	462, 488
Мейснер Л.Л.	118, 182
Мейснер С.Н.	118
Мельников А.А.	220, 222
Мензоров А.Г.	638
Мерзляков А.И.	454
Мерцалов Б.И.	600
Мерцалов И.Б.	604
Мехрабова М.А.	122
Милович Ф.О.	20, 162, 420
Милушева Р.Ю.	542
Мирзоев Э.И.	122
Миронов В.Л.	294
Мисуркин И.А.	416
Митко С.	288
Митрофанова Е.С.	116
Митрохляев В.Б.	234
Михайлов В.И.	98
Михайлова О.В.	358

Михайловский В.Ю.	248, 342
Михеев Н.Н.	250, 252, 384
Михуткин А.А.	116, 124, 214
Мишкин В.П.	468
Модин Е.Б.	140, 154, 192, 456
Моисеенко Е.Т.	174
Мокрушин В.В.	458, 460
Молодцова О.В.	48, 336
Монахов А.М.	292
Моногаров К.А.	64
Морозов А.В.	462
Мошков А.В.	636
Мошников В.А.	330
Муравьева Т.И.	462, 488
Муслимов А.Э.	74, 96, 98
Мухин И.С.	400
Мызина В.А.	20
Мясоедов А.В.	42

Н

Набелкин О.А.	522
Назаров А.М.	122
Наровлянский А.Н.	648
Науменко В.Ю.	320
Нежданов А.В.	450
Нейман А.А.	182
Некрасов А.Н.	392, 394, 490
Непомнящих А.И.	260
Низова Г.В.	306
Никифорова Г.Г.	380
Никифорова Н.А.	250, 252, 384
Николаев А.Е.	42
Николаенко М.А.	584
Николайчик В.И.	90, 92, 106, 120, 184
Николичев Д.Е.	228, 254
Никулин Ю.В.	404
Никулина А.А.	466
Никулина Л.А.	562, 592
Нишев К.Н.	468
Новак А.В.	322
Новиков И.В.	430
Новиков Ю.А.	256, 258
Новожилов Н.В.	358
Новопольцев М.И.	468
Новохатская Н.И.	430
Нуждин Е.В.	272, 328, 438, 454, 480, 482
Нургализов Н.И.	338
Нуриев И.Р.	122

О

Образцова Е.А.	332, 500
Овчаров А.В.	124
Окада Д.	576
Окуда Т.	576
Омаров А.Ю.	422
Орехов А.С.	28, 32, 108, 124, 126, 172

Орлов В.И.	470, 472
Орлова Е.В.	618
Осин Ю.Н.	76
Осипов Н.Н.	210, 212
Остапенко Е.В.	388

П

Павлов Д.А.	34, 36, 38, 40, 128, 528
Павлова Л.А.	260
Панкратов А.Н.	216
Парфенов Н.М.	486
Пархоменко Ю.Н.	296, 312
Пастухов А.В.	446
Патлажан С.А.	70
Патраков Е.И.	402
Пацера Е.И.	56
Пашаев А.М.	324
Пережогин И.А.	152, 524
Пермяков Н.В.	330
Першина Е.А.	130
Петлицкий А.Н.	132, 364, 498
Петров К.А.	190, 194
Петров Ю.В.	248, 342
Петрова В.А.	28
Печникова Е.В.	14, 618
Пешерова С.М.	260
Пирогов А.В.	38, 40, 128, 528
Пискунова Н.Н.	514
Пичугова С.В.	620, 622
Платонова Т.А.	626
Плехова Н.Г.	570, 610
Плотников В.С.	82, 84, 140, 154, 190, 192, 194, 456
Плотниченко В.Г.	90
Плотниченко В.Г.	92
Подкопаев А.А.	208
Полетика Т.М.	118, 390
Полищук В.А.	150, 352
Полищук С.В.	190, 192, 194
Польнер С.А.	548, 566
Поляков А.Н.	270
Поляков В.В.	10
Попенко В.И.	608, 624
Попов В.А.	134, 136, 138
Попов В.В.	302
Попов М.Ю.	152
Попова Е.Н.	402
Постников А.Ю.	460
Потапкин О.Д.	218
Потапкин О.Д.	220, 222
Пресняков М.Ю.	4, 74, 108, 116, 124, 164, 456
Привалова Л.И.	622
Привезенцев В.В.	474
Придворова С.М.	626
Приходько А.С.	476
Пронин В.П.	352

Пронин И.П.	484
Просвирыков А.С.	136, 138
Протопопова А.Д.	628
Прохоров Д.В.	424, 426, 490
Прутченко С.Г.	268
Пряникова Е.В.	74
Пугачёв К.Э.	360
Пулатова Х.П.	542
Пустовалов Е.В.	82, 84, 140, 154, 194, 224, 456, 570, 610

Р

Рабухин А.Л.	10
Разгулина О.В.	532, 536
Райхлин Н.Т.	632
Ракова Е.В.	74
Расулова А.М.	548, 566
Рау Э.И.	196, 232
Рашидова С.Ш.	52, 542
Рева И.А.	308
Редькин А.Н.	144, 262
Резник И.А.	386
Рёснер Х.	376
Рогов О.Ю.	354
Росликов В.Е.	370
Рошан Н.Р.	60
Рубашкина М.В.	326
Руденко К.В.	158
Рудич Н.В.	18, 142
Русakov К.А.	216
Русейкина А.В.	398
Рустамова Л.В.	176
Рыбалко В.В.	378
Рыжова М.В.	262
Рябенко А.С.	606, 652
Рязанцева М.В.	508

С

Савицкая Т.Н.	202, 204, 206, 208
Саврасов К.В.	468
Сагалава Т.Б.	138
Садовская Н.В.	478, 492
Садыгов Р.М.	122
Садыхов Н.С.	544
Самохина А.И.	272, 454, 480
Самылина О.С.	516
Сапурина И.Ю.	330
Сарычев О.Э.	186
Сафарзаде А.А.	324
Сафина И.Р.	482
Сахаров А.В.	42
Сачек Б.Я.	462, 488
Свинцов А.А.	348
Сдобняков Н.Ю.	358
Севостьянов Е.Н.	242
Седловец Д.М.	144

Селенских Я.А.	112
Сёмин Б.В.	608
Сёмин В.О.	182
Сенкевич С.В.	484
Сергеева О.Н.	484
Серегин Д.	86
Серегина Е.В.	264
Симонова О.Б.	600, 604
Синицына О.В.	380, 574
Ситанская А.В.	518
Склизкова В.П.	290
Скопцов Е.А.	530
Скороходов Е.В.	294
Скрылева Е.А.	162
Скурат Е.В.	618
Слоан Дж.	26
Слущкий В.Г.	334
Смирнов А.И.	466
Смирнов В.А.	278, 280, 326
Смирнов Н.В.	44
Смирнова Е.А.	630, 632
Смирнова Е.Ю.	634
Смирнова Т.А.	584
Снегирева Н.С.	320
Снигирев А.А.	212
Снигиревская Е.С.	636
Соболев Б.П.	184
Соколов В.Н.	532, 536
Соколов Д.Н.	358
Соколов Л.В.	486
Соколова И.Н.	632
Соколова М.П.	146
Соколова О.С.	618
Соловьев А.Г.	618
Соловьев Я.А.	186
Соловьева А.Ю.	90, 92
Солодуха В.А.	186
Солоницына Е.А.	328
Сомова Л.М.	570, 610
Сорокин Д.С.	34, 128
Сорокин Л.М.	42
Сорокин Ю.Г.	414
Спивак Ю.М.	330
Старков В.В.	144
Стебелёв В.А.	234
Стегно Е.В.	70
Стенников А.В.	148
Стенькин Ю.А.	284, 372
Степанов А.Л.	76
Степанова И.С.	550
Степанова К.В.	310
Степанцов Е.А.	164
Степина Н.Д.	290
Степович М.А.	250, 264,
266, 270, 302, 384, 434	
Стецько Д.В.	284
Столярова О.О.	488

Стрелкова О.С.	582
Строганова Т.С.	426, 490
Суворова Е.И.	12, 126, 160
Судьин В.В.	518
Сульдина Л.А.	638
Суродин С.И.	228
Сутункова М.П.	622
Суханова Т.Е.	146, 396
Сухинич К.К.	594
Сызганцева М.А.	518

Т

Табачкова Н.Ю.	20
Тагиев Б.Г.	324
Татаринцев А.А.	232
Татарский Д.А.	44
Твердохлебова А.В.	118
Тимошенко В.Ю.	650
Титков А.Н.	292
Титов А.Т.	640
Титов С.В.	416
Ткачев В.В.	82, 140, 154, 224
Тодорова Е.В.	108
Толмачев А.В.	88
Толстихина А.Л.	286, 288, 290
Томаев В.В.	150, 352
Томашпольский Ю.Я.	268, 492
Трифонов А.А.	272, 328, 438, 454, 480, 482
Трифонов А.Ю.	474
Трифонов Ю.Г.	422
Тулакина Л.Г.	620, 622
Туманов А.В.	442
Тупик В.А.	410
Туртин Д.В.	270
Турцевич А.С.	132, 186, 364, 498
Туякова Ф.Т.	332
Тюкалова Е.В.	152

У

Убийвовк Е.В.	342
Урьяш В.Ф.	534
Уткин Д.В.	578, 580, 602

Ф

Файерштейн К.Л.	500
Фарзалиев С.С.	122
Федорец А.Н.	82, 84, 140, 154, 224
Федотов А.Ю.	418
Феклисова О.В.	470, 472
Филатова А.Г.	380
Филимонов Ю.А.	404
Филимонова Л.В.	380
Фридкин В.М.	288
Фролов К.В.	240
Фролов Н.Н.	462

Х

Хабарова И.А.	508
Хазова О.А.	24
Хамидуллин Д.Р.	272
Хандархаева С.Е.	494
Харитонов В.А.	334
Хатилов С.А.	478
Хацаева Р.М.	642
Хмеленин Н.	24
Хмеленин Д.М.	66
Хмеленин Д.Н.	86
Ходос И.И.	48, 104, 120, 134, 136, 138, 406
Холостов К.И.	498
Хомутов М.Г.	138
Хорошилов В.В.	234
Хохлов Э.М.	90, 92
Хрипунов А.К.	172
Худoley А.Л.	496

Ц

Царёв М.В.	458, 460
Царёва И.А.	458, 460
Цоуфалова Е.	210
Цыбульский В.В.	132, 364, 498

Ч

Чайка А.Н.	336
Чапланов А.М.	186
Чареев Д.А.	116
Чвалун С.Н.	32
Чевакинская А.А.	466
Чевелева Е.А.	450
Чердынцева С.В.	32
Черезова В.А.	274
Черепанинец В.Д.	582
Черков А.Г.	156, 494
Черников В.П.	566
Чернов Б.Б.	136
Чернов И.В.	274
Чернов М.С.	536
Черных И.А.	124
Чернявский М.А.	640
Чесноков Ю.М.	158
Чирик С.А.	314
Чистякова О.В.	632
Чонг Шы Чу	410
Чувиллин А.Л.	24
Чудинова Ю.В.	644
Чуков Н.А.	478

Ш

Шабанова Т.А.	538
Шавкин С.В.	102
Шакиров И.И.	338
Шалапина А.А.	90, 92

Шапиев И.М.	98
Шарифова А.К.	170
Шатров А.Б.	646
Шаулов А.Ю.	70
Шахобутдинов С.Ш.	52, 542
Шведов С.В.	132, 364
Шведченко Д.О.	160
Шевлягина Н.В.	584, 648
Шевченко С.Н.	650
Шелягин Р.В.	372
Шемерянкин А.А.	280
Шемухин О.В.	474
Шестакова Ю.А.	86
Шибзухова К.А.	652
Шиловских В.В.	110
Шипко М.Н.	434
Шишкина Е.В.	622
Шкловер В.Я.	452
Шлянников В.Н.	442
Штанский Д.В.	56, 500
Штейнман А.Э.	500
Штейн-Марголина В.А.	634
Шуб Б.Р.	304, 334
Шульга Н.Ю.	162
Шульга Ю.М.	162
Шуманн Х.	476
Шуных М.В.	452
Шур В.Я.	622
Шушакова Е.А.	216

Щ

Щербакова Е.Н.	186
Щербина А.Н.	390
Щичко И.О.	116, 164

Ю

Югай С.М.	52, 542
Юмашев О.Б.	320
Юнкин В.А.	212
Юрковец Д.И.	532, 536
Юровских А.С.	112

Я

Яговкина М.А.	42
Якимов Е.Б.	230, 348, 470, 472
Якимов Е.Е.	262
Якимчук И.В.	510
Яковлева Н.М.	310
Яминский И.В.	380, 574
Яновский Ю.Г.	320
Ясюнас А.А.	502

