

ПРИ ФИНАНСОВОЙ ПОДДЕРЖКЕ  
РОССИЙСКОГО ФОНДА  
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ПРОЕКТ № 18-02-20090



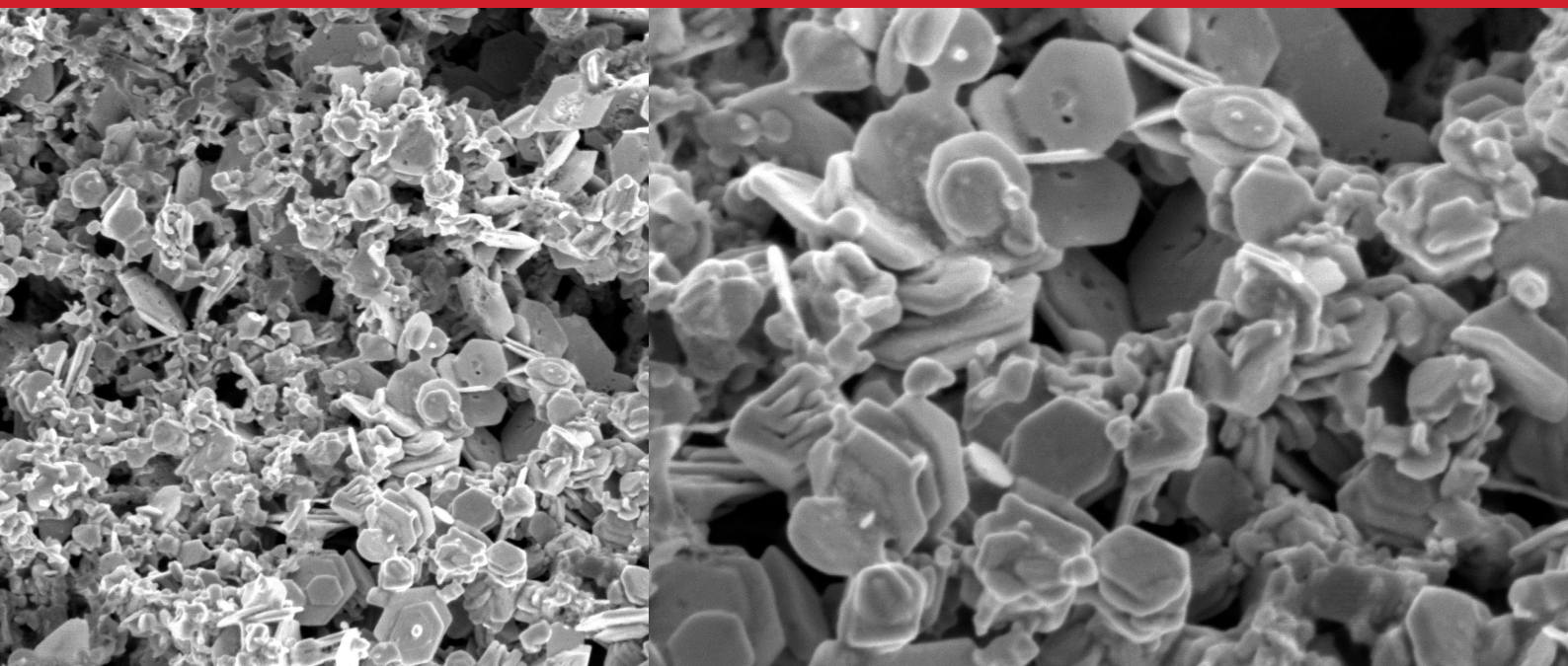
# XXVII

Российская  
конференция  
по электронной  
микроскопии

ПАМЯТИ ВЫДАЮЩЕГОСЯ УЧЁНОГО  
ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА РАН  
Н.А. КИСЕЛЕВА

# Сборник тезисов

Том 2



[crys.ras.ru/rcem](http://crys.ras.ru/rcem)

# RCEM 2018

28–30 августа  
Черноголовка

УДК 537.533.35

**XXVII Российская конференция «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нано-биоматериалов».** Черноголовка, 28-30 августа 2018г. Том 2. 2018.- с.

В сборнике опубликованы материалы XXVII Российской конференции «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нано-биоматериалов», прошедшей 28-30 августа в Московской области, г.Черноголовка.

Представлены тезисы докладов в соответствии с тематическими секциями: новые методы просвечивающей/растровой электронной микроскопии, электронной дифракции и микроанализа; новые приборы, элементы электронной оптики, детекторы и обработка изображений; электронная микроскопия, электронная дифракция и микроанализ в исследовании новых материалов; другие применения электронной микроскопии и комплементарных методов; электронная микроскопия в химии, геологии и метеоритоведении; растровая электронная и ионная микроскопия. In-situ исследования в РЭМ; крио-ЭМ и применение электронной, конфокальной сканирующей микроскопии в биологии и медицине; сканирующая зондовая микроскопия; электронная и ионная литография; микроскопия в современных технологиях; методы электронной микроскопии и микроанализа в исследовании предметов культурного наследия.

Данное издание предназначено для учёных, специалистов, аспирантов и студентов, интересующихся современными методами электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нано-биоматериалов.

© 2018, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

## Содержание

<b>Организационный комитет</b>	18
<b>Програмный комитет</b>	19
<b>Программа</b>	20
<b>Секция 4. Растровая электронная и ионная микроскопии. In-situ исследования в РЭМ</b>	27
APPLICATION OF TWO-PHOTON CONFOCAL MICROSCOPY FOR FLUORESCENT TOMOGRAPHY OF SEMICONDUCTOR MATERIALS O. Uvarov, V. Kalinushkin, A. Gladilin, G. Novikov	28
Вторичная электронная эмиссия из диэлектрических пленок нитрида и диоксида кремния в сканирующем гелиевом ионном микроскопе	
А.Э. Аникьева, Ю.В. Петров, О.Ф. Вывенко	30
Морфология пористых композитов, полученных из суспензий натрий-карбоксиметилцеллюлозы с наночастицами AlOOH	
Н.М. Антонова, Е.В. Андреев	32
Исследование механизмов проводимости наноструктур на основе $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$ методом наведенного тока	
А.Н. Антонович, А.А. Петрушин	34
Исследование самообразующихся кристаллических структур на поверхности дентина методами растровой электронной микроскопии.	
В.С. Аткин, А.В. Смирнов, И.А. Горбачев, Н.О. Бессуднова, С.Б. Вениг	36

Диагностика элементного состава пленок ЦТС на платине методом РСМА	
В.Г. Бешенков, А.Г. Знаменский, В.А. Марченко, А.Н. Некрасов	38
РЭМ и АСМ, как методы исследования влияния импульсного магнитного поля на состояние поверхности кристаллов CdTe.	
И.С. Волчков, А.М. Ополченцев, В.М. Каневский	40
Методы растровой электронной микроскопии с микроанализом для исследования электрохимического осаждения никеля через слой пористого анодного оксида алюминия	
Гасенкова, И.М. Андрухович, В.В. Ткачев	42
Возможности режима прошедшего рентгена в РЭМ для исследования тонких объектов	
В.Д. Гелевер	44
О взаимодействии кермета на основе TiC с расплавом Mo <sub>3</sub> Si	
И.Б. Гнесин, Б.А. Гнесин, А.Н. Некрасов, И.С. Желтякова	46
Влияние параметров постобработки и шага съемки на результаты обработки карт EBSD	
А.С. Гребеньщиков, А.В. Волков, М.О. Ледер	48
<b>ПРИМЕНЕНИЕ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОВРЕЖДЕНИЙ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ</b>	
В.Б. Григоренко	50
Исследование структуры магниточувствительных композитов УНТ/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> методами сканирующей электронной микроскопии	
М.А. Князев, А.А. Митина, А.Н. Редькин, Н.И. Золотарёва, Н.Н. Шилкина, С.С. Гражулене	52



Физико-химические свойства слоёв разбавленных магнитных полупроводников, выращенных методом импульсного лазерного осаждения Р.Н. Крюков, Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, Ю.А. Данилов, В.П. Лесников, С.Ю. Зубков	54
Выявление неоднородности структуры монокристаллов твердых растворов CSBN методом РЭМ О.В. Малышкина, А.И. Иванова, Ю.А. Малышкин, А.С. Фоломеева	56
Трёхмерная реконструкция элементов микро- и нанорельефа в РЭМ В.Г. Маслов, В.Б. Митюхляев, М.Н. Филиппов	58
Влияние наклона электронного зонда на калибровку РЭМ Ю.А. Новиков	60
Особенности формирования изображений трапецевидных структур с большими углами наклона боковых стенок в РЭМ в режиме сбора вторичных медленных электронов Ю.А. Новиков	62
Влияние обработки слабыми магнитными полями на морфологию наноструктур оксида цинка А.М. Ополченцев, И.С. Волчков, А.Б. Колымагин, Л.А. Задорожная, В.М. Каневский	64
Влияние никеля на рекомбинационные свойства протяженных дефектов в кремнии В.И. Орлов, О.А. Солтанович, Н.А. Ярыкин, Е.Б. Якимов	66
Применение сканирующей электронной микроскопии для изучения структуры металломатричных композитов с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами В.А. Попов	68

Исследование структуры гранул композиционных материалов, полученных с применением механического легирования	
В.А. Попов, А.С.Просвиряков, М.Н.Ковальчук	70
Исследование структуры металлматричных композитов с упрочняющими наночастицами карбида титана, полученными “in-situ” синтезом в алюминиевой матрице при механическом легировании	
В.А. Попов, А.Д.Котов	72
Исследование пленки диоксида кремния, имплантированной Zn и облученной быстрыми ионами Хе	
В.В. Привезенцев, А.Н. Палагушкин, В.А. Скуратов, В.С. Куликаускас, К.А. Букунин, А.В. Бурмистров, О.С. Зилова, Э.А. Штейнман, А.Н. Терещенко	74
Структура, состав и диэлектрические свойства тонких пленок PZT в области морфотропной фазовой границы.	
В.П. Пронин, Д.М. Долгинцев, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич	76
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ ЭНЕРГИИ И КОЭФФИЦИЕНТА ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УГЛА ИХ ВЫХОДА.	
Э.И. Рау, В.А. Смоляр В.Ю. Караулов, С.В. Зайцев, В.М. Мхитарян	78
Рекристаллизация тонких пленок платины для создания устройств микроэлектроники нового поколения	
И.В. Росляков, И.А. Калинин, К.С. Напольский	80
Моделирование формирования микро- и наноструктур фокусированным ионным пучком методом функций уровня	
А.В. Румянцев, Н.И. Боргардт	82
РЭМ-исследование слоев нитрида титана, наносимых на внутренние поверхности каналов	

В.В. Рыбалко, В.И. Кулинич	85
Анализ мозаичной структуры низкотемпературного арсенида галлия методами просвечивающей растровой электронной микроскопии	
В.А. Сазонов,	
Н.И. Боргардт, В.Н. Кукин, И.П. Казаков	87
Моделирование параметров бетавольтаического элемента на основе тритида титана	
А.А. Свинцов, Е.Б. Якимов, М.В. Дорохин, П.Б. Дёмина,	
В.Г. Шенгуров, Б.Н. Звонков	89
Сканирующая электронная микроскопия в исследовании металл - полимерных композиционных материалов	
А.В.Смирнов,	
В.С. Аткин, И.А. Горбачёв, С.Б. Вениг	91
Исследование упругих напряжений на границах раздела КНИ гетероструктуры микроэлектромеханического преобразователя давления с изолированной тензорамкой	
Л.В. Соколов, Н.А. Агафонова	93
Анализ химического состава пленок $Cu_2ZnSnSe_4$ на гибких подложках методом резерфордского обратного рассеяния	
А.В. Станчик, С.В. Константинов, С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок, А.В. Петлицкий, Т.В. Петлицкая, В.В. Хорошко	95
Подготовка поперечных сколов для РЭМ методом трехлучевой ионной резки	
С.И. Суродин, Е.Л. Шоболов, Д.Е. Николичев	97
Исследование конструкционных аморфных проводов Со-сплава методом электронной микроскопии	
Т.Р. Чуева,	
В.В. Молоканов, Н.В. Умнова, П.П. Умнов	99

Исследование механизмов деформации и разрушения полимерного композита с углеродными нанотрубками <i>in-situ</i> при динамическом нагружении в РЭМ Т.И. Юдинцева, А.Ю. Рашковский, Т.Г. Дмитриева, А.В. Радугин	101
КЛ исследование гибридных органо-неорганических перовскитов, не содержащих Рb Е.Е. Якимов, Е.Б. Якимов	103
ИЗМЕРЕНИЕ ДИФФУЗИОННОЙ ДЛИНЫ В $GA_2O_3$ Е.Е. Якимов, А.Ю. Яковлев, Е.Б. Якимов	105

**Секция 5. Методы электронной микроскопии и микроанализа в исследовании предметов культурного наследия** 107

Опыт использования электронной микроскопии для уточнения технологии ранее выполненных реставрационных работ на белокаменном портале бахчисарайского ханского дворца Е.И. Антонова, И.Ф. Кадикова, А.С. Макарова	108
Исследование влияния процесса лазерной очистки на состав и микротопографию поверхности старинных монет Н.С. Курганов, Ю.В. Петров, А.В. Поволоцкая, Д.В. Панькин, А.В. Курочкин	110
Исследование материала глазурованной керамики с помощью сканирующего электронного микроскопа. Р.В. Лобзова, Л.О. Магазина, А.С. Макарова, А.В. Мاستьякова.	112
Электронная микроскопия как один из методов в экспертизе произведений живописи И.Н. Шибанова, С.А. Писарева, Ю.В. Чайкина	114

Коррозия и разрушение стекла цветного бисера XIX века: исследование методами электронной микроскопии Т.В. Юрьева, И.Б. Афанасьев, И.Ф. Кадикова, Е.А. Морозова, И.А. Григорьева, М.В. Лукашова, Д.О. Ключникова, С.А. Малыхин, О.В. Уваров, В.А. Юрьев	116
---	-----

<b>Секция 6. Сканирующая зондовая микроскопия</b>	<b>118</b>
---	------------

Сканирующая зондовая микроскопия магнитореологических эластомеров Х.Х.Валиев, А.Я.Минаев, Г.В.Степанов, Ю.Н.Карнет, О.Б.Юмашев	119
Влияние природы полимерного стабилизатора на морфологические, молекулярно-конформационные и спектральные параметры селенсодержащих наноструктур С.В. Валуева, М.Э. Вылегжанина	121
<b>ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ РАСПЫЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ СЕРЕБРА МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ</b>	
В.В. Воробьев, А.М.Рогов, Ю.Н. Осин, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, А.Л.Степанов	123
Особенности процессов переключения в сегнетоэлектрических кристаллах в поле зонда атомно- силового микроскопа Р.В. Гайнутдинов, Т.Р. Волк, Я.В. Боднарчук, Л.В. Симагина	125
АСМ-исследование новых сегнетоэлектрических кристаллов кислого сульфата аммония-калия Р.В. Гайнутдинов, А.Л. Толстихина, Е.В. Селезнева, И.П. Макарова	127

Использование преобразования Фурье при анализе изображений доменной структуры кристаллов семейства триглицинсульфата	
В.С. Глухов	128
АСМ исследование морфологии непористых пленок и микропористых мембран на основе сополиамидоимидов	
Г.Н. Губанова, М.Э. Вылегжанина, А.Я. Волков, Д.А. Кузнецов, С.В. Кононова.	129
Особенности возникновения, структура и электрические свойства гексагонального Si-IV кремния.	
В.Г. Еременко	131
Влияние ориентации магнитного момента зонда магнитно-резонансного силового микроскопа на спектры спин-волновых резонансов	
О.Л. Ермолаева, Е. В. Скороходов, М.В. Сапожников, А.П. Володин, В. Л. Миронов	133
Изучение гидролитической деградации поли-3-оксибутирата методом атомно-силовой микроскопии.	
В.А. Жуйков, А.П. Бонарцев, Г.А. Бонарцева	135
Атомная силовая микроскопия поверхности фольги электротехнической стали	
Т.П. Каминская, А.И. Тихонов, М.Н. Шипко, М.А. Степович	137
Исследование применения локального анодного окисления с последующим плазмохимическим травлением для формирования устройств нанoeлектроники	
А.А. Резван, В.С. Климин	139
Исследование влияния диаметра пучка деформированных углеродных нанотрубок на величину поверхностного потенциала	
А.А. Коньшин, М.В. Ильина, О.И. Ильин	141

Исследование методом атомно-силовой микроскопии поверхностной структуры тонких пленок полимерных нанокомпозитов ППК+PbSe Е.П. Криничная, О.П. Иванова, С.А. Завьялов, А.В. Кривандин, Т.С. Журавлева	143
Топография поверхности полимерных нанокомпозитов на основе поли-п-ксилилена и сульфидов металлов Е.П. Криничная, О.П. Иванова, С.А. Завьялов, Т.С. Журавлева	145
Метод индуцированного осаждения планарных наноструктур на базе зондовой нанолаборатории NTEGRA Auga С.В. Кутровская, А.Ю. Шагурина, А.Ф. Лелекова, О.А. Новикова, А.В. Кель	147
ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ПЛЁНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ А.Ю. Местер, К.Н. Орехова, Ю.М. Серов, П.А. Дементьев, Т.Б. Попова, М.В. Загорянская	149
Зондовая микроскопия и спектроскопические исследования вакуумной термодеструкции поверхности кристаллов SiC при синтезе графена в потоке железа Муслимов А.Э., Буташин А.В., Старчиков С.С., Каневский В.М.	151
Применение зондовой микроскопии для изучения электрофизических свойств и структурной перестройки поверхности кристаллов V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в процессе вакуумного отжига Муслимов А.Э., Буташин А.В., Каневский В.М	153
Магнитно-силовая микроскопия пленок ферритов висмута, никеля, кобальта. Муслимов А.Э., Буташин А.В., Каневский В.М.	155

Зондовая и электронная микроскопия селективно- фотопроводящих пленок $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , полученных твердофазной эпитаксией	
Муслимов А.Э., Буташин А.В., Каневский В.М	157
Исследование структуры поверхности покрытий на основе композиции Si-B <sub>4</sub> C-ZrB <sub>2</sub>	
А.Н. Николаев, И.Б. Баньковская, К.Э Пугачев, Д.В. Коловертнов	158
Эволюция морфологии поверхности при анизотропном травлении кремния	
А.В. Новак, В.Р. Новак	161
Формирование водородных пузырей в гидрогенизирован- ном кремнии при термообработке	
Ю.М. Покотило, А.Н. Петух, О.Ю. Смирнова, О.В. Королик, А.В. Мазаник, В.П. Маркевич, А.В. Гиро, В.Ф. Гременок, Г.Ф. Стельмах	163
Сканирующая зондовая микроскопия и спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния германиевых слоев, имплантированных ионами серебра	
А.М. Рогов, В.В. Воробьев, Ю.Н. Осин, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, А.Л. Степанов	165
Особенности структурообразования поверхности полимерных мембран на основе хитозана по данным атомно-силовой микроскопии	
Т.С. Сазанова, К.В. Отвагина, И.В. Воротынцев	167
Влияние отжига на микроструктуру тонких пленок In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , полученных методом термического испарения	
С.Э. Тикото, М.С. Тиванов, В.Ф. Гременок, В.В. Хорошко	169
Исследование ростовой периодической примесной структуры кристаллов TGS методами сканирующей зондовой микроскопии и рентгеновских методов анализа	



А.Л. Толстихина, Р.В. Гайнутдинов, Н.В. Белугина, Б.С.  
 Рошин, Д.А. Золотов, В.Е. Асадчиков, В.Н. Шут, С.Е.  
 Мозжаров, И.Ф. Кашевич 171

**Секция 8. Электронная и ионная литография.  
 Микроскопия в современных технологиях 173**

Локальное управление скоростью химического травления  
 диоксида кремния при помощи гелиевого ионного  
 микроскопа

Е.А. Григорьев,  
 Ю.В. Петров, А.П. Барабан, Т.В. Шаров 174

Расчет распределения поглощенной энергии электронов  
 методом Монте-Карло и представление функции  
 близости тремя параметрами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\eta$ .

С.И. Зайцев, М.А. Князев, А.А. Свинцов 176

**ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
 ХАРАКТЕРИСТИКИ АССИМЕТРИЧНЫХ КОЛЕЦ ИЗ  
 ВТСП УВСО ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ  
 ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО НАПЫЛЕНИЯ**

А. И. Ильин, А. А. Иванов, О.В. Трофимов, А.А.Фирсов,  
 А.В.Никулов, В.А. Тулин, А.В.Зотов 178

Развитие методов электронно-лучевой литографии для  
 создания периодических рентгеновских дифракционных  
 элементов

М.А. Князев, А.А. Свинцов, Р.Р. Фахртдинов, Д.В.  
 Рошупкин 180

Формирование периодических доменных структур при  
 электронном облучении волноводов  $\text{Ti:LiNbO}_3$

Л.С. Коханчик, С.М. Шандаров, Т.Р. Волк 182

Особенности записи доменных структур электронным  
 лучом в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  с повышенной  
 проводимостью

Л.С.Коханчик, Т.Р.Волк ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ НАНОПРОВОДОВ ИЗ ВОЛЬФРАМА ОТ ПАРАМЕТРОВ ЛОКАЛЬНОГО ИОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ	184
Д.Г. Лапин, И.С. Овчинников Оценка радиационной повреждаемости материалов для ВКУ после имитационного облучения ионами никеля	186
М.С. Михайлов, Б.З. Марголин, С.Н. Петров, В.А. Печенкин, А.А. Сорокин Формирование элементов автоэмиссионной нанoeлектроники методом фокусированных ионных пучков	188
И.В. Панченко, Н.А. Шандыба, А.С. Коломийцев	190

**Секция 9. Электронная микроскопия в химии, геологии и метеоритоведении** 192

Структура порового пространства пород нижнемеловых отложений (K <sub>1</sub> ) Восточно –Бирюзакской площади	
В.А.Кузьмин, Н.А. Скибицкая, М.Н. Большаков	193
Особенности микростроения глубокозалегающих карбонатно- кремнистых пород	
В.А.Кузьмин, Н.А. Скибицкая	195
Микрометеориты из оз. Тургояк	
Ю.А. Лемазина, А.Р. Юсупова, Д.М. Кузина, В.В. Воробьев, Г.П. Марков	197
Наталиямаликит и новограбленовит – новые минералы в продуктах современной вулканической деятельности Камчатки	
В.М. Округин, В.В. Козлов, Ш.С. Кудаева, Н.А. Малик, Е.Ю. Плутахина, О.В. Каримова, П.М. Карташев, С.В.	

Москалева, М.В. Чубаров, М.В. Лукашева, Д. Брюггер, Б. Этшман	199
Микровключения в иргизитах	
Е.С. Сергиенко, С.Ю. Янсон, П.В. Флоренский, П.В. Харитонский, А.А. Костеров, Д.С. Гордюшин	201
Создание керновых моделей с учетом микроструктурных особенностей порового пространства пород	
Н.А. Скибицкая, В.А.Кузьмин	203
Исследование органического вещества в породах-коллекторах нефти и газа в РЭМ.	
Н.А. Скибицкая, В.А.Кузьмин, Судьин В.В.	205
Способ определения пробности тонкодисперсного золота в сульфидных минералах методом РСМА	
В.В. Татаринов, А.Л. Финкельштейн, Л.А. Павлова	207
Электронная сканирующая микроскопия при изучении магнитной фракции донных отложений на примере озер Южного Урала	
А.Р. Юсупова, Л.Р. Косарева, Воробьев В.В.	209

**Секция 10. Другие применения электронной микроскопии и комплементарных методов** 211

Изучение корреляции магнитной и атомной структуры и гистерезисных свойств микропроводов	
О.И. Аксенов, Н.Н. Орлова, А.С. Аронин	212
Исследование мембранных материалов с помощью электронной микроскопии	
Ю.В. Алехин, М.А. Макарова, Е.А. Козаченко, Е.С. Шипилова, Е.А. Ивлева	214
Изучение механизма импульсных энергетических воздействий на природные технические алмазы (РЭМ-РСМА, АСМ и ИКФС)	

Н.Е. Анашкина, И.Ж. Бунин, Е.В. Копорулина Морфология и состав сульфидов индия и сурьмы, образующихся при взаимодействии серы с антимонидом индия.	216
В.В. Артемов, А.П. Давыгора, Ю.В. Сыров РЭМ исследование структурных особенностей профилированной сульфокатионообменной мембраны в растворах алкилароматической аминокислоты	218
В.И. Васильева, Е.А. Голева, М.А. Смагин, Е.О. Абрамова Применение РЭМ и СЗМ для исследования особенностей процессов анодирования алюминия	220
Д.С. Горбунов, К. Н. Нищев, В.П. Мишкин, Е.Н. Лютова, А.В. Долганов Опыт применения электронной микроскопии при эколого-геохимических исследованиях взвеси Иваньковского водохранилища	222
Е.С. Гришанцева, В.П. Шевченко, А.Г. Боев, Л.П.Федорова Микроструктурный и фрактографический анализ полимерных материалов авиационного назначения	224
А.И. Гуляев, Д.В. Зайцев Исследование интерметаллидных соединений Al-Ni-PЗМ в комплексных лигатурах для алюминиевых сплавов систем Al-Si и Al-Cu	226
М.А. Ермаков, А.В. Гончаров, Е.Д. Ким Исследование микроструктуры и состава допированных висмутом пористых стёкол для изготовления волоконных световодов	228
Л.Д. Исхакова, Ф.О. Милович, М.В. Лукашова, П.А. Сомов, В.В. Вельмискин, Е.А. Пластинин Применение методов ПЭМ при формировании сегментированных магнитных наноструктур	230

В.И. Кулинич, Е.И. Бубликов, В.В. Коломиец, Е.С. Лялько, И.А. Чертова	232
Комплексная характеристика структуры керметов на основе карбида титана	
М.В. Ловыгин, П.Р.Казанский, А.Ю. Рашковский, И.Г. Марясев, Р.Ф. Мамлеев	234
Трехмерная реконструкция и анализ биосовместимых матриц по данным конфокальной лазерной сканирующей и растровой электронной микроскопии	
А.А. Михуткин, Р.А. Камышинский, А.С. Орехов, Т.Х. Тенчурин, Т.Е. Григорьев, С.Н. Чвалун, А.Л. Васильев	236
Исследование причин разрушения крыльчатки и колеса вентилятора из сплава АК4-1	
Л.В. Морозова, В.Б.Григоренко	238
Исследование морфологии оксигидратов алюминия, полученных гидролизом в присутствии ПАВ	
Ю.В. Посельская, В.В. Викторов, Е.А. Белая	240
Применение электронной микроскопии и компьютерной томографии при деформационных испытаниях глинистых грунтов	
Соколов В.Н., Чернов М.С., Кузнецов Р.А., Разгулина О.В., Денисова Л.Г., Юрковец Д.И.	242
Анализ химического состава пленок $Cu_2ZnSnSe_4$ на гибких подложках методом резерфордского обратного рассеяния	
А.В. Станчик, С.В. Константинов, С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок, А.В. Петлицкий, Т.В. Петлицкая, В.В. Хорошко	244
Выращивание и исследование поверхности бикристаллических пленок $YBa_2Cu_3O_7$ с изгибом $CuO$ -плоскостей до $90^\circ$	
Е.А.Степанцов	246

Полиэтилениминовые криогели для сорбции ионов металлов	
А. Федорец, Ю. Привар, И. Малахова, Е. Модин, С. Братская	248
Микроморфологические исследования осадка наночастиц природных глинистых грунтов	
Чернов М.С., Соколов В.Н., Крупская В.В	250
Исследование нанокристаллической структуры магнитномягких пленок Fe-Zr-N и Fe-Ti-B методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.	
Е.Н. Шефтель, В.А. Теджетов, О.М. Жигалина, Е.В. Харин, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Г.Ш. Усманова, Д.Н. Хмеленин	252
О возможности использования киловольтных электронов для изучения структуры жидких объектов	
М.Н. Шипко, М.А. Степович, А.Л. Сибирев	254

**Организационный комитет**

Председатель конференции М.В. Ковальчук, НИЦ  
«Курчатовский институт»

В.М. Каневский – зам. председателя оргкомитета, ФНИЦ  
«Кристаллография и фотоника» РАН  
Д.В. Рошупкин – зам. председателя оргкомитета, ИПТМ РАН  
А.С. Кумсков – ученый секретарь, ФНИЦ «Кристаллография и  
фотоника» РАН  
Н.Н. Гусарова – секретарь, ФНИЦ «Кристаллография и  
фотоника» РАН

Члены Оргкомитета:

Авилов А.С. (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН)  
Алексеева О.А. (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН)  
Васильев А.Л. (НИЦ «КИ») – организатор школы для молодых  
специалистов  
Гурович Б.А. (НИЦ «КИ»)  
Дьякова Ю.А. (НИЦ «КИ»)  
Казьмирук Л. А. (ИПТМ РАН)  
Казьмирук В.В. (ИПТМ РАН)  
Кашкаров П.К. (НИЦ «КИ»)  
Латышев А.В. (ИФП СО РАН)  
Николайчик В.И. (ИПТМ РАН)  
Осипов Н.А. (ИПТМ РАН)  
Саранин А.А. (ИАПУ ДВО РАН)  
Толстихина А.Л. (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»  
РАН)

**Програмный комитет**

Авилов А.С. – председатель (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН)

1. Васильев А.Л. – зам. председателя (НИЦ «КИ»)
2. Якимов Е.Б. – зам. председателя (ИПТМ РАН)
3. Аронин А.С. (ИФТТ РАН)
4. Артемов В.В. (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН)
5. Боргардт Н.И. (МИЭТ, Зеленоград)
6. Дударев С. Л. (Кэмбридж, Англия)
7. Жигалина О.М. (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН)
8. Ищенко А.А. (МИТХТ)
9. Клечковская В.В. (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН)
10. Князев М. А. (ИПТМ РАН)
11. Латышев А.В. (ИФП СО РАН)
12. Мохов А.В. (ИГЕМ РАН)
13. Николайчик В.И. (ИПТМ РАН)
14. Попенко В.И. (ИМБ РАН)
15. Приходько К.А. (НИЦ «КИ»)
16. Рау Э.И. (физфак, МГУ)
17. Соколова О.С. (биофак, МГУ)
18. Суворова Е.И. (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН)
19. Толстихина А.Л. (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН)



**Программа****28 августа 2018 года****09.00 Открытие конференции**

- 09.00-09.10 Авилов А.С. Вступительное слово  
09.10-09.20 Рощупкин Д.В. Приветственное слово  
09.20-09.25 Васильев А.Л. Памяти Н.А. Киселева

***Приглашенные доклады***

- 09.30-10.00 Чувилин А.Л. «Кинетика атомных перестроек на примере графена»  
10.00-10.30 Эйндоу М. "Applications of electron microscopy for metal additive manufacturing"  
10.30-11.00 Меши Л. "Study of the order of the domains in the matrix of the Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloy"  
11.00-11.30 Боргардт Н.И. «Просвечивающая электронная микроскопия сомкнутых нанопроволок GaN»  
11.30-12.00 Васильев А.Л. «Определение кристаллической структуры новых фаз методами высокоразрешающей ЭМ»

***Новые методы просвечивающей/растровой электронной микроскопии, электронной дифракции и микроанализа.******Новые приборы, элементы электронной оптики, детекторы и обработка изображений***

- 12.20-12.35 Модин Е.Б. «Трехмерная электронная микроскопия в исследовании наноматериалов»  
12.35-12.55 Гусев С.А. «Лоренцева микроскопия наноразмерных цилиндрических магнитных доменов»  
12.55-13.15 Михеев Н.Н. «Двухпотоковая модель транспорта пучка электронов РЭМ в веществе при многократном рассеянии: применение в задачах рентгеноспектрального микроанализа»  
13.15-13.35 Чуховский Ф.Н. «К решению обратной задачи электронно-микроскопической томографии. Итеративные

алгоритмы на примере кристалла с точечным дефектом кулоновского типа»

13.35-14.05 Сообщение представителей фирмы Thermo Fisher Scientific

***Приглашенные доклады***

15.00-15.30 Дударев С.Л. «Моделирование и электронно-микроскопическое наблюдение нано-дефектов в материалах для термоядерных реакторов»

15.30-16.00 Авилов А.С. «Структурные исследования металлосодержащих наночастиц методами электронной кристаллографии»

***Электронная микроскопия, электронная дифракция и микроанализ в исследовании новых материалов***

16.00-16.20 Жигалина О.М. «Электронная микроскопия границ раздела тонких пленок ЦТС/ТБС»

16.20-16.40 Кукин В.Н. «Выявление мезопор в цеолите методами электронной микроскопии и фокусированного ионного пучка»

16.40-17.10 Сообщение представителей фирмы Gatan «Advantages of Direct Detection and Electron Counting for Electron Energy Loss Spectroscopy Data Acquisition» Paolo Longo

***Другие применения электронной микроскопии и комплементарных методов***

17.30-17.45 Зарубин С.С. «Анализ тонких сегнетоэлектрических плёнок на основе  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  методами просвечивающей электронной микроскопии»

17.45-18.00 Богачев А.А. «Влияние высокоэнергетического тяжелоионного облучения на наномасштабное состояние перспективных титановых сплавов и дисперсно-упрочненной оксидами стали»

18.00-18.15 Овчаров А.В. «Микроструктурный анализ сверхпроводящей ленты на основе YBCO после радиационного облучения ионами  $^{131}\text{Xe}$  с различными энергиями»

18.15-18.25 Сообщение представителей фирмы Tescan «Возможности сканирующих электронных микроскопов TESCAN при исследовании конструкционных и функциональных материалов», Миловзоров Н.Г.

18.25-18.35 Сообщение представителей фирмы Melytec «Современные настольные сканирующие электронные микроскопы компании "Phenom-World BV" (Нидерланды) – системы получения изображений и анализа»

**29 августа 2018 года**

***Приглашенные доклады***

09.00-09.30 Маркс Л.Д. "Profile Imaging: 35 years old and still tracking"

09.30-10.00 Ищенко А.А. «Ultrafast electron diffraction and electron microscopy: Present status and future prospects»

10.00-10.30 Миллер Р. Дж. Двейн "Mapping Atomic Motions with Ultrabright Electrons: Realization of the Chemists' Gedanken Experiment"

10.30-10.50 Рябов Е.А. «Сверхбыстрая электронная дифракция и динамическая просвечивающая электронная микроскопия в Институте спектроскопии РАН»

10.50-11.20 Николопулос С. «State of the art tem precession diffraction techniques: From 3d diffraction tomography to orientation imaging»

11.20-11.50 Сообщение представителей фирмы Thermo Fisher Scientific

***Электронная микроскопия в химии, геологии и метеоритоведении***

12.10-12.30 Мохов А.В. «Возможности электронной микроскопии в изучении лунного грунта»

12.30-12.45 Горностаева Т.А. «Диагностика и изучение природных высокотемпературных стёкол методами электронной микроскопии»

12.45-13.00 Округин В.М. «О роли современных методов электронной и микророндовой микроскопии в изучении техногенных отложений Мутновского геотермального комплекса (Южная Камчатка)»

#### **Приглашенный доклад**

13.00-13.30 Якимов Е.Б. «Исследование дефектов упаковки в 4H-SiC методами РЭМ»

#### ***Растровая электронная и ионная микроскопия. In-situ исследования в РЭМ***

13.30-13.45 Вергелес П.С. «Исследование влияния облучения электронным пучком в РЭМ на дислокации, введенные при индентировании GaN»

13.45-14.00 Загорский Д.Л. «Металлические нанопроволоки различных типов: электронная микроскопия с элементным анализом»

14.00-14.15 Вербицкий В.Н. «Исследование морфологии поверхности и эффективности гетеропереходных фотоэлектрических преобразователей на основе квазинокристаллических кремниевых пластин»

14.15-14.30 Сообщение представителей фирмы Tescan «Травление сфокусированным и расфокусированным ионным пучком как пробоподготовка для микротекстурного анализа EBSD», Лукашова М.В.

#### ***Крио-ЭМ и применение электронной, конфокальной сканирующей микроскопии в биологии и медицине***

15.30-15.45 Жуховицкий В.Г. «Ультраструктура жгутиков *Helicobacter pylori*»

15.45-16.00 Шеваль Е.В. «Особенности компактизации хроматина в хромосомах растений с гигантским геномом»

16.00-16.15 Лисицын Ф.В. «Визуализация комплекса аденовирусной ДНК (ОА7) с концевыми белками»

16.15-16.30 Плехова Н.Г. «Структурные преобразования мезенхимальных стволовых клеток при контакте с биоактивными покрытиями на имплантатах»

16.30-16.45 Снигиревская Е.С. «Ультраструктура внутриклеточных органелл при апоптозе»

16.45-17.00 Селиванова О.М. «Новый механизм формирования амилоидных фибрилл»

17.00-17.10 Сообщение представителей фирмы Sernia «Аналитическое и технологическое оборудование», Корнев П.А.

17.30-17.45 Асташонок А.Н. «Маркеры нарушения функции нервной системы у пациентов с болезнью Альцгеймера и прионными заболеваниями: ультраструктурные и наноскопические исследования»

17.45-18.00 Попенко В.И. «Трехмерная организация ядрышкового домена в пространстве соматического ядра инфузории *Didinium nasutum* и локализация ключевых ядрышковых белков в нём»

18.00-18.15 Бакеева Л.Е. «Особенности ультраструктуры митохондриального аппарата скелетной мышцы голого землекопа (*Heterocephalus glaber*)»

18.15-18.30 Евтюгин В.Г. «Особенности ультраструктуры покровов криобиотической пиявки *Ozobranchus jantseanus*. (Annelida; Hirudinea; Rhynchobdellida)»

**30 августа 2018 года**

09.00-09.20 Олейников П.Н. «First woven covalent organic framework solved using electron crystallography»

09.20-09.50 Сообщение представителей фирмы Oxford Instruments «Применение новых ЭДС и EBSD детекторов компании Oxford Instruments в исследованиях наноструктурированных материалов», Козлов В.В.

***Сканирующая зондовая микроскопия***

09.50-10.15 Соколов Д.В. «Совместное использование методов сканирующей силовой микроскопии для определения электрофизических параметров индивидуальных многостенных углеродных нанотрубок»

10.15-10.30 Синицына О.В. «Изучение морфологии поверхности жидкокристаллического сополимера при фазовых переходах методом АСМ»

10.30-10.40 Сообщение представителей фирмы Conetech «Новые возможности атомно-силовой микроскопии от Nanosurf», Шуравин А.А.

***Электронная и ионная литография. Микроскопия в современных технологиях***

10.40-10.55 Казмирук В.В. «Оптимизация электронно-оптических систем электронно-лучевых литографов и растровых электронных микроскопов»

10.55-11.10 Петров Ю.В. «Литография сфокусированным ионным пучком с использованием усиленного травления неорганических тонких пленок»

***Методы электронной микроскопии и микроанализа в исследовании предметов культурного наследия***

11.10-11.25 Созонтов Е.А. «Средневековые письменные источники: комплексные исследования с использованием растровой электронной микроскопии, микроанализа и других комплементарных методов»

11.25-11.40 Кадикова И.Ф. «Применение электронной микроскопии при исследовании произведений искусства»

11.40-11.50 Сообщение представителей фирмы Tescan «Наблюдение пор нанометрового размера в диэлектриках средствами сканирующей электронной микроскопии», Сомов П.А.

11:50-12:00 Сообщение представителей фирмы Tescan «Автоматизированный минералогический анализ многокомпонентных образцов, содержащих составляющие близкого состава. Различение гематита и магнетита», Сорокопудова Ю.В.

### **12.00 Закрытие конференции**

12.00-12.15 Авилов А.С. Завершающее слово.  
Подведение итогов

Секция. 4

Растровая электронная и ионная микроскопии. In-situ  
исследования в РЭМ.



## **Application of two-photon confocal microscopy for fluorescent tomography of semiconductor materials**

**O. Uvarov<sup>1</sup>, V. Kalinushkin<sup>1</sup>, A. Gladilin<sup>1</sup>, G. Novikov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences  
38 Vavilov Str., 119991, Moscow, Russia*

<sup>2</sup> *National Research Nuclear University (MEPhI), 31 Kashirskoe shosse, 115409, Moscow, Russia*

Three-dimensional mapping of various characteristics of semiconductor materials is an important and difficult problem. This is especially true for the intrinsically heterogeneous semiconductor materials, such as those doped with various impurities using a thermal diffusion process or those containing large structural defects including dislocations, grain boundaries, etc.

In this report, the capabilities of the two photon confocal microscopy are illustrated using the examples of undoped as well as Fe and Cr doped Zn-Se и ZnS crystals. Mapping of the luminescence characteristics and the characteristic lifetimes of the nonequilibrium current carriers in these crystals were performed. The influence of the material surface, large-scale defects and centers of radiative and nonradiative recombination was investigated.

The study was facilitated by the following fundamental features of the two-photon confocal microscopy:

- the possibility of using two-photon absorption of a powerful laser radiation to generate current carriers in a microscopically small region within the sample, as well as perform a controlled motion of this region with small steps in all three dimensions

- registration and recording of the luminescence spectra from small regions in space with the ability to scan the region of interest in the observation plane as well as in the sample depth, while having the observation region coincide with the carrier excitation region

- the possibility of using a special attachment to measure the decay time of the observed luminescence

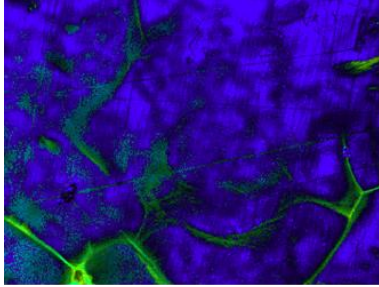
- availability of the sophisticated software for processing of the obtained experimental results.

Two-photon excitation was induced by a laser with the tunable wavelength in the range of 0.690 -1.06  $\mu\text{m}$ . The luminescence spectra were recorded in the range of 400-725 microns with the wavelength resolution of 3 to 10 nm.

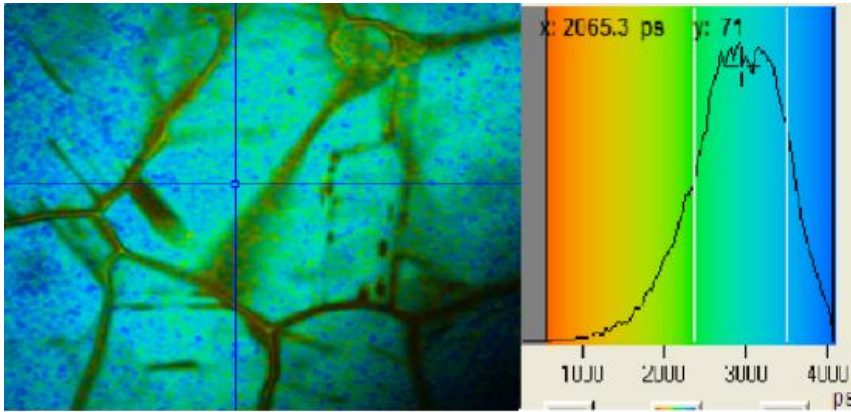
Demonstrated the possibility of registering three-dimensional maps of the distribution of the interband luminescence, the impurity luminescence, and the characteristic lifetime of the nonequilibrium current carriers in the Zn-Se and ZnS crystals to the depth of up to 3 mm, with the spatial resolution of several microns. (Fig 1, Fig 2).

Using Fe and Cr doped Zn-Se and ZnS crystals as an example the capability of the two-photon confocal microscopy to determine the distribution of various point defects in crystals and their interaction with the structural defects, facilitate the analysis of the luminescence spectra, and determine the lifetime of carriers in the crystal volume was demonstrated. Information on the effect of chromium and iron alloying on the composition and the spatial distribution of the impurity-defect centers in Zn-Se and ZnS is provided as well.

The influence of the specific characteristics of the studied materials and the performance characteristics of the confocal microscopes used in this study on the analysis of the obtained results is analyzed. The possibility of using two-photon confocal microscopy to study other semiconductor materials, such as direct bandgap semiconductors with the high luminescence efficiency and the structures on the basis of silicon and germanium are discussed as well.



**Fig1.** A map of the distribution of exciton and impurity luminescence at the depth of 10  $\mu\text{m}$  in the sample of polycrystalline ZnSe.



**Fig2.** A map of the distribution of the lifetime of nonequilibrium carriers in conventional colors. Color consistency and life time in ps, as well as the distribution function presented in the inset. A sample of polycrystalline ZnSe.

## **Вторичная электронная эмиссия из диэлектрических пленок нитрида и диоксида кремния в сканирующем гелиевом ионном микроскопе**

А.Э. Аникьева, Ю.В. Петров, О.Ф. Вывенко

*Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, г. Санкт-Петербург, Россия*

Сканирующие электронные и ионные микроскопы – функциональные научные приборы, широко используемые для исследования морфологии объектов на субмикронном уровне, изучения их электронных свойств, а также для формирования заданных структур на поверхности материалов методом литографии. Основным принципом работы данных приборов является воздействие на образец пучком первичных электронов или ионов и регистрация эмитированных и отраженных частиц. Особую роль при этом играет эмиссия вторичных электронов (ВЭ), которая несет детальную информацию о свойствах исследуемых структур.

Вместе с тем, применение методов сканирующей электронной и ионной микроскопии для исследования диэлектрических материалов вызывает определенные трудности, так как облучение диэлектриков заряженными частицами приводит к накоплению в них заряда. При исследовании диэлектрических образцов с помощью электронного пучка могут быть подобраны условия для создания баланса между первичными и эмитируемыми электронами. Однако при облучении ионным пучком, в результате эмиссии ВЭ и нейтрализации положительных ионов, неизбежно аккумулируется положительный заряд в диэлектрике. Особый интерес представляют структуры тонких диэлектрических пленок на кремнии в связи с их широким использованием в микроэлектронике. В таких структурах процесс накопления заряда имеет более сложный характер, так как при проникновении ионов сквозь пленку диэлектрика возможен обмен зарядом между полупроводниковой подложкой и диэлектриком. При этом, экспериментальные данные о процессах зарядки в указанных структурах под действием ионных пучков к настоящему времени отсутствуют.

В данной работе рассматривались процессы накопления заряда в структурах диэлектрик-полупроводник при воздействии пучка ионов гелия и влияние аккумулированного заряда на вторичную электронную эмиссию. В качестве объектов исследования были выбраны тонкие диэлектрические пленки нитрида ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) и диоксида ( $\text{SiO}_2$ ) кремния на кремнии. Данные материалы являются одними из основных диэлектриков, используемых в кремниевых интегральных микросхемах, и их электронные свойства достаточно хорошо изучены [1].

Исследование вторичной электронной эмиссии проводилось с использованием сканирующего гелиевого ионного микроскопа Zeiss ORION [2]. Давление в вакуумной камере поддерживалось порядка  $10^{-7}$  торр при токе первичных ионов  $i_p=0.32$  пА и ускоряющих напряжениях от 15 до 35 кэВ. Сигнал ВЭ регистрировался с помощью детектора Эверхарта-Торнли. Для того чтобы исключить влияние поля детектора, между образцом и детектором установлена полусферическая заземленная сетка.

Было обнаружено, что сигнал ВЭ из диэлектрических пленок уменьшается с увеличением дозы облучения в результате накопления заряда в диэлектриках. Для достаточно тонких пленок диэлектриков и высоких энергий ионного пучка наблюдалось установление ненулевых значений сигнала ВЭ, что может быть объяснено эмиссией электронов из кремния в слой диэлектрика вследствие проникновения ионов гелия в кремниевую подложку.

Методом задерживающего потенциала [3] были измерены зависимости сигнала ВЭ от прикладываемого напряжения. Так как поле аккумулярованного на поверхности заряда действует аналогично задерживающему потенциалу, то из сопоставления зависимости сигнала ВЭ от числа ионов и задерживающего напряжения можно получить зависимость поверхностного потенциала от числа имплантированных ионов. Характер полученных зависимостей согласуется с результатами моделирования для  $\text{SiO}_2$  в работах [4-6].

В данной работе также была представлена методика, позволяющая исследовать характеристики вторичной электронной эмиссии из тонких диэлектрических пленок в отсутствие аккумуляции положительного заряда. В условиях воздействия на поверхность образцов единичным ионом были получены энергетические распределения ВЭ, эмитируемых из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2$ .

1. В.А. Гриценко, Ю.Н. Новиков, А.В. Шапошников, Ю.Н. Мороков. ФТП, 2001, 35, 1041-1049.

2. Yu.V. Petrov, O.F. Vyvenko. Secondary Electron Generation in the Helium Ion Microscope: Basics and Imaging. Helium Ion Microscopy, edited by G. Hlawacek and A. Golzhauser. Springer International Publishing, 2016, 119-146.

3. Yu. Petrov, O. Vyvenko. Secondary electron emission spectra and energy selective imaging in helium ion microscope. Proc. of SPIE 8036, 2011, 803600-1.

4. K. Ohya, T. Yamanaka, D. Takami, et al. Modeling of charging effects in scanning ion microscopes. Proc. of SPIE 7729, 2010, 77290V-1-77290V-9.

5. K. Ohya, T. Yamanaka. Modeling secondary electron emission from nanostructured materials in helium ion microscope. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 2013, 315, 295-299.

6. K. Ohya. Simulation of insulating-layer charging on a conductive substrate irradiated by ion and electron beams. J. Vac. Sci. and Tech. B, 2014, 32, 06FC01.

## **Морфология пористых композитов, полученных из суспензий натрий-карбоксиметилцеллюлозы с наночастицами AlOOH**

Н.М. Антонова<sup>1</sup>, Е.В. Андреев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Каменский институт (филиал) Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М. И. Платова, 346800, Каменск-Шахтинский, Ростовская обл., Россия

Самоорганизованные пористые композиционные пленки представляют интерес как структуры с задаваемыми условиями размерными параметрами – толщиной, диаметром ячеек, их упорядоченностью. Такие пленки служат основами для создания фильтров, подложек для высадки катализаторов, матрицами для формирования фрикционных и антифрикционных материалов.

Ранее нами была рассмотрена возможность получения металлоорганических пленок с регулируемой пористостью из суспензий натрий – карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) с порошком алюминия и модификатором оксигидроксидом алюминия - AlOOH. Сформированная пленка использовалась как матрица для введения твердосмазочных материалов и выполняла роль антифрикционного покрытия [1]. Стоимость исходного полимерного порошка Na-КМЦ относительно невелика, значительно дороже порошок алюминия, выполняющий роль наполнителя. Поэтому возникла идея сформировать пористые пленки, не содержащие металлического порошка.

В настоящей работе обобщены результаты исследований:

- влияния модификатора AlOOH на морфоструктуру пористых пленок, формируемых из суспензий Na-КМЦ;

- получения антифрикционных покрытий при заполнении пор твердыми смазками (на примере дисульфида молибдена).

Высокодисперсные частицы бемита и пластификатор-глицерин добавлялись в водный раствор Na – КМЦ. Использовался порошок очищенной натрий-карбоксиметилцеллюлозы со степенью полимеризации СП=400 и степенью замещения СЗ=1.000. Бемит синтезировали по методике [1]. Формирование пленок производили на фторопластовых подложках при температуре  $(55 \pm 1)$  °С.

Морфологию полученных в эксперименте пористых пленок исследовали с помощью электронно-сканирующих микроскопов Quanta 200 (ЦКП «Нанотехнологии ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова» и

оптического микроскопа VHX-5000. Пористость пленок исследовалась на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LMU с помощью программного обеспечения «Morphology» (фирмы Tescan).

На рис.1а приведено изображение сформированной пористой пленки. Полученное покрытие после смачивания водой высаживали на поверхность стали 45, выдерживали в термошкафу при температуре 25°C, затем открытые поры пленок заполняли твердой смазкой - дисульфидом молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) марки МВЧ-1. Изображение пленки с порами, заполненными  $\text{MoS}_2$ , показано на рис. 1б. Антифрикционные свойства материалов исследовали на стендовой установке трения ТМТ-25 при нагрузке до 500 МПа, в течение 2 часов, при скорости скольжения 0,04 м/с. Рабочей средой являлся воздух.

Изучение поверхности и слоев пленок выявило, что изменение содержания  $\text{AlOOH}$  в суспензиях позволяет генерировать в пленках упорядоченные ячейки в интервалах размеров от 300 до 2500 мкм. Пористость покрытий составляет 75 %. Испытания образцов с ТСП (рис. 1 в) на установке трения УСУТ-2 всухую показали, что наряду со снижением силы трения, для стальной поверхности, защищенной пористым покрытием с  $\text{MoS}_2$ , наблюдается снижение коэффициента трения на 30-50%.

Таким образом, разработанные материалы можно использовать как относительно недорогие, экологически чистые пористые полимерные матрицы для создания антифрикционных материалов.

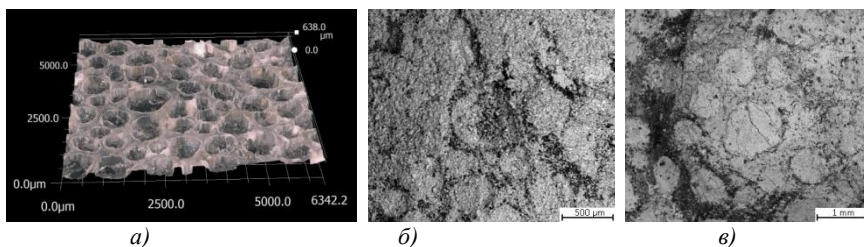


Рис. 1. Изображения поверхности пористой пленки: а) исходной; б) заполненной  $\text{MoS}_2$ ; в) после испытаний на трение

1. Antonova N. M. World Journal of Engineering, (2014), 11(3), 209-212.

## **Исследование механизмов проводимости наноструктур на основе $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ методом наведенного тока**

А.Н. Антонович, А.А. Петрушин

*Московский технологический университет (МИРЭА), г. Москва, проспект  
Вернадского д.78*

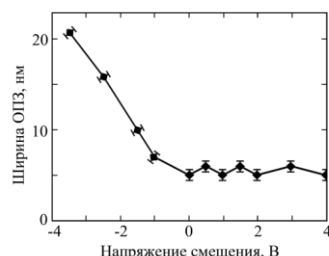
Для исследования контактных явлений на границе раздела PZT-Pt использовался метод наведенного тока электронным пучком (НТ). Метод основан на локальном сканировании гетероструктуры электронным пучком с энергией, достаточной для генерации неравновесных электронно-дырочных пар (ЭДП) в слое наноструктуры [1]. Электрическое поле внутри ОПЗ разделяет сгенерированные в нем электронно-дырочные пары, которые создают наведенный ток. Кроме того, часть носителей, генерируемых за пределами ОПЗ на расстоянии меньшем диффузионной длины, избежав рекомбинации, попадает в ОПЗ и так же участвует в формировании наведенного тока [2]. Таким образом, основными экспериментальными результатами данного метода являются значения наведенного тока в каждой точке зондирования электронным пучком.

Исследуемая структура Pt-PZT-Pt на основе сегнетоэлектрической пленки  $\text{PbZr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52}\text{O}_3$  сканировалась электронным зондом с энергией  $E_b = 30$  кэВ и током пучка  $I_b = 0,8$  нА (рассматриваемая барьерная структура перпендикулярна поверхности образца, то есть параллельна ее электродам). При этом измерялись значения наведенного тока (ИТ) в цепи и фиксировали его распределение по всей области сканирования

В ходе эксперимента методом НТ получен набор изображений границы раздела PZT-Pt. В соответствии с полученными изображениями построены профили наведенного тока при различных значениях внешнего смещения напряжения на исследуемой наноструктуре. Данные профили характеризуют распределение концентрации неосновных носителей заряда вдоль направления движения электронного зонда по поверхности образца [3]. Области профиля, в которых сигнал НТ принимает максимальные значения и остается неизменным, определяют границы области пространственного заряда [4]. Это обусловлено пренебрежимо малой рекомбинацией внутри ОПЗ, и, как следствие, сбором всех генерируемых электронно-дырочных пар в ОПЗ внешним источником.

Характер изгиба профилей сигнала НТ указывает на локальные изменения электрического поля вдоль линии сканирования и позволяет сделать вывод о наличии области обедненной носителями (объемного

заряда) вблизи границы раздела PZT-Pt. Важно отметить, при положительной полярности внешнего напряжения смещения амплитуда сигнала НТ, характеризующая поле на границе PZT-Pt, не зависит от значения действующего напряжения, а ширина ОПЗ остается практически неизменной (**Рис. 1**). При отрицательной наблюдается линейный рост ширины области объемного заряда и соответственно увеличение встроенного электрического поля, пропорционального ширине ОПЗ. Полученные результаты позволяют сделать предположения о механизме транспорта заряда в структуре Pt-PZT-Pt.



**Рис. 1.** Зависимость ширины ОПЗ,  $W$ , от действующего на структуре напряжения положительной и отрицательной полярности.

Данная структура проявляет себя как выпрямляющий контакт типа р-п перехода, включенного в проводящем направлении при положительной полярности и включенного в запирающем направлении при отрицательной полярности, так как область пространственного заряда увеличивается пропорционально действующему напряжению смещения. Эти результаты подтверждают результаты исследований ВАХ стационарного тока аналогичных конденсаторных структур с пленками PZT от 200 до 1200 нм [5].

- [1] *Е.Б. Якимов.* Наведенный электронным пучком ток и его использование для характеристики полупроводниковых структур // Известия РАН. Сер. физ. 1992. № 56. В. 3. С. 31-42.
- [2] *Е.Б. Якимов.* Определение локальных электрических параметров полупроводниковых материалов методами растровой электронной микроскопии // Зав. лаб. 2002. Т. 68. С. 63–70.
- [3] *R. Meyer, R. Waser.* Dynamic leakage current compensation in ferroelectric thin-film capacitor structures // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 86. 142907.
- [4] *V. K. S. Ong, D. Wu.* Determination of diffusion length from within a confined region with the use of EBIC // IEEE Transactions on Electron Devices. 2001. Vol. 48. No. 2. pp. 332-337.
- [5] *A. Sigov, Y. Podgorny, K. Vorotilov, A. Vishnevsky.* Leakage currents in ferroelectric thin films // Phase Transition. 2013. Vol. 86. No. 11. pp. 1144–1151.



## **Исследование самообразующихся кристаллических структур на поверхности дентина методами растровой электронной микроскопии.**

В.С. Аткин<sup>1</sup>, А.В. Смирнов<sup>1,2</sup>, И.А. Горбачев<sup>1</sup>, Н.О. Бессуднова<sup>1</sup>, С.Б. Вениг<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «СГУ им. Н.Г. Чернышевского», г. Саратов, Россия

<sup>2</sup> Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, г. Москва, Московской обл., Россия

Среди многих задач, решаемых реставрационной стоматологией в настоящее время, одной из самых важных является устранение дефектов краевого прилегания, возникающих в результате старения интерфейса «материал дентина – композит». Решением этой проблемы может стать использование контролируемого роста кристаллов апатита на поверхности материала дентина, направленного в сторону дефекта.

Известно большое количество методов формирования кристаллов апатитов на подложках различной природы [1-4], однако глубокого понимания механизмов роста таких кристаллов на дентинной матрице не достигнуто. Для решения этой проблемы в настоящем исследовании применены методы растровой электронной микроскопии.

В качестве дентинной матрицы для проведения исследования были изготовлены плоскопараллельные распилы образцов моляров толщиной 1мм. Дегидратация образцов осуществлялась проведением через растворы этилового спирта повышающейся концентрации с общим временем экспозиции 12 часов [5], после чего образцы подверглись экспозиции в 95% растворе этилового спирта в течение 30 суток. В этот период времени происходило формирование кристаллоподобных образований на поверхности дентина.

Исследование морфологии полученных образцов проводилось с применением аналитического комплекса на базе растрового электронного микроскопа MiraII LMU фирмы TESCAN.

После экспозиции в растворе этилового спирта образцы материала дентина были просушены на открытом воздухе при комнатной температуре в течение суток. Перед помещением в рабочую камеру растрового электронного микроскопа на дентин методом магнетронного напыления наносилось токопроводящее покрытие, представляющее собой тонкую (~10 нм) металлическую пленку. Такое покрытие необходимо в случае

исследования материалов, плохо проводящих электрический ток, для исключения накопления электрического заряда на поверхности образца.

Исследование морфологии проводилось в режиме детектирования вторичных электронов (SE), так как данный режим позволяет получить наилучшее разрешение (до 3 нм). На поверхности материала дентина обнаружены кристаллоподобные образования, представленные на рисунке 1 (б). Для сравнения на рисунке 1 (а) представлена поверхность дентина до помещения в раствор этилового спирта.

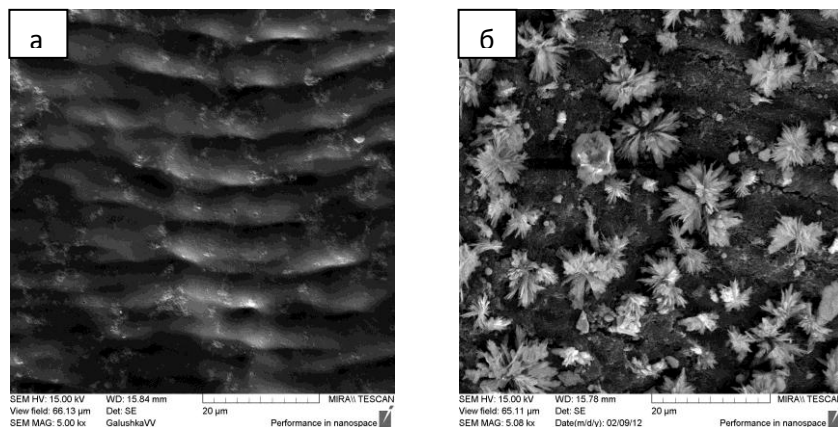


Рис.1. Электронные изображения кристаллоподобных образований на поверхности образца материала дентина до (а) и после (б) экспозиции в 95% растворе этилового спирта.

1. Николаенко С.А., Цинперле М., Лобазур У., et al. *Стоматология*, 2007, №6, С.20-25.
2. Byrappa K., Ohachi T. *Crystal Growth Technology*. Norwich, New York: Springer: William Andrew Publishing Inc, 2003, 590p.
3. Dhanaraj G., Byrappa K., Prasad V., Dudley M. *Springer Handbook of Crystal Growth*. Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer, 2009, 1816p.
4. Nelson D.G.A., Barry J.C., Shields C.P., et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, V.130, N2, P.467–479.
5. Janda R. *Biomaterials*, 1995, V.16, N3, P.209-217.

## Диагностика элементного состава пленок ЦТС на платине методом РСМА

В.Г. Бешенков<sup>1</sup>, А.Г. Знаменский<sup>1</sup>, В.А. Марченко<sup>1</sup>, А.Н. Некрасов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

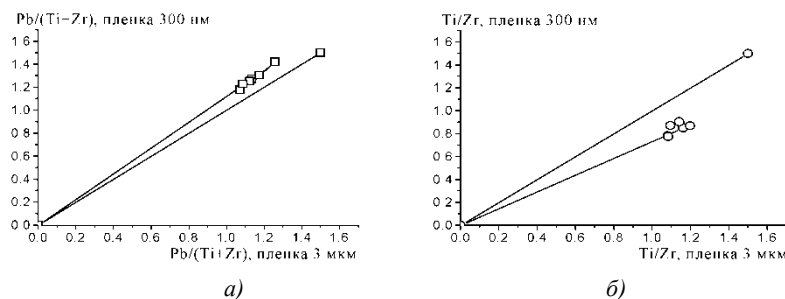
<sup>2</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

При исследовании методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) пленок ЦТС (цирконат титаната свинца, PZT), осажденных магнетронным распылением сегнетоэлектрической мишени, наблюдается значительное отклонение элементного состава от ожидаемого. Необходимо выяснить, в какой степени на результаты анализа влияет присутствие слоя Pt, используемой в качестве нижнего базового электрода. Речь может идти, например, о формировании подложкой с большим средним атомным номером (Pt) мощного потока обратно рассеянных электронов [1]. Этот поток продуцирует возникновение дополнительных вакансий на внутренних оболочках атомов Pb, Ti, Zr пленки, что очевидно сказывается на результатах анализа. В качестве эталонных («истинных») составов были приняты получаемые методом РСМА составы керамической мишени ЦТС (модель полубесконечной среды с использованием метода внесения матричных поправок R&P). Чтобы получаемый элементный состав в наибольшей степени соответствовал составу, заложенному при изготовлении мишени, подбирались условия измерений (ускоряющее напряжение, ток пучка, размер зонда, используемые для расчетов электронные оболочки). Эти условия считались оптимальными и далее не изменялись. Тогда полученные для заведомо «толстых» эталонных пленок (отсутствие пиков Pt или Si в РСМА спектрах при толщине пленок 3 мкм) составы также считали истинными.

Объектами исследования служили пленки ЦТС (PZT), полученные магнетронным ВЧ-распылением сегнетоэлектрической мишени. В качестве подложек были использованы пластины кремния с нанесенным подслоем платины (базовый электрод). Осаждение пленок ЦТС проводилось при комнатной температуре подложки (при этом происходил дополнительный разогрев подложки в плазме разряда до 250 °С) в атмосфере аргона без добавления кислорода [2-3]. По данным электронографических исследований пленки ЦТС были аморфными. Элементный состав пленок находился методом рентгеноспектрального микроанализа, реализованным

на базе сканирующего микроскопа *TESCAN VEGA II XMU* (Tescan) с энергодисперсионным спектрометром *INCA Energy 450* (Oxford Instruments).

На рисунке 1 представлены получаемые для пленок ЦТС толщиной 300 нм и 3 мкм величины отношений  $Pb/(Ti+Zr)$  и  $Ti/Zr$ , характеризующие содержание основных элементов в атомных процентах (указанные отношения обычно приводят в литературе). Эти рисунки в дальнейшем могут быть использованы для пересчета наблюдаемых составов в истинные.



**Рис. 1.** а) Соотношение измеренного и истинного составов ( $Pb/(Ti+Zr)$  для атомных концентраций элементов) тонких пленок ЦТС на платине; б) Соотношение измеренного и истинного составов ( $Ti/Zr$  для атомных концентраций элементов) тонких пленок ЦТС на платине.

Можно видеть, что получаемые составы для тонких пленок ЦТС на стандартном базовом платиновом электроде (слой Pt толщиной 200 нм на  $SiO_2$  500нм) отличаются от истинных, но не настолько значительно, чтобы объяснить различия наблюдаемых составов тонких пленок PZT, которые возникают в зависимости от условий получения пленок (состав и рабочее давление реакционного газа при распылении, температура осаждения) [2-3]. Представленные результаты являются значимыми для технологии осаждения тонких пленок PZT ионно-плазменными методами, публикации на эту тему в литературе отсутствуют.

1. С. Рид. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979. - 423 с.
2. В.Г. Бешенков, А.Г. Знаменский, В.А. Марченко. Поверхность, 2010, №9, с. 67-70.
3. В.Г. Бешенков, А.А. Бурлаков, А.Г. Знаменский, В.А. Марченко. Письма в ЖТФ, 2014, том 40, вып. 15, 30-37.

## **РЭМ и АСМ, как методы исследования влияния импульсного магнитного поля на состояние поверхности кристаллов CdTe.**

И.С. Волчков, А.М. Ополченцев, В.М. Каневский

*Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, г. Москва, Ленинский проспект, 59, Россия*

Преобразование структуры дефектных комплексов в полупроводниковых кристаллах с помощью слабых магнитных воздействий являются актуальной задачей. Возможность такого преобразования позволяет с помощью слабых ( $<1$  Тл) импульсных магнитных полей регулировать свойства и состояние поверхности полупроводников [1-4]. Также, актуальным представляется создание магнитных методов управления примесными комплексами и состоянием поверхности полупроводниковых кристаллов, что позволит улучшать необходимые свойства полупроводниковых приборов и материалов. В качестве образца исследований были выбраны кристаллы CdTe, в связи с тем, что CdTe обладает уникальными полупроводниковыми свойствами. Однако ограничение в его использовании вызвано большой сложностью получения монокристаллов с воспроизводимыми необходимыми свойствами. В этом ключе большой интерес представляет магнитоиндуцированное изменение свойств CdTe.

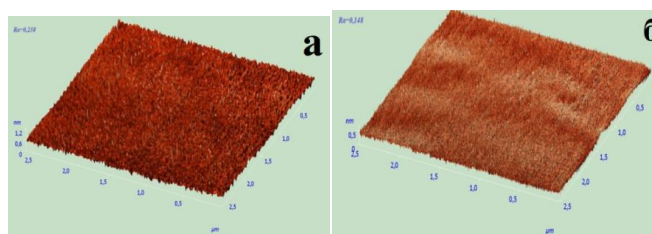
В данной работе было обнаружено влияние слабых импульсных магнитных полей на состояние поверхности кристаллов CdTe, в частности шероховатость и топографию поверхности. Рабочие поверхности образованы естественными сколами по плоскости спайности (110). Шероховатость поверхность оценивалась с использованием атомно-силового микроскопа Solver PRO-M. Изменение топографии поверхности образцов CdTe, регистрировались на растровом электронном микроскопе JeolJCM-6000 PLUS.

В качестве метода исследования приповерхностных слоев использовалось измерение микротвердости кристаллов на глубине от 0,3 до 2 мкм. Зависимости величины микротвердости от глубины внедрения индентора в кристалл не обнаружено. Измерение микротвердости проводились на сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D». Также, полученные результаты сравнивались с результатами контрольной группы образцов, не подверженной воздействию импульсного магнитного поля. Проводились

сравнения полученных результатов для определения степени их корреляции.

Результаты исследований показали, что обработка импульсным магнитным полем оказывает значительное влияние на поверхностные и приповерхностные слои объемных полупроводниковых монокристаллов CdTe, в течение длительного времени. Обнаружено значительное изменение шероховатости (рис.1) образцов CdTe, после магнитной импульсной обработки. Показатели шероховатости изменяются с начальных (контрольных) значений  $Ra = 0.238$  нм (рис.1 а) до значений  $Ra = 0.148$  нм (рис.1. б), достигаемых спустя 98 часов, после магнитной импульсной обработки. После чего показатели шероховатости начинали релаксировать до значений, близких к контрольным. Зависимость изменения шероховатости образцов от времени коррелирует с зависимостью изменения микротвердости кристаллов от времени.

Изменение топографии поверхности образцов CdTe, после импульсной магнитной обработки, совпадали по временам с результатами измерения микротвердости и шероховатости монокристаллов CdTe. Кроме того, была обнаружена незначительная миграция примесных структур на поверхности образцов CdTe. Основной временной интервал изменения регистрируемых свойств, после магнитной импульсной обработки, совпадает для всех анализируемых характеристик.



**Рис. 1.** АСМ изображение поверхности кристалла CdTe: а - до изображения импульсного магнитного поля; б - спустя 98 часов, после магнитной обработки.

1. В.М.Каневский, А.А.Пурцхванидзе. ВОТ н-т. Сб. Сер. II, 1993, 1-2, 8-10.
2. А.Л.Данилюк, А.И. Нарейко. Поверхность 1996, 9, 2 27-33.
3. М.Н.Левин, В.Н.Семенов, Ю.В.Метелева. Письма в ЖТФ, 2001, 27, 37-42.
4. М.Н. Левин, А.В. Татаринцев, О.А. Косцова, А.М. Косцов. ЖТФ, 2003, 73, 85-87.

## **Методы растровой электронной микроскопии с микроанализом для исследования электрохимического осаждения никеля через слой пористого анодного оксида алюминия**

Гасенкова<sup>1</sup>, И.М. Андрухович<sup>1</sup>, В.В. Ткачев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,  
220072, г. Минск, пр. Независимости 68, Беларусь

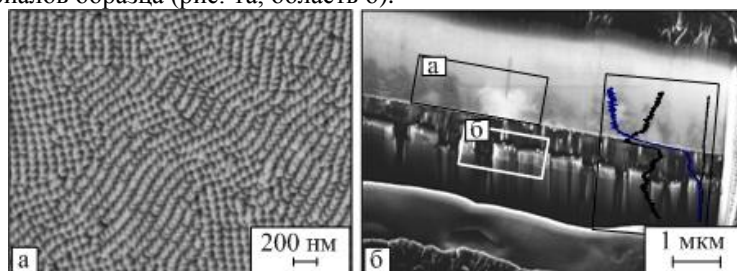
<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»,  
г. Владивосток о. Русский, поселок Аякс - 10, кампус ДВФУ, Россия

Качество покрытий никеля, электрохимического осажденного на алюминий с использованием пористого анодного оксида, определяется степенью заполнения пор. Для исследования заполнения применяли методы растровой электронной микроскопии с микроанализом. Использовался сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Crossbeam 1540XB с EDX детектором. Микроанализ проводился in-situ с помощью системы энергодисперсионного микроанализатора Oxford Instruments при энергии 20 кэВ. Провели сравнительный анализ изображений, полученных при различных методиках подготовки образцов. Исследовали морфологию поверхностей после химического травления слоев алюминия и анодного оксида алюминия и поперечного сечения, полученного при травлении окон на глубину. Травление окон проводили с помощью фокусированного пучка ионов галлия при токе 2 нА и напряжении 30 кВ. Для удаления артефактов травления использовали полировку при токе 200 пА и напряжении 30 кВ.

РЭМ изображение поверхности никеля, полученного после травления алюминия и анодного оксида алюминия, и поперечный срез образца представлены на рис. 1. Как следует из рисунка 1а, на поверхности наблюдается наличие наностержней. При этом их количество соответствует количеству пор анодного оксида, что подтверждает близкое к 100% заполнение пор.

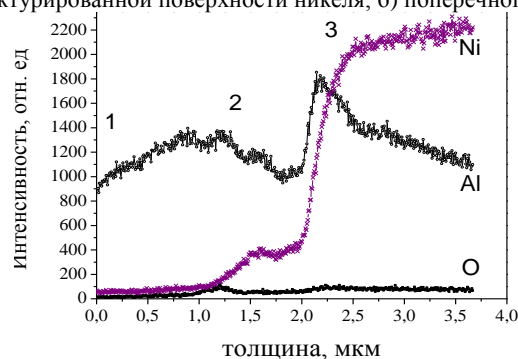
По РЭМ-изображению поперечного сечения образца (рис. 1б) и данным микроанализа (рис. 2) четко выделяются три слоя: алюминий (1), пористый оксид алюминия с порами заполненными никелем (2) и никель (3). Наблюдается несоответствие в распределении элементов по глубине образца. Наличие и большое количество алюминия в слое 3, где он должен отсутствовать, мы объясняем особенностями подготовки образца, а именно осаждением алюминия на никель при травлении слоя 1 (отличие в

контрасте на рис. 1б, область а). Больше количество алюминия в третьем слое по отношению к первому обусловлено более близким расположением данного слоя к поверхности. Увеличение содержания никеля на границе 1 и 2 слоев объясняется неоднородностью травления слоя анодного оксида алюминия с осажденным никелем (наличие ступеньки). Ступенька наблюдается при указанных режимах травления из-за разности плотностей материалов образца (рис. 1а, область б).



**Рис. 1.** РЭМ-изображение морфологии поверхности

а) наноструктурированной поверхности никеля; б) поперечного сечения образца



**Рис. 2.** Результаты микроанализа образца алюминий – анодный оксид алюминия – никель

К меньшему сигналу алюминия приводит удаленность 1 слоя от поверхности образца и поглощение самим образцом вторичного излучения. Наличие плато на кривой распределения никеля во втором слое, которое следует из представленного рисунка 2, позволяет сделать вывод, что никель распределен практически однородно по толщине. Из РЭМ-изображения (рис. 1б) явно не следует полное заполнение пор оксида, что противоречит данным, полученным из исследования образцов, приготовленных методом химического травления алюминия и анодного оксида (рис. 1а).



## **Возможности режима прошедшего рентгена в РЭМ для исследования тонких объектов**

В.Д. Гелевер

*Научный центр прикладной электродинамики НЦПЭ, 190103 С-Петербург,  
Рижский проспект, дом 26*

В настоящее время для получения информации о поверхности различных объектов широко используются РЭМ в режиме вторичных электронов (ВЭ). Для изучения внутренней структуре объектов в РЭМ исследуют поверхности сколов и изломов, а также снимают последовательно поверхностные слои материалов механически или ионным пучком. Для изучения неоднородных по композиции объектов используют электронную микротомографию [1] в обратнорассеянных электронов (ОРЭ). Подповерхностные многослойные микроструктуры исследуются в РЭМ при регистрации ОРЭ, применяя фильтрацию их по энергиям и подбор адекватного ускоряющего напряжения. Глубина проникновения первичных электронов и информационная глубина ОРЭ могут достигать нескольких микрон.

В принципе, в РЭМ можно визуализировать подповерхностные многослойные микроструктуры, регистрируя не только отраженные электроны, но и отраженное и прошедшее через тонкие и с малой плотностью объекты рентгеновское излучение. Высокую эффективность сбора отраженного рентгена сложно обеспечить конструктивно. А прошедший рентген (ПР) в случае тонких объектов может собираться практически полностью, если за объектом разместить детектор вплотную к задней поверхности объекта. При этом, часть рентгеновского излучения будет поглощаться объектом. Но подбирая ускоряющее напряжение и толщину объекта можно оптимизировать работу в ПР. Так, кристаллы кремния ИС сейчас можно утончать до нескольких десятков микрон. Можно исследовать также тонкие многослойные пленки, нанесенные на подложки с малой плотностью или с вытравленными окнами.

В серийных РЭМ, в принципе, на столике за объектом можно разместить сцинтилляционный или полупроводниковый рентгеновский детектор. Но наиболее эффективно и с минимальными затратами этот режим можно реализовать в разработанном гибридном наноскопе (ГН), в котором совмещены РЭМ и просвечивающий рентгеновский микроскоп (ПРМ) [2] [3]. Основным функциональным элементом ГН является

насто́льный электро́нно-зондо́вый модуль, состоя́щий из систе́мы магни́тных линз, электро́нной пушки, эле́ментов высоко́вакуумной отка́чной систе́мы, а та́кже детекто́ров ВЭ и ОРЭ, разме́щенных между двумя́ последними́ линза́ми. Над последне́й (объекти́вной) линзо́й могут разме́щаться различны́е вариан́ты каме́р, столи́ков, детекто́ров и др..

Возмо́жности ре́жима ПР были́ проде́монстриро́ваны на приме́ре кристалло́в кремни́я ИС, ко́гда получа́лись изображе́ния метализа́ций с разны́й глубли́ной зале́гания. Кристалл разме́щается в вакууме́ на вакуумноплотном бериллие́вом окне́, а к бериллию́ с обратно́й сторо́ны на возду́хе прижима́ется рентге́новский детекто́р. Близкие́ разре́шению снимки́ одно́го участка́ кристалла́ толщи́ной 380мкм́ были́ получены́ в ВЭ, ОРЭ и в ПР (Рис.1-4). При́ этом ПР дае́т изображе́ния сло́ев с бо́льшей глубли́ны, че́м ОРЭ.

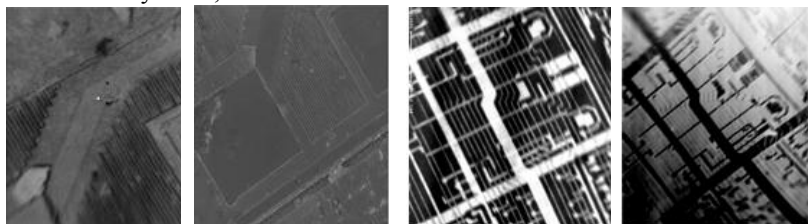


Рис.1 ПР

Рис.2 ВЭ

Рис.3 ПР

Рис.4 ОРЭ

Изобра́жения сло́ев метализа́ций в рентге́не можно́ получа́ть при нанесе́нии сло́я металла́ (мише́ни) прямо́ поверхно́сть кристалла́ для реализа́ции бли́жнефокусно́го ПРМ с высо́ким разре́шением. При́ этом метализа́ции бу́дут находя́ться на микро́нных расто́яниях от мише́ни. В это́м случа́е можно́ реализова́ть проекцио́нный или ра́стровый ре́жимы ПРМ. Если́ мише́нь нанесе́на на ча́сть поверхно́сти объеќта, то на границе́ нанесе́нного сло́я металла́ можно́ видеть эле́менты структу́ры в разных рентге́новских ре́жимах. В бли́жнефокусно́м ре́жиме посло́йные изображе́ния в проекцио́нном ре́жиме реализует́ся путе́м получа́ния не́скольких снимко́в при фикси́рованных сме́щениях фоку́сного пята́ по мише́ни. В ра́стровом ре́жиме получа́ются посло́йные изображе́ния при использо́вании не́скольких рентге́новских детекто́ров, находя́щихся под разными́ угла́ми к объеќту и однове́ременно регистру́ющих рентге́н.

1. *А.В Гостев., С.А. Дицман, Ф.А. Лукьянов, Н.А. Орловский, Э.И. Рау, Р.А. Сеннов* ПТЭ, № 4, 2010г, стр124-134.

2. *В.Д.Гелевер., РФ Патент* 2452052, 2012.

3. *V. D. Gelever\*, E. Yu. Usachev, and A. A. Manushkin.* . BULLETIN OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES: PHYSICS Vol. 80 No. 12 .2016.

## О взаимодействии кермета на основе TiC с расплавом Mo<sub>3</sub>Si

И.Б. Гнесин<sup>1</sup>, Б.А. Гнесин<sup>1</sup>, А.Н. Некрасов<sup>2</sup>, И.С. Желтякова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела РАН г. Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>2</sup> Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Керметы на основе TiC являются перспективными [1-3], в том числе для высокотемпературных приложений [4]. Для применения этих материалов важно оценить возможности для пайки и для нанесения на эти керметы покрытий при взаимодействии с расплавами силицидов Mo.

Кермет на основе TiC была получен в ИФТТ РАН и содержал добавки, обеспечившие спекание при температуре 2000-2100 °С. На поверхности кермета был расплавлен порошок Mo<sub>3</sub>Si, полученного в ИФТТ РАН. Использованный силицидный расплав очень хорошо смачивает кермет, взаимодействие расплава с TiC после 3 минут выдержки выше температуры плавления Mo<sub>3</sub>Si проявилось как в приповерхностном слое кермета, так и в толще кристаллизовавшегося расплава, **Рис. 1**.

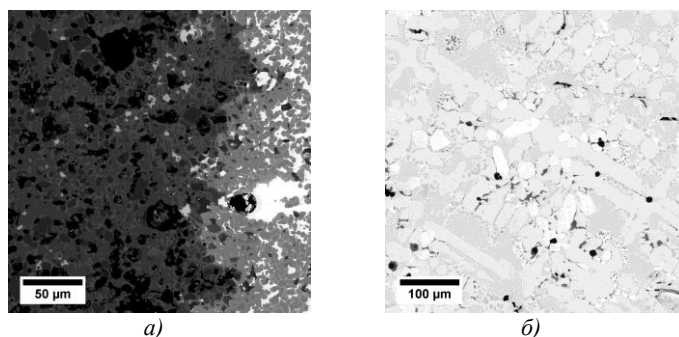


Рис. 1. Изображения СЭМ (TESCAN VEGA-2): а) слой, прилегающий к керамике; б) слой внутри кристаллизовавшегося расплава.

Проникая через сохранившиеся поры в кермет, расплав Mo<sub>3</sub>Si взаимодействует с зернами TiC, что приводит к образованию твердого раствора Mo в TiC, характерный уровень концентраций составляет от 2-3 до 6-7 ат. % Mo. Причем в пределах одного зерна не заметен контраст, связанный с изменением концентрации Mo в TiC, вероятно, эти зерна образуются после кристаллизации достаточно однородными по составу.

По соседству с ними присутствуют зерна TiC исходного состава, в которых Mo не проник. Глубже 300-400 мкм от поверхности твердый раствор Mo в TiC не встречается.

Непосредственно в зоне богатой расплавом Mo<sub>3</sub>Si, которая образовалась при частичном растворении керамики на основе TiC, концентрация Mo в TiC составляет уже до 28 ат. % в общей доле металлов. Концентрация Ti в кристаллизовавшемся силициде достигает 7 ат. %, причем наблюдаются значительные отклонения от стехиометрии Me<sub>3</sub>Si в сторону Me<sub>4</sub>Si. Тем не менее, в этой зоне еще встречаются зерна TiC не легированные Mo. По всей видимости, это не успевшие раствориться в силициде зерна TiC, сохранившиеся только благодаря быстрому завершению процесса расплавления Mo<sub>3</sub>Si.

Еще дальше от границы TiC в области наиболее богатой расплавом Mo<sub>3</sub>Si был обнаружен Mo<sub>2</sub>C, содержащие до 12 ат. % Ti. На этом участке концентрация Ti, растворившегося в Mo<sub>3</sub>Si, понижается до 4-5 ат. %. Наряду силицидом на основе Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> встречается и твердый раствор на основе Mo, содержащий до 5 ат. % Si и до 3 ат. % Ti. Возможность образования в одном образце твердого раствора на основе Mo и Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> не соответствует равновесию в системе Mo-Si, [5]. При этом фазы на основе Mo<sub>3</sub>Si и Mo<sub>2</sub>C образуют структуру, напоминающую эвтектику, **Рис. 1(б)**.

Полученные данные важны для понимания особенностей многокомпонентных диаграммы состояния Mo-Ti-Si-C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-00471.

1. *D. Cédât, O. Fandeur, C. Rey, D. Raabe.* Acta Materialia, 2012, 60, 1623-1632.
2. *J.I. Keene.* Characterization of a Ti(Mo)C-Ni Cermet for Use in Impact Resistant Sandwich Panels, Thesis, University of Virginia, 2013, 126.
3. *Р.Ф. Мамлеев, Раф.Ф. Мамлеев,* Арматуростроение, 2014, №6(93), 47-52.
4. *Гнесин Б.А., Гнесин И.Б.* Международный технологический форум «Инновации. Технологии. Производство»: Сборник тезисов докладов, Рыбинск: РГАТУ им. П.А. Соловьева, 2014, 21-23.
5. *Massalski TB, Murray JL, Bennett LH, Baker H.* Binary alloy phase diagrams. Metals Park, Ohio: Am. Soc. Met; 1986.

## Влияние параметров постобработки и шага съемки на результаты обработки карт EBSD

А.С. Гребеньщиков<sup>1</sup>, А.В. Волков<sup>1</sup>, М.О. Ледер<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ПАО «Корпорация ВСППО-АВИСМА»

От получения достоверного экспериментального результата напрямую зависит правильность выводов сделанных исследователем. Публикация недостоверных\искаженных данных вредит научному сообществу в целом. Карты EBSD подвержены возможности существенной модификации средствами программного обеспечения для постобработки. При этом исследователь сам того не подозревая может попасть в ловушку когда для публикации «красивых» изображений искажает экспериментальный результат. В связи с этим крайне важно понимать, какое влияние оказывает постобработка на количественные данные получаемые методом EBSD.

Необходимость в использовании постобработки возникает в тех случаях, когда по тем или иным причинам качество индексации картин Киккучи крайне низкое, что приводит, в зависимости от установок ПО, либо к неверному определению ориентировки либо к невозможности индексации.

В работе рассмотрено влияние различных режимов постобработки (clean-up) а также шага съемки на параметр протяженности границ в структуре титанового сплава VST55531. Для исследования влияния постобработки была получена карта EBSD с образца с посредственной пробоподготовкой и значительным количеством шумовых точек с неверно определенной ориентировкой. Для оценки влияния шага использовалась функция Coarse, которая позволяет, вырезав из карты каждую вторую точку, симитировать двукратное увеличение шага съемки. Обработка карт производилась в программе EDAX OIM Analysis 8.0.

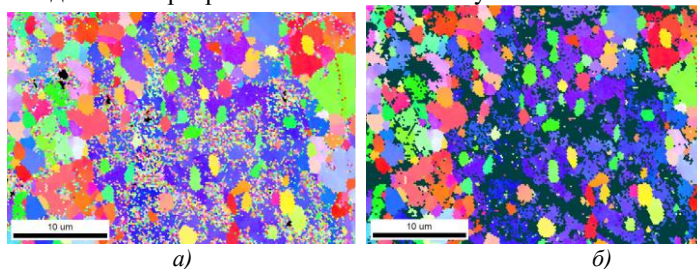


Рис. 1. Карта EBSD а) исходная б) после «безопасной» постобработки, не меняющей ориентировки точек.

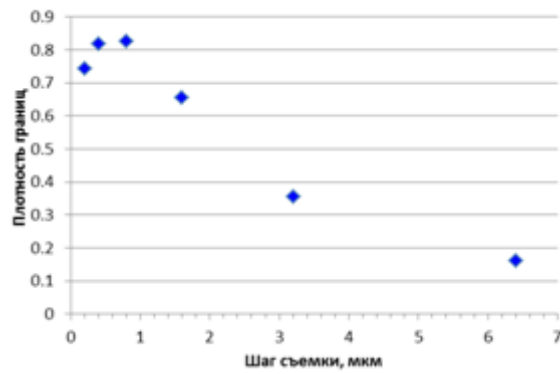


Рис. 2. Влияние шага съемки на плотность границ в структуре титанового сплава VST55531

В работе показано, что различные режимы постобработки могут оказывать значительное влияние на результат в случае низкого качества пробоподготовки. Наиболее безопасными с точки зрения внесения искажений в экспериментальный результат являются режимы, не изменяющие ориентировки точек.

Шаг съемки оказывает существенное влияние на параметры разориентировки соседних точек и протяженности границ. Для получения достоверных результатов необходимо сравнивать карты, полученные с одинаковым шагом съемки.

## **ПРИМЕНЕНИЕ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОВРЕЖДЕНИЙ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ**

В.Б. Григоренко

*ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, г. Москва, Россия*

Одной из важнейших проблем современного материаловедения является повышение надежности изделий в процессе эксплуатации. Важным аспектом при решении этой задачи выступает повышение эффективности диагностики состояния работающего изделия с точки зрения накопления повреждений. Решению этой проблемы посвящено большое количество исследований, сосредоточенных на изменениях, протекающих в поверхностных слоях [1-3].

Наименьшей сдвиговой устойчивостью в нагруженном теле обладает его поверхностный слой, имеющий по сравнению с материалом сердцевины особенности, а именно: отсутствие у атомов поверхности половины межатомных связей, что обуславливает возможность локальных структурных превращений и более интенсивную потерю сдвиговой устойчивости по сравнению с объемом кристалла.

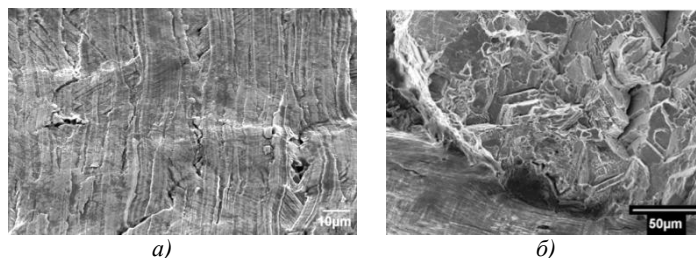
В ходе пластической деформации за счет энергетического состояния поверхностного слоя и воздействия на него внешних факторов, накопление дислокаций в поверхностном слое оказывается более интенсивным, чем во всем объеме материала. В процессе деформирования материала в местах торможения пластических сдвигов в объеме кристалла, где имеются препятствия для скольжения дислокаций или мезополос, может произойти образование микро- и мезотрещин. В результате этого инициируется дополнительная концентрация напряжений [4].

Разрушению предшествует пластическая деформация поверхности материала, на ней возникает микрорельеф (шероховатость) все более выраженный по мере увеличения пластической деформации и приближения момента разрушения материала. Измеряя степень шероховатости поверхности на различных стадиях нагружения, и сравнивая полученные результаты с шероховатостью поверхности уже разрушенных образцов, можно с большой долей уверенности прогнозировать время, оставшееся до разрушения детали, определить стадию предразрушения объектов задолго до появления в них явно выраженных дефектов (микротрещин).

Особенности повреждения образцов из жаропрочных никелевых сплавов при различных типах и температурах механических испытаний изучали на

растровом электронном микроскопе JSM 6490 LV. Исследовали поверхность образцов, их микроструктуру и изломы.

По результатам проведенных исследований установлены особенности механизмов разрушения жаропрочных никелевых сплавов ВЖ175 и ВЖ175У при испытаниях на растяжение, длительную прочность и малоцикловую усталость и выделены признаки предразрушения в диапазоне температур от 20 до 750°C. Установлено, что при низких температурах фрагментация поверхности и линии скольжения, являющиеся потенциальными очагами образования микротрещин, рассредоточены по всей площади образцов (рис. 1 а). С повышением температуры наблюдается локализация линий скольжения в наиболее ослабленном сечении (рис. 1 б). Выявлены характерные соотношения доли хрупкой и вязкой составляющих в изломах данных сплавов в зависимости от типа и температуры испытаний.



**Рис. 1.** Изображение образца из сплава ВЖ175 после испытания на длительную прочность: а) фрагментированная поверхность с линиями скольжения; б) вид излома в очаговой зоне, видны линии скольжения на поверхности.

1. Панин В.Е., Каблов Е.Н., Почивалов Ю.И., Панин С.В., Колобнев Н.И. Влияние наноструктурирования поверхностного слоя алюминий-литиевого сплава 1424 на механизмы деформации, технологические характеристики и усталостную долговечность. Повышение пластичности и технологических характеристик // Физическая мезомеханика, 2012. Т. 15. № 6. С. 107-111.
2. Дун Ю., Александров И.В., Ванг Д. Высокоскоростное деформационное поведение ультрамелкозернистой меди // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета, 2012. Т. 16. № 1 (46). С. 98-105.
3. Беликова А.Ф., Буравова С.Н., Гордолов Ю.А. Локализация деформации и связь ее с деформированным состоянием материала // Журнал технической физики. 2013. Т. 83. № 2. С. 153-155.
4. Панин В.Е. Физическая мезомеханика материалов / Отв. ред. Псахье С.Г. Томск: Издательский дом Томского государственного университета, 2015. 920 с.



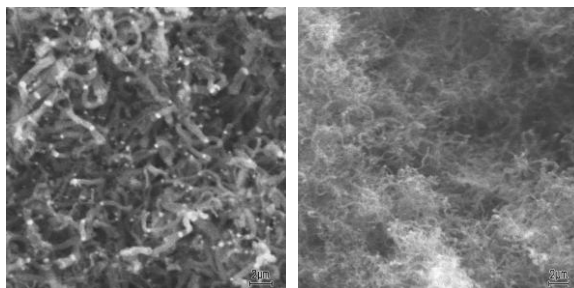
## **Исследование структуры магниточувствительных композитов УНТ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> методами сканирующей электронной микроскопии**

М.А. Князев, А.А. Митина, А.Н. Редькин, Н.И. Золотарёва, Н.Н. Шилкина, С.С. Гражулене

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

Анализ природных объектов на содержание токсичных загрязнителей является актуальной задачей, для решения которой продолжается поиск не только эффективных, но и экономичных методов анализа. Существенную роль играют сорбционные методы, в частности различные варианты твёрдофазной экстракции. Магнитные композиты на основе магнитных наночастиц (МНЧ) и углеродных материалов привлекательны для использования в качестве сорбентов в процессах разделения и концентрирования благодаря возможности почти мгновенного разделения сорбента и жидкой фазы при воздействии на них внешнего магнитного поля [1].

В нашей работе в качестве углеродного компонента композита использовались углеродные нанотрубки (УНТ), а в качестве магнитных наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Композиты УНТ/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> были получены методом последовательного синтеза составляющих компонентов с их последующим смешением. Углеродные нанотрубки являются перспективным материалом для создания композита УНТ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> благодаря их большой удельной площади поверхности и высокой сорбционной способности [2]. УНТ были получены методом осаждения из газовой фазы (CVD) при атмосферном давлении [3]. Исходным реагентом для синтеза УНТ служили пары этанола, что позволило снизить температуру синтеза до 500 °С и ниже. В качестве катализатора был использован нитрат никеля Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



**Рис.1.** Углеродные нанотрубки синтезированные при различных стартовых условиях.

Для характеристики структуры и морфологии полученных материалов использовали методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) и КР спектроскопии.

Ранее нами было изучено влияние условий синтеза (температуры, скорости расхода реагента, природы катализатора) на характеристики УНТ. В настоящей работе установлено, что сильное влияние на морфологию УНТ оказывают также стартовые условия синтеза, в частности, условия разложения нитрата никеля. На рис. 1 приведены РЭМ изображения двух образцов, полученных при одинаковых параметрах проведения процесса синтеза, но при различных стартовых условиях. Исследования полученных материалов показали, что морфология УНТ является важным фактором, влияющим как на процесс формирования композитов УНТ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , так и на их сорбционные свойства. На основании большого числа экспериментов были подобраны оптимальные условия синтеза УНТ для формирования магниточувствительных композитов на основе магнитных наночастиц и углеродных наноматериалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 18-03-00473.

1. *Safarikova M., Safarik I.* Magnetic solid-phase extraction. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol.194. P. 108–12.

2. *Chen C., Hu J., Shao D., Li J., Wang X.* Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni(II) and Sr(II). // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 164. P. 923–28.

3. *Редькин А.Н., Кипин В.А., Маляревич Л.В.* Синтез углеродных волокнистых наноматериалов из паров этанола на никелевом катализаторе // *Неорг. материалы.* 2006, Т.42, №3, С.284-287.

## Физико-химические свойства слоёв разбавленных магнитных полупроводников, выращенных методом импульсного лазерного осаждения

Р.Н. Крюков<sup>1</sup>, Д.Е. Николичев<sup>1</sup>, А.В. Боряков<sup>1</sup>, Ю.А. Данилов<sup>1</sup>, В.П. Лесников<sup>2</sup>, С.Ю. Зубков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) - уникальный класс материалов, сочетающих в себе полупроводниковые свойства и ферромагнетизм. Основной проблемой этих материалов является повышение рабочей температуры до комнатной. Для отдельных материалов наблюдается значительный прогресс. Например, для слоёв GaMnAs удалось достичь температуры Кюри, равной 200 К [1]. В то же время ведутся разработки других материалов РМП, одним из которых является InFeSb, где ожидается повышение рабочей температуры [2].

Исследованные образцы представляли собой слои GaFeSb толщиной 40 нм, выращенные на подложке GaAs (100) методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) при температуре 400°C. В процессе роста использовалась комбинированная мишень GaSb+Fe, и концентрация железа варьировалась от 12,5 до 25 ат.%.

Исследования поверхности слоёв проводились методом растровой электронной микроскопии (рис. 1а) на приборе JSM-IT300LV (JEOL, Япония).

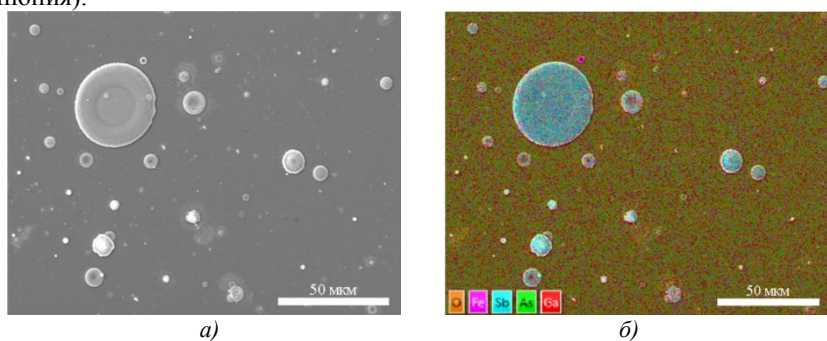


Рис. 1. Поверхность слоя GaFeSb: а) РЭМ-изображение; б) карта распределения химических элементов.

Рентгеновский микроанализ с применением энергодисперсионного спектрометра X-MaxN 20 (Oxford Instruments, Великобритания) выявил неоднородности на поверхности слоёв, которые преимущественно состоят из материала полупроводника (рис. 1б). Примесь Fe оказалась однородно распределенной по поверхности образца. Присутствие этих объектов указывает на технологические проблемы методики формирования таких систем – каплеобразование в процессе теплового удара при облучении лазером.

Помимо этого, химический состав пленок РМП изучался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на СВВ комплексе Multiprobe RM (Omicron Nanotechnology GmbH, Германия). Фотоэмиссия (ФЭ) возбуждалась с использованием Al K $\alpha$ -излучения. Анализируемая площадь составляла 3 мм в диаметре. Профилирование по глубине проводилось ионами Ar<sup>+</sup> с энергией 1 кэВ. Для регистрации химических сдвигов записывались ФЭ-линии: O 1s, C 1s, Fe 3p, Sb 3d, Ga 3d, As 3d.

В ходе РФЭС-исследований было выявлено, что слой GaFeSb окисляется на меньшую глубину, чем GaMnAs [3]. Присутствие большого количества крупных дефектов на поверхности приводит к сильному размытию профиля распределения химических элементов, что усложняет задачу изучения химических состояний компонентов на гетерогранице.

В исследуемых магнитных полупроводниках выявлено наличие металлического железа и соединений FeSb<sub>y</sub>. Именно они обуславливают наличие ферромагнитных свойств слоёв GaFeSb. Большая шероховатость слоев не позволяет получить точные профили распределения химических соединений по глубине.

Таким образом, задача дальнейших исследований заключается в отладке технологического процесса с целью уменьшения эффекта каплеобразования при ИЛО и обеспечения максимального содержания ферромагнитных компонентов в слоях.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания (проект № 8.1751.2017/ПЧ Минобрнауки России).

1. K. Olejník, M.H.S. Owen, V. Novák, J. Mašek, A.C. Irvine, J. Wunderlich, T. Jungwirth. *Physical Review B*, 2008, 78, 054403.

2. А.В. Кудрин, Ю.А. Данилов, В.П. Лесников, О.В. Вихрова, Д.А. Павлов, Ю.В. Усов, Е.А. Питуримова, И.Н. Антонов. *ФТТ*, 2017, 59, 2200-2202.

3. Д.Е. Николчев, А.В. Боряков, С.Ю. Зубков, Р.Н. Крюков, М.В. Дорохин, А.В. Кудрин. *ФТП*, 2014, 48, 839-844.

## Выявление неоднородности структуры монокристаллов твердых растворов CSBN методом РЭМ

О.В. Малышкина, А.И. Иванова, Ю.А. Малышкин, А.С. Фоломеева  
Тверской государственный университет, 170002,  
г. Тверь, Садовый пер., 35, Россия

В работе исследовались кристаллы твердых растворов на основе ниобата бария-кальция  $\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CBN28) и ниобата бария-стронция  $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN61) выращенные из расплава методом Чохральского [1] со следующей номинальной концентрацией SBN61 и CBN28 в растворе:

$(\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72})_{0,25}(\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39})_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CSBN25);

$(\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72})_{0,50}(\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39})_{0,50}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CSBN50);

$(\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72})_{0,75}(\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39})_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CSBN75).

Кристаллы CSBN25 в отличие от кристаллов CSBN50 и CSBN75 обладают релаксорными свойствами – зависимостью положения максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости от частоты.

Целью проводимых исследований было установление взаимосвязи между распределением ионов Ca, Ba, Sr и O по объему образцов CSBN с сегнетоэлектрическими свойствами данных материалов. Определение элементного состава производилось на электронном сканирующем микроскопе (SEM) (JEOL 6510LV) с использованием энерго-дисперсионной приставки (EDA). Спектр для элементного анализа набирался поточно по сетке шагом в одном направлении 20 мкм, по другому – 100 мкм, на площадке размером  $800 \times 200$  мкм на боковой поверхности образцов (Рис. 1).

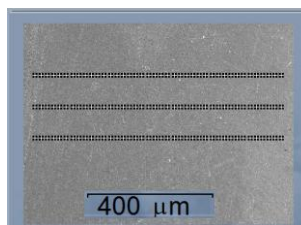


Рис. 1. Выбор области сканирования при наборе

По результатам элементного анализа был проведен расчет среднестатистической концентрации элементов и их стандартное отклонение (на соответствующе статистической выборке) (Таблица 1).

Анализ показал избыток кислорода во всех исследуемых образца (сравнение проводилось по расчету на основе химической формулы), составляющий 3 атома на элементарную ячейку для кристалла CSBN25 и 4,5 и 4,6 атомов для кристаллов CSBN50 и CSBN75 соответственно. Согласно общей формуле:  $(\text{A1})_2(\text{A2})_4\text{C}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ , у кристаллов CBN и SBN,

имеются 4 вакансии в позиции С и одна в позиции А1 или А2. Естественно предположить, что избыточные атомы кислорода занимают именно эти позиции. Поскольку атомы Nb могут располагаться только в центрах кислородных октаэдров, представлял интерес анализ отношения элементов (Ca + Ba + Sr) к Nb. Расчет показал, что для всех исследуемых составов это соотношение есть 9 к 20., т.е на две элементарные ячейки отсутствует один атом кальция стронция или бария.

Таблица 1. Элементный состав монокристаллов CSBN (мол. %) полученный по сетке (рис. 1).

элемент	CSBN25		CSBN50		CSBN75	
	Среднее значение	стандартные отклонения	Среднее значение	стандартные отклонения	Среднее значение	стандартные отклонения
O	69.6	1.8 (2.5%)	70.4	1.7 (2.4%)	70.4	1.4 (2.0%)
Nb	20.9	1.2 (6%)	20.4	1.2 (6%)	20.1	0.9 (5%)
Ca	0.56	0.08 (14%)	1.17	0.10 (9%)	1.73	0.16 (9%)
Sr	4.41	0.23 (5%)	2.87	0.16 (6%)	1.53	0.16 (10%)
Ba	4.56	0.36 (8%)	5.22	0.41 (8%)	5.92	0.38 (6%)

Если на макроскопических расстояниях образцы имеют однородную структуру, о чем свидетельствует сравнение средних концентраций каждого элемента по выборкам из областей в достаточно удаленных между собой точках образцов, то на микроскопических расстояниях распределение элементов неоднородно. Это видно по величине стандартного отклонения, представленных в таблице 1, которые показывают усредненное отклонение содержания элементов в точке от среднего по выборке. Как можно видеть, максимальные отклонения в процентном отношении имеют Ca, Sr and Ba. Это свидетельствует о неоднородном распределении данных элементов в структуре монокристаллов твердых растворов CSBN. Распределение Ca в кристалле CSBN25 наиболее неоднородно. Кристаллы CSBN50 и CSBN75 имеют значительно более однородное вхождение элементов.

Отжиг в вакууме при температуре 300°C не привел к уменьшению содержания кислорода в структуре исследуемых образцов.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования Тверского государственного университета при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации № 3.8032.2017/БЧ

1. T. Lukasiewicz, M.A. Swirkowicz, J. Dec, Hofman W, W. Szyrski. J. Crystal Growth., 2008, 310, 1464-1469.

## Трехмерная реконструкция элементов микро- и нанорельефа в РЭМ

В.Г. Маслов<sup>1</sup>, В.Б. Митюхляев<sup>1</sup>, М.Н. Филиппов<sup>1,2</sup>

*1. АО «Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума», 119421, г. Москва, ул. Новаторов 40, корп.1*

*2. Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31*

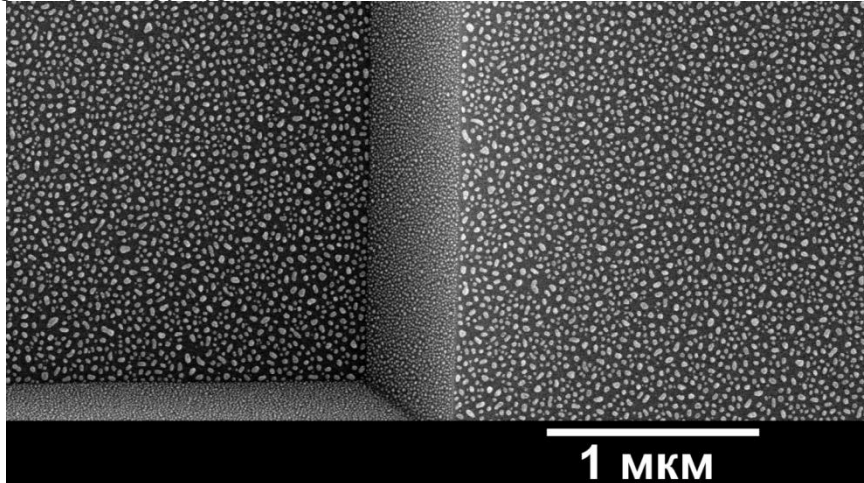
Метод трехмерной реконструкции поверхности в РЭМ был предложен еще в 1973 году [1] и основан на получении стереоизображений при двух угловых положениях исследуемого объекта. В настоящее время коммерчески доступны различные программы, позволяющие производить обработку РЭМ-стереоизображений (например, программа MeX фирмы Alisopa, Австрия), а также растровые электронные микроскопы, электронно-оптическая система которых позволяет получать стереоизображения путем наклона электронного пучка (например, используя технологию Wide Field Optics в РЭМ TESCAN VEGA) при неподвижном объекте.

Тем не менее, достоверность данного метода и его метрологическое обеспечение остаются предметом исследований. Главное ограничение метода связано с тем, что невозможно корректно реконструировать те участки поверхности объектов, текстура РЭМ-изображений которых не развита или отсутствует. В частности, к таким объектам могут относиться различные полупроводниковые микро- и наноструктуры, поскольку высокое качество обработки их поверхности приводит к отсутствию контрастных элементов на РЭМ-изображениях для целых областей.

Нами было предложено для повышения достоверности трехмерной реконструкции в РЭМ искусственно формировать на поверхности исследуемого объекта контрастные элементы [2], например, в виде островковой пленки золота. Пример РЭМ-изображения рельефной кремниевой структуры, имеющей трапецидальный профиль, с осажденной островковой пленкой золота представлен на рис.1. Для этого на исследуемый объект методом магнетронного распыления в вакууме наносилась пленка золота толщиной 2 нм с последующим нагревом до температуры 300<sup>0</sup>С в течение 30 минут.

Используя программу трехмерной реконструкции MeX, было показано, что после формирования контрастных элементов существенно повышается

достоверность трехмерной реконструкции поверхности данной тестовой рельефной структуры.



**Рис.1.** РЭМ-изображение рельефной кремниевой структуры с островковой пленкой золота.

Для метрологического обеспечения метода трехмерной реконструкции, необходимо учитывать, что островковая пленка сама вносит искажения в существующий рельеф поверхности ввиду конечных размеров островков. Кроме того, размеры островков неодинаковы не только в плоскости изображения, но также и по высоте. Нами разработана методика учета эффективной высоты контрастных элементов (островков золота) путем нахождения зависимости  $h(d)$  эффективной высоты  $h$  от латерального размера островка  $d$ . Указанная зависимость  $h(d)$  определяется для каждого режима формирования островковой пленки, используя участок плоской поверхности образца.

В данной работе обсуждается возможность применения данной методики для точного определения высоты ступени тестовой структуры методом трехмерной реконструкции в РЭМ.

1. G. Piazzesi. J. Phys. E: Sci. Instrum. 6 (1973) 392–396.

2. А.Ю. Кузин, А.Л. Васильев, Д.А. Карабанов, В.Б. Митюхляев, А.А.

Михуткин, М.Ю. Пресняков, П.А. Тодуа, М.Н. Филиппов. Измерительная техника. 2016. №8. С. 21-24.



## Влияние наклона электронного зонда на калибровку РЭМ

Ю.А. Новиков

*Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва, Россия*

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия*

В растровой электронной микроскопии перпендикулярность электронного зонда плоскости исследуемого образца регулируется вручную и контролируется на глаз. Считается, что возникающие при этом ошибки малы и не влияют на результаты измерений. В докладе приводятся экспериментальные результаты калибровки РЭМ с помощью тест-объекта *МШПС-2.0К* [1] с учетом и без учета наклона электронного зонда. При этом в качестве аттестованного размера используются шаг и проекция боковой наклонной стенки выступов и канавок.

Калибровка РЭМ по шагу  $t$  структуры осуществляется с использованием выражения

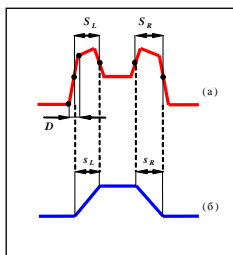
$$t \cos \alpha = mT, \quad (1)$$

где  $T$  – величина шага на изображении,  $m$  – размер пикселя,  $\alpha$  – угол наклона оси зонда вдоль направления сканирования.

Калибровка РЭМ с использованием проекции боковой наклонной стенки выступов или канавок с большими углами наклона боковых стенок осуществляется с использованием выражений

$$s_L = m_L S_L, \quad s_R = m_R S_R. \quad (2)$$

Величины  $S_{L,R}$  и  $s_{L,R}$  определены на рис.1.



**Рис.1.** Форма сигнала (а), получаемого при сканировании на высоковольтном РЭМ выступа (б) с трапециевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок.

При наклоне электронного зонда проекции левой и правой боковых наклонных стенок выступов и канавок на плоскость, перпендикулярную электронному зонду РЭМ, будут разными. Для выступов тест-объекта *МШПС-2.0К* [1]

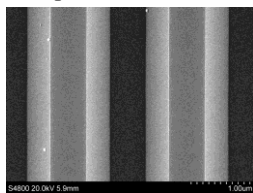
$$s_L = s(1 + \sqrt{2} \operatorname{tg} \alpha) \cos \alpha, \quad s_R = s(1 - \sqrt{2} \operatorname{tg} \alpha) \cos \alpha, \quad (3)$$

где  $s$  – истинное значение проекции боковой наклонной стенки.

Решив совместно уравнения (3), получим

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{s_L - s_R}{s_L + s_R} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{S_L - S_R}{S_L + S_R}. \quad (4)$$

Таким образом, используя выражение (4), можно определить угол наклона оси зонда РЭМ вдоль направления сканирования. При этом калибровка РЭМ не важна, так как в формуле (4) все величины определяются на одном изображении.



**Рис.2.** ВМЭ изображение шага тест-объекта *МШПС-2.0К*, состоящего из 5-го и 6-го выступов шаговой структуры тест-объекта.

Калибровка РЭМ [2] осуществлялась по изображению, представленному на рис.2. Используя выражение (4), была получена величина угла наклона

$$\alpha = -0.55^\circ \pm 0.03^\circ. \quad (5)$$

При таких углах наклона тест-объекта поправка к размеру шага составляет  $5 \times 10^{-5}$ , что для величины шага  $t = 2001 \pm 1$  нм соответствует 0.1 нм. Это в 10 раз меньше ошибки аттестации величины шага. Калибровка по шагу дала размер пикселя

$$m = 1.6378 \pm 0.0008 \text{ нм/пикс.} \quad (6)$$

Однако величины левой и правой проекций боковых наклонных стенок при таком наклоне зонда различаются на  $10.6 \pm 0.4$  нм, что сильно влияет на калибровку РЭМ по проекциям боковых стенок. Размеры пикселей, определенные по разным проекциям, при этом дают разные значения

$$m_L = 1.631 \pm 0.002 \text{ нм/пикс.}, \quad m_R = 1.645 \pm 0.002 \text{ нм/пикс.}$$

Если для калибровки использовать полусумму величин  $S_L$  и  $S_R$

$$S = (S_L + S_R)/2, \quad (7)$$

а саму калибровку осуществлять с помощью выражения

$$s = mS, \quad (8)$$

то получим

$$m = 1.6380 \pm 0.0015 \text{ нм/пикс.} \quad (9)$$

Эта величина в пределах ошибок совпадает с калибровкой по шагу (6).

Таким образом, при калибровке РЭМ с помощью шага тест-объекта наклон зонда на калибровку не влияет. При калибровке с помощью проекции боковой наклонной стенки выступов и канавок тест-объекта на сигналах надо определять значение величины (7), а размер пикселя рассчитывать из выражения (8).

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. Ю.А.Новиков. Микроэлектроника, 2015, 44, № 4, 306-320.

## Особенности формирования изображений трапецевидных структур с большими углами наклона боковых стенок в РЭМ в режиме сбора вторичных медленных электронов

Ю.А. Новиков

*Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва, Россия*

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия*

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) работает в трех режимах: низковольтном (НВ) и двух высоковольтных режимах при регистрации вторичных медленных электронов (ВМЭ) и обратно рассеянных электронов (ОРЭ). Согласно работам [1,2] ВМЭ сигнал ( $V_{SSE}$ ) формируется двумя сигналами: ОРЭ сигналом ( $V_{BSE}$ ) и НВ сигналом ( $V_{LE}$ )

$$V_{SSE}(t) = A_{BSE} V_{BSE}(t) + A_{LE} V_{LE}(t), \quad (1)$$

где  $A_{BSE}$  и  $A_{LE}$  – вклады соответствующих сигналов.

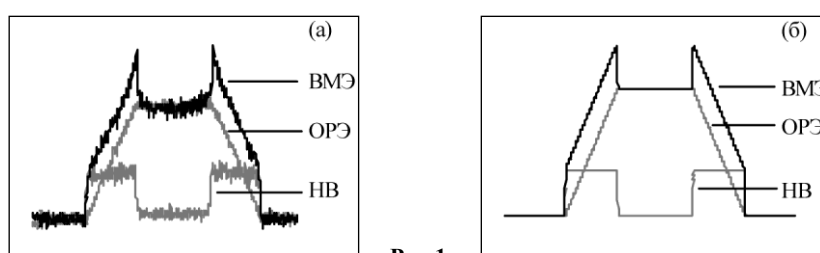


Рис.1.

На рис.1 приведены реальные (а) и модельные (б) ВМЭ, ОРЭ и НВ сигналы, полученные при сканировании выступа с трапецевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок тест-объекта *МШПС-2.0К* [3], и его модельного аналога, которые подтверждают правильность выражения (1). При этом выступ находится в центре шаговой структуры.

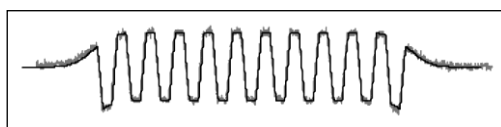
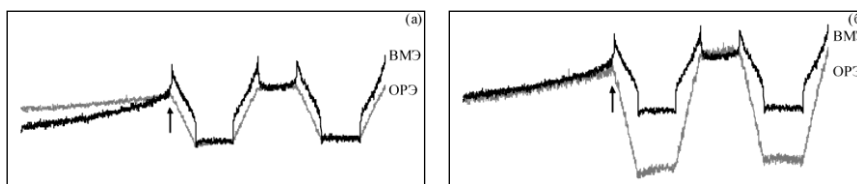


Рис.2. Описание моделью [4] реальных ОРЭ сигналов, полученных при сканировании шаговой структуры.

В работе [4] было показано, что модель формирования ОРЭ сигналов хорошо описывает реальные ОРЭ сигналы, полученные сканированием выступов и канавок, расположенных как в середине шаговой структуры, так и на ее краю (рис.2).



**Рис.3.** ОРЭ и VMЭ сигналы, полученные на краю шаговой структуры и нормированные по рельефу (а) и по безрельфной части структуры (б). Стрелки указывают границу рельефа.

На рис.3а приведены ОРЭ и VMЭ сигналы, полученные при сканировании края шаговой структуры тест-объекта. Причем нормировка сигналов осуществлена по рельефу – так как это сделано на рис.1а. Хорошо видно, что ОРЭ и VMЭ сигналы, полученные по рельефу, связаны друг с другом так же, как на рис.1. Однако в области, где рельефа нет, такой связи нет. Это указывает, что выражение (1) выполняется только в области рельефа.

На рис.3б нормировка сигналов выполнена по сигналам от безрельфной поверхности. Видно, что ОРЭ и VMЭ сигналы совпадают в этой области, а в области рельефа уровни сигналов совпадают только в области верха выступов, как это следует из модели [2].

Таким образом, выражение (1) выполняется, но в разных областях структуры по-разному – вклады  $A_{BSE}$  и  $A_{LE}$  разные в областях рельефа и без рельефа. Причем область перехода к новым вкладкам очень мала – сравнима с диаметром зонда первичных электронов.

Обсуждаются возможные варианты объяснения наблюдаемых явлений.

1. *L. Reimer. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998.*

2. *Ю.А. Новиков. Микроэлектроника, 2014, 43, № 4, 263-274.*

3. *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.*

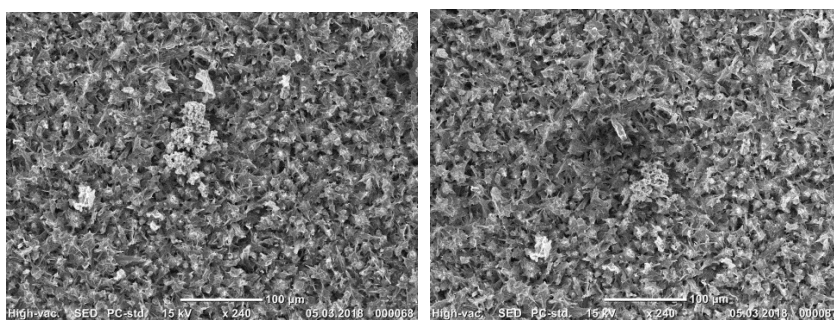
4. *Ю.А. Новиков. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2016, № 9, 12-26.*

## Влияние обработки слабыми магнитными полями на морфологию наноструктур оксида цинка

А.М. Ополченцев, И.С. Волчков, А.Б. Колымагин, Л.А. Задорожная,  
В.М. Каневский.

*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» 119333, г. Москва, Ленинский проспект,  
д. 59, Россия.*

Известно, что воздействие слабых импульсных магнитных полей (ИМП) на полупроводниковые кристаллы могут приводить к долговременным немонотонным изменениям их реальной структуры и структурнозависимых свойств. Высокую чувствительность при этом проявляют приповерхностные слои полупроводниковых кристаллов [1]. Кроме того, магнитная обработка может оказывать существенное влияние на примесные дефекты и их образования, присутствующие в кристаллах. Так, в работе [2] говорится о влиянии импульсной магнитной обработки на миграцию индия в полупроводниковых кристаллах CdHgTe. Следовательно представляет интерес изучение влияния обработки слабыми магнитными полями на морфологию нано- и микрокристаллитов полупроводниковых материалов, таких как ZnO.



а)

б)

**Рис. 1.** РЭМ-изображение примесной структуры на поверхности ZnO: а) до обработки ИМП, б) через 240 минут после обработки ИМП.

В работе нами было обнаружено влияние слабых магнитных полей на морфологию нанокристаллов ZnO с различным содержанием примесей (Рис. 1). Массивы нанокристаллов ZnO были выращены методом газофазного осаждения из элементов по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК) [3]. Исследования, проводимые с помощью растровой электронной микроскопии, после обработки слабым импульсным магнитным полем, позволили наблюдать за преобразованиями морфологии, а также за изменением содержания примесей в приповерхностных слоях выращенных массивов нанокристаллов оксида цинка. Показано, что ИМП обработка воздействует на примесные и неравновесные структуры, существенно меняя их морфологию и химический состав. Возможность влиять на состояние поверхности и примесный состав выращенных наноструктур может быть использована как способ модификации полупроводниковых материалов и улучшения их свойств.

1. *М.Н. Левин, А.В. Татаринцев, О.А. Косцова, А.М. Косцов. ЖТФ, 2003, 73, 85-87.*
2. *В.П. Власов, Ф.А. Заитов, В.М. Каневский, А.А. Пурцхванидзе, Г.М. Шалыпина. ФТТ, 1992, 34, 3264-3267.*
3. *А.Н. Редькин, М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов, А.Н. Грузинцев. ФТП, 2013, 47, 216-222.*

## **Влияние никеля на рекомбинационные свойства протяженных дефектов в кремнии**

В.И. Орлов<sup>1,2</sup>, О.А. Солтанович<sup>1</sup>, Н.А. Ярыкин<sup>1</sup>, Е.Б. Якимов<sup>1,3</sup>,

<sup>1</sup> *Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия*

<sup>2</sup> *Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН), г. Черноголовка, Московская обл., Россия*

<sup>3</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

Ранее нами было показано [1], что химико-механическая полировка (ХМП) при комнатной температуре в растворе суспензии оксида кремния (рН фактор~10, размер частиц оксида кремния 40 нм) с удельным весом 1.39 г/см<sup>3</sup> приводит к росту рекомбинационной активности протяжённых дефектов. Было высказано предположение, что это связано с декорированием этих дефектов атомами меди или никеля. Экспериментальной проверке этого предположения посвящена данная работа.

В работе использовались бездислокационные монокристаллические образцы кремния р- и n-типа, выращенные методом Чохральского. Образцы имели форму прямоугольных призм размером 30x4x0.7 мм<sup>3</sup>. Индивидуальные дислокации вводились на поверхности (100) от концентраторов напряжений (уколы алмазного индентора). Деформация осуществлялась методом четырехопорного изгиба вокруг оси [110] при температуре 873 К.

Исследования методом EBIC проводились на электронном микроскопе JSM 840 фирмы Jeol при комнатной температуре, энергии пучка 35 кэВ и токе пучка порядка 10<sup>-10</sup> А. Для получения изображения LBIC использовался лазер с длиной волны 980 нм и мощностью 10 мВт.

На Рис. 1(а) показаны изображения пластически деформированного кремния в режиме наведенного тока сразу после деформации, полученные на стороне сжатия. Белыми стрелками указан контраст, связанный с дислокациями, выходящими на поверхность наблюдения. Черными - контраст, связанный с дислокационными следами. Контраст дислокаций в режиме НТ, как правило, не превышал 1%, а контраст следов варьировался для различных дислокационных полупетель в диапазоне от 1 до 3.5%.

При использовании разбавленного, в 20% растворе КОН (1:10), раствора для химико-механической полировки, не загрязненного Ni, никаких изменений рекомбинационного контраста, ни дислокаций, ни

дислокационных следов не наблюдалось (в пределах точности наших измерений). Однако добавление Ni в раствор для химико-механической полировки приводил к существенному (в 4-10 раз) изменению контраста Рис. 1(б), как дислокаций, так и дислокационных следов. Соотношение значений контраста до и после загрязнения Ni для дислокаций и дислокационных следов близки, хотя можно заметить, что для дислокационных следов изменения, как правило, несколько больше.

Использование меди в качестве загрязняющей примеси не приводило к изменению величины контраста ни дислокаций, ни дислокационных следов.

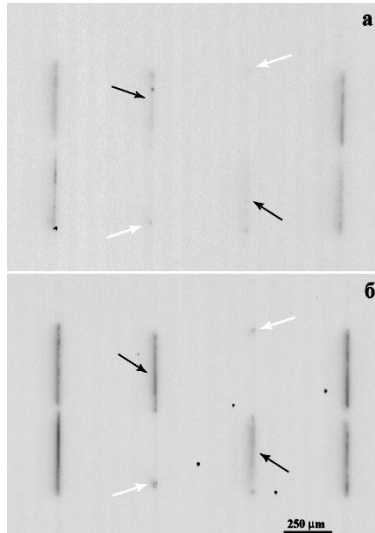


Рис. 1. EBIC изображение образца с дислокациями до (а) и после введения никеля.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что именно введение Ni существенно повышает рекомбинационную активность и дислокаций и следов за дислокациями в n- и p- типе кремния.

1. В.И. Орлов, О.В. Феклисова, О.А. Солтанович, Н.А. Ярыкин, Е.Б. Якимов, Межд. форум "Техноунити - электронно-лучевые технологии для микроэлектроники", (2017), 22



## **Применение сканирующей электронной микроскопии для изучения структуры металломатричных композитов с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами**

В.А. Попов

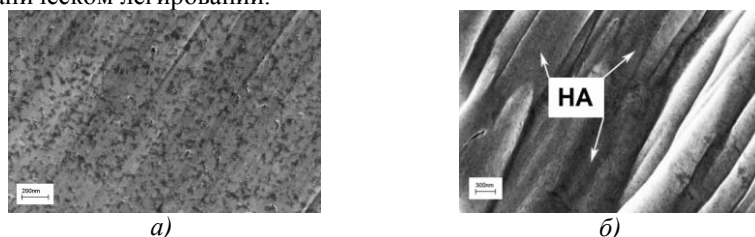
*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
119049 Москва, Ленинский пр., 4, Российская Федерация*

Композиты вызывают значительный интерес у промышленности и науки, так как они позволяют получить уровень эксплуатационных характеристик, недостижимый в обычных материалах. В последнее время внимание привлекли нанокompозиты [1]. Одним из перспективных видов упрочняющих наночастиц для нанокompозитов являются наноалмазы [2]. Размер первичной наноалмазной частицы составляет 4-6 нм, но они объединены в агломераты, размер которых может достигать сотен микрометров. Разработаны различные способы снижения размеров агломератов или их полного раздробления. Эффективным следует признать применение механического легирования [3] для разбиения агломератов и равномерного распределения первичных наноалмазных частиц в металлической матрице [4, 5]. Так как размер первичных наноалмазных частиц колеблется около 5 нм, то их исследование представляет определенные трудности. Современные полевые эмиссионные сканирующие микроскопы позволяют осуществить такие исследования.

После механического легирования получают композиционные гранулы размером до 50-100 мкм. Исследовали поверхность гранул и их сечение. Для того, чтобы избежать изменения структуры композита, сечение гранулы осуществляли при помощи ионного пучка. Это позволяет гарантировать, что в процессе изготовления сечения не произошло перемещения структурных составляющих. Изображение в сканирующем электронном микроскопе формируется за счет контраста, вызванного рельефом поверхности, и на основании Z-контраста (Z – атомный номер элемента), т.е. при отсутствии рельефа поверхности образца фазы, состоящие из легких элементов, выглядят более темными, чем соединения из тяжелых элементов.

Исследования по разработке композитов с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами показали, что существует возможность достижения неагломерированного состояния наноалмазов в металлической матрице. На процессы полного раздробления наноалмазов

существенное влияние оказывают: объемная доля наноалмазов, время обработки в планетарной мельнице при механическом легировании, размер и материал шаров в мельнице, отношение массы шаров к массе обрабатываемого материала, протекание фазовых превращения в процессе механического легирования. На рис.1 представлены изображения СЭМ поперечных сечений композиционных гранул «алюминий+25%об наноалмазов» (рис.1а) и «45%об меди + 45%об алюминия + 10%об наноалмазов». Большие параллельные борозды - это следы от ионного пучка. Видно (рис.1а), что большие исходные агломераты (размером в десятки и сотни микрометров) наноалмазов разбиты на чрезвычайно малые агломераты, состоящие из 5-20 наночастиц. И эти частицы равномерно распределены в металлической матрице. Рис.1б демонстрирует случай, когда все агломераты практически разбиты, в структуре наблюдаются только первичные наночастицы. Такому распределению способствовало снижение объемной доли наноалмазов, увеличение времени обработки и протекание фазового превращения в системе «медь-алюминий» при механическом легировании.



**Рис.1.** Изображение СЭМ поперечных сечений композиционных гранул «алюминий+25%об наноалмазов» (рис.1а) и «45%об меди + 45%об алюминия + 10%об наноалмазов».

Автор благодарен А.Просвирякову и Д.Матвееву за помощь, оказанную при проведении исследований.

1. *F. Karimzadeh, M. Enayati, M. Tavoosi. Mater. Sci. Eng. A 486 (2008) 45–48.*
2. *В.А. Попов, А.В. Егоров, С.В. Савилов, В.В. Лунин, А.Н. Кириченко, В.Н. Денисов, В.Д. Бланк, О.М. Вяселев. «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования», (2013), №11, с.20-29.*
3. *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.*
4. *V.A.Popov, E.V.Shelekhov, E.V.Vershinina. European Journal of Inorganic Chemistry, DOI: 10.1002/ejic.201501149*
5. *V. Popov. Phys. Status Solidi A (2015) 212, No. 12, 2722–2726.*

## Исследование структуры гранул композиционных материалов, полученных с применением механического легирования

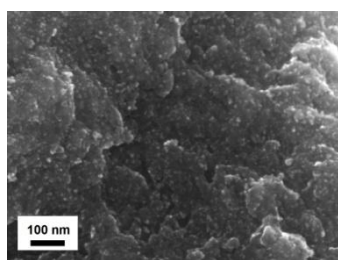
В.А. Попов<sup>1</sup>, А.С.Просвиряков<sup>1</sup>, М.Н.Ковальчук<sup>2</sup>

*1 Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
119049 Москва, Ленинский пр., 4, Российская Федерация*

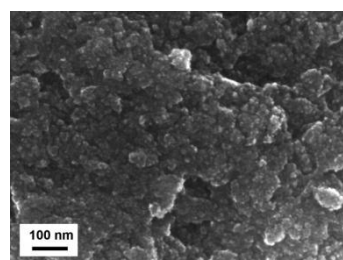
*2 Институт проблем микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,  
Черноголовка, Российская Федерация*

Одним из способов получения металлматричных композитов является механическое легирование. Этот способ является эффективным и в случае применения нанодiamondов в качестве упрочняющих частиц [1-4]. Исследование проводили на композитах с алюминиевой, медной, никелевой и цинковой матрицами. Объемную долю нанодiamondов варьировали от 5 до 35%. Механическое легирование осуществляли в планетарной мельнице. Исследования показали, что механическое легирование позволяет полностью раздробить агломераты нанодiamondов и добиться равномерного распределения неагломерированных нанодiamondных частиц в металлической матрице. Разбиение больших агломератов до микроагломератов размером 20-25 нм происходило во всех исследованных случаях. Для полного разбиения агломератов требуется увеличение обработки в планетарной мельнице, снижение объемной доли нанодiamondов ниже 20% и желательно, чтобы в металлической матрице при механическом легировании происходили фазовые превращения.

Рисунки 1 и 2 демонстрируют изображения СЭМ поверхности и поперечных сечений композиционных гранул с различными металлическими матрицами и нанодiamondными упрочняющими частицами.

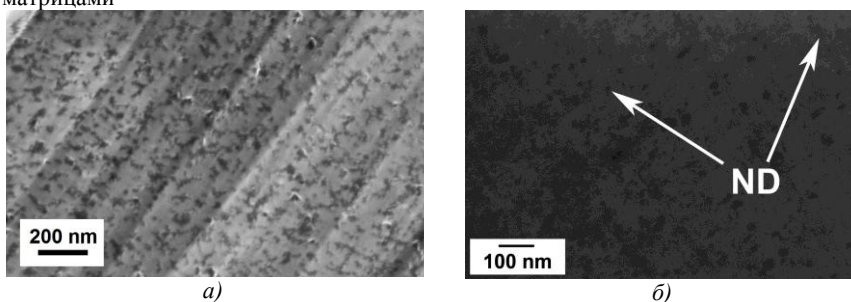


а)



б)

**Рис.1.** Изображения СЭМ поверхности композиционных гранул с наноалмазными упрочняющими частицами (25%об) с медной (а) и цинковой матрицами



**Рис.2.** Изображения СЭМ поперечного сечения композиционных гранул с медной матрицей и наноалмазными упрочняющими частицами: а) 25%об; б) 5%об.

Авторы благодарны И.Карнауху и Д.Матвееву за помощь при проведении исследований.

1. V.A. Popov. Examination of Non-Agglomerated Nanodiamonds Inside Aluminum Matrix Composites by Synchrotron Radiation. In: *Zacharie Bartul and Jérôme Trenor (Eds.) "Advances in Nanotechnologies. Volume 14"*, Nova Science Publishers, New York, 2015, pp. 185-200 ISBN: 978-1-63482-971-7

2. 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. ISBN: 978-1-62948-226-2

3. V.A. Popov, V.A. Zaitsev, A.S. Prosviryakov, M.E. Samoshina, T.B. Sagalova, I.I. Khodos, M.N. Koval'chuk. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2011, Vol. 52, No. 3, pp. 319-323.

4. V.A. Popov, E.V. Shelekhov, E.V. Verzhinina. European Journal of Inorganic Chemistry, 2015 DOI:10.1002/ejic.201501149

## **Исследование структуры металломатричных композитов с упрочняющими наночастицами карбида титана, полученными “in-situ” синтезом в алюминиевой матрице при механическом легировании**

В.А. Попов, А.Д.Котов

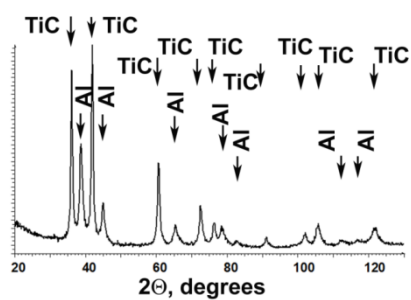
*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
119049 Москва, Ленинский пр., 4, Российская Федерация*

Разработке новых материалов с улучшенными свойствами уделяется много внимания, так как это позволяет повысить качество различных изделий и повысить срок их службы [1]. К перспективным материалам относятся и металломатричные композиты, в том числе с наноразмерными упрочняющими частицами. Одной из проблем, сдерживающих широкое применение таких материалов, является наличие инородных включений и загрязнений на поверхности наночастиц и, следовательно, на границе раздела «упрочняющая частица – металлическая матрица». Эти загрязнения, не смотря на их малое количество, значительно снижают прочность сцепления между компонентами композита, а в случае применения литейных технологий приводят к отсутствию смачивания, что, в свою очередь, ведет к невозможности равномерного распределения упрочняющих частиц в расплаве и в конечном счете – к удалению их из расплава. Задачей данного исследования является разработка способа синтеза упрочняющих частиц “in-situ” непосредственно в металлической матрице, что позволит избежать контакта упрочняющих частиц с атмосферой воздуха и появления загрязнений на границе раздела.

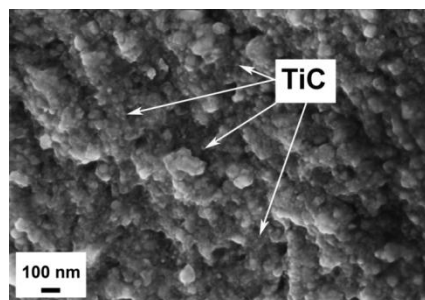
В данной работе исследовали возможность “in-situ” синтеза карбида титана в алюминиевой матрице при механическом легировании. Исходными материалами для синтеза служили коммерчески доступные наноалмазы детонационного синтеза и титановый порошок. Для формирования матрицы применили коммерчески доступный алюминиевый порошок. Исходные материалы взяли в пропорции: Al – 30г, Ti - 31,98г; HA - 8,02г. Полученные механическим легированием гранулы исследовали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Рентгенофазовый анализ показал, что синтез осуществлен

полностью: на дифрактограмме присутствуют только пики от алюминия и карбида титана (рис.1). Остаточного количества титана не обнаружено. Отсутствуют также продукты реакции алюминия с титаном или какие-либо другие соединения. Это доказывает, что полученные композиционные гранулы состоят из алюминиевой матрицы и упрочняющих частиц карбида титана.

Исследование структуры гранул при помощи сканирующей электронной микроскопии показало (рис.2), что частицы карбида титана имеют размер 20-30 нм, то есть являются наночастицами, и равномерно распределены в алюминиевой матрице.



**Рис.1.** Дифрактограмма, полученная при исследовании полученных композиционных гранул



**Рис.2.** Изображение СЭМ поверхности гранулы нанокompозита “Al + TiC”

Авторы благодарны А.Просвирякову, Т.Сагаловой и Т.Дремовой за помощь при проведении исследований.

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.

## Исследование пленки диоксида кремния, имплантированной Zn и облученной быстрыми ионами Хе

В.В. Привезенцев<sup>1, 2\*</sup>, А.Н. Палагушкин<sup>2</sup>, В.А. Скуратов<sup>3</sup>, В.С. Куликаускас<sup>4</sup>, К.А. Букунин<sup>4</sup>, А.В. Бурмистров<sup>5</sup>, О.С. Зилова<sup>5</sup>, Э.А. Штейнман<sup>6</sup>, А.Н. Терещенко<sup>6</sup>

<sup>1</sup> *Физико-технологический институт РАН, 117218 Москва, Россия, privezentsev@ftian.ru*

<sup>2</sup> *ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, 117218 Москва, Россия,*

<sup>3</sup> *Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия*

<sup>4</sup> *НИИЯФ им. А.В. Скобельцына, МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

<sup>5</sup> *Национальный исследовательский университет «МЭИ», 111250 Москва, Россия,*

<sup>6</sup> *Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Московская обл., Россия*

Наночастицы (НЧ) цинка, сформированные в различных матрицах, смогут найти применение в современной оптоэлектронике при создании УФ-детекторов, а НЧ его оксида, являющегося прямозонным материалом и обладающего большой энергией связи в экситоне (60мэВ), смогут найти применение в лазерах и электролюминесцентных дисплеях. ZnO применяется также в солнечных элементах, в газовых датчиках, приборах памяти нового поколения (мемристорах), в приборах спинтроники, для медико-биологических целей и т.п. [1]. Формирование НЧ цинка в пленке SiO<sub>2</sub> можно осуществить с помощью ионного легирования Zn, а для получения фазы ZnO применять последующее окисление [2, 3], или производить последовательную имплантацию ионов Zn и O в подложку с отжигом в нейтрально-инертной среде [4]. Известно, что облучение быстрыми тяжелыми ионами (БТИ) приводит к образованию цилиндрических треков в подложке и удлинению формы НЧ в этой подложке в направлении облучения [5, 6]. В данной работе исследуется влияния облучения БТИ Хе на свойства пленки оксида кремния, имплантированной цинком.

Вначале пленки SiO<sub>2</sub> толщиной 170нм, термически выращивались на подложке n-Si (100) в атмосфере сухого кислорода. Затем они были имплантированы ионами <sup>64</sup>Zn<sup>+</sup> с дозой 5×10<sup>16</sup>/см<sup>2</sup> и энергией 50кэВ при температуре 20°С. Наконец, образцы были облучены ионами <sup>132</sup>Xe<sup>26+</sup> с энергией 167МэВ в диапазоне флюенсов 1×10<sup>12</sup> – 5×10<sup>14</sup>/см<sup>2</sup>.

Для исследования топологии поверхности образцов и его состава использовался растровый электронный микроскоп (РЭМ) MIRA3 (TESCAN) в режимах вторичной электронной эмиссии (ВЭ) и обратно отраженных электронов (ООЭ) в сочетании с энерго-дисперсионной спектроскопией (ЭДС) и атомно-силовой микроскоп (АСМ) NTEGRA SPECTRA (NT-MDT).

Оптические свойства облученных пленок исследовались методами рефлектометрии и фотолюминесценции (ФЛ).

Обнаружено, что после имплантации в пленке  $\text{SiO}_2$  на глубине около проективного пробега (согласно программе SRIM для ионов цинка с данной энергией  $R_p=40\text{nm}$ ) синтезируются НЧ цинка с размером около 10нм. На спектре фотолюминесценции выявлен небольшой пик на длине волны 370нм, обусловленный образованием фазы  $\text{ZnO}$ .

Облучения БТИ Хе приводит к гашению этого пика ФЛ и появлению уширенного пика на длине волны 670нм, связанного с образованием радиационных дефектов их кластеров. Поверхность пленки после БТИ структурируется: на ней образуются поверхностные поры и “хиллоки” и появляются  $\text{Zn}$ -содержащие НЧ (см. рис. 1, а и б). Это дополнительно подтверждается картированием с помощью ЭДС микроанализа (см. вставку на рис.1). После облучения БТИ с флюенсом Хе более  $1 \times 10^{14}/\text{см}^2$  наблюдается вытягивание формы НЧ цинка от сферической к эллипсоидальной.

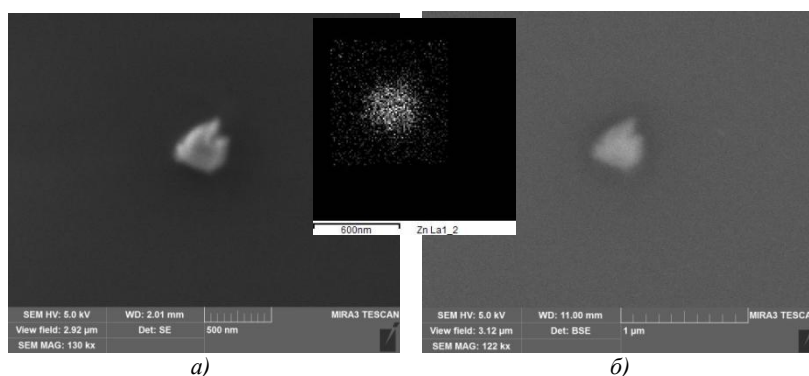


Рис. 1. Изображения РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ООЭ (б) пленки  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Si}$  подложке после облучения ионами  $^{132}\text{Xe}^{26+}$  с энергией 167МэВ и флюенсом  $1 \times 10^{14}/\text{см}^2$ . На вставке в центре представлена соответствующая ЭДС-карта  $\text{Zn La1}_2$ .

1. C.W. Litton, T.C. Collins, D.S. Reynolds. Zinc Oxide Material for Electronic and Optoelectronic Device Application. Wiley, Chichester, 2011.
2. N. Umeda, H. Amekura, N. Kishimoto. Vacuum, 2009, 83, 645-650.
3. C.L. Liu, H. Zhao, Y. Shen et al. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 2014, v. 26, p.23.
4. В.В. Привезенцев, Е.П. Кириленко, А.В. Горячев, А.В. Лютцау. ФТП, 2018, т.52, в.8, с. 827.
5. C. D'Orleans, J. Stoquert, C. Estourne's et al. Phys. Rev. B, 2003, v.67, p. 220101R.
6. F.F. Komarov, O.A. Milchanin, V.A. Skuratov, M.A. Mokhovikov, A. Janse Van Vuuren, J.N. Neethling, E. Wendler, L.A. Vlasukova I.N. Parkhomenko, B.N. Yuvchenko. Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics, 2016, т.80, с.160.



## Структура, состав и диэлектрические свойства тонких пленок PZT в области морфотропной фазовой границы.

В.П. Пронин<sup>1</sup>, Д.М. Долгинцев<sup>1</sup>, Е.Ю. Каптелов<sup>1,2</sup>, С.В. Сенкевич<sup>1,2</sup>,  
И.П. Пронин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>РГПУ им. А. И. Герцена, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48, Россия

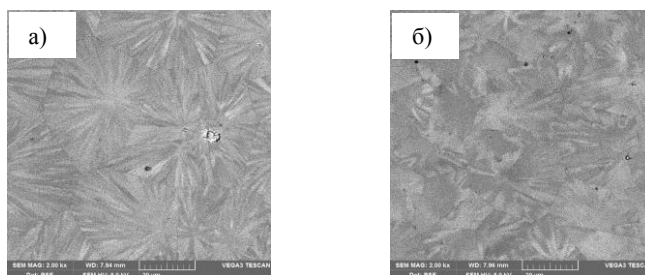
<sup>2</sup>ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, Россия

<sup>1</sup> Сегнетоэлектрические твердые растворы цирконата-титаната свинца  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  (PZT) в области морфотропной фазовой границы (МФГ), обладают аномально высокими диэлектрическими и электромеханическими свойствами и широко используются в современной пьезотехнике [1]. Тонкие слои PZT являются перспективными материалами для создания микроэлектромеханических преобразователей (МЭМС) [2]. Свойства объемных и тонкопленочных PZT структур могут сильно различаться из-за воздействия подложки, ориентирующего действия подслоев, размерных эффектов, элементной неоднородности [3-4]. Для поиска оптимальных составов тонких слоев PZT в области МФГ, ширина которой ( $\Delta x$ ) может составлять несколько процентов, необходимо развивать технологии, позволяющие «тонко» варьировать их состав. Одним из эффективных способов является использование метода ВЧ магнетронного распыления керамической мишени, позволяющего изменять состав осажденных слоев в пределах нескольких процентов путем изменения давления рабочей газовой смеси. Однако экспериментальные результаты показали, что использование этого способа ограничено из-за сильных потерь свинца при низких давлениях газа [5].

В работе исследуется возможность тонкого варьирования состава слоев PZT путем изменения расстояния между мишенью и подложкой в камере ионно-плазменного распыления. В качестве мишени использовалась керамическая подложка состава с  $x = 0,46$ ; подложкой служила платинированная кремниевая пластина Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Осаждение распыленного слоя проводилось при 150 °С в газовой плазме ВЧ разряда при давлении аргонокислородной смеси 8 Па. Расстояние от мишени до подложки изменялось в диапазоне от 30 до 70 мм. Формирование фазы перовскита происходило при 580 °С в печи на воздухе. Микроструктура и состав слоев PZT исследовались с помощью растровой электронной микроскопии (EVO-40, Zeiss), а диэлектрические свойства – с использованием измерителя иммитанса E7-20.

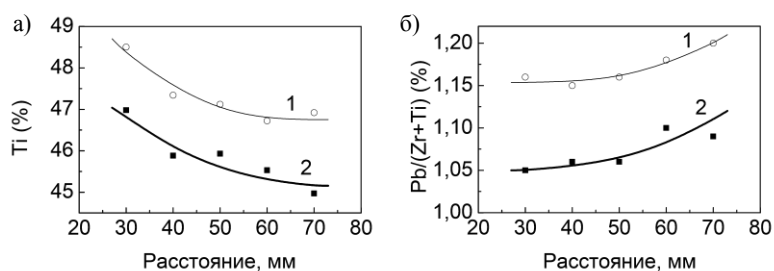
Исследования микроструктуры сформированных в фазе перовскита пленок PZT показали, что существенно видоизменяется характер блоков сферолитовой радиально-лучистой структуры: с ростом расстояния от мишени до подложки она становится более однородной, рис. 1. Выявлено, что состав пленок изменяется как с изменением расстояния, так и в результате

высокотемпературного отжига (рис.2). Выявлена корреляция между структурными изменениями, составом и диэлектрическими свойствами. В работе проводится обсуждение полученных закономерностей.



**Рис. 1.** РЭМ-изображения сферулитовой микроструктуры перовскитовой фазы тонких пленок ЦТС, осажденных при различных расстояниях от мишени до подложки: а) 30 мм, б) 70 мм (режим обратно отраженных электронов).

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (№ 16-02-00632) и проектной части гос. задания (№ 16.2811.2017/4.6).



**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости элементного содержания Ti (а) и элементного соотношения Pb/(Zr+Ti) (б) в зависимости от расстояния от мишени до подложки в аморфных (кривая 1) и в отожженных пленках PZT (кривая 2)

1. Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М., 1974, 288 с.
2. P.Murali. Journal of the American Ceramic Society, 2008. 91(5). 1385-1396.
3. J.F. Scott. Ferroelectric Review. 1998, 1-129.
4. К.А. Воротилов, О.М. Жигалина, В.А. Васильев, А.С. Сигов. ФТТ, 2009, 51. 1268-1271.
5. V.V. Osipov, E.Yu. Kaptelov, S.V. Senkevich, D.A. Kiselev, I.P. Pronin. Ferroelectrics, 2018, 535, 78-82.

## **Определение средней энергии и коэффициента отраженных электронов в зависимости от угла их выхода.**

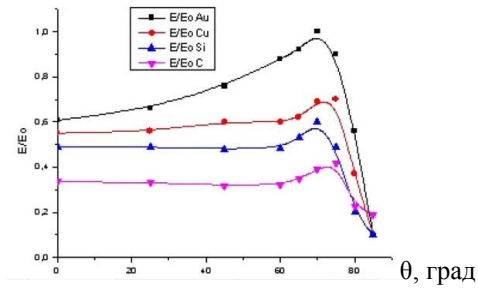
Э.И. Рау<sup>1</sup>, В.А. Смоляр<sup>2</sup>, В.Ю. Караулов<sup>1</sup>, С.В. Зайцев<sup>1</sup>, В.М. Мхитарян<sup>1</sup>

*1 Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

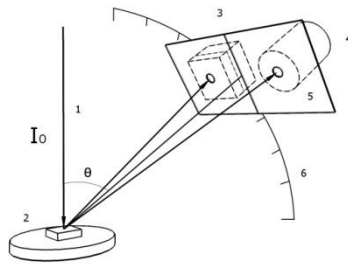
*2 Волгоградский Государственный Университет, Россия*

Зависимость коэффициента отражения электронов  $\eta$  от угла выхода  $\theta$  ( $\theta$  - от нормали к поверхности) приближенно описывается законом Ламберта:  $d\eta(\theta) = (\eta_0 \cos\theta d\Omega) / \pi$ , где  $d\Omega$  - телесный угол входа отраженных электронов (ОЭ) детектора. В то же время средняя энергия  $\langle E \rangle$  ОЭ связана со средним суммарным путем  $S(\theta)$ , проходимым электронами в прямом и обратном направлениях в образце, соотношением:  $\langle E \rangle / E_0 = [1 - S(\theta)]^{1/n}$ , где  $E_0$  - начальная энергия электронов,  $n$  - параметр потерь энергии [1]. В связи с этим возникает не объясненное до сих пор противоречие, которое заключается в том, что в то время как число ОЭ падает с увеличением  $\theta$ ,  $\langle E \rangle$  заметно возрастает, достигая максимума при  $70^\circ$ - $75^\circ$ , а затем резко падает (рис.1). Для выяснения возможных причин этого явления нами были проведены сравнительные эксперименты на разных материалах по схеме, представленной на рис.2[2]. Полученные данные позволили выдвинуть следующие предположения относительно причины спада энергии при больших углах детектирования - это влияние углеводородных пленок, образующихся на поверхности образца под действием электронного облучения в сканирующем электронном микроскопе, или, что более вероятно, существованием устойчивой взаимосвязи между оптимальным углом выхода, глубиной отражения и энергией электронов.

Расчеты методом Монте-Карло зависимости  $\langle E \rangle / E_0$  от  $\theta$  не дали исчерпывающего ответа, но они выявили отклонения зависимости  $\eta(\theta)$  от косинусного закона. Предложен уточненный вид взаимосвязи  $\eta(\theta)$ , который более точно соответствует экспериментальным данным.



**Рис. 1.** Результаты экспериментов по измерению  $\langle E \rangle / E_0$  для 4 элементов: Au, Cu, Si, C, измеренные при  $E_0 = 10$  кэВ.



**Рис. 2.** Схема установки для измерения угловых характеристик ОЭ. 1- электронный пучок РЭМ; 2-образец; 3-полупроводниковый детектор; 4-цилиндр Фарадея; 5-экран; 6-турельное устройство позиционирования детекторов по углам выхода ОЭ.

1. *Э.И.Рау, С.А.Дицман, С.В.Зайцев, Н.В.Лермонтов, А.Е.Лукьянов, С.Ю.Купреенко* Известия РАН Сер.физическая 2013, т.77(8), с.1050-1058.
2. *А.В.Гостев, С.А.Дицман, В.Г.Дюков, Ф.А.Лукьянов, Э.И.Рау, В.А.Сеннов* Известия РАН Сер.физическая 2010, т.74(7), с.1010-1019.

## **Рекристаллизация тонких пленок платины для создания устройств микроэлектроники нового поколения**

И.В. Росляков, И.А. Калинин, К.С. Напольский

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва  
119991, Россия*

Переход к планарной геометрии при создании электронных устройств является одним из глобальных трендов современной технологии. В частности, металлическая платина широко используется для создания планарных нагревательных элементов и термометров сопротивления благодаря уникальному набору физико-химических свойств (большое удельное электрическое сопротивление, высокий и постоянный в широком диапазоне температурный коэффициент сопротивления (ТКС), химическая инертность). Основной нерешенной проблемой тонких пленок платины является их быстрая деградация, которая сопровождается значительным изменением структуры и электрофизических характеристик материала (в первую очередь, сопротивления и ТКС) при температурах около 500 °С.

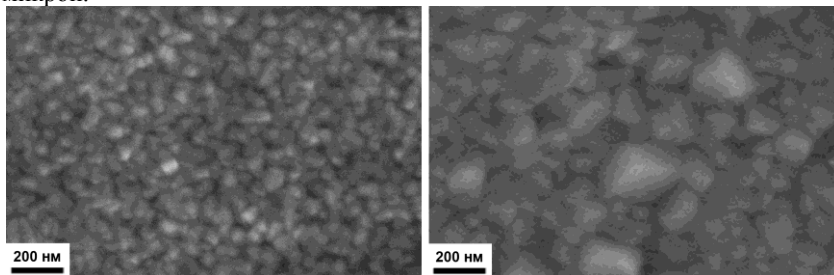
Целью настоящего исследования является разработка методов управления морфологией и кристаллической структурой тонких пленок платины для создания на их основе компонентов устройств микроэлектроники, функционирующих при высоких температурах.

В качестве основы для создания планарных структур выбраны пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) толщиной 30 мкм. К преимуществам данного материала следует отнести коэффициент термического расширения (КТР), близкий к металлической платине, высокую механическую прочность, а также уникальную пористую структуру, которая обеспечивает высокую адгезию напыляемых слоев. Структурированные в виде двумерной спирали тонкие пленки платины, толщиной 100 нм, были сформированы на поверхности АОА методом магнетронного напыления с использованием технологии взрывной фотолитографии. Электрическое сопротивление полученных двумерных платиновых спиралей при комнатной температуре составило около 75 Ом.

Исследование структурных изменений, происходящих в тонких пленках при изменении температуры (Т), реализовано путем *in situ* измерения электрического сопротивления (R) при термической обработке. На первом этапе работы экспериментально получена температурная зависимость ТКС тонкопленочной платины, которая демонстрирует равномерное увеличение от 0,0016 1/К при комнатной температуре до 0,0038 1/К при 910 °С. Учет вклада ТКС в изменение сопротивления путем нормировки на него зависимости R(T), зарегистрированной при линейном нагреве, позволили оценить температурную

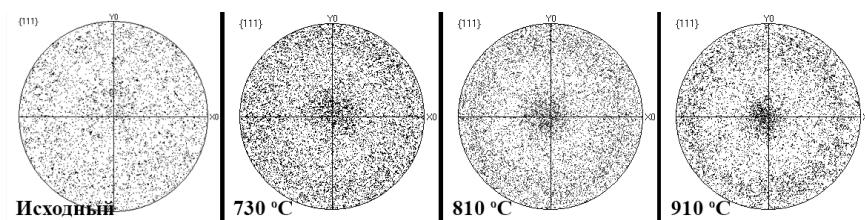
зависимость скорости рекристаллизации. Установлено, что данный процесс протекает с наибольшей интенсивностью при температуре около 730 °С.

Эволюция морфологии и кристаллической тонких пленках платины выполнено с использованием растровой электронной микроскопии и дифракции обратно рассеянных электронов. Исходные образцы состоят из кластеров размером ~ 30 нм. Термическая обработка в диапазоне температур 650 ÷ 800 °С приводит к увеличению среднего размера зерна тонкой пленки до ~ 100 нм (рис. 1). Существенный рост зерен платины наблюдается при температурах выше 800 °С. Данный процесс сопровождается формированием в структуре материала полостей и крупных кристаллитов размером несколько микрон.



**Рис. 1.** Изображение растровой электронной микроскопии исходной пленки платины (слева) и после рекристаллизационного отжига при температуре 700 °С в течение 12 часов (справа).

По данным дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) рекристаллизация платины сопровождается появлением текстуры в направлении  $\langle 111 \rangle$ , которая становится более выраженной по мере увеличения температуры отжига (рис. 2).



**Рис. 2.** Полусные фигуры, полученные на основе данных дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) для исходной пленки платины и после термической обработки при различных температурах.

Работа выполнена при поддержке гранта МК-2035.2018.3.

## **Моделирование формирования микро- и наноструктур фокусированным ионным пучком методом функций уровня**

А.В. Румянцев, Н.И. Боргардт

*Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Зеленоград*

Метод фокусированного ионного пучка (ФИП) позволяет удалять материал образца путем распыления его атомов при бомбардировке ускоренными ионами. Благодаря нанометровому диаметру пучка и возможности его сканирования по образцу данный метод широко используется для формирования структур заданной формы, предсказание которой обычно осуществляется путем компьютерного моделирования.

В данной работе для численных расчетов эволюции поверхности использовался метод функций уровня. Он позволяет эффективно моделировать изменение топографии поверхности и осуществлять ее реконструкцию при возникновении артефактов, например самопересечений. Метод основан на представлении распыляемого рельефа  $S(x, y, t)$  как поверхности уровня

вспомогательной функции  $\Phi(x, y, z, t)$ , эволюция которой описывается специальным уравнением движения.

Движение элементов поверхности определялось потоками падающих ионов и распыленных частиц, переосаждаемых на поверхность, и также учитывалось, что скорость удаления материала зависит от угла падения ионов. Для расчета необходимых геометрических параметров рельефа на каждом временном шаге использовалось представление поверхности в виде треугольной сетки. Полученные значения затем переносились на структурированную кубическую сетку, и решалось уравнение движения для функции  $\Phi(x, y, z, t)$  с использованием конечно-разностных методов.

Для демонстрации возможностей предложенного подхода проведено моделирование углублений с применением стандартной стратегии сканирования по прямоугольному шаблону. При моделировании варьировалось число  $m$  проходов пучка по шаблону, остальные параметры при этом были фиксированы. Ток пучка составлял  $I = 800$  нА, время

остановки –  $t_d = 0.2$  мс, значения шагов пучка в двух перпендикулярных направлениях –  $a = 150$  нм,  $b = 50$  нм. Форма пучка описывалась суперпозицией двух гаус-

совых функций со стандартными отклонениями  $\sigma_1 = 50$  нм,  $\sigma_2 = 150$  нм и весовым множителем  $w = 0.03$ , определяющим относительный вклад второй функции Гаусса в величину полного тока пучка.

Для структур с низким аспектным отношением коэффициент распыления можно считать постоянным, а функцию  $S(x, y)$  – пропорциональной числу проходов пучка  $M$ , в каждом из которых в образец доставляется фиксированная доза ионов. Для заданных параметров процесса такие усло-

вия выполняются при  $H/a < 0.5$ , где  $H$  – средняя глубина структуры и рельеф описывается аналитическим выражением [1]. Полученные с его помощью зависимости  $S(x, y)$  показаны на Рис. 1 вместе с результатами моделирования.

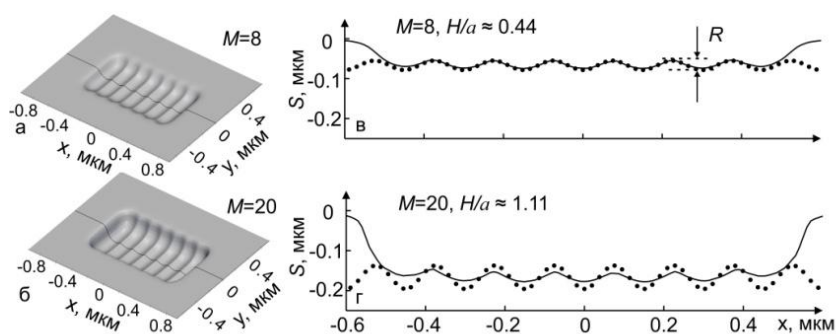


Рис. 1. Трехмерные изображения структур (а, б) их поперечные сечения (в, г), полученных при моделировании методом функций уровня (сплошная линия) и с помощью аналитических выражений (кружки).

Совпадение результатов расчетов, проведенных двумя методами, при малом числе проходов говорит об адекватности моделирования методом функций уровня. При увеличении числа проходов значение средней глубины рельефа по-прежнему можно вычислить на основе аналитических выражений. В то же время, предсказываемая ими линейная зависимость



шероховатости  $R$  (рис.1, в) от числа проходов перестает выполняться: при использовании численного моделирования  $R$  стремится к постоянному значению, что подтверждается экспериментальными данными. Это обусловлено зависимостью коэффициента распыления от угла падения ионов, вследствие которой возникающие острые выступы быстро удаляются.

Таким образом, в работе на примере прямоугольных углублений показано, что метод функций уровня позволяет адекватно моделировать форму поверхности структур, создаваемых фокусированным ионным пучком.

1. *Borgardt N. I., Rumyantsev A. V. //J. Vac. Sci. Technol. B, – 2016. – Т. 34. – №. 6.*

## **РЭМ-исследование слоев нитрида титана, наносимых на внутренние поверхности каналов**

**В.В. Рыбалко<sup>1</sup>, В.И. Кулинич<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Российский новый университет, Москва, ул. Радио 22, Россия*

<sup>2</sup>*Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, Россия*

Тенденции развития машиностроения формируют все более жесткие требования к используемым материалам, в том числе к составу и свойствам поверхностных слоев готовых изделий. В ряде случаев условия эксплуатации конструктивных элементов требуют придания их рабочим поверхностям экстремальных свойств (высокой твердости, коррозионной и износостойкости и проч.). Задача реализации таких свойств поверхности наиболее оптимально решается путем формирования соответствующих пленочных покрытий.

подавляющее большинство технологий формирования пленочных слоев ориентировано на получение пленок на открытых поверхностях. Нанесение же покрытий на внутренние поверхности каналов представляет существенно более сложную технологическую задачу. Причем, чем больше отношение «длина канала/диаметр канала» тем сложнее задача. Усложнение это тем ощутимее, чем меньше абсолютное значение диаметра канала. Подходы к решению данной задачи известны [1,2], однако они имеют ограничения по такому параметру как отношение длины канала к его диаметру.

В рамках данной работы решалась задача нанесения слоев нитрида титана на внутренние поверхности каналов диаметром около 7-8 мм, выполненных в заготовке из конструкционной легированной стали 30ХГСА (Хромансил).

Геометрия эксперимента иллюстрируется рис.1. Штыревой титановый катод перемещался вдоль оси канала и имел заданную скорость осевого вращения. Центрирование катода относительно канала осуществлялось диэлектрической направляющей вставкой. Рабочий газ продувался вдоль канала, для чего направляющие вставки имели продольные сквозные пазы.

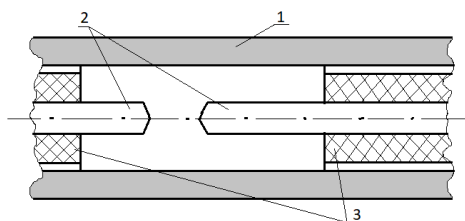


Рис. 1. Схема нанесения слоя нитрида титана на внутреннюю поверхность канала: 1 – трубчатая деталь, 2 – перемещаемые титановые электроды, 3 - направляющие втулки

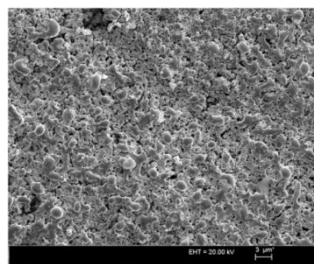


Рис. 2. Микрофотография сформированного слоя нитрида титана

На рис. 2 приведена микрофотография сформированного слоя. Морфология поверхности имеет характерный рельеф, указывающий на наличие в осаждаемом потоке микрокапель.

Установлено влияние на размеры зерна как расстояния между штывревыми титановыми электродами, так и скорости перемещения реакционной зоны вдоль оси канала. Динамика газового потока в широком диапазоне величин не оказывала существенного воздействия на размер зерна.

Методом рентгено-структурного анализа установлено, что осаждаемые пленки гетерофазные. Наряду с фазой TiN присутствуют зерна Ti. Соотношение фаз оценивалось по интенсивности пиков, соответствующих указанным фазам и составляло не менее 0,05. Выявлено влияние на соотношение фаз давления азота в рабочем пространстве, а также выявлена немонотонная зависимость от величины смещения. Наблюдался преимущественный рост пленок нитрида титана ориентации (110).

Исследования показали, что формируемые в столь неравновесных условиях ионно-плазменные пленки нитрида титана характеризуются высокими значениями напряжений сжатия от 1.5 до 4.2 ГПа. Очевидно, основной вклад в величину остаточных напряжений вносят ростовые макронапряжения, появление которых и обусловлено неравновесностью процесса конденсации плёнок.

1. Д.В. Чулков, Франгулов С.В. Ползуновский альманах, 2009 том 2 №3, с.87-90

2. М.И. Мартынов, А.П. Белокуров, О.М. Мартынова, Способ нанесения пленочных покрытий на внутреннюю поверхность трубы, Заявка 94022778, патент 2077785, МПК6: С23С014/24

## **Анализ мозаичной структуры низкотемпературного арсенида галлия методами просвечивающей растровой электронной микроскопии**

**В.А. Сазонов<sup>1</sup>, Н.И. Боргардт<sup>1</sup>, В.Н. Кукин<sup>1</sup>, И.П. Казаков<sup>2</sup>**

*1 Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1, Россия*

*2 Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д.53, Россия*

Слои низкотемпературного арсенида галлия (low temperature GaAs – LT-GaAs), формируемые эпитаксиальными методами при температуре ниже 400 °С, применяются для создания переключающих устройств, работающих в терагерцовом диапазоне [1], а также в качестве буферных слоев в транзисторах [2]. Одна из особенностей формирования таких слоев заключается в образовании мозаичной структуры зерен.

В настоящей работе предложен подход к характеристике мозаичной структуры, заключающийся в усреднении серии изображений, полученных методом просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ). Преимущество данного подхода в сравнении с методами традиционной просвечивающей электронной микроскопии заключается в том, что его применение позволяет оптимизировать выделение границ зерен, разориентированных на небольшие углы. Использование кольцевого детектора позволило получить необходимые для реализации предложенного подхода изображения с дифракционным контрастом, возникающим при попадании на детектор электронов, рассеянных на небольшие углы ( $\vartheta \leq 20$  мрад).

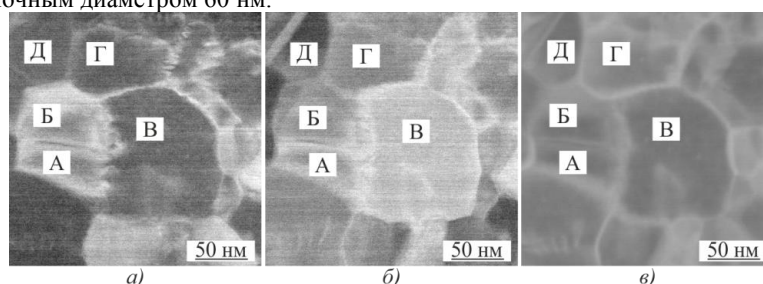
Исследуемые в работе слои LT-GaAs формировались на подложке кремния методом молекулярно-пучковой эпитаксии при 270 °С с последующим отжигом в течение 10 минут при 600 °С. Исследования проводились на микроскопе FEI Titan Themis 200 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Из анализа дифракционных картин установлено, что углы разворота и наклона зерен относительно друг друга лежат в пределах 9° и 12° соответственно. Методом темнопольной электронной микроскопии показано, что в исследуемых слоях присутствовали поликристаллические включения, проявляющиеся на электронограммах в виде слабых дифракционных колец. Данные включения не влияли на получение результатов применяемого подхода, т.к. их плотность была на 2 порядка ниже плотности зерен мозаичной структуры.

На рис. 1а представлено ПРЭМ изображение слоя LT-GaAs вблизи оси зоны [001], из которого видно, что некоторые зерна («А», «Б») светлее других («В», «Г», «Д»). Анализ дифракционных картин в сходящемся пучке от разных зерен

показал, что такой контраст связан с их ориентацией относительно падающего пучка. Из рис. 1б видно, что наклон на  $4^\circ$  вызвал сильное изменение в контрасте зерна «В». Следовательно, наклоняя образец на разные углы, можно получить различный контраст зерен и их границ. Представленное на рис. 1в изображение от той же области получено путем усреднения серии из 49 изображений в пределах углов наклона образца  $[-3^\circ, 3^\circ]$  с шагом  $1^\circ$ . Сравнение данного изображения с рис. 1а и 1б показывает, что усреднение позволяет отчетливо визуализировать границы зерен. В случае неоднозначности определения границ усредненное изображение сравнивалось с отдельными микрофотографиями, полученными при разных углах наклона образца.

Для оценки площадей зерен мозаичной структуры использовались методы пороговой обработки и бинаризации изображений. На основе полученных данных построена гистограмма распределения площадей. Выбор наиболее подходящего закона распределения осуществлен с использованием критерия согласия Колмогорова. Его применение показало, что статистика площадей наилучшим образом описывается логнормальным законом распределения. Полученная функция распределения соответствует модельному представлению [3]. Средняя площадь зерен мозаичной структуры равнялась  $2800 \text{ nm}^2$  с оценочным диаметром 60 нм.



**Рис. 1.** а) ПРЭМ изображение слоя LT-GaAs с дифракционным контрастом, б) ПРЭМ изображение, наклоненное на  $4^\circ$ , в) усредненное ПРЭМ изображение той же области

Предложенный подход позволил визуализировать зерна в слоях LT-GaAs и определить их размеры методом ПРЭМ путем усреднения серии изображений, полученных при различных углах наклона образца.

1. *Ma K. et al.* J. Quantum Electron., 2004, 40, 800–804.
2. *Smith F.W. et al.* Electron Device Lett., 1988, 9, 77–80.
3. *Bergmann R.B., Bill A.* J. Cryst. Growth, 2008, 310, 3135–3138.

## **Моделирование параметров бетавольтаического элемента на основе тритида титана**

А.А. Свинцов<sup>1</sup>, Е.Б. Якимов<sup>1,2</sup>, М.В. Дорохин<sup>3¶</sup>, П.Б. Дёмина<sup>3</sup>, В.Г. Шенгуров<sup>3</sup>, Б.Н. Звонков<sup>3</sup>

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

*2 Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Россия*

*3 Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, Россия*

Бетавольтаические элементы рассматриваются в качестве перспективных долгоживущих источников питания для наноэлектронных и наноэлектромеханических систем [1-2]. Они могут эффективно использоваться в системах, потребляющих мощности в диапазоне 10-10<sup>5</sup> нВт, ограниченных по размерам (менее 1 см<sup>3</sup>) и/или работающих длительные периоды времени (25 лет и более). Бетавольтаические батареи состоят из источника бета-излучения и полупроводниковой структуры, преобразующей энергию бета-излучения в электрический ток.

Среди радиоизотопов, используемых в качестве источника в таких элементах, одним из наиболее распространенных является тритий вследствие его относительной дешевизны, коммерческой доступности и низкой энергии бета-частиц, понижающей как вероятность радиационных повреждений структуры, так и радиационную опасность для потребителя. Для компактных бетавольтаических батарей наиболее удобно его использование в составе твердых соединений, например, тритида титана.

Для оптимизации бетавольтаических источников энергии и реалистичной оценки их параметров необходимо разработать методы моделирования взаимодействия электронов, эмитированных из источника, с материалом преобразователя. Ранее в работах [3,4] была предложена методика, позволяющая оценить параметры бета-вольтаического элемента на основе радиоактивного источника с изотопом Ni-63 и реального полупроводникового преобразователя. В настоящей работе использованная в [3,4] программа была адаптирована для источника на основе тритида титана. В результате была выполнена оценка параметров полупроводниковых диодных структур для бетавольтаических элементов на основе данного материала.

В основе использованной методики лежит моделирование методом Монте-Карло распределения скорости генерации неравновесных носителей заряда по глубине и измерение в растровом электронном микроскопе (РЭМ) параметров преобразователя, необходимых для расчетов вероятности собирания. При моделировании скорости генерации учитывались распределения бета-частиц по углам вылета, толщине радиоактивной пленки и по энергиям, а также поглощение в пленке радиоизотопа [4].

Измерение параметров преобразователя было выполнено на экспериментальных полупроводниковых структурах, представляющих собой диоды с барьером Шоттки Ti/n-GaAs и Ti/n-Si. Подобная система наиболее близко соответствует источнику с контактом в виде тритида титана. Полупроводниковые структуры представляли собой эпитаксиальные слои, сформированные методами газофазной эпитаксии (слой n-GaAs/GaAs) и молекулярно-лучевой эпитаксии (n-Si/Si).

В результате расчётов были получены предельные параметры тока короткого замыкания ( $I_{sc}$ ) для диодов Шоттки на основе Si и GaAs. Полученные значения составили 322 и 219 нА/см<sup>2</sup>, соответственно. Значения, полученные для диодов несколько ниже – 246 и 162 нА/см<sup>2</sup> для Si и GaAs, соответственно. Снижение тока короткого замыкания связывается с наличием утечек через дефектные центры в реальной полупроводниковой структуре.

Работа в НИФТИ ННГУ финансировалась в рамках Государственного задания: №16.7443.2017/БЧ.

1. *L.C. Olsen, P. Cabauy, B.J. Elkind. Physics Today, (2012) 65, 35.*
2. *Ю.С. Нагорнов. Современные аспекты применения бетавольтаического эффекта. Ульяновск: УлГПУ, 2012. 113 с.*
3. *Yakimov E.B. // Appl. Radiat. Isotopes. (2016),112, 98.*
4. *Зайцев С.И., Павлов В.Н., Панченко В.Я. и др. Поверхность. (2014), 9, 9.*

## **Сканирующая электронная микроскопия в исследовании металл - полимерных композиционных материалов**

А.В.Смирнов<sup>1,2</sup>, В.С. Аткин<sup>2</sup>, И.А. Горбачёв<sup>2</sup>, С.Б. Вениг<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, г. Москва, Московская обл., Россия*

<sup>2</sup> *ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г.Чернышевского», г. Саратов, Саратовская обл., Россия*

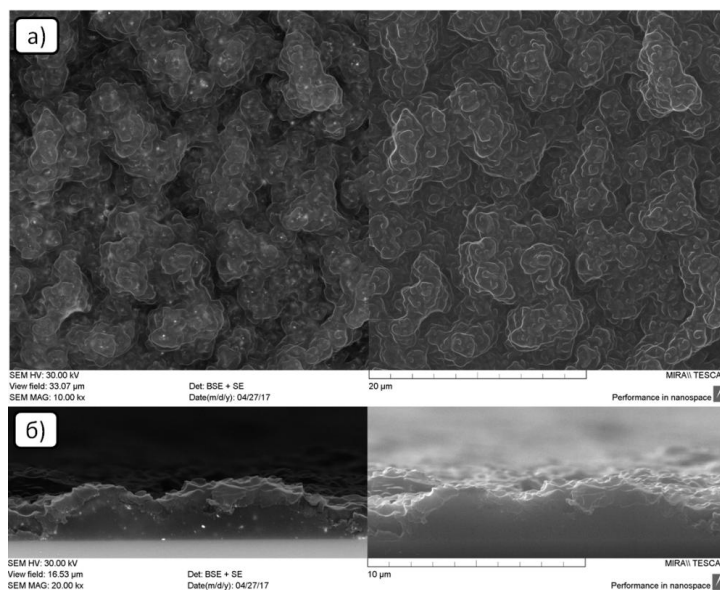
На протяжении последних двух десятилетий уделяется большое внимание разработке и исследованию металл-полимерных композиционных материалов [1,2]. А, благодаря открывающимся широким возможностям применения этих материалов, внимание к ним не ослабевает и в настоящее время [3-6]. Важным аспектом при разработке и исследовании новых композиционных материалов является использование современных и качественных методов характеристики. Так, при формировании функциональных металл-полимерных покрытий с развитой поверхностью важно иметь представление не только о морфологии поверхности, но и о равномерности распределения частиц наполнителя. Решение подобных задач возможно при использовании сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Рассмотрим, к примеру, исследование морфологии поверхности металл-полимерного покрытия с модифицированной в плазме высокочастотного разряда аргона поверхностью.

В качестве исходных материалов использовался вольфрам порошкообразный и гранулированный полистирол. Исходные материалы подвергались совместной обработке в шаровой планетарной микромельнице Pulverisette 7 (Fritch, Германия). Полученный в результате помола порошок W+ПС помещался в пробирку с органическим растворителем CCl<sub>4</sub>, в соотношении 1:10 по весу. Полученная суспензия подвергалась обработке в УЗ ванне в течении 20 минут с периодическим помешиванием, до полного растворения полистирола. После помола размер частиц вольфрама составил в среднем 100 нм (анализатор размеров частиц Zetasizer Nano Series, Malvern Instruments Ltd, Англия). Металл-полимерное покрытие получалось путём диспергирования полученной суспензии на поверхность подложки (монокристаллическая пластина кремния). Модификация поверхности осуществлялась в камере вакуумной установки Orion-40T(VTC, Республика Корея). Морфологический анализ проводился с использованием электронного растрового микроскопа Mira II (Tescan, Чехия).



На рисунке 1 представлено СЭМ - изображение: а) поверхности и б) скола полученной плёнки. Микрофотографии получены в режиме BSE (отражённых электронов) и SE (вторичных электронов). Использование BSE режима позволяло определить наличие включений микрочастиц вольфрама и оценить их распределение по объёму покрытия. SE режим позволял подробнее изучить морфологию поверхности – форму и размер пор.



**Рис. 1.** Микрофотографии металл - полимерного покрытия: а) поверхности и б) скола, полученные в режимах BSE(слева) и SE(справа). Содержание вольфрама 5 об.%.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 17-307-50007 и 16-07-00821).

1. А. Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд, М. : Химия, 2000, 672 с.
2. А. Safari, E.K. Akdogan, Springer Science & Business Media, 2008, 481 p.
3. М.К. Керимов, М.А. Курбанов, А.А. Мехтили и др. ЖТФ, 2011, 81, 127-134
4. С.А. Завьялов и др. Химическая физика, 2007, 26, 4, С. 81-87.
5. А.В. Смирнов, И.А. Горбачёв, И.В. Синёв, Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, 2015, 7, С. 471-478.
6. А.В. Смирнов и др. Радиотехника, 2016, 11, С. 42-45.

## Исследование упругих напряжений на границах раздела КНИ гетероструктуры микроэлектромеханического преобразователя давления с изолированной тензорамкой

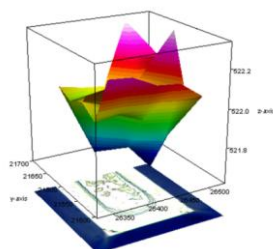
Л.В. Соколов<sup>1</sup>, Н.А. Агафонова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Филиал АО «РПКБ» в городском округе Жуковский, Московская обл., Россия

<sup>2</sup> ООО «НИК», г.о. Жуковский, Московская обл., Россия

Исследовали распределение упругих напряжений на границах раздела микромеханической структуры «кремниевая тензорамка-слой стекловидного диэлектрика-кремниевая мембрана» и топологии локальной области на поверхности переходного слоя чипов МЭМС-КНИ преобразователей давления с изолированной 3D тензорамкой [1]. Для исследований использовались дисперсионный микроскоп комбинационного рассеяния SENTERA Bruker Optics - Рамановская спектроскопия и растровый электронный микроскоп Hitachi TM-3000 - топология поверхности переходного слоя.

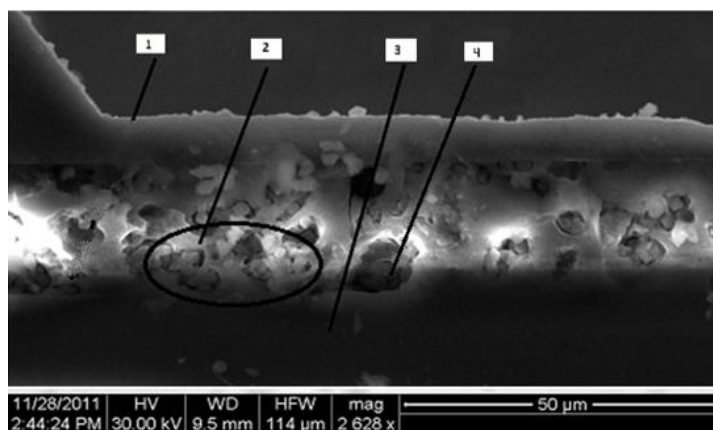
Результаты исследований локальной области микромеханической структуры позволили определить области повышенных упругих напряжений по границам раздела мембраны (100) с гранью [111] и на поверхности грани [111] вблизи мембраны, а также локальные области пониженных напряжений на поверхности мембраны вблизи продольной оси симметрии (рис.1). Полученные результаты подтверждают известную теорию микромеханики о повышенных уровнях напряжений на рельефных участках мембранной структуры, являющихся микро концентраторами упругих напряжений, а также соответствуют результатам моделирования упругих напряжений в микропрофилированной мембране МЭМС-КНИ тензопреобразователя методом конечных элементов [2].



**Рис. 1.** Интерпретация результатов распределения упругих напряжений на границах раздела по изменению волнового числа пика.

Установлены возможные причины асимметрии упругих напряжений на тензорамке (симметричный измерительный мост Уинстона), обусловленные локальными структурными изменениями в переходном слое на границе раздела кремний - стекловидный диэлектрик (рис.2) в процессе термокомпрессионного сращивания кремниевых пластин с образованием кластеров атомов кремния и кластеров ионов бария и алюминия, входящих в состав синтезированного стекла  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [3].

Авторы работы выражают благодарность старшему научному сотруднику МИЭТ А.И. Ермолаевой за образцы КНИ пластин и инженеру ООО«Bruker» В.В. Репникову за совместные исследования упругих напряжений на чипах МЭМС-КНИ тензопреобразователей давления методом Рамановской спектроскопии.



**Рис. 2.**РЭМ изображение фрагмента поперечного скола чипа преобразователя давления за пределами тензорамки: 1 – слой стекловидного диэлектрика; 2 – локальная область переходного слоя на границе раздела с мембраной; 3 – кремниевая мембрана; 4 – кластерные образования атомов кремния.

1. *Соколов Л.В.* Высокостабильные высокотемпературные микроэлектромеханические преобразователи нового поколения на основе гетероструктуры кремний-на-изоляторе // Измерительная техника, 2009, 9, 18-20.

2. *Sokolov L.V., Agafonova N.A.* Computer modeling of elastic tension fields of MEMS tensoconverters with micro-perforated membrane structure. Proceeding of the International Conference «Micro- and Nanoelectronics-2016», Moscow, 2016, p.160.

3. *Н.И.Кошелев, О.Ю.Семенов, А.И. Ермолаева.* Формирование структур кремний-на-изоляторе методом термокомпрессионного сращивания кремниевых пластин через слой стекловидного диэлектрика // Перспективные материалы, 2000, 6, 21-25.

## Анализ химического состава пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ на гибких подложках методом резерфордовского обратного рассеяния

А.В. Станчик<sup>1</sup>, С.В. Константинов<sup>2</sup>, С.А. Башкиров<sup>1</sup>, В.Ф. Гременок<sup>1,4</sup>,  
А.В. Петлицкий<sup>3</sup>, Т.В. Петлицкая<sup>3</sup>, В.В. Хорошко<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*«Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», 220072,  
г. Минск, ул. П. Бровки 19, Беларусь*

<sup>2</sup>*НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко»  
Белорусского государственного университета, 220108, г. Минск, ул. Курчатова 7,  
Беларусь*

<sup>3</sup>*ОАО «ИНТЕГРАЛ», 220108, г. Минск, ул. Корженевского 12, Беларусь*  
<sup>4</sup>*УО «Белорусский государственный университет информатики и  
радиоэлектроники», 220013, г. Минск, ул. П. Бровки 6, Беларусь*

Тонкие пленки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe), содержащие широко распространенные компоненты в земной коре, представляют большой интерес из-за ожидаемой более низкой стоимости по сравнению с тонкопленочными материалами  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  и  $\text{CdTe}$  [1]. Использование гибких металлических подложек для солнечных элементов является перспективным по ряду причин: дешевизна, легкость, долговечность, устойчивость к высокотемпературным процессам изготовления и возможность использования промышленной рулонной технологии, что приводит к дополнительному снижению себестоимости продукции [2].

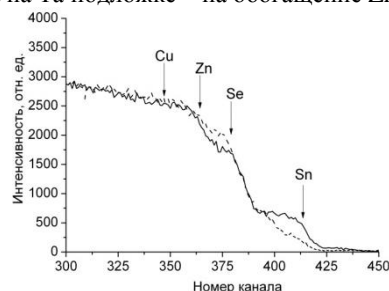
Целью данной работы является исследование химического состава пленок CZTSe, полученных послойным электрохимическим осаждением на гибких подложках из фольг Mo и Ta с последующей селенизацией [3].

Химический состав пленок CZTSe изучен с помощью метода резерфордовского обратного рассеяния (POP) [4] ионов гелия на ускорителе легких ионов AN 2500 фирмы «High Voltage Engineering Europe B.V.» (Аммерсфорт, Нидерланды) с энергией пучка ионов гелия 1,5 МэВ и разрешением детектора 15 кэВ. Обработка полученных спектров проводилась с использованием программного комплекса SIMNRA 6.0.

На рисунке 1 представлены типичные спектры POP для пленок CZTSe на Mo-фольге. Спектры содержат ступеньки, что характерно для пленок, нанесенных на толстые подложки с равномерным распределением атомов по толщине. Аналогичные спектры были получены для пленок CZTSe на Ta-фольге. В нашем случае толщина металлических подложек Mo и Ta составляет 0.1 мм.

Полученные спектры POP пленок CZTSe не позволяют судить о наличии или отсутствии переходной зоны пленка-подложка ( $\text{MoSe}_2/\text{TaSe}_2$ ). Парциальные спектры POP пленки CZTSe и подложки являются

перемешанными, т.к. структурообразующие атомы подложки, Mo и Ta, имеют большой атомный номер, что существенно затрудняет количественный элементный анализ. Тем не менее, рассчитанные атомные соотношения Zn/Sn и Cu/(Zn+Sn) для пленок CZTSe на Mo подложке (таблица 1) указывают на обогащение Zn и Cu, а на Ta подложке – на обогащение Zn и обеднение Cu.



**Рис. 1.** Типичный спектр POP ионов гелия с энергией 1,5 МэВ от пленки CZTSe на Mo-фольге. Стрелками указаны энергии ионов гелия, рассеянных соответствующими атомами, находящимися на поверхности пленок

**Таблица 1.** Элементный состав пленок CZTSe на Mo- и Ta-фольге

Тип подложки	Элементный состав, ат. %				Атомные соотношения	
	Cu	Zn	Sn	Se	Zn/Sn	Cu/(Zn+Sn)
Mo-фольга	27,52	11,24	8,85	52,39	1,27	1,34
Ta-фольга	24,90	20,03	10,96	44,11	1,83	0,80

Во всех случаях рассчитанная толщина слоя  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  по результатам POP в среднем составляет 1,73 мкм.

Таким образом, полученные с помощью POP результаты для пленок CZTSe на Mo- и Ta-фольге незначительно отличаются от полученных ранее данных рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии [3].

Работа выполнена в рамках НИР по гранту НАН Беларуси и ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии».

1. *M.P. Paranthaman. Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells // M.P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R.N. Bhattacharya – Switzerland, Springer International Publishing. – 2016.– Vol. 218.– p. 25.*

2. *M. Pagliaro. Flexible Solar Cells // M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna. – Italy, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.KgaA. – 2008. – p. 190.*

3. *A.V. Stanchik, V.F. Gremenoka, S.A. Bashkirova, M.S.Tivanovb, R.L. Juskenasc, G.F. Novikovd, R. Giraitisc, A.M. Saade. Semiconductors. 2018, 52, 227–232.*

4. *Э.Т. Шунатов. Обратное рассеяние быстрых ионов: Теория, эксперимент, практика. – Издательство Ростовского университета, 1988. – 160с.*

## **Подготовка поперечных сколов для РЭМ методом трехлучевой ионной резки**

С.И. Суродин<sup>1,2</sup>, Е.Л. Шоболов<sup>1</sup>, Д.Е. Николичев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Филиал ФГУП «РФЯЦ ВНИИЭФ» «Научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю.Е. Седакова», 603950, г. Нижний Новгород, Россия

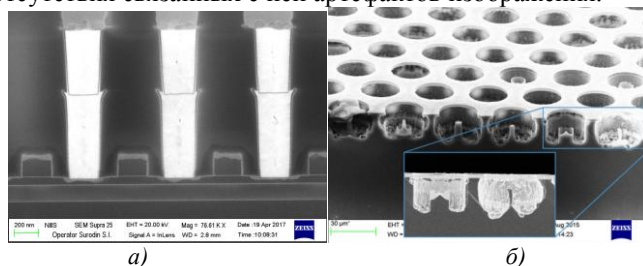
<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, Россия

Набор методов, комплексно реализуемых на базе растрового электронного микроскопа, составляют эффективную аналитическую базу для применения в области технологии материалов. Однако, в полной мере использовать возможности РЭМ удастся только при условии наличия качественно подготовленных образцов. На сегодняшний день на рынке оборудования для высококачественной пробоподготовки предлагается широкий спектр методов обработки и оборудования для их реализации. Многим производителям удалось достичь значительных успехов в разработке инструментов для прецизионной механической пробоподготовки, однако наилучших результатов удастся достичь с применением ионно-лучевых методов. Качественным скачком в области анализа поперечной структуры является массовое распространение технологии резки сфокусированным ионным пучком, однако такое оборудование, помимо сложности, отличается высокой стоимостью.

Наиболее универсальным методом подготовки поперечных срезов для РЭМ является резка дефектной кромки образца расфокусированным пучком ионов  $Ag^+$  через маску. Являясь относительно простым и дешевым, метод подходит для широкого спектра материалов, обеспечивает высокое качество анализируемой поверхности без модификации исходной структуры, а также возможность получения поперечного сечения на образцах, требующих деликатной обработки. К недостаткам данного метода следует отнести невысокую точность позиционирования линии реза (~10 мкм), что ограничивает его применимость для локального анализа. В филиале ФГУП «РФЯЦ ВНИИЭФ» «НИИИС им. Ю.Е. Седакова» данный метод реализован в виде трехлучевой ионной резки. Три расфокусированных ионных пучка с однородным радиальным распределением сходятся в выбранной точке на поверхности образца, обеспечивая высокую равномерность процесса резки в области размером до 10 мм, охватывающей целевую точку. Установка позволяет варьировать ускоряющее напряжение источников ионов от 0,5 до 8 кВ, при токе ионов 1

– 3 мА, достигая при этом скорости травления 10 – 100 мкм/ч в зависимости от материала образца.

На рисунке 1а приведен снимок поперечного среза микросхемы с проектными нормами 180 нм после ионной резки при энергии пучков 6 кэВ (ток 2,2 мА). Видно, что его поверхность имеет высокое качество и пригодна для анализа даже самых тонких слоев и мелких дефектов. Несмотря на наличие в слоях материалов, характеризующихся большими различиями во взаимодействии с ускоренными ионами  $Ar^+$  (W, Al, Si,  $SiO_2$ ), при указанных параметрах удается обеспечить равномерное травление поперечной плоскости. Низкая шероховатость подготовленной поверхности создает условия для стабилизации зарядки и практически полного отсутствия связанных с ней артефактов изображения.



**Рис. 1.** РЭМ-изображения: а) поперечной структуры образца микросхемы; б) объемных структур в кремнии.

На рисунке 1б представлен снимок объемных структур, используемых в изделиях микросистемной техники. Особенностью образцов данного типа является то, что размеры структур достигают десятков и сотен микрон при толщинах приборных слоев порядка десятков нанометров. Прецизионная обработка таких структур нетривиальная задача, так как механическое воздействие разрушает хрупкие слои и структуры целиком, а ионная полировка, вследствие неоднородности процесса распыления поверхности с сильно развитым рельефом, приводит к появлению дефектов и увеличению шероховатости. Для решения таких задач нами был разработан режим ионной резки образцов со стороны подложки. Принципиальная возможность такого подхода обеспечивается тем, что процесс резки характеризуется высокой скоростью, а предварительное утонение подложки позволяет существенно сократить время травления. Поперечный скол на рис. 1б характеризуется высоким качеством. В ходе подготовки образца не были разрушены даже самые хрупкие структуры, скол которых не может быть получен с применением других методов.

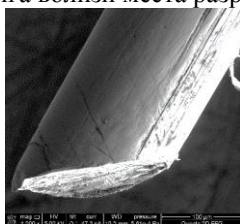
## Исследование конструкционных аморфных проводов Со-сплава методом электронной микроскопии

Т.Р. Чуева, В.В. Молоканов, Н.В. Умнова, П.П. Умнов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119334, г. Москва, Россия*

Аморфные провода диаметром более 50 мкм представляют собой новую группу аморфных материалов, в которых может быть реализован высокий комплекс механических, физических, магнитных, коррозионных свойств [1-2]. Прочность при растяжении аморфных проводов сопоставима с прочностью высокопрочных сталей. Такие провода имеют большие перспективы практического использования не только в качестве функциональных, но и в качестве конструкционных материалов. Данные о механических свойствах проводов, обычно, получают по результатам испытаний на растяжение и фрактографии изломов. Однако, аморфные провода обладают особым механизмом деформации, связанным с образованием, распространением и взаимодействием полос сдвига на поверхности провода [3-4]. Исследование изломов и характера сетки полос сдвига методом SEM позволяет определить вид излома, оценить плотность и глубину раскрытия сетки полос сдвига, а также способность провода к пластической деформации.

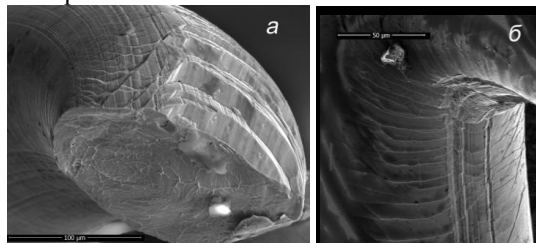
Проведен анализ изломов и сетки полос сдвига на поверхности аморфного провода диаметром 200 мкм модельного сплава  $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$  после испытания на растяжение исходного провода и провода с узлом на двулучевом растровом электронном микроскопе FEI Versa 3D в режиме вторичных электронов. В обоих случаях под действием растягивающих напряжений разрыв происходит под углом  $45^\circ$  к оси провода с образованием венозного излома. Однако, в первом случае на боковой поверхности провода образуются несколько неглубоких тангенциальных полос сдвига вблизи места разрушения (рис. 1).



**Рис.1.** Вид боковой поверхности аморфного провода Со-сплава диаметром 200 мкм после испытания на растяжение исходного провода.



При формировании узла провод испытывает напряжения изгиба. Вид сеток полос сдвига на внешней и внутренней поверхности провода имеет существенные отличия. На внешней поверхности фиксируется сетка из трех типов полос сдвига: поперечных, тангенциальных и полос ветвления. Поперечные полосы имеют частичное сдвиговое раскрытие (рис. 2а). Частота полос сдвига увеличивается по мере увеличения степени растягивающих напряжений.



**Рис.2.** Вид аморфного провода Со-сплава диаметром 200 мкм после испытания на растяжение провода с узлом: а) внешняя поверхность и венозный излом, б) внутренняя поверхность

На внутренней поверхности провода формируется регулярная плотная сетка поперечных полос сдвига, которая при увеличении сжимающих напряжений измельчается, сдвигается и образует характерную чешуйчатую поверхность (рис. 2б).

Благодаря раскрытой сетке на внешней поверхности и чешуйчатой сетке на внутренней поверхности обеспечивается сохранение формы провода, заданной при изгибе. При этом эффективное поперечное сечение провода уменьшается, а сердцевина провода находится под действием упругих напряжений. Этим также можно объяснить уменьшение значения прочности при испытаниях на растяжение провода с узлом с 3000 МПа ( $\gamma$  исходного) до 1900 МПа. Таким образом, формоизменение провода происходит за счет частичного разрушения исходного объема, т.е. проявляется эффект псевдопластичности. Метод SEM позволяет объяснить особенности разрушения провода в зависимости от прилагаемых нагрузок и прогнозировать его эксплуатационные свойства.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.

1. *Liao W. et al. Materials Letters* (2013), 97, 195-197.
2. *Молоканов В.В., Чуева Т.Р., Умнов П.П., Шалыгина Е.Е., Симаков С.В. Перспективные материалы* (2016), 2, 5-11.
3. *Schuh C.A., Hufnagel T.C., Ramamurty U. Acta Materialia* (2007), 55-12, 4067-4109.
4. *Глезер А.М., Молотиллов Б.В. ФММ* (1990), 69-2, 5-28.

## **Исследование механизмов деформации и разрушения полимерного композита с углеродными нанотрубками *in-situ* при динамическом нагружении в РЭМ**

Т.И. Юдинцева<sup>1</sup>, А.Ю. Рашковский<sup>1</sup>, Т.Г. Дмитриева<sup>1</sup>, А.В. Радугин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «Системы для Микроскопии и Анализа», г. Москва, РФ

<sup>2</sup> ООО «Углерод Чг», г. Черноголовка, Московская область, РФ

Прогресс в полимерной индустрии в последние десятилетия связан главным образом с полимерными композиционными материалами (ПКМ). Особым классом ПКМ являются полимерные нанокомпозиты. Отличительной особенностью данных наполнителей является размер составляющих их элементов (частиц, пластин, волокон и т.д.), который преимущественно должен быть менее 100 нм. [1] Свойства композитов такого типа могут изменяться при очень малых изменениях концентрации наполнителя благодаря его большой удельной поверхности и интенсивному межмолекулярному взаимодействию с полимером. [2]

Одним из аспектов, имеющим первостепенное значение при рассмотрении композитов, является возможность достижения требуемых механических свойств. Следует отметить, что механические характеристики композитов определяются главным образом качеством адгезии на поверхности раздела «матрица–армирующий наполнитель». [3] В настоящее время активно разрабатываются новые способы получения и исследования свойств различных полимерных нанокомпозитов.

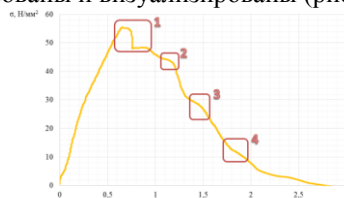
Целью данной работы являлась характеристика изменений микроструктуры полимерного композита, используемого в качестве прекурсора активного электрода, на основе полимерных матриц из низко/высокомолекулярных углеводородов и углеродных нанотрубок, при его динамическом нагружении *in-situ*. Определялись следующие параметры:

- нагрузка, при которой появляются отслоения нанотрубок от полимерной матрицы,
- наличие образования дефектов (поры, трещины),
- месторасположение образующихся дефектов (матрица, граница раздела матрица/нанотрубки),
- абсолютное удлинение образца до момента разрушения.

В рамках представленной работы были подготовлены образцы, представляющие собой тонкую пленку полимерного композита круглой формы, диаметром ~2 мм, на подложке длиной 15-20 мм и шириной 4-6

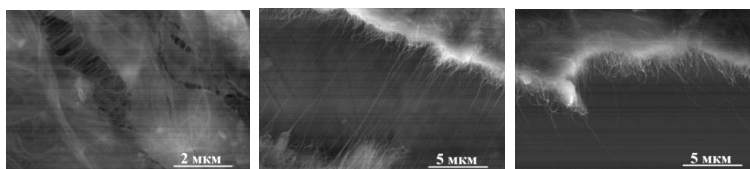
мм. Для проведения испытаний на растяжение, использовался столик Deben Microtest 200N Tensile Stage с тензодатчиками в диапазоне от 2 Н до 200 Н. Визуализация поверхности ПКМ проводилась с помощью растрового электронного микроскопа FEI Versa 3D в режиме низкого вакуума.

Для каждого образца были построены диаграммы растяжения в координатах напряжение-деформация, где отчетливо видны характерные точки, которые свидетельствуют о различных этапах разрушения материала (рисунок 1). Благодаря проведению эксперимента *in-situ*, эти этапы были охарактеризованы и визуализированы (рисунок 2).



**Рис. 1.** Пример диаграммы растяжения образца полимерного композита.

1 – Предельная относительная нагрузка (отрыв волокон УНТ от полимерной матрицы), 2 – Разрушение полимерной матрицы, 3 – Разрушение подложки, 4 – Разрушение волокон УНТ



**Рис. 2.** Различные стадии разрушения композита на основе углеродных нанотрубок в полимерной матрице при динамическом нагружении в РЭМ

Также была выявлена зависимость механических свойств полимерного композита от концентрации углеродного наполнителя в полимерном композите.

1. А.Ю. Беданов, А.К. Микитаев, В. А. Борисов, М. А. Микитаев. Полимерные нанокомпозиты: современное состояние вопроса. — [newrusnano.explosion.ru/sadm\\_files/disk/Docs/2/43/43\(26\).pdf](http://newrusnano.explosion.ru/sadm_files/disk/Docs/2/43/43(26).pdf).

2. А. К. Микитаев, Г. В. Козлов, Г. Е. Заиков. Полимерные нанокомпозиты. Многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009, 278.

3. Д. В. Севастьянов, М. С. Дориомедов, М. И. Дасковский, С. Ю. Скрипачев. Самоармированные полимерные композиты (обзор), Труды ВИАМ, 2017, 4.

## КЛ исследование гибридных органо-неорганических перовскитов, не содержащих Pb

Е.Е. Якимов<sup>1</sup>, Е.Б. Якимов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

Разработка солнечных элементов на основе гибридных органо-неорганических материалов с перовскитной структурой в настоящее время является динамично развивающимся направлением в солнечной энергетике. Одной из важных проблем в этом направлении является разработка фотоэлектрических преобразователей на основе материалов, не содержащих дорогостоящих и токсичных компонентов, а также удешевление технологии их производства. В настоящей работе методом катодолуминесценции (КЛ) в растровом электронном микроскопе проведены исследования ряда поликристаллических гибридных органо-неорганических перовскитов для оценки ширины запрещенной зоны, которая является важным параметром для материалов солнечной энергетики.

Исследования проводились в растровом электронном микроскопе JSM 6490 (Jeol), оснащённом системой для катодолуминесценции MonoCL3. Спектры КЛ измерялись при комнатной температуре.

Был исследован целый ряд материалов с разными металлами и разной длиной органической цепочки. Однако заметную люминесценцию удалось получить только для трех из них:  $[(\text{CH}_2)_3(\text{NH}_3)_2]\text{BiCl}_5$ ,  $[(\text{CH}_2)_7(\text{NH}_3)_2]\text{MnCl}_4$  и  $[(\text{CH}_2)_7(\text{NH}_3)_2]\text{CaCl}_4$ .

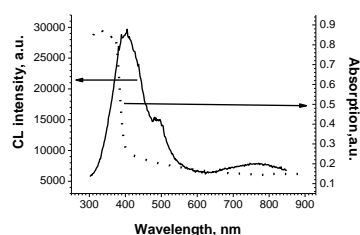


Рис. 1. Спектры КЛ и оптического поглощения кристалла  $[(\text{CH}_2)_3(\text{NH}_3)_2]\text{BiCl}_5$ .

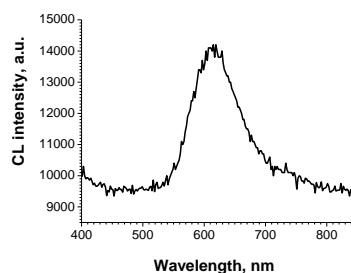


Рис. 2. Спектр КЛ кристалла  $[(\text{CH}_2)_7(\text{NH}_3)_2]\text{MnCl}_4$ .

В качестве примера, на Рис. 1 и 2 приведены спектры КЛ для  $[(\text{CH}_2)_3(\text{NH}_3)_2]\text{BiCl}_5$ ,  $[(\text{CH}_2)_7(\text{NH}_3)_2]\text{MnCl}_4$ . На Рис. 1 приведен также спектр оптического поглощения. Сопоставление спектров КЛ и оптического поглощения позволяет оценить ширину запрещенной зоны для  $[(\text{CH}_2)_3(\text{NH}_3)_2]\text{BiCl}_5$  примерно как 3.1-3.15 эВ. Для  $[(\text{CH}_2)_7(\text{NH}_3)_2]\text{MnCl}_4$  и  $[(\text{CH}_2)_7(\text{NH}_3)_2]\text{CaCl}_4$  оценка значений ширины запрещенной зоны из положения максимума спектра КЛ дает значения 2 и 2.5 эВ соответственно. Полученные значения могут быть использованы для оценки эффективности солнечных элементов на основе этих соединений.

## ИЗМЕРЕНИЕ ДИФФУЗИОННОЙ ДЛИНЫ В $\text{Ga}_2\text{O}_3$

Е.Е. Якимов<sup>1</sup>, А.Ю. Яковлев<sup>2</sup>, Е.Б. Якимов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  в настоящее время рассматривается как перспективный материал для силовой электроники. Согласно предсказаниям теории, дырки в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  образуют автолокализованные поляроны. Если такие поляроны остаются неподвижными при комнатной температуре, они должны сильно влиять на подвижность неравновесных электронов, резко понижая их диффузионную длину. Поэтому измерения диффузионной длины неравновесных носителей заряда в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  важны не только для характеристики качества материала, но и для проверки предположения об автолокализации дырок, по крайней мере, при комнатной и более высоких температурах. В настоящей работе методом наведенного тока измерялась диффузионная длина в толстых пленках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , выращенных методом гидридной газофазной эпитаксии на подложке  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Часть образцов облучалась протонами с энергией 10 МэВ.

На рис. 1 приведено изображение фрагмента образца  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в режиме наведенного тока. Видно, что ширина изображения дислокаций (темные точки) существенно меньше размеров области генерации, которые при 35 кэВ достигают нескольких мкм, что свидетельствует о том, что диффузионная длина в этом образце меньше 1 мкм. В этом случае, как показано в [1], наиболее достоверные значения диффузионной длины получаются из измерений зависимости наведенного тока от энергии пучка и сравнения ее с рассчитанной зависимостью. Для расчетов наведенного тока, прежде всего, было необходимо рассчитать зависимость скорости генерации неравновесных e-h пар от глубины, поскольку такие расчеты для  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ранее не проводились. Расчеты методом Монте Карло позволили аппроксимировать эту зависимость как

$$h(z) = \frac{2 \cdot 175}{R} \exp\left[-A \left(\frac{z}{R} - 0.16\right)^2\right],$$

где  $R(\text{nm}) = 10 \cdot E_b(\text{keV})^{1.75}$  – глубина проникновения электронов и

$$A = \begin{cases} 24.5, & z < 0.16 \cdot R \\ 7.3, & z \geq 0.16 \cdot R \end{cases}$$

Далее диффузионная длина определялась из подгонки экспериментальной зависимости наведенного тока от энергии расчётной. В качестве примера, на рис. 2 приведены измеренные и рассчитанные зависимости для исходного и облученного образцов. Для диффузионной длины были получены значения 420 и 220 нм для исходного и облученного образцов соответственно.

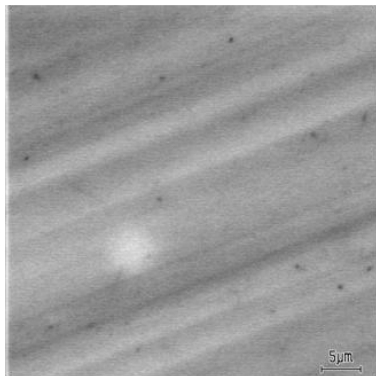


Рис. 1. Изображение исходного образца  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в режиме наведенного тока, полученное при 35 кэВ.

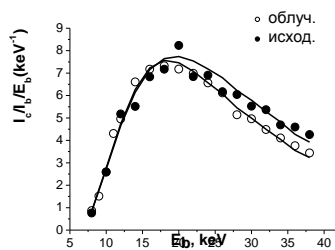


Рис. 2. Измеренные (символы) и рассчитанные (линии) зависимости наведенного тока от энергии пучка.

1. E.B. Yakimov. J. Alloys Compd, 2015, 627, 344–351.

Секция 5

Методы электронной микроскопии и микроанализа в  
исследовании предметов культурного наследия.



## **Опыт использования электронной микроскопии для уточнения технологии ранее выполненных реставрационных работ на белокаменном портале бахчисарайского ханского дворца**

Е.И. Антонова<sup>1</sup>, И.Ф. Кадикова<sup>1</sup>, А.С. Макарова<sup>1</sup>

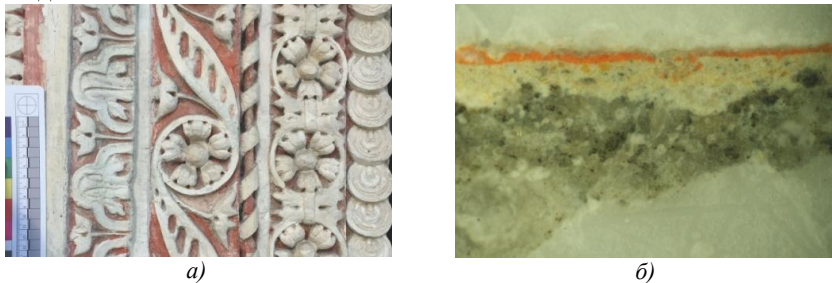
<sup>1</sup> *Государственный научно-исследовательский институт реставрации (ГосНИИР), 107014, г. Москва, ул. Гастелло, 44 стр. 1, Россия*

Резной белокаменный портал бахчисарайского ханского дворца – уникальный для Крыма памятник ренессансного архитектурного декора. Портал был создан в 1503-1504 гг. итальянским архитектором Алевизом Новым Фрязиным, приехавшим в Россию по приглашению Ивана III [1]. Памятник сложен из нескольких блоков известняка и располагается во внутреннем дворе дворцового комплекса. Богатая полихромная резьба сплошь покрывает его поверхность (Рис. 1а). В 2016 г. сотрудниками ФГБНИУ «ГОСНИИР» были проведены комплексные исследования по определению сохранности портала и разработке рекомендаций по профилактическому уходу и реставрации. Для характеристики текущего состояния памятника критически важным оказалось уточнить методику и материалы, использованные при предыдущей реставрации.

Последние реставрационные работы производились в 1992-1993 гг. [2]. Поскольку полноценная отчетная документация не сохранилась, либо не была подготовлена, воссоздать методику предыдущей реставрации удалось только при помощи комплексного физико-химического исследования пигментного состава и стратиграфии красочного слоя. В работе были использованы следующие методы: энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (сканирующий электронный микроскоп JSM 5610LV, оснащенный спектрометром INCA (Oxford), поляризационная микроскопия в проходящем свете (микроскоп ПОЛАМ Л-312М, ЛОМО), ИК-микроспектроскопия (ИК-микроскоп LUMOS, Bruker); структуру красочного слоя исследовали на поперечных шлифах в отраженном поляризованном свете (микроскоп ПОЛАМ Р-312).

Установлено, что в 1990-ых гг. весь рельеф лицевой стороны портала был «проработан» доделочной массой, с помощью которой был наращён объем и «уточнены» контуры элементов. Дважды менялась концепция покраски. В качестве основы для красочных слоев на лицевой поверхности портала была использована гипсовая подготовка, положенная по слою

поливинилацетатного клея (ПВА). Под толстым слоем пленки ПВА был обнаружен еще один подготовительный слой из смеси кальцита и гипса, который, вероятно, служил для черного выравнивания поверхности под покраску. В качестве основного хроматического пигмента верхнего красочного слоя был использован свинцовый сурик (фон резьбы), в нижележащем слое на фоне резьбы идентифицированы титановые белила (Рис. 1б). На внутренних гранях притолок подготовительного слоя не обнаружено - нижний красочный слой нанесен непосредственно на камень. На небольшом участке правой пилястры был оставлен зондаж, демонстрирующий авторскую резьбу и сохранившиеся на ней следы покраски. На участках зондажа были обнаружены остатки зеленого красочного слоя, состоящего из смеси берлинской лазури, осажденной на барит, желтого хрома и гипса; красно-кирпичный красочный слой, состоящий из свинцового сурика и кальцита; бордовая покраска из смеси темно-красной охры с кальцитом, кварцем и небольшим количеством искусственного ультрамарина. По набору пигментов можно предположить, что красочный слой был выполнен не ранее середины XIX в. [3]. Таким образом, проведенные в 1992-93 гг. реставрационные работы в значительной степени скрыли авторскую резьбу начала XVI в., снизив аутентичность памятника и затруднив его восприятие, как живого «свидетеля эпохи».



**Рис. 1.** а) фрагмент белокаменной резьбы портала; б) микрофотография в отраженном поляризованном свете среза реставрационных доделок и покрасок базы левой пилястры.

Список литературы:

1. Полное собрание русских летописей (ПСРЛ). Т. XX. М., Языки славянских культур, 2005, 369.
2. Отчет о реставрации портала Алевиза Нового в Бахчисарайском государственном историко-архитектурном заповеднике. Киев, 1994, 6.
3. *Гренберг Ю.И.* От фаюмского портрета до постимпрессионизма. История технологии станковой живописи. М., 2003, 135-139.

## **Исследование влияния процесса лазерной очистки на состав и микротопографию поверхности старинных монет**

Н.С. Курганов<sup>1,2</sup>, Ю.В. Петров<sup>1</sup>, А.В. Поволоцкая<sup>1</sup>, Д.В. Панькин<sup>1</sup>, А.В. Курочкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9  
г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт Истории Материальной Культуры Российской Академии Наук, 191186  
Дворцовая наб., 18., г. Санкт-Петербург, Россия

Лазерная чистка в настоящий момент является одной из наиболее перспективных технологий реставрации объектов культурного наследия. Данная технология может быть успешно применена для удаления наслоений различного происхождения с поверхности старинных металлических объектов: коррозионных образований, загрязнений различного происхождения, полимерных покрытий. Эта технология может быть использована и для удаления темнеющего лака, олифы, льняного масла с поверхности картин, загрязнений и биоповреждений с поверхностей скульптур, очистки бумаги. Данная технология может быть применена в тех случаях, когда стандартные методы очистки (химические или механические) оказываются малоэффективными или не достаточно контролируемы.

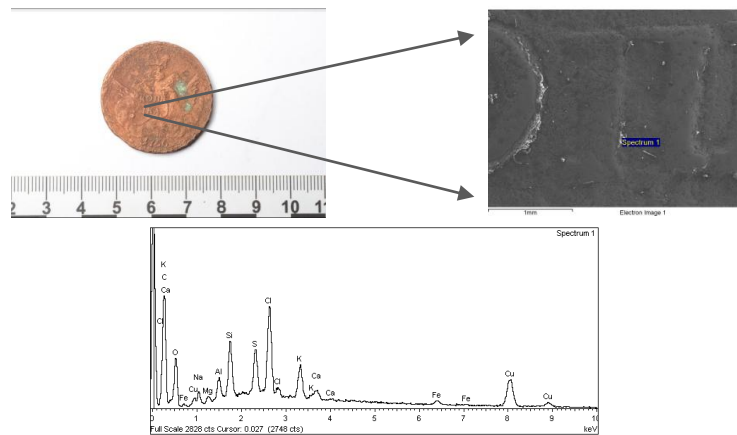
На археологических находках из бронзы и других медных сплавов происходит образование слоев различного минерального состава. Их образование происходит в течение длительного нахождения в земле, и затем при извлечении в процессе археологических раскопок их состав подвергается естественным модификациям в современной атмосфере. Группа образовавшихся в почве и относительно стабильных в атмосфере основных карбонатов меди (малахит, азурит), относится к так называемой «благородной патине». Эти слои ценятся как свидетельство подлинности, и часто бережно сохраняются в процессе реставрации. Минералы, входящие в группу Cu-Si (нантокит, атакамит, паратакамит и проч.) не так стабильны и во влажной атмосфере и участвуют в активных коррозионных процессах, ведущих к разрушению объектов. Данный класс минералов, как правило, удаляется с поверхности во время реставрации. Лазерная очистка является перспективным методом для избирательного удаления минералов, ответственных за активную коррозию, в то время как слои с минералами «благородной патины» могут быть сохранены на поверхности объекта.

Данная работа посвящена исследованию возможности использования лазерной очистки для определенных этапов реставрации металлических артефактов.

В качестве источника лазерного излучения был выбран импульсный Nd:YAG лазер с длиной волны 1064 нм. Лазерная очистка проводилась в водной среде и в условиях нормальной атмосферы

Контроль результатов очистки производился методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Carl Zeiss Merlin) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) (Oxford instruments Inca X-act), а также методами ИК-Фурье спектроскопии (Nicolet 8700 ThermoFisherScientific) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (Senterra (Bruker)  $\lambda_{ex} = 785\text{нм}$  (1 мВт) и 532нм (0.2 мВт)).

На рисунке 1 представлена фотография монеты (1 копейка 1756 года) (а), СЭМ изображение участка (б) и рентгеновский спектр, полученный из выбранной области (в). На рис. 1а) видно, что на монете присутствует крупный участок светло-зеленого цвета, который без дополнительного исследования может быть отнесен как к благородной патине, так и к активной коррозии. На СЭМ изображении видны участки, на которых развиваются коррозионные процессы: это участки в углублении рельефа чеканки монеты, на которых наблюдаются нерегулярно расположенные включения. Повышенное содержание хлора на этих участках свидетельствует о возможности нахождения нестабильных минералов на поверхности.



**Рис. 1.** а) изображение монеты перед лазерной очисткой, б) СЭМ изображение области в центре монеты, в) ЭДС спектр выбранной области.

Работа выполнена с использованием оборудования Междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии» и центра «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Научного парка СПбГУ.

## **Исследование материала глазурованной керамики с помощью сканирующего электронного микроскопа.**

Р.В. Лобзова<sup>1</sup>, Л.О. Магазина<sup>2</sup>, А.С. Макарова<sup>1</sup>, А.В.Мастьякова<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>*ГосНИИР, Москва, ул. Гастелло 44,*

<sup>2</sup>*ИГЕМ РАН, Москва, Старомонетный переулок, 35.*

<sup>3</sup>*ИА РАН, Москва, ул. Дм. Ульянова, 19*

Аналитическая сканирующая электронная микроскопия применялась нами при исследовании образцов архитектурной керамики, отобранных как на фасадах существующих зданий, так из различных фондохранилищ. Результаты этих исследований приведены в работах [1-4]. В предлагаемой работе представлены аналитические данные по поливному сосуду XIII века, извлеченному из раскопа при проведении археологических работ Институтом археологии РАН в 2017 году на территории пгт. Гурзуф (Ялтинский округ).

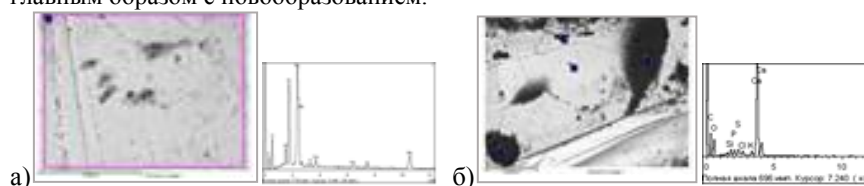
Исследуемый предмет представляет собой фрагменты чаши, изготовленной из красножгущейся глины (красный черепок). Внутренняя часть чаши покрыта светлой желтовато-зеленой поливой и декорирована тонкими волнистыми и прямыми линиями коричневой глазури.

Микроскопическое изучение фрагментов проводилось с помощью стереомикроскопа EZ4 D (Германия) и сопровождалось одновременной их фотофиксацией. Выявлены текстурно-структурные особенности черепка и поливы, поздние наслоения, представленные почковидными карбонатными новообразованиями от белого до желтоватого цвета. Детальное изучение микроморфологии некоторых проб, состава поливы и керамической основы (черепка) выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-5300 (Япония), со спектрометром Link ISIS (Великобритания). Анализы выполнены без учета углерода, пересчет элементного состава на окисную форму проведен по программе, принятой в ИГЕМ РАН.

Для поливы характерен мелкий цек и микропоры, которые на наружной поверхности имеют вид черных точек (Рис.1). Судя по элементному составу полива имеет кремнисто-свинцовый состав, содержание свинца более 50%. Из элементов-хромофоров выявлены железо и в отдельных участках никель. В качестве примеси в поливе присутствуют кальций, калий и алюминий. Темные точки в поливе представляют мельчайшие поры, выполненные кальцитом, в незначительном количестве сера и фосфор, в некоторых включениях отмечается хлор и калий. Наличие этих элементов связано с остатками солевых и почвенных загрязнений в виде карбоната, с примесью фосфатов, сульфатов и хлоридов. Поливу по содержанию окиси свинца можно отнести к свинцовой, по отсутствию

щелочей – бесщелочной, по типу хромофора – к железистой с примесью никеля. Морфологические особенности поливы выражены в наличии в стекловатой фазе трубчатых образований (свилей?), микротрещин и микропор. Подобные трубчатые образования наблюдались в некоторых образцах кремнисто-свинцовых глазурей, в частности в ранних поливах зеленого цвета некоторых изразцов из собрания НовоДевичьего монастыря

Отмечается резкое различие химического состава поливы и черепка. Оно выражено как в различном содержании основных петрогенных компонентов – кремнезема, глинозема, так и сидерофильных - оксидов железа.. Оксид титана, а также щелочные оксиды калия и натрия присутствуют только в керамической основе (черепке). По соотношению кремнезема к глинозему и характеру щелочей можно предположить каолин - монтмориллонитовый состав глин, использованных при изготовлении чаши. Наличие в этих глинах повышенного содержания оксидов железа и титана, при обжиге придает красноватые оттенки черепку. Содержание извести (в форме кальцита) связано главным образом с новообразованием.



**Рис. 1** Электронно-микроскопические снимки и энерго-дисперсионные спектры: а- поливы, б- черных точек.

#### Список литературы

1. Лобзова Р.В., Ярош В.Н. Методические подходы в технологическом исследовании объектов из керамики в музейных коллекциях: на примере коллекций ГИКМЗ «Московский Кремль» и МГОМЗ «Коломенское. // Вопросы музеологии, №1(5), 2012. СПб Госуниверситет. С.133-139.
2. Лобзова Р.В. Ярош В.Н. Петрографические исследования изразцов фасадного декора храмов Великого Устюга. Вестник РУДН. №1, 2011, С.217-131.
3. Ярош В.Н., Лобзова Р.В., Турова Е.А. Технологические исследование изразцов из раскопок Государственного Эрмитажа в Александровой слободе. // Материалы XVII – XVIII научных конференций экспертиза и атрибуция произведений изобразительного и декоративно-прикладного искусства». Изд-во Объединение Магnum-Арс. М. 2015 . С.185-189.
4. Шиманова М.А., Лобзова Р.В. Изразцы Московского Новодевичьего монастыря: опыт технологического изучения. // Керамические строительные материалы в России: технология и искусство Позднего Средневековья. М. Новый Иерусалим. 2016. С.100-102.

## **Электронная микроскопия как один из методов в экспертизе произведений живописи**

И.Н. Шибанова<sup>1</sup>, С.А. Писарева<sup>2</sup>, Ю.В. Чайкина<sup>1</sup>

*1 ООО Научно-исследовательская независимая экспертиза имени П.М. Третьякова, г. Москва, Россия*

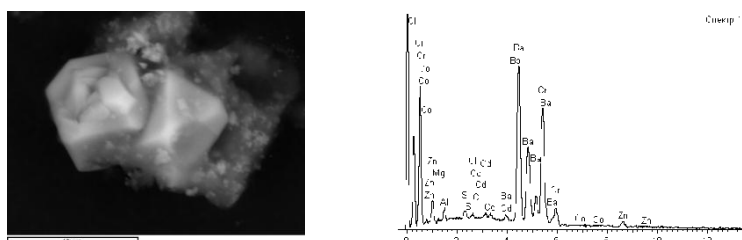
*2 Государственный научно-исследовательский институт реставрации, г. Москва, Россия*

Технологическое изучение подлинных датированных произведений живописи из музейных и частных коллекций способствует накоплению и уточнению данных о природе и времени использования пигментов в художественной практике. Опираясь на информацию о хронологических рамках, в пределах которых использовался тот или иной пигмент, исследователь может делать выводы о наиболее вероятном времени создания картины. При атрибуции и экспертизе произведения живописи крайне важным является определение состава пигментов наряду с исследованием других живописных материалов, использованных при его создании.

В лаборатории НИИЭ им. П.М. Третьякова материалы живописи исследуются методами рентгенофлуоресцентного анализа (диапазон измеряемых элементов от Mg до U); ИК-спектроскопии; поляризационной микроскопии; микрохимического качественного анализа. В некоторых случаях более подробное изучение морфологических особенностей частиц пигментов, их размеров, формы, ориентации и локальный качественный элементный анализ состава (от Be до U) возможны благодаря использованию метода электронной микроскопии (LEO 1420 VP (CarlZeiss NTS GmbH) с системой микроанализа INCA-350 (Oxford Instruments)).

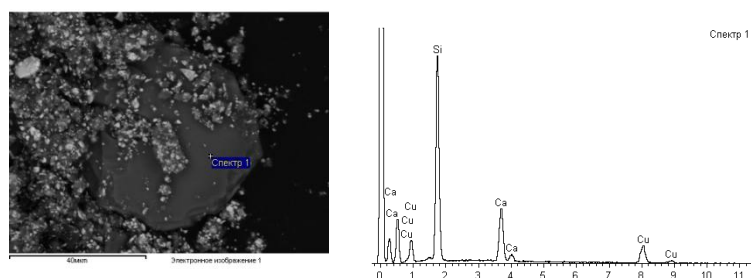
Одним из примеров использования электронной микроскопии в ходе экспертизы произведений живописи стало исследование работы Архипова А.Е. «Крестьянка Рязанской губернии» 1926 г. (х.м., 120 x 79,5).

В составе зеленой краски живописи методом поляризационной микроскопии были обнаружены частицы пигмента баритовая желтая в виде крупных прозрачных кристаллов бледно-желтого цвета с четко очерченными гранями, имеющие серо-голубую интерференционную окраску в скрещенных николях. Рентгеновский микроанализ указанных частиц (Рис.1) подтвердил наличие бария и хрома. Данный пигмент встречается достаточно редко и подобная морфология для него необычна, при исследовании в поляризационном микроскопе баритовая желтая в большинстве изученных случаев представляет собой скопление мельчайших кристаллов.



**Рис.1** Архипов А.Е., «Крестьянка Рязанской губернии». Баритовая желтая. СЭМ/ЭДС, отраженные электроны.

В другой исследованной двухсторонней картине Фалька Р.Р. «Береза. Весна» (на обороте – «Обнаженный сидящий натурщик в светло-зеленой шапке. Зима») 1907 г. (х.м., 78,6x63) впервые в живописи начала XX века был обнаружен в качестве синего пигмента силикат кальция и меди, аналог александрийской лазури (египетской синей). При исследовании в поляризационном микроскопе указанный синий пигмент являет собой плоские прозрачные кристаллы бледно-голубого цвета в виде округлых зерен или тонких пластин, которые в скрещенных николях имеют слабую серую интерференционную окраску. Микрорентгеноспектральный анализ показал наличие кремния, кальция меди (Рис.2).



**Рис.2** Фальк Р.Р., «Береза. Весна» (на обороте – «Обнаженный сидящий натурщик в светло-зеленой шапке. Зима») Силикат кальция и меди. СЭМ/ЭДС, отраженные электроны.

Таким образом, использование возможностей электронной микроскопии наряду с другими физико-химическими методами анализа является не только дополняющим, но в некоторых случаях приоритетным направлением в процессе идентификации и дальнейшего исследования пигментов живописи.



## КОРРОЗИЯ И РАЗРУШЕНИЕ СТЕКЛА ЦВЕТНОГО БИСЕРА XIX ВЕКА: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Т.В. Юрьева<sup>1</sup>, И.Б. Афанасьев<sup>2</sup>, И.Ф. Кадикова<sup>1</sup>, Е.А. Морозова<sup>1</sup>,  
И.А. Григорьева<sup>3</sup>, М.В. Лукашова<sup>4</sup>, Д.О. Ключникова<sup>1</sup>, С.А. Малыхин<sup>5</sup>,  
О.В. Уваров<sup>6</sup>, В.А. Юрьев<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Государственный научно-исследовательский институт реставрации, 107014,  
г. Москва, ул. Гастелло, 44, стр. 1, Россия

<sup>2</sup>Центр судебной экспертизы при Министерстве юстиции Российской Федерации,  
109028, г. Москва, Хохловский пер., 13, стр. 2, Россия

<sup>3</sup>Государственный Эрмитаж, 190000, г. Санкт-Петербург, Дворцовая наб., 34,  
Россия

<sup>4</sup>TESCAN Ltd., 195220, г. Санкт-Петербург, Гражданский просп., 11, Россия

<sup>5</sup>Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991, г. Москва,

Ленинский просп., 53, Россия

<sup>6</sup>Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991, г. Москва,  
ул. Вавилова, 38, Россия

Деградация стеклянного бисера XIX в. является серьезной проблемой при хранении музейных коллекций декоративно-прикладного искусства. Разрушение круглого мутного бирюзового бисера часто оставляет на экспонатах области утраченного шитья. Коррозии подвержены многие виды бисера: красный граненый, бело-красный, мутный бело-сероватый. Прозрачные виды бесцветного, персикового, зеленого бисера из-за образующейся в них сети трещин становятся мутными и раскалываются. В докладе представлены результаты исследования коррозии стекла цветного бисера XIX в. методами РЭМ, ЭДС, ДОЭ РЭМ, КЛ РЭМ, а также ПЭМ ВР, рентгеновской дифрактометрии (РД) и колебательной микроспектроскопии.

В свинцово-калиевом стекле мутного бирюзового бисера содержатся микрокристаллы величиной от ~ 200 нм до нескольких мкм, склонные к образованию скоплений, через которые проходят разрывы стекла. Методами ЭДС, РД и ДОЭ эти кристаллиты были идентифицированы как соединение  $\text{KSbOSiO}_4$  (KSS) орторомбической сингонии (

Рис. 1 а – е) [1]. Была сформулирована модель разрушения бирюзового бисера: кристаллы KSS образуются в расплаве в процессе варки стекла при температуре выше 1200°C; при остывании бисера после галтовки при повышенной температуре из-за различия коэффициентов расширения стекла и кристаллов KSS в стекле возникает деформация растяжения. Напряжение в стекле частично снимается через образование внутренних трещин. Остаточное напряжение в стекле стимулирует перестройку его структуры. Со временем

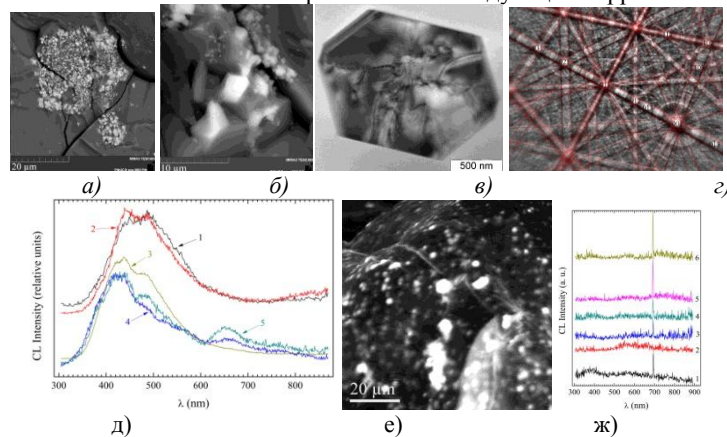
начинает доминировать одна из простых силикатных структур (типа  $\text{SiO}_2$ ). Напряжение растет, трещины разрастаются. Бисер распадается на разнородные разноокрашенные зерна.

Свинцовое стекло желтого бисера также содержит микровключения, содержащие Sb, размером  $\sim 0,2$  мкм; их меньше, нет крупных скоплений. Этот бисер стабилен, микротрещины в нем не наблюдаются. ЭДС-анализ (ПЭМ) кристаллитов в желтом бисере показал, что они состоят из Pb, Sb, O и Fe. РД и ДОЭ позволили идентифицировать преципитаты как  $\text{Pb}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_{6,5}$  кубической сингонии. Методом КЛ РЭМ в этом стекле сняты характеристические спектры люминесценции  $\text{Pb}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_{6,5}$  (

Рис. 1 ж).

В двухцветных видах бисера также обнаружены различные кристаллы. Так, в белом слое красно-белого бисера ДОЭ идентифицированы кристаллиты  $\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$  гексагональной сингонии размером 200 – 300 нм. В меньших количествах похожие кристаллы обнаружены в пограничном с белым красном слое, в котором формируются трещины.

В докладе показана роль кристаллитов, образующихся при варке стекла, в возникновении в нем полей напряжений и последующей коррозии бисера.



**Рис. 1.** РЭМ (а, б) и ПЭМ-изображения (в) кристаллов и порождаемых ими трещин (а, б) в бирюзовом стекле; г) ДОЭ на кристалле в стекле соответствует орторомбическому  $\text{KSbOSiO}_4$  (KSS, группа симметрии  $Pna2_1$ ); д) спектры КЛ  $\text{KSbOSiO}_4$  и бирюзового стекла (80 К): (1, 2) колонии KSS в стекле, (3 – 5) области стекла, содержащего кристаллы KSS; е) панхроматическое КЛ-изображение (80 К) стекла со скоплениями кристаллов KSS (яркие пятна); ж) спектры КЛ желтого стекла, содержащего  $\text{Pb}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_{6,5}$ : (1) 300 К, (2 – 6) 80 К, (1) кристаллы в стекле, (2) стекло, (3, 4) вблизи кристаллов, (5, 6) кристаллы в стекле. [Грант РФФ № 16-18-10366.]

1. T.V. Yuryeva *et al.* J. Appl. Phys., 2017, 121, 014902.

## Секция 6

### Сканирующая зондовая микроскопия

## Сканирующая зондовая микроскопия магнитореологических эластомеров

Х.Х.Валиев<sup>1</sup>, А.Я.Минаев<sup>2</sup>, Г.В.Степанов<sup>3</sup>, Ю.Н.Карнет<sup>1</sup>, О.Б.Юмашев<sup>1</sup>

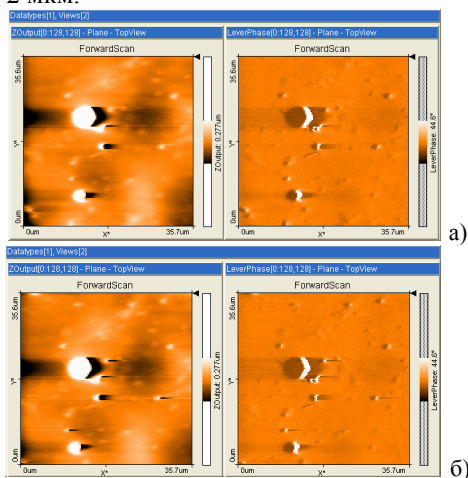
*1. Институт прикладной механики РАН, г. Москва*

*2. Институт машиноведения имени А.А.Благонравова РАН, г. Москва*

*3. ФГУП Государственный НИИ химии и технологии элементоорганических соединений, г. Москва*

Магнитные эластомеры являются новым перспективным классом «умных» материалов, позволяющие обеспечивать управление их важными физико – механическими свойствами с помощью магнитных полей малой интенсивности [1-2]. В данной работе проведено исследование таких материалов синтезированных по оригинальной методике, разработанной Г.В.Степановым (ФГУП ГНИИХТЭОС). Полученные композиты основаны на полидиметилсилоксановой эластомерной матрице с изотропными наполнителями из частиц суперпарамагнитного карбонильного железа с концентрацией 30 – 60 масс. %. Геометрическая форма образцов варьировалась от дискообразных диаметрами 1 – 3 см до прямоугольных длиной 2 см и толщинами порядка 2 мм. Структура поверхности композитов изучалась с помощью атомно – силового микроскопа (АСМ) EasyScan (Nanosurf, Швейцария), работавшего в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре. Для визуализации частиц наполнителя в каучуковой матрице дополнительно использовалась мода фазового контраста. Обработка полученных АСМ изображений осуществлялась с помощью вычислительной программы SPIP (Image Metrology, Дания). Структура поверхности композитов изучалась также с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA – 3 (Tescan, Чехия). Анализ полученных изображений позволил определить распределение размеров микро и наночастиц агрегатов наполнителя в эластомерной матрице со средним значением микроагрегатов 3 – 5 мкм. Дополнительно были непосредственно визуализированы явления реструктурирования частиц агрегатов наполнителя на поверхности композитов под действием внешнего приложенного постоянного магнитного поля величиной порядка 0.2 тесла (рис. 1). В специально сконструированной системе магнитное поле дискообразного неодимового магнита прикладывалось с нижней стороны исследуемого образца

параллельно зонду микроскопа, а АСМ сканирование поверхности проводилось с верхней стороны. Это позволяло производить введение и выведение магнитного поля, воздействующего на исследуемый образец, не нарушая положения анализируемой поверхности под зондом АСМ. Фиксируемые с помощью АСМ латеральные смещения на поверхности композитов агрегатов наполнителя под воздействием магнитного поля составляли около 2 мкм.



**Рис. 1.** АСМ снимки структуры поверхности (слева – топография, справа – фазовый контраст) магнитоактивного эластомера, находящегося: а) в магнитном поле; б) при нулевом магнитном поле. Сканы 35.7 x 35.7 мкм.

Этот результат можно рассматривать как проявление огромных магнитореологических и магнестрикционных эффектов в синтезированных образцах композитов. При обсуждении полученных данных вводится определенная модель взаимодействия наполнителя с эластомерной матрицей, объясняющая наблюдаемые экспериментальные результаты.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 16 – 29 – 05256

1. A.V.Chertovich, G.V.Stepanov, E.Yu.Kramarenko, A.R.Khohlov. *Macromolecular Materials & Engineering*, (2010), 295, 336–341.

2. Ubaidillah, J. Sutrisno, A.Purvanto, S.A.Mazlan. *Adv. Eng. Mater.*, 2015, 15, 563-597

## Влияние природы полимерного стабилизатора на морфологические, молекулярно-конформационные и спектральные параметры селенсодержащих наноструктур

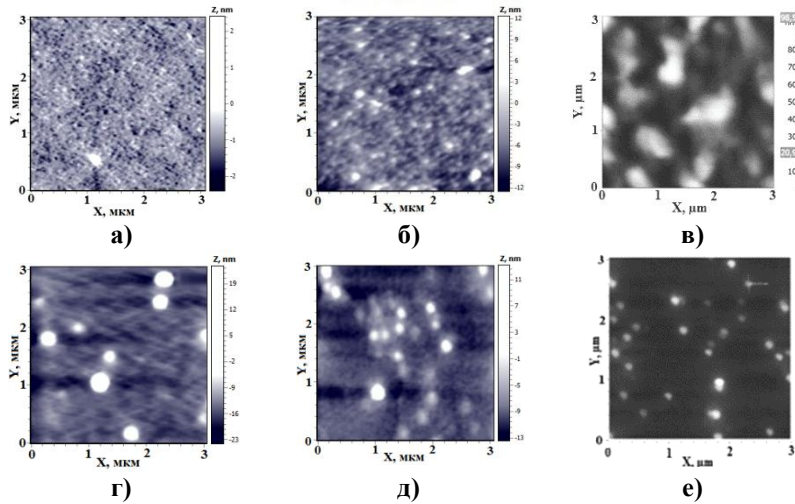
С.В. Валуева, М.Э. Вылегжанина

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, г. Санкт-Петербург,  
Большой пр. В.О., д.31, Россия*

Известно, что нуль-валентный селен ( $\text{Se}^0$ ) обладает комплексом уникальных биомедицинских свойств, одним из которых является высокая противоопухолевая активность. В связи с этим целесообразна модификация наночастицами  $\text{Se}^0$  биосовместимых полимерных материалов (БПМ), используемых для получения лекарственных препаратов и БАД. В качестве БПМ в данной работе были взяты биосовместимые полимерные стабилизаторы (ПС) трех разных типов: синтетический полиамфолит – сополимер (СП) акриловой кислоты и N,N-диметиламиноэтилметакрилата, биополиамфолит – бычий сывороточный альбумин (БСА) и полиэлектролитный комплекс (ПЭК) додецилсульфата натрия (ДСН) с катионным сополимером N-винилпирролидона (ВП) и N,N,N,N-триэтилметакрилоилоксиэтиламмоний йодида (К) при  $\gamma = \text{ДСН/К} = 0.5$ , где  $\gamma$  – мольное соотношение заряженных субъединиц. Важно отметить, что указанный выше ПЭК обладает мембранотропными свойствами и резко увеличивает проницаемость липидных слоев [1], вследствие чего он может повысить уровень активности селена.

Существенное различие в морфологии ПС, используемых в данной работе, хорошо иллюстрируют данные, полученные методом АСМ. Так, поверхность пленки СП (**рис.1а**) имеет мелкозернистую (нанодоменную) морфологию, размер зерна не превышает 35–40 нм. Тонкая структура пленки, полученной из водного раствора БСА (**рис.1б**), имеет также зернистую морфологию, размер зерна ~70–90 нм; кроме того, на поверхности наблюдаются отдельные частицы с размерами 100–200 нм. Совершенно иная морфология наблюдается в случае пленки, полученной из водного раствора ПЭК (**рис.1в**): на поверхности наблюдаются крупные агрегаты субмикронных и микронных размеров длиной 750–1500 нм и шириной 450–900 нм. Методами АСМ-микроскопии, УФ-спектроскопии, статического и динамического светорассеяния при массовом соотношении  $\text{Se}^0$ :полимер  $\nu=0.1$  определены морфологические, спектральные и молекулярно-конформационные характеристики селенсодержащих наноструктур (НС) на основе БПМ. Методом АСМ установлено, что в водных растворах изученных НС образуются сферические структуры (**рис.1 г-е**) радиусом от 50 (ПЭК/ $\text{Se}^0$ ) до 120 нм (СП/ $\text{Se}^0$ ). Расчет средней плотности НС, проведенный на основании данных светорассеяния, показал, что в зависимости

от природы ПС формируются СНС с плотностью в диапазоне  $\Phi^* = 0.01-0.10$  г/см<sup>3</sup>, существенно превосходящей плотность полимерного клубка, причем максимальная плотность достигается в случае СНС на основе БСА. Очевидно, что изученные СНС имеют различную упаковку и распределение органических молекул вокруг селенового ядра. Ощутимые различия наблюдаются также и в спектральных характеристиках СНС. Так, наносистема БСА/Se<sup>0</sup> не имеет максимума на УФ-спектрах, в то время как для СНС ПЭК/Se<sup>0</sup> наблюдается ярко выраженный максимум при  $\lambda = 283$  нм, а для СНС СП/Se<sup>0</sup> в области  $\lambda = 250-280$  нм наблюдается плато, переходящее в слабо выраженный максимум при  $\lambda = 300$  нм. Таким образом, различие в спектральной картине для изученных СНС обусловлено различиями в природе молекул ПС. Полученные результаты составляют физико-химическую основу для целенаправленного синтеза потенциальных лекарственных веществ на основе селена.



**Рис. 1.** АСМ изображения топографии поверхности пленок, полученных из водных растворов: свободного СП (а); БСА (б); ПЭК (в) и СНС ( $v=0.1$ ): СП/Se<sup>0</sup> (г); БСА/Se<sup>0</sup> (д) и ПЭК/Se<sup>0</sup> (е).

1. В.В.Копейкин. Биологические мембраны, 1988,5(7), 728-734.

## ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ РАСПЫЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ СЕРЕБРА МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

В.В. Воробьев<sup>1</sup>, А.М.Рогов<sup>1</sup>, Ю.Н. Осин<sup>1</sup>, В.И. Нуждин<sup>2</sup>, В.Ф. Валеев<sup>2</sup>,  
А.Л.Степанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Междисциплинарный центр Аналитическая микроскопия, КФУ, 420008, г. Казань, Кремлевская 18, Россия

<sup>2</sup> Казанский физико-технический институт им. Завойского – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420029 г. Казань, Россия

Представлены результаты по наблюдению процесса распыления поверхности подложек из кристаллического кремния (*c*-Si) при их имплантации ионами Ag<sup>+</sup>. Экспериментальные образцы были получены методом высокодозовой низкоэнергетической ионной имплантации на ионном ускорителе ИЛУ-3 [1]. Облучение проводилось ионами Ag<sup>+</sup> с энергией 30 кэВ при дозе  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и различных значениях плотностей тока в ионном пучке 2, 8 и 15 мкА/см<sup>2</sup> через поверхностную металлическую маску в виде сетки с размерами ячеек 125 мкм. Анализ морфологии поверхности Si осуществлялся на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) Dimension FastScan (Bruker). Измерения проводились в режиме Quantative Nanomechanical Mapping зондами Bruker ScanAsyst Air с жесткостью 0.4 Н/м и радиусом закругления ~ 2 нм. Частота сканирования 1 Гц.

В качестве примера на рис. 1а представлено СЗМ-изображение поверхности имплантированного Si, полученного при  $J = 15$  мкА/см<sup>2</sup>. Темные участки являются облученной частью образца тогда, как светлая область в виде перекрестия соответствует неимплантированному *c*-Si, прикрытому во время имплантации маской. На рис. 1б показан профиль, проведенный через необлученный участок, демонстрирующий сформированную двухстороннюю ступеньку. По разнице уровней между облученными и необлученными участками образца (высоты ступеньки) можно заключить, что в результате ионной имплантации происходит эффективное распыление атомов мишени.

Для всех образцов, имплантированных при  $J = 2, 8$  и 15 мкА/см<sup>2</sup> были измерены аналогичные профили и определена высота ступеньки, определяющая эффективность распыления Si. Проведенные измерения высоты ступеньки (распыленного слоя) приведены в таблице 1. Из таблицы

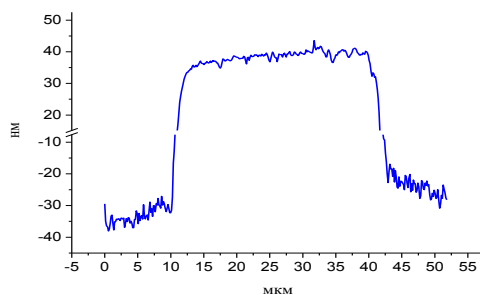
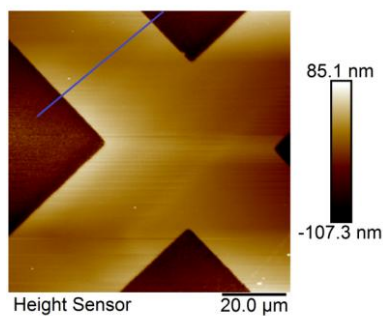


следует, что толщина распыленного слоя Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  с  $E = 30$  кэВ, увеличивается с повышением  $J$ .

Таким образом, методом СЗМ показано, что эффективность распыления (коэффициент распыления) Si для данных условий имплантации зависит от величины  $J$ .

Таблица 1. Зависимость толщины распыленного слоя Si от плотности тока в ионном пучке.

$J$ , мкА/см <sup>2</sup>	2	8	15
Распыленный слой, нм	19	41	76



**Рис. 1.** СЗМ-изображение кремния, имплантированного через маску при  $J = 15$  мкА/см<sup>2</sup>

Работа выполнена при финансировании грантом РФФ № 17-12-01176.

1. А.Л. Степанов, Ю.Н. Осин, А.А. Трифонов, В.Ф. Валеев, В.И. Нурждин // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9, № 3-4, 53-56.

## **Особенности процессов переключения в сегнетоэлектрических кристаллах в поле зонда атомно-силового микроскопа**

Р.В. Гайнутдинов, Т.Р. Волк, Я.В. Боднарчук, Л.В. Симагина

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова  
ФНИИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН  
119333, Москва, Россия, Ленинский пр., 59*

В последнее время все больший интерес привлекает доменная инженерия в сегнетоэлектрических кристаллах и пленках. Этот интерес в первую очередь связан с созданием различных оптических устройств, в частности для преобразования частоты лазерного излучения в режиме фазового квазисин-хронизма (QPM) на сегнетоэлектрической доменной структуре. Для формирования регулярных доменных структур на данный момент вполне успешно применяются микроскопические методы: запись электронным лучом растрового электронного микроскопа и запись путем приложения напряжения к зонду атомно-силового микроскопа. Реализация успешного формирования регулярных доменных структур в различных сегнетоэлектриках требует изучения механизмов процесса доменообразования в таких нестандартных условиях. В данной работе представлены результаты исследования процессов доменообразования в сегнетоэлектриках различного типа: в волноводных структурах нового поколения типа «пленка  $\text{LiNbO}_3$  на изоляторе» (LNOI) и в релаксорных сегнетоэлектрических кристаллах  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN-х). Проведенные исследования позволили выявить ряд общих особенностей доменообразования в таких отличающихся по своей природе сегнетоэлектриках. Так общей особенностью является эффект коалесценции доменов по мере уменьшения расстояния между точками приложения поля, связанный, как предполагается, с отсутствием электростатического отталкивания между доменами. По всей видимости этот эффект связан с повышенной проводимостью на доменных стенках, что удалось продемонстрировать в структурах типа LNOI методом проводящей атомно-силовой микроскопии.

Однако, если в кристаллах SBN-х наблюдается медленная релаксация сформированных доменных структур, устойчивость которых возрастает по мере увеличения размерности структуры (точки распадаются быстрее доменных линий, а наиболее устойчивыми являются 2D структуры), то в структурах типа LNOI релаксация доменов не наблюдается. Изучение

локальных петель пьезоэлектрического гистерезиса (методика измерения локальных петель подробно описана в различных литературных источниках) позволило установить, что в кристаллах SBN-х имеет место деградация петли с увеличением интервала между полевыми импульсами  $\Delta t$ . Кроме того, с ростом интервала  $\Delta t$  при постоянном времени полевых импульсов  $t_p$  наблюдается регулярное увеличение коэрцитивного поля  $E_c$  кристалла. Разумно предположить, что данные эффекты демонстрируют процесс обратного переключения, наблюдаемый в SBN. В то же время петли измеренные в структурах типа LNOI не обнаруживают деградации даже при крайних значениях  $\Delta t$  и  $t_p$ , то есть вплоть до длительности импульса  $t_p$  в 1 мс и  $\Delta t$  в 1 обратное переключение не наблюдается. Полученные результаты, особенно обнаруженная коалесценция доменов, указывают на влияние пиннинга доменов. В случае с кристаллов SBN «пиннинг» (закрепление) доменных стенок происходит на внутренних полях, случайно распределенных в объеме релаксора в силу его фундаментальной зарядовой неупорядоченности. В случае структур типа LNOI пиннинг по всей видимости происходит на интерфейсе пленка - подложка. Наиболее значимым результатом является эффект коалесценции доменов, наблюдаемый в сегнетоэлектриках обоих типов. Работа выполнена при частичной поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗЗ63/26).

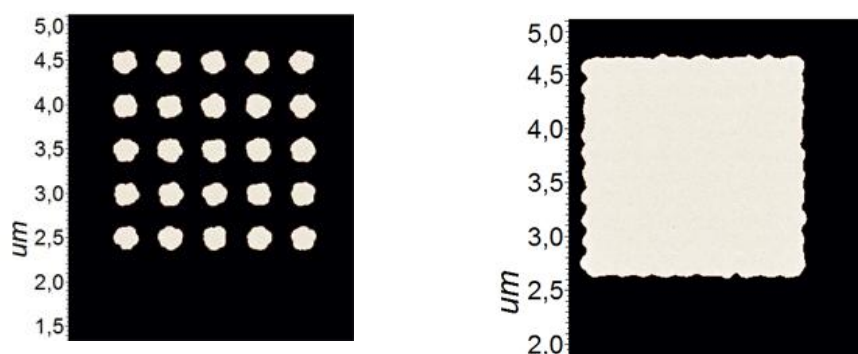


Рис. 1. Примеры регулярных доменных структур, сформированных в поле зонда АСМ. Изображения получены методом микроскопии пьезоотклика.

## **АСМ-исследование новых сегнетоэлектрических кристаллов кислого сульфата аммония-калия**

Р.В. Гайнутдинов, А.Л. Толстихина, Е.В. Селезнева, И.П. Макарова

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333 г. Москва, Ленинский просп. 59, Россия*

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) предоставляет уникальные возможности для исследования сегнетоэлектрических кристаллов, позволяя непосредственно визуализировать домены и изучать температурную и временную динамику доменной структуры. Сегнетоэлектрические монокристаллы кислого сульфата аммония – калия  $(\text{NH}_4\text{K})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  относятся к классу суперпротонных кристаллов, проявляющих при относительно невысоких температурах высокую проводимость, которая обусловлена их структурными особенностями [1]. В связи с этим суперпротонники являются перспективными материалами для создания различных электрохимических устройств, включая мембраны топливных элементов. Монокристаллы  $(\text{NH}_4\text{K})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  выращены в Институте кристаллографии в солевой системе  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - (\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$  [2]. Структурные исследования этих кристаллов показали, что в зависимости от соотношения  $\text{NH}_4/\text{K}$  меняется система межатомных связей, координационное окружение катионов, а в результате и формирование суперпротонных фаз. В литературе отсутствуют сведения о физических свойствах этих кристаллов при понижении температуры, поэтому одной из основных задач было изучение температурного поведения кристаллов и выявление фазовых переходов. Рельеф поверхности кристаллов исследовали в контактном режиме АСМ. Для изучения температурного поведения был использован один из наиболее эффективных методов АСМ – микроскопия пьезоэлектрического отклика (МПО), в основе которой лежит регистрация локального пьезоотклика материала при приложении переменного электрического поля с помощью проводящего зонда. Представлены результаты исследований методом АСМ реальной структуры новых сегнетоэлектрических кристаллов  $(\text{NH}_4\text{K})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . Полученные результаты сопоставлены с данными рентгеновского анализа.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования и частично при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Наноструктуры, физика, химия, биология, основы технологий». I. 3. Диагностика наноструктур».

1. *И.П. Макарова*. Физика твердого тела. 2015, 57(3), 432–439.

2. *E.V. Selezneva, I.P. Makarova, I.A. Malyshkina, et al.* Acta Cryst. B. 2017, 73, 1105–1113.

## Использование преобразования Фурье при анализе изображений доменной структуры кристаллов семейства триглицинсульфата

В.С. Глухов

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333 г.Москва, Ленинский просп. 59*

Программное обеспечение атомно-силового микроскопа позволяет получать на экране монитора изображение трансформанты Фурье сканируемой поверхности. В основном его используют для цифровой обработки изображений с целью исключения влияния различного рода шумов [ 1,2 ] и определения параметров периодических структур, например, кристаллической поверхности. В атомно-силовой микроскопии (АСМ) возможны и другие применения, например, для количественного анализа пространственных параметров (направление и индекс направления текстуры, радиальная длина волны и индекс радиальной длины волны) для оценки анизотропии поверхности в нанометровом диапазоне размеров [ 3 ]. В [ 4 ] преобразование Фурье было использовано для обработки фазовых изображений, полученных методом микроскопии пьезоэлектрического отклика (МПО). В данной работе представлены результаты изучения доменной структуры кристаллов триглицинсульфата (TGS), послонно легированных различными примесями (Сг и *D,L-α*- и *L-α*-аланина) методом МПО. Приведены конкретные примеры обработки изображений мелкодоменных и квазипериодических поляризованных структур. Измерены характерные радиальные углы периодических составляющих в спектре Фурье, соотнесены с осями сканов и кристаллографическими направлениями изучаемого образца. Показано, что по спектру можно проследить за особенностями доменной структуры, связанными с периодичностью повторения элементов, преобладающими направлениями и мелкими деталями изображения.

1. Группа компаний НТ-МДТ: АСМ-зонды, сканирующие зондовые микроскопы [Электронный ресурс] / NT-MDT Co., Zelenograd, Moscow, Russia – Режим доступа: [www.ntmdt.ru](http://www.ntmdt.ru)

2. Гонсалес Р., Вудс Р. Цифровая обработка изображений. М. Техносфера. 1070 с.

3. Арутюнов П.А., Толстихина А.Л. Определение пространственных параметров поверхности материалов по данным измерений трансформант Фурье в атомно-силовой микроскопии. // Микроэлектроника. 2000. Т.29. № 6. С. 453-457.

4. Толстихина А.Л., Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В. Использование трансформант Фурье для анализа изображений доменной структуры одноосного сегнетоэлектрика. // Кристаллография. 2017. Т.62. №3. С.478-483.

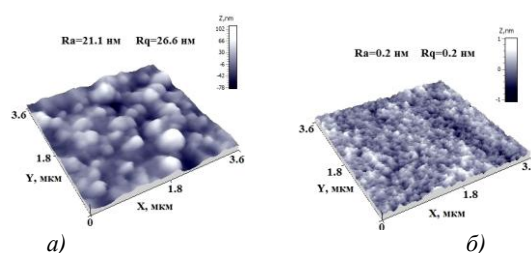
## АСМ исследование морфологии непористых пленок и микропористых мембран на основе сополиамидоимидов

Г.Н. Губанова<sup>1</sup>, М.Э. Вылегжанина<sup>1</sup>, А.Я. Волков<sup>1</sup>, Д.А. Кузнецов<sup>1</sup>,  
С.В. Кононова<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31, Россия, 199004.

Термостойкие полиамидоимиды (ПАИ), обладающие комплексом ценных свойств, являются перспективными полимерами для различных приложений, в том числе - формирования материалов мембранного назначения [1]. В данной работе были исследованы морфология и структура сополиамидоимидов, синтезированные из дихлорангидрида дикарбоксифенилфталимида с диаминодифениловым эфиром (ПАИ-1) и диаминобензойной кислотой (ПАИ-2) реакцией низкотемпературной поликонденсации при изменении соотношения диаминодифенилового эфира и диаминобензойной кислоты: 70/30 (соПАИ-1), 50/50 (соПАИ-2) и 30/70 (соПАИ-3).

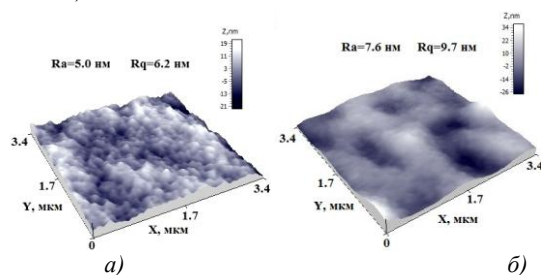
Исследование морфологии поверхностей непористых пленок и мембран проводили методом атомно силовой микроскопии (АСМ) на приборе NT-206 (Микротестмашины, Беларусь) в контактной моде. По данным АСМ, по мере увеличения содержания карбоксифенильного фрагмента морфология поверхности существенно изменяется: от однородной, гладкой для соПАИ-1 (шероховатость  $R_q=0.2$  нм) до нанопористой, губчатой для соПАИ-2 ( $R_q=0.2$  нм) и доменной для соПАИ-3 ( $R_q=31.7$  нм). Особенностью пленки соПАИ-2 является наличие двух различных видов морфологии поверхностей к подложке и свободной поверхности с кардинально различными параметрами шероховатости (**Рис.1**).



**Рис. 1.** АСМ изображения (3D) поверхности пленки соПАИ-2: а) свободная поверхность (к воздуху); б) поверхность к подложке.

Морфология свободной поверхности пленки соПАИ-2 идентична морфологии исходной пленки ПАИ-2, а морфология поверхности со стороны подложки аналогична морфологии исходного ПАИ-1. Методом РСА показано, что непористые пленки соПАИ-1 и соПАИ-2 находятся в мезоморфном состоянии, а структура соПАИ-3 - аморфна.

Исследовались морфологические особенности, полученных в одинаковых условиях фазо-инверсионного процесса методом мокрого формования осаждением в водную осадительную ванну, образцов микропористых мембран на основе соПАИ, а также соответствующих гомополимеров. Показано, что с увеличением в макромолекуле количества гидрофильных карбоксифенильных фрагментов размер микропор на нижней поверхности фазо-инверсионных мембран существенно изменяется (**Рис.2б**), при этом верхняя поверхность скин- слоя имеет губчатую морфологию (**Рис.2а**).



**Рис. 2.** АСМ изображения (3D) поверхностей асимметричной микропористой мембраны на основе соПАИ-2: а) верхняя поверхность (скин - слой); б) нижняя поверхность.

Исследование представляет интерес в области технологии формования мембран из полимеров, содержащих фрагменты, существенно различающиеся полярностью или гидрофильностью. На примере соПАИ, содержащих в основной цепи одинаковые количества фрагментов дифенилоксида и карбоксифенильных фрагментов, показано, что в условиях свободного испарения растворителя, равно как и при удалении растворителя в результате взаимной диффузии растворитель – осадитель образуются пленки, существенно различающиеся морфологией верхней и нижней поверхностей. При этом вблизи поверхности пленки может реализоваться микроструктура, характерная одному из соответствующих гомополимеров.

1. S.V. Kononova, G.N. Gubanova, E.N.Korytkova, D.Timpu. in: Vijay Nalladega (Ed.), Atomic Force Microscopy, Rijeka : InTech, Croatia, 2012, 81-102.

## **Особенности возникновения, структура и электрические свойства гексагонального Si-IV кремния.**

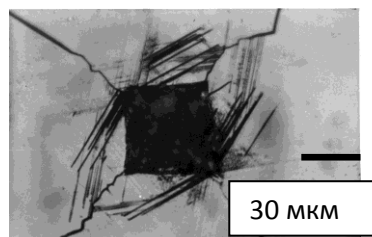
В.Г.Еременко

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

Гетероструктуры, состоящие из политипов одного и того же материала, но имеющего разные кристаллические структуры представляют значительный интерес для микроэлектроники. Примером этого являются гетероструктуры на основе вюрцитной и сфалеритной модификаций ZnS, GaN, SiC, в которых проблемы, связанные с наличием различных элементов могут быть устранены [1]. Особое внимание уделяется основному материалу микроэлектроники – кремнию. Здесь имеет место уникальная ситуация - существование политипов: кубической алмазной и гексагональной структур [2,3]. Создание кремниевой гетероструктуры на основе наиболее простой пары - вюрцитной (2H)/алмазной (3C) должно иметь целый ряд преимуществ, отсутствие рассеяния на областях атомного разупорядочения в отличие от композиционных слоев, диффузии атомов на границе и возникновения дефектов из-за наличия деформаций на интерфейсе. Это открывает дополнительные возможности в создании новых электронных устройств на основе Si, таких как резонансно-туннельные и другие приборы на основе гетероструктур, реализация которых была возможна лишь с использованием SiGe или SiGeC технологий на Si. Экспериментальные наблюдения стабилизированного вюрцитного 2H кремния, возникающего при использовании ряда традиционных технологий весьма немногочисленны и указывают на возникновение кластеров фазы нанометровых или микронных размеров [4,5,6]. В действительности, контролируемое создание структур 2H Si является до настоящего времени нерешенной проблемой. Впервые, образование 2H-Si при высоком давлении и термической обработке было обнаружено более 40 лет назад [7]. Позже, было проанализировано образование 2H-Si в экспериментах по индентированию Si при высоких температурах [8]. Возможности же эпитаксиального роста HexSi, наиболее интересного с точки зрения технологии, пока совершенно неясны. Это, очевидно, связано с недостаточным пониманием реального механизма генерации 2H структуры, атомных особенностей ее строения и физических свойств. Целью данной работы являются эксперименты по созданию



изолированных прослоек гексагональной 2H фазы и попытка выявления тонких элементов морфологии ламелей, изучение особенностей элементов кристаллографии прослоек фазы, предполагая, что имеет место мартенситный характер превращения. Основу для исследований составляет создание изолированных протяженных ламелей 2H-Si фазы (до 30-100 мкм), реализованное в экспериментах по индентированию Si в специальных условиях низких температур и нагрузок (Рис.1).



**Рис. 1.** Прослойки фазы 2H- Si вблизи опечатка индентора на плоскости Si (110).

Данные эксперименты впервые предоставляют уникальный изолированный объект для АСМ экспериментов по анализу особенностей морфологии HexSi. Проведены первые эксперименты по прямому изучению электрических свойств прослоек фазы методами АСМ - проводимости, и объемных электрических рекомбинационных свойств фазы. В целом, данные исследования представляет интерес для развития возможных подходов к проблеме выращивания гексагонального Si и поиска технологических путей создания новых электронных элементов с использованием HexSi.

1. A. Fissel. *Phys. Rep.*, (2003), 379, 149–255.
2. S.Q. Wang, H.Q. Ye. *J. Phys. Condens. Matter.*, (2003), 15, L197–L202.
3. C. Raffy, J. Furthmuller, and F. Bechstedt. *Phys. Rev.*, (2002), **B 66**, 075201.
4. A. Fissel, E. Bugiel, C.R. Wang, H.J. Osten. *Mater. Sci. Eng. B.* (2006), 134, 138–141
5. T.-Yo. Kim, Ch. Huh, N.-M. Park, Ch.-J. Choi and M. Suemitsu. *Nanoscale Res. Lett.* (2012), 7, 634-639.
6. Y. Zhang, Z. Iqbal, S. Vijayalakshmi, and H. Grebel, *Appl. Phys.Lett.*, (1999), **75**, 2758..
7. R.H. Wentorf, Jr. and J.S. Kasper. *Science*, (1963), **139**, 38.
8. V. G. Eremenko and V. I. Nikitenko. *Phys. Status Solidi A*, (1972) **14**, 317-330.

## **Влияние ориентации магнитного момента зонда магнитно-резонансного силового микроскопа на спектры спин-волновых резонансов**

О.Л. Ермолаева, Е. В. Скороходов<sup>1,2\*</sup>, М.В. Сапожников<sup>1,2</sup>, А.П. Володин<sup>3</sup>,  
В. Л. Мионов<sup>1,2</sup>

*1 Институт физики микроструктур РАН, ул. Академическая, 7, Нижний Новгород, 607680.*

*2 Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950*

*3 KU Leuven, Afdeling Vaste-stoffysica en Magnetisme, Celestijnenlaan 200D, BE-3001 Leuven, Belgium.*

В работе проведены МРСМ исследования ФМР в массиве микрополосок пермаллоя. Основное внимание уделяется эффектам влияния направления намагниченности зонда на спектр ФМР. Массив микрополосок ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ) был изготовлен методами электронной литографии и магнетронного напыления. Размер микрополосок  $3000 \times 500 \times 30$  нм. Массив упорядочен на прямоугольной решетке  $6 \times 3.5$  мкм. Исследования спектров ФМР проводились с помощью магнитно-резонансного силового микроскопа на базе вакуумного сканирующего зондового микроскопа «Solver HV». В качестве зондового датчика использовался стандартный кантилевер NSG-1 (резонансная частота 9.2 кГц, жесткость консоли 0.03 Н/м), на который наклеивалась частица  $\text{SmCo}$  магнита размером 10 мкм. Для СВЧ накачки образцов использовался перестраиваемый генератор, излучение которого модулировалось по амплитуде на частоте, соответствующей резонансной частоте механических колебаний кантилевера. Мощность СВЧ накачки равнялась 20 dBm. Образец располагался на планарной закороченной полосковой линии в пучности магнитного СВЧ поля. Магнитная составляющая поля накачки была направлена вдоль короткой оси полосок. Внешнее подмагничивающее поле создавалось с помощью электромагнита постоянного тока и было направлено вдоль длинной оси полосок.

МРСМ измерения проводились с применением двух зондов. У первого зонда магнитный момент был направлен преимущественно вдоль нормали к поверхности образца, а у второго преимущественно перпендикулярно к нормали образца. Зонды располагались над центральной областью одной из микрополосок. На рис. 1 приведены МРСМ спектры, полученные для случая, когда зонд намагничен перпендикулярно поверхности образца для расстояний  $L=3; 1.5; 1; 0.5$  мкм. Как видно из рисунка, при больших  $L$

спектре МРСМ наблюдается три пика в области полей 15, 45 и 80 мТл. По мере сближения зонда и образца наблюдается сдвиг этих пиков в область больших полей и одновременно формирование провала в 10 мТл. На рис. 2 представлены экспериментальные МРСМ спектры, полученные с применением зонда, у которого магнитный момент был направлен преимущественно вдоль поверхности образца и совпадал с длинной стороной микрополоска. Из рис. 2 видно, что когда зонд располагается высоко над образцом ( $L = 3$  мкм), в спектре наблюдается широкий провал вблизи значения поля 30 мТл. При уменьшении расстояния  $L$  до 1 мкм наблюдается расщепление резонанса на два - в области 33 мТл и в области поля 17 мТл. Кроме того, в данном спектре начинают проявляться два дополнительных резонанса, которые становятся хорошо видны при дальнейшем приближении зонда к образцу. Сложная форма спектра в обоих случаях связана с тем, что подмагничивающее поле складывается из поля электромагнита и поля магнитного зонда. Для понимания формы спектра нужно также учитывать знак градиента магнитного поля, определяющий знак магнитной силы, и который может быть разным в различных областях образца, соответственно ФМР этих областей может проявляться в спектре, как в виде пика, так и в виде провала.

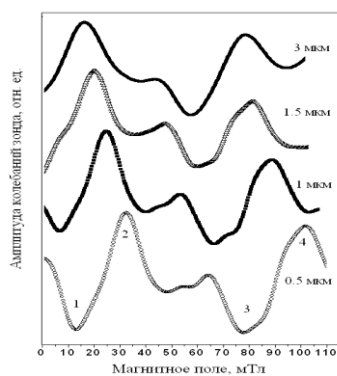


Рис.1. МРСМ спектры ФМР микрополосок пермаллоя для случая, когда зонд намагничен перпендикулярно плоскости

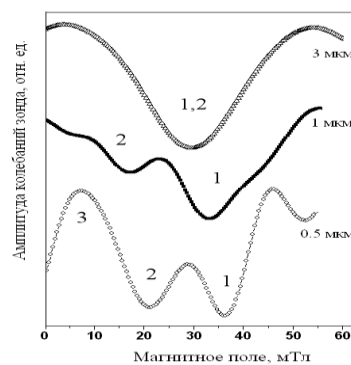


Рис.2. МРСМ спектры ФМР микрополосок пермаллоя для случая, когда зонд намагничен вдоль плоскости образца.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 16-12-10254).

## **Изучение гидролитической деградации поли-3-оксибутирата методом атомно-силовой микроскопии.**

В.А. Жуйков<sup>1</sup>, А.П. Бонарцев<sup>2</sup>, Г.А. Бонарцева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва*

<sup>2</sup> *Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова. Биологический факультет, Москва*

Полиоксиалканоаты (ПОА) – полиэфиры 3-оксикарбоновых кислот бактериального происхождения [1]. По механическим свойствам полиоксиалканоаты сходны с полиолефинами, такими как полиэтилен и полипропилен. Но благодаря ряду уникальных свойств, а именно, способности к биоразложению, биологической инертности и совместимости с тканями млекопитающих, имеют широкие перспективы для использования этих полимеров в медицине и фармацевтике.

Полиоксибутират (ПОБ) и его сополимеры являются наиболее известными и широко используемыми представителями полиоксиалканоатов. Благодаря комплексу физико-химических и биологических свойств, ПОБ может быть использован для изготовления рассасывающихся шовных нитей, хирургических пластин, остеопротезов и имплантатов с возможностью постепенного замещения соединительной тканью организма [2]. Для прогнозирования состояния ПОБ, а также его композитов с другими полимерами в организме человека, необходимо изучать кинетику и механизм их биodeградации. История подобных исследований не насчитывает и 25 лет, поэтому проблемы деградации аморфных и кристаллических компонент полимера изучены недостаточно.

Особый интерес вызывают исследования деградации полиоксибутирата с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Одно из важных преимуществ АСМ перед другими методами микроскопии состоит в том, что АСМ позволяет проводить наблюдения в жидкости. В биологии это часто используется, например, для работы с живыми клетками [3] или ДНК-белковыми комплексами [4]. Кроме того, это позволяет визуализировать процессы разложения пленок в реальном времени [5]. Эта возможность была использована нами для исследования процесса разложения ультратонкой пленки ПОБ.

Для этого готовили ультратонкие пленки методом спин-коатинга, то есть, раствор полимера наносили на вращающуюся поверхность. При этом происходит быстрое испарение растворителя, приводящее к образованию метастабильных структур полимера на поверхности подложки.

В данной работе исследовался щелочной гидролиз пленок полиоксибутирата. Данный вид гидролиза является моделью ускоренного разложения пленок, применяющегося для понимания механизмов деградации полимеров.

Изучение щелочного гидролиза проводилось в двух условиях. Первое – наблюдение за изменениями морфологии пленки осуществлялось в жидкостной ячейке АСМ, которую заполняли 100мМ NaOH и в течение 1,5 часов проводили сканирование выбранного участка поверхности. Второе – исходную пленку инкубировали в растворе щелочи, а затем высушивали. Сканирование осуществлялось на воздухе.

В результате данных экспериментов были получены следующие результаты. При сканировании в растворе щелочи основное наблюдаемое изменение морфологии – постепенное уменьшение толщины пленки из-за неспецифического гидролиза молекул полимера, расположенных на поверхности ультратонкой пленки. Однако, при сканировании образцов, подвергавшихся воздействию щелочи, на воздухе, наблюдались два типа структур, которые не встречались при сканировании в жидкости – это гранулы и нанопибриллы.

1. Bonartsev A.P. *Biosynthesis, biodegradation, and application of poly (3-hydroxybutyrate) and its copolymers - natural polyesters produced by diazotrophic bacteria* / A. P. Bonartsev, V. L. Myshkina, D. A. Nikolaeva, E. K. Furina, T. A. Makhina // *Commun. Curr. Res. Educ. Top. Trends Appl. Microbiol.* – 2007. – 295–307с.
2. Boskhomdzhiyev A.P. *Biodegradation kinetics of poly(3-hydroxybutyrate)-based biopolymer systems* / A. P. Boskhomdzhiyev, A. P. Bonartsev, T. K. Makhina, V. L. Myshkina, E. A. Ivanov, D. V. Bagrov, E. V. Filatova, A. L. Iordanskii, G. A. Bonartseva // *Biochem. Suppl. Ser. B Biomed. Chem.* – 2010. – Т. 4 – № 2 – 177–183с
3. Efremov Y.M. [u др.]. *Atomic force microscopy of living and fixed Xenopus laevis embryos* // *Micron*. 2011. № 8 (42). С. 840–852.
4. Klinov D. V., Dubrovin E. V, Yaminsky I. V *Scanning Probe Microscopy of DNA on Mica and Graphite* // *Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques*. 2003. (696). С. 452–456.
5. Numata K. [u др.]. *Enzymatic Degradation Processes of Lamellar Crystals in Thin Films for Poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and Its Copolymers Revealed by Real-Time Atomic Force Microscopy* // *Biomacromolecules*. 2004. № 6 (5). С. 2186–2194.

## Атомная силовая микроскопия поверхности фольги электротехнической стали

Т.П. Каминская<sup>1</sup>, А.И. Тихонов<sup>2</sup>, М.Н. Шипко<sup>2</sup>, М.А. Степович<sup>3</sup>,

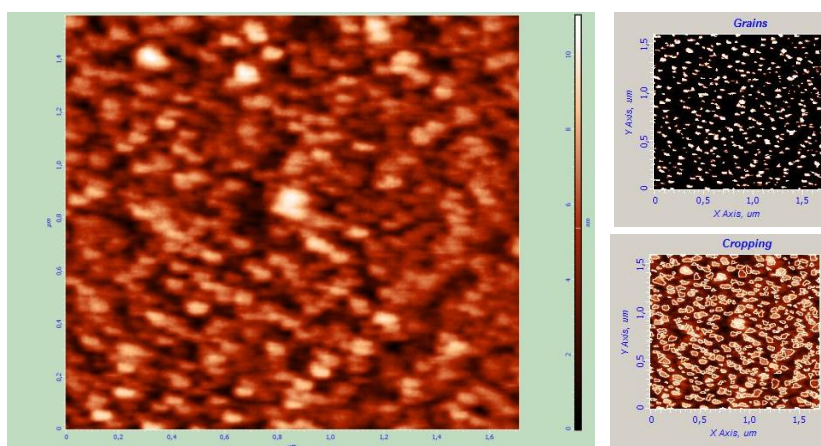
<sup>1</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, строение 2, физический факультет, 119991, ГСП-1, Москва*

<sup>2</sup> *Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, ул. Рабфаковская, д. 34, 153003, Иваново*

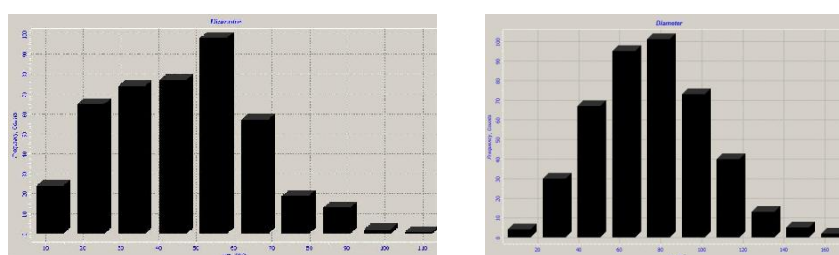
<sup>3</sup> *Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, ул. Степана Разина, д. 26, 248023, Калуга*

В настоящей работе методами атомной силовой микроскопии (АСМ) проведено изучение локальных характеристик поверхности аморфной электротехнической стали. Исследования проведены в сканирующем зондовом микроскопе «SMENA-A», платформа Solar компании NT-MDT, г. Москва, Зеленоград. Образцы сканировались в контактном режиме с использованием стандартного контактного кантилевера frC-10 с резонансной частотой 151,9 кГц. Для сканирования выбирались сравнительно гладкие участки фольги размерами примерно  $2 \times 2$  мкм и менее с перепадами высот, не превышающими 4-7 нм, что позволило методом латеральных сил визуализировать мелкие особенности рельефа фольги.

Анализ зёрен на АСМ-снимках фольги производился с применением программы Grain Analysis, разработанной компанией NT-MDT. Используемый нами ранее [1] пороговый метод анализа зёрен имел существенные ограничения, поскольку он был предназначен для анализа образцов типа «плоская горизонтальная поверхность с локально расположенными зёрнами». В нашем случае зёрна расположены не на одной плоскости и плотно соприкасаются друг с другом, поэтому был использован существенно модифицированный пороговый метод с введением понятия «локального нулевого уровня». Под «локальным нулевым уровнем» понимается минимальный уровень в локальной окрестности, в котором находится рассматриваемое зерно или частица. Использование этой методики может дать существенные отличия в распределении частиц по размерам. В качестве иллюстрации на рис. 1 и рис. 2 приведены результаты, полученные нами при исследованиях структуры поверхности аморфной электротехнической стали. На рис. 1 показаны: на левом рисунке – АСМ-изображение поверхности образца, на правых рисунках – результаты обработки этого изображения с использованием различных локальных нулевых уровней. А на рис. 2 приведены гистограммы распределений частиц по размерам, полученные в результате обработки данных рис. 1.



**Рис. 1.** Микроструктура фольги (на левом рисунке) и результаты её обработки с использованием различных значений нулевого уровня (на правых рисунках). Показан участок размером  $1,7 \times 1,6$  мкм.



**Рис. 2.** Распределение зёрен по размерам, полученное для различных значений нулевого уровня (см. правые рисунки рис. 1). На левом рисунке – результаты обработки верхнего (чёрно-белого) рис. 1, на правом рисунке – результаты обработки нижнего рисунка рис. 1.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований: гранта РФФИ и правительства Ивановской области (проект № 18-43-370012) и гранта РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-42-400001).

1. *А.А. Вирюс, Т.П. Каминская, М.А. Степович, В.В. Коровушкин, М.Н. Шипко, А.И. Тихонов, В.В. Попов.* Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед., 2017, 10, 52-55.

## **Исследование применения локального анодного окисления с последующим плазмохимическим травлением для формирования устройств нанoeлектроники**

А.А. Резван<sup>1</sup>, В.С. Климин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Южный федеральный университет, 347922, Таганрог, Ростовская обл., Россия*

### **Введение.**

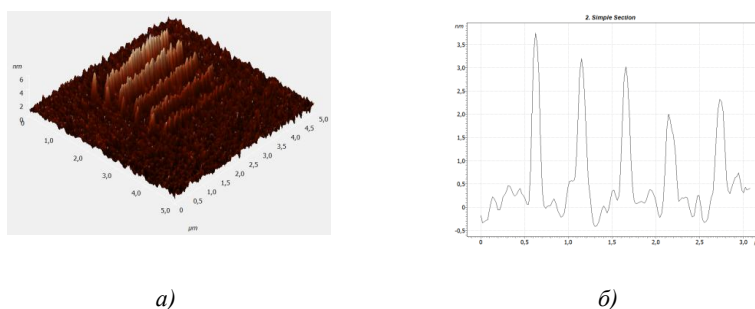
Литография с применением зондовых нанотехнологий методом локального анодного окисления является перспективной технологией формирования различного рода электронных и механических элементов нанoeлектроники, начиная квантовыми точками и заканчивая одноэлектронными транзисторами. Данный факт подтверждается главной особенностью данного метода - возможность контроля в реальном времени электрических и топографических характеристик формируемых наноразмерных структур. Таким образом, актуально исследование применения локального анодного окисления с последующим плазмохимическим травлением для устройств нанoeлектроники [1].

### **Проведение эксперимента.**

В качестве основного материала подложки использовались пластины собственного арсенида галлия GaAs. Данные пластины были подвержены стандартной жидкостной полировкой для улучшения соответствующий геометрических параметров поверхностей структур. При помощи зонда атомно-силового микроскопа в бесконтактном режиме производилось локальное анодное окисление поверхностей арсенид-галлиевых структур. Оксидные наноструктуры арсенида галлия были сформированы во влажном кислороде, относительная влажность рабочей среды микроскопа составляла 90%, при скорости перемещения зонда 1,5-5 мкм/сек. Полученные структуры в последующих процессах плазмохимического травления будут использоваться в качестве маскирующих слоев [2].

Для формирования наноразмерных структур на основе арсенида галлия использовались селективные параметры процессов плазмохимического травления для каждой маски. Образцы подвергались плазмохимическому травлению в высокочастотной индуктивно-связанной плазме. В качестве хлорсодержащего газа использовался боратрихлорид  $\text{BCl}_3$ , который имеет свои особенности при травлении структур на основе АЗВ5. Общее время травления с данными параметрами варьировалось от 0,5 до 2 минут.





**Рис. 1.** а) АСМ-изображение структур, полученных данными параметрами процесса плазмохимического травления; б) профиллограмма поперек этих структур.

Последующие исследования топологии поверхностей полученных структур проводились методами растровой электронной микроскопии.

#### **Обсуждение результатов.**

По экспериментальным данным бала произведена оценка геометрических параметров сформированных структур, при различных напряжениях формирования ЛАО и времени травления. На полученных экспериментальных зависимостях проанализировано, что комбинация селективных параметров метода локального анодного окисления и плазмохимического травления позволяет произвести процесс модификации приповерхностного слоя арсенид-галлиевых структур с заданной степенью точности и шероховатости.

#### **Заключение**

В ходе выполнения экспериментальных исследований была разработана и реализована методика наноразмерного профилирования структур на основе арсенида галлия комбинацией методов локального анодного окисления и плазмохимического травления. Данная работа была выполнена при поддержке Южного федерального университета (грант ВнГр-07/2017-02) Результаты были получены в центре коллективного пользования «Нанотехнологии» Южного федерального университета.

#### **Литература**

- V S Klimin, M V Il'ina, O I Il'in, N N Rudyk and O A Ageev* Carbon nanotubes based vacuum gauge // J. of Phys: C.S, 2017. V.917. – P. 082008.
- Klimin, V.S., Il'ina, M.V., Il'in, O.I., Rudyk, N.N., Ageev, O.A.* Research of influence of the underlayer material on the growth rate of carbon nanotube arrays for manufacturing non-volatile memory elements with high speed // J. of Phys: C.S, 2017. V.917. – P. 092023.

## **Исследование влияния диаметра пучка деформированных углеродных нанотрубок на величину поверхностного потенциала**

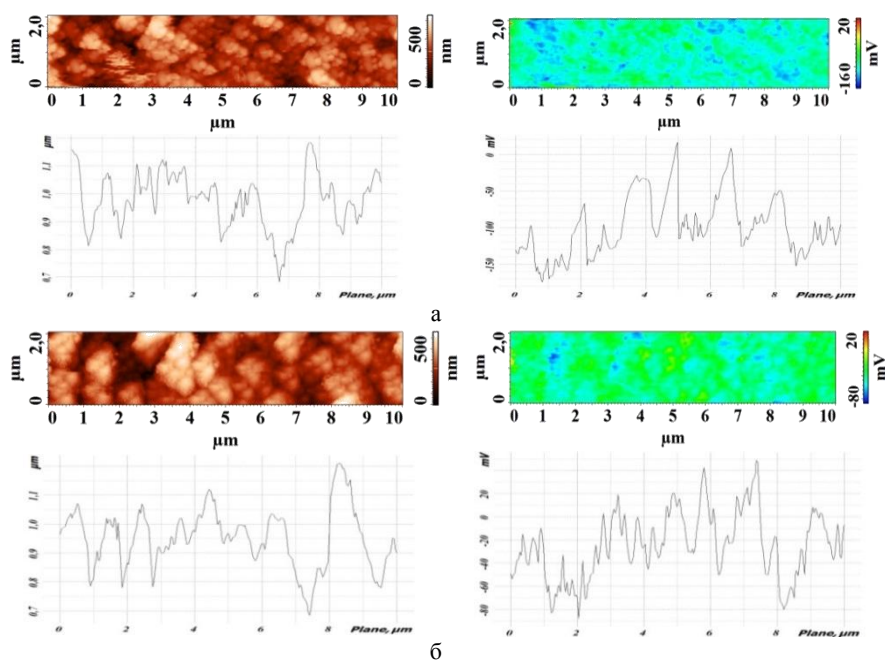
А.А. Коньшин, М.В. Ильина, О.И. Ильин

*Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, 347922, Таганрог, ул. Шевченко, 2, корп. «Е»*

Нанопьезотроника – новое междисциплинарное направление на стыке электроники, пьезоэлектричества и нанотехнологий. Нанопьезотроника объединяет в себе пьезоэлектрические и полупроводниковые свойства материалов для создания новых электронных компонентов [1]. В связи с недавними открытиями пьезоэлектрического эффекта в углеродных наноструктурах [2, 3], одним из наиболее перспективных материалов для создания устройств нанопьезотроники могут стать углеродные нанотрубки (УНТ). Целью данной работы является исследование распределения поверхностного потенциала деформированных ориентированных углеродных нанотрубок методом Зонда Кельвина атомно-силовой микроскопии (АСМ).

В качестве исследуемого образца использовался массив вертикально ориентированных УНТ с диаметром  $43 \pm 7$  нм, высотой  $1,4 \pm 0,2$  мкм и плотностью  $128 \text{ мкм}^{-2}$ , выращенный методом плазмохимического осаждения из газовой фазы. Исследования массива нанотрубок выполнялось методом АСМ на зондовой нанолaborатории Ntegra. На первом проходе проводилось сканирование поверхности массива УНТ в полуконтактном режиме с амплитудой колебания зонда АСМ от 35 до 195 нм, в процессе которого индивидуальные нанотрубки объединялись в пучки разного диаметра. Во время второго прохода измерялся поверхностный потенциал пучков УНТ на расстоянии 11 нм от поверхности массива.

Анализ полученных АСМ-изображений показал, что увеличение амплитуды колебания зонда от 35 до 195 нм привело к увеличению средней величины диаметра пучков от 100 до 460 нм, образовавшихся в процессе сканирования. Увеличение диаметра пучка УНТ привело к уменьшению величины поверхностного потенциала на его вершине. Так, на вершинах пучков УНТ диаметром 100 нм величина потенциала достигала -160 мВ, при среднем значении потенциала  $-115 \pm 7$  мВ (рисунок 1, а). На вершинах пучков УНТ диаметром 200 нм величина потенциал достигала -120, при среднем значении потенциала на пучках  $-84 \pm 4$  мВ. А на вершинах пучков УНТ диаметром 460 нм величина потенциала достигала -80 мВ, при среднем значении  $-64 \pm 2$  мВ (рисунок 1, б).



**Рис.1.** – Рельеф поверхностимассива УНТ и распределение поверхностного потенциала с соответствующими профилограммами при амплитуде колебания 35 нм (а) и при амплитуде колебания 195 нм (б)

Результаты исследований показывают, что увеличение диаметра пучков УНТ ведёт к уменьшению среднего значения поверхностного потенциала, что связано с преобладанием изгибных деформаций УНТ перед продольными при увеличении диаметра пучка. Таким образом, величина поверхностного потенциала на пучках зависит от величины деформации УНТ и обусловлена проявлением пьезоэлектрического эффекта [3]. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов формирования устройств нанопьезотроники на основе УНТ. Результаты получены с использованием оборудования НОЦ и ЦКП «Нанотехнологии» ЮФУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-14023 офи\_м) и внутреннего гранта ЮФУ (№ ВнГр-07/2017-26).

1. Z. L. Wang, Nanopiezotronics // *Adv. Mater.*, 2007, 19, 889.

2. S. I. Kundalwal, S. A. Meguid, G. J. Weng, Strain gradient polarization in grapheme // *Carbon*, 2017, 117, 462.

3. Il'ina M. V., Il'in O. I., Blinov Yu. F., et al. Memristive switching mechanism of vertically aligned carbon nanotubes // *Carbon*, 2017, 123, 514.

## Исследование методом атомно-силовой микроскопии поверхностной структуры тонких пленок полимерных нанокompозитов ППК+PbSe

Е.П. Криничная<sup>1</sup>, О.П. Иванова<sup>1</sup>, С.А. Завьялов<sup>2</sup>, А.В. Кривандин<sup>1</sup>,  
Т.С. Журавлева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, РАН, 119334,  
г. Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1, Россия

Проведены структурно-морфологические и рентгенодифракционные исследования поверхности пленочных нанокompозитов поли-*n*-ксилилен – селенид свинца (ППК+PbSe) в зависимости от концентрации наполнителя наночастиц PbSe ( $C \approx 0 \div 100$  об. %) с целью установления взаимосвязи между условиями синтеза, строением и свойствами нанокompозитных материалов.

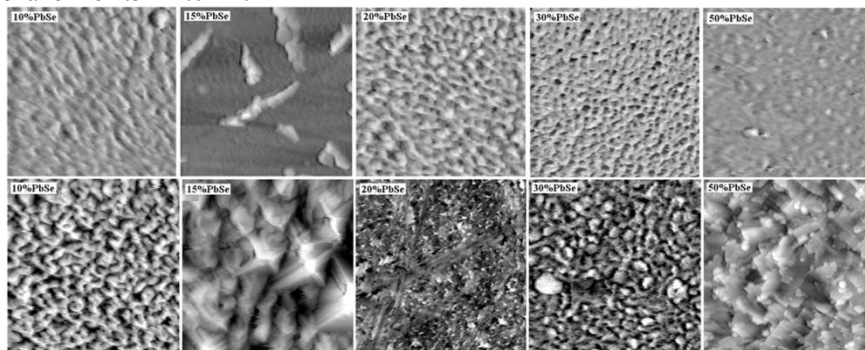
Нанокompозитные плёнки ППК+PbSe получены методом совместного осаждения (мономер *n*-ксилилен и PbSe) из газовой фазы (криогенный режим) и полимеризации на поверхности подложек из оптического кварца, пластинках монокристаллического кремния (отражающие плоскости (400)) и на ситале [1,2]. Толщина плёнок (*d*) композитов ППК+PbSe равна ~ 0.5 мкм.

Поверхностная морфология нанокompозитных пленок исследовалась методом сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью мульти-микроскопа СММ-2000 (Россия) в режиме контактной моды высокого разрешения с использованием особо отобранных кантилеверов из нитрида кремния марки MSCT-AUHW фирмы "Veeco" с радиусом закругления иглы ~ 4 нм.

Особенности морфологических и структурных изменений поверхности поли-*n*-ксилиленовой (ППК) матрицы от концентрации наночастиц PbSe (**Рис. 1**) свидетельствуют о перестройке полимерной матрицы нанокompозитов ППК+PbSe. Определены количественные параметры поверхности и распределение наночастиц по размерам. Результаты количественного анализа шероховатости поверхности полимерных пленок ППК+PbSe, полученные с использованием стандартной программы Scan master для морфологического анализа поверхности, показали, что с увеличением концентрации PbSe от 10 до 15 об. % наблюдается возрастание значений среднеквадратичной шероховатости с последующим

уменьшением при концентрации 20 об. %. Т.е. концентрации  $\sim 20 \div 30$  об. % являются критическими для модификации поверхности нанокompозитных ППК+PbSe пленок.

Проведено рентгеноструктурное исследование нанокompозитных пленок ППК+PbSe на рентгеновском дифрактометре HZG4 по рентгено-оптической схеме Брэгга-Брентано (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ), которое показало наличие низкопорядоченных (аморфных) образований PbSe или очень мелкодисперсных кристаллических включений PbSe. Оценка среднего размера таких включений по ширине этого дифракционного пика дает значение  $1.5 \div 2.0$  нм.



**Рис. 1.** Изображения АСМ (СММ-2000) рельефа поверхности нанокompозитных пленок ППК+PbSe, полученных методом газофазной поверхностной полимеризации на подложках: кремний (*верхний ряд*) и ситал (*нижний ряд*). Влияние концентрации наночастиц PbSe (в об. %) на морфологию поверхности нанокompозитных полимерных пленок. Размеры кадров  $5 \times 5$  мкм.

Из анализа экспериментальных данных, полученных для пленок полимерных ППК+PbSe нанокompозитов, установлено, что совместное осаждение на подложку мономера *n*-ксилилена и неорганического компонента PbSe с регулируемой концентрацией наночастиц ( $C \approx 0 \div 100$  об.%) влияет на структуру и свойства полимерной матрицы ППК.

Полученные нанокompозитные пленки ППК+PbSe могут представлять интерес для практического использования в разных областях – оптоэлектронике, фотонике, катализе и т.д.

1. S. Zavyalov, A. Pivkina, J. Schoonman. Solid State Ionics, 2002, v. 147, p. 415.

2. Е.П. Криничная, О.П. Иванова, С.А. Завьялов, Е.И. Григорьев, Т.С. Журавлева. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012, 1, с. 28-36.

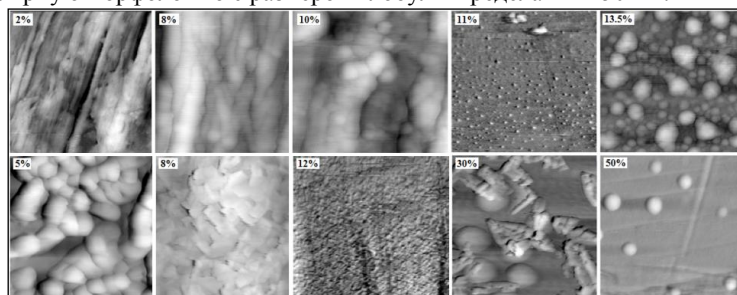
## Топография поверхности полимерных нанокомпозитов на основе поли-*n*-ксилилена и сульфидов металлов

Е.П. Криничная<sup>1</sup>, О.П. Иванова<sup>1</sup>, С.А. Завьялов<sup>2</sup>, Т.С. Журавлева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, РАН, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1, Россия

В настоящей работе представлены результаты по атомно-силовой микроскопии (АСМ) и оптические спектры поглощения наноструктурированных поли-*n*-ксилиленовых пленок (ППК), содержащих наночастицы CdS, PbS и S. Нанокомпозитные пленки ППК+CdS, ППК+PbS и ППК+S (толщиной  $d \approx 0.02, 0.2, 0.5$  и  $1.0$  мкм) были получены методом газофазной поверхностной полимеризации (ГПП) [1] на подложках из оптического кварца и монокристаллического кремния. Концентрация наночастиц CdS, PbS, S в пленках составляла  $C \approx 0 \div 100$  об. %. Структурные изменения поверхности нанокомпозитных пленок исследовались методом АСМ на сканирующем микроскопе СММ-2000 (Россия) в контактном режиме с использованием зонда из нитрида кремния марки MSCT-AUHW фирмы VEECO (США). Поверхности чистых ППК, CdS, PbS и S пленок имеют глобулярную морфологию с размером глобул в пределах  $4 \div 150$  нм.

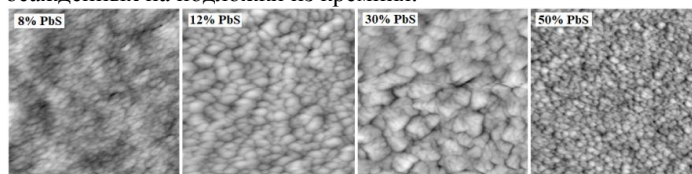


**Рис. 1.** Изображения АСМ (СММ-2000) рельефа поверхности нанокомпозитных пленок ППК+CdS, полученных методом ГПП на кварцевых подложках в зависимости от концентрации наполнителя (в об.%) и толщины пленок:  $d \approx 0.2$  мкм (верхний ряд),  $d \approx 1$  мкм (нижний ряд). Размеры кадров  $2.5 \times 2.5$  мкм.

Для ППК+CdS пленок (**Рис. 1**), осажденных на подложки из оптического кварца и кремния, обнаружено, что на стадии полимеризации ППК матрицы при малых концентрациях наночастиц CdS ( $2 \div 10$  об.%) на поверхности пленки видны сформированные структурные элементы, состоящие из нановолокон (диаметр  $50 \div 150$  нм), которые ориентированы параллельно к плоскости

подложки [2]. С увеличением концентрации наночастиц CdS в поли-*n*-ксилиленовой матрице более 10 об.% на поверхности наблюдается глобулярная структура (диаметр глобул  $20 \div 600$  нм). Следует отметить, что при осаждении ППК+CdS пленок толщиной  $d \approx 1.0$  мкм на Si - подложки наблюдались значительные изменения в поверхностной структуре пленок.

На **Рис. 2** видны топографические и структурные элементы для ППК+PbS пленок, осажденных на подложки из кремния.



**Рис. 2.** Изображения АСМ (СММ-2000) рельефа поверхности нанокompозитных пленок ППК+PbS, полученных методом ГПП на кремниевых подложках в зависимости от концентрации наполнителя (в об.%). Толщина пленок  $d \approx 0.5$  мкм. Размеры кадров  $5 \times 5$  мкм.

Для ППК+S пленок при уменьшении концентрации серы наблюдается уменьшение величины среднеквадратичной шероховатости поверхности и размеров наноглобул. Сопоставление морфологических особенностей нанокompозитных пленок ППК+CdS, ППК+PbS и ППК+S в зависимости от концентрации наночастиц CdS, PbS, S и изменения материала подложки указывает на неоднородный характер процесса осаждения поли-*n*-ксилиленовых пленок. При этом наблюдается упорядочение наноструктурных элементов с образованием периодического рельефа поверхности.

Спектры поглощения измерялись на спектофотометрах UV-VIS TU-1901 (фирма «Beijing Purkinje General Instr. Co, Ltd») и UV-VIS-NIR UV-3101 PC (фирма «Shimadzu»). Для всех толщин пленок с ростом концентрации наполнителя CdS обнаружены немонотонные сдвиги спектров оптического поглощения в длинноволновую область с максимумом при концентрации  $C_0$ . Значение  $C_0$  возрастает с ростом толщины пленок и равно  $\approx 11, 30$  и  $50$  об.% для  $d \approx 0.02, 0.5$  и  $1.0$  мкм, соответственно. Из анализа спектров поглощения выполнена оценка среднего размера наночастиц (по положению экситонного пика). Установлено, что сдвиги спектров обусловлены изменениями размеров наночастиц.

1. *Е.И. Григорьев, С.А. Завьялов, С.Н., Чвалун.* Российские нанотехнологии. 2006, Т.1, №1-2, С. 59-70.

2. *Е.П. Криничная, О.П. Иванова, С.А. Завьялов, Е.И. Григорьев, Т.С. Журавлева.* Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012, №1, С.28-36.

## **Метод индуцированного осаждения планарных наноструктур на базе зондовой нанолaborатории NTEGRA Auga**

С.В. Кутровская<sup>1,2</sup>, А.Ю. Шагурина<sup>1</sup>, А.Ф. Лелекова<sup>1</sup>, О.А. Новикова<sup>1</sup>,  
А.В. Кель<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (ВлГУ), 600000, г. Владимир, ул. Горького, д.87, Россия*

<sup>2</sup> *ООО «Международный центр квантовой оптики и квантовых технологий» (ООО МКЦТ), 121353, г. Москва, Сколковское шоссе, д. 45, Россия*

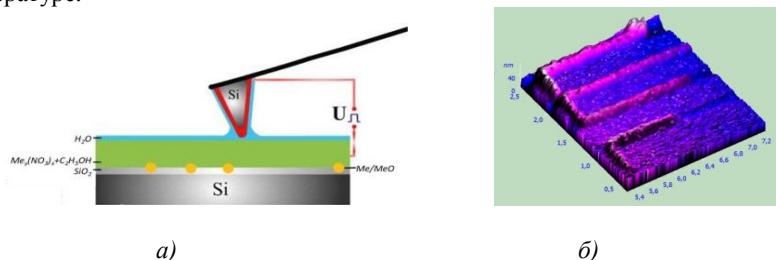
В связи с возрастающими объемами производства микроэлектроники и уменьшения размеров электронных компонентов появляется острая необходимость в разработке новых методов формирования металлических наноструктур с контролируемой морфологией, которые позволяют создавать функциональные материалы с заданными физико-химическими свойствами для использования в качестве элементной базы фотоники, микро- и нанoeлектроники. Наночастицы благородных металлов хорошо известны поверхностной плазмонной резонансной локализацией на оптических частотах [1]. Их спектральный отклик сильно зависит от природы металла, размера, формы и пространственного расположения наночастиц в диэлектрической матрице. Биметаллические комплексы благородных металлов широко используются в качестве материалов для реализации нелинейных оптических эффектов: интерференционное переключение поверхностных плазмон-поляритонов, плазмонно-резонансные эффекты, комбинационное рассеяние и т.д. Поверхностные плазмоны, возбуждаемые светом в металлических структурах, обеспечивают среднее значение для управления оптической энергией в наномасштабе. Они связаны с коллективными колебаниями электронов в металлах и играют промежуточную роль между фотоникой и электроникой. Таким образом, работа плазмонных устройств имитирует фотонные волноводы, в то время как электрические схемы работают на оптических частотах. Основной целью в процессе создания подобных структур является точный контроль морфологии и состава металлических тонких пленок, так как от этих параметров зависят их оптические свойства. В этом контексте, особый интерес представляет нанесение на поверхность диэлектрика кластерных пленок серебра и/или золота с точно контролируемой топологией [2].

На сегодняшний день для формирования золотисто-серебряных наноструктур по заранее подготовленному шаблону используют различные методы, например, фотолитография, анодно-окислительная литография и др.



Но все процессы требуют достаточно дорогостоящего оборудования и оптимизированной технологии, высокотехнологичного оборудования, высокоточных операций совмещения, травления и др.

В данной работе был предложен метод новый метод осаждения тонких слоев по заранее заданному шаблону. Предложенный метод основан на технологии локальной электро-индуцированной литографии, которая выполняется на базе платформы зондовой нанолaborатории NTEGRA Aura. Основное преимущество данного метода- это высокоточное осаждение металлических треков, которые осаждаются непосредственно по траектории движения проводящего зонда атомно-силового микроскопа. Локальный рельеф формировался за счет электро-индуцированной диссоциации соли металла в насыщенном верхнем слое кремния (рис.1 а)) на воздухе при комнатной температуре.



**Рис. 1.** а) - Эскиз процесса электро-индуцированного осаждения на базе АСМ; б) - АСМ-изображение логического элемента, выполненного из серебра на поверхности кремния.

Боковое разрешение рисунка определяется диаметром водяного мениска между проводящим зондом и кремниевой подложкой. Средняя толщина металлических слоев (от 0.7 до 4 нм) хорошо контролируется напряжением смещения, приложенного между наконечником и поверхностью образца.

Данные структуры найдут применение в оптоэлектронике, системах передачи и управления световыми потоками, что позволит создать элементную базу нового поколения (высокоскоростная передача информации, низкопороговые лазеры и усилители, оптические компьютеры и системы записи, обработки и отображения информации оптическими методами).

1. A. A.Antipov, S.M. Arakelyan, T. A.Vartanyan, T.E. Itina, S.V.Kutrovskaya, A.O. Kucherik, I.V. Sapagina. Optics and Spectroscopy Opt. Spectrosc., 2015, vol. 119, no. 1, p. 119.
2. S. Arakelyan, V. Veiko, S. Kutrovskaya, et al. J. Nanopart Res, 2016, vol. 18, pp. 154-158.
3. Kucherik A., Kutrovskaya S., Skryabin I., Shagurina A., Osipov A., Chesnov I. PIERS, Publisher: IEEE, 2017., pp. 1001-1004.

## ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ПЛЁНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

А.Ю. Местер<sup>1</sup>, К.Н. Орехова<sup>1</sup>, Ю.М. Серов<sup>1</sup>, П.А. Дементьев<sup>1</sup>, Т.Б. Попова<sup>1</sup>, М.В. Заморянская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

На результаты экспериментов, проводимых на электронно-зондовых приборах, может оказывать влияние углеводородная плёнка, которая формируется в области действия электронного пучка на поверхности исследуемых образцов из-за остаточного давления паров диффузионного насоса [1]. При исследовании тонких плёнок, а также приповерхностных слоёв материала, такое влияние может оказаться критичным, и, в конечном счёте, заметно исказить результаты эксперимента. Работа посвящена исследованию формирования углеводородной плёнки, а также исследованию её оптических свойств.

Плёнки были получены при непрерывном облучении монокристалла YAG:Nd электронным пучком со следующими параметрами: ускоряющее напряжение – 25 кВ, ток пучка варьировался от 1 до 100 нА, диаметр электронного пучка – от 10 до 100 мкм, время облучения образцов электронным пучком – от 1 до 60 мин. Толщина плёнки и её профиль определялись методом АСМ. Также было изучено влияние углеводородной плёнки на результаты КЛ и РСМА исследований. Параметры электронного зонда при получении данных о влиянии плёнок на КЛ и РСМА исследования были следующие: ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток электронного пучка – 0,5 нА, диаметр пучка – 10 мкм, время измерения в одной точке не превышало 30 сек. При таких условиях эксперимента в процессе получения профиля образование дополнительных слоёв углеводородной плёнки не наблюдалось.

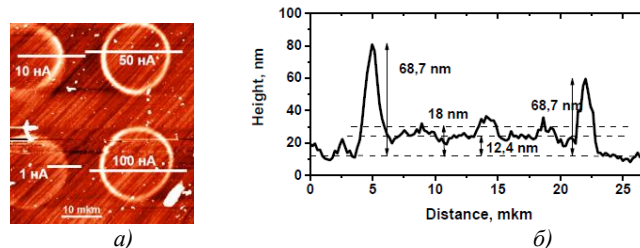


Рис. 1. АСМ изображение (а), и профиль исследуемых плёнок (б).

Пример АСМ изображения, а также профиля исследуемых плёнок представлен на рис. 1 (а, б). Выявлено, что максимальная высота плёнки достигается на границе области облучения материала электронным пучком, в месте с максимальным градиентом электро-магнитного поля. Исследована зависимость толщины плёнок от тока пучка, от плотности тока пучка и от времени облучения. По результатам исследований сделаны выводы о влиянии образовавшейся плёнки на результаты КЛ и РСМА исследований.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-32-00804 мол\_а

*1. А.Ю. Местер, А.Н. Трофимов, М.В. Загорянская, А.М. Дьяконов, Журнал технической физики, 2014, том 84, вып. 10, стр. 117-121*

## Зондовая микроскопия и спектроскопические исследования вакуумной термодеструкции поверхности кристаллов SiC при синтезе графена в потоке железа

*Муслимов А.Э., Буташин А.В., Старчиков С.С., Каневский В.М.*

*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Москва, Россия*

Выпуск устройств на основе графена с заданной структурой и физико-химическими свойствами пока остается серьезной проблемой. Одним из основных методов получения эпитаксиального графена является метод вакуумной термодеструкции поверхности кристаллов карбида кремния (SiC)[1,2]. Однако, в процессе формируются графеновые структуры, отличающиеся слабым управлением количеством слоев в ней. В настоящей работе предлагается методика высокотемпературной термодеструкции карбида кремния в вакууме в процессе встречного нанесения малых потоков атомов железа. Предложенная методика перспективна в процессах формирования композитных материалов на основе наночастиц, ассоциированных с графеновыми слоями. Использовались сколы карбида кремния (политип 6H-SiC). Вследствие, сравнительно высокого поверхностного сопротивления исходного кристалла 6H-SiC получить стабильное изображение поверхности методом туннельной микроскопии не удалось. В процессе вакуумного отжига в течении 10 мин при температуре 1300°C кристалла карбида кремния наблюдается многократное увеличение поверхностной проводимости, о чем свидетельствует протекание туннельного тока при сканировании в режиме туннельной микроскопии при напряжении менее 0,1В. Идентифицированием спектров комбинационного рассеяния образца по D, G и 2D пикам графена и графита установлено, что на поверхности формируется только многослойный графен (островки с линейными размерами 3-5 мкм) с разным содержанием дефектов и разным количеством слоев (рис.1).

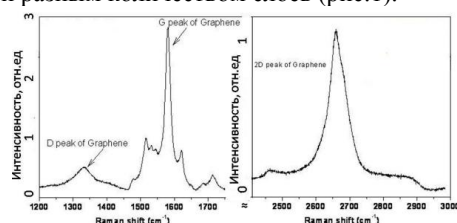


Рис.1. Спектры комбинационного рассеяния в области  $1500\text{ см}^{-1}$  и  $2700\text{ см}^{-1}$  с поверхности образца 6H-SiC после вакуумного отжига при  $1300^\circ\text{C}$ .

При вакуумном отжиге карбида кремния в потоке атомов железа (~1 нм/мин) установлено формирование островков монослойного (рис.2а) и многослойного графена (рис.2б) с линейными размерами 2-6 мкм. Предположительно, потоки атомов железа, как осаждающихся, так и диффундирующих по поверхности образца карбида кремния, соударяясь, частично разбивает слоистую структуру графеновой решетки, формируя монослой графена. Об ориентированности некоторых графеновых островков можно судить по оптическому изображению рис. 2 в. Пик оксида железа на КР-спектрах не наблюдали (рис. 2а,б) и, по всей видимости, атомы железа растворяются в слоях графена. На поверхности наблюдаются области намагниченности различных размеров (рис.2 г,д).

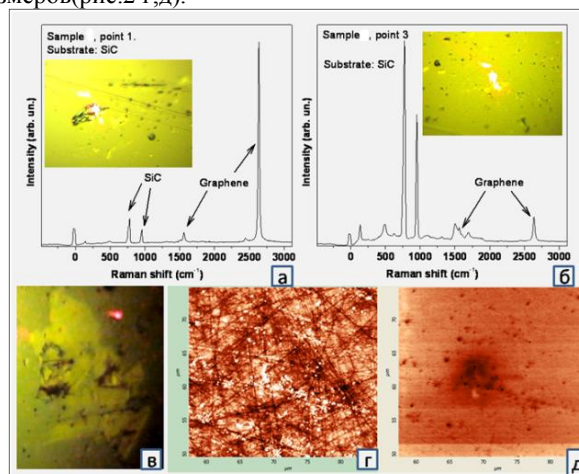


Рис.2. Типичные спектры КР с участков поверхности образца типа III (а, б). Оптическое изображение графенового слоя (в). Магнитно-силовые измерения: топография (г), магнитный контраст (д).

При более интенсивных потоках железа (скорость ~6 нм/мин.) слои графена не образуются: поверхность кристаллов карбида кремния оказывается покрытой металлической пленкой железа.

1. Bostwick A., McChesney J., Ohta T., Rotenberg E., Seyller T., Horn K. // Progress in Surface Science. 2009. Vol. 84. P. 380.
2. Emtsev K. V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G. L., Ley L., McChesney J. L., Ohta T., Reshanov S. A., Rohrl J., Rotenberg E., Schmid A. K., Waldmann D., Weber H. B., Seyller T. // Nature Mater. 2009. Vol. 8. P. 203.

## Применение зондовой микроскопии для изучения электрофизических свойств и структурной перестройки поверхности кристаллов $V_2O_5$ в процессе вакуумного отжига

*Муслимов А.Э., Бутахин А.В., Каневский В.М.*

*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Москва, Россия*

Ванадий относится к группе переходных металлов с незаполненными электронными  $d$ -оболочками, вследствие чего в соединениях с кислородом он образует многочисленные фазы с переменной валентностью, некоторые из которых демонстрируют фазовые переходы под воздействием температуры и давления [1]. При переходе меняются не только структура, но и электрические, оптические и другие физические свойства материалов, благодаря чему оксиды ванадия представляют собой один из наиболее интересных классов веществ как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. В работе проведены комплексные исследования поверхности (001) сколов монокристалла  $V_2O_5$ , исходных и подвергнутых вакуумному отжигу при температуре  $550^\circ\text{C}$ . В режиме постоянной высоты в атмосферных условиях были получены изображения атомарной структуры поверхности (001) скола кристалла  $V_2O_5$ , которая формируется, главным образом, за счет атомов кислорода [2]. Полученное изображение (рис.1.) позволяет с высокой точностью определить геометрические параметры решетки. Расстояние между кислородными рядами составляет порядка  $12.1 \text{ \AA}$ , что достаточно близко к параметру  $b$  кристалла  $V_2O_5$ , а сами ряды параллельны направлениям  $\langle 100 \rangle$  в кристалле. Наблюдаемый параметр периодичности элементов в этих рядах около  $3.6 \text{ \AA}$  и также соответствует параметру  $a$  в кристалле  $V_2O_5$ .

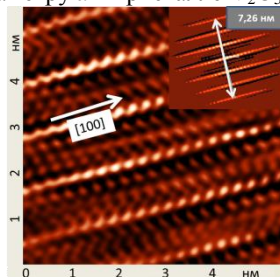


Рис.1. СТМ-изображения атомарной структуры плоскости (001) кристалла пентаоксида ванадия (на вставке – автокорреляционная функция этой поверхности).

Таким образом, метрические параметры структуры поверхности скола кристалла  $V_2O_5$ , определенные методом СТМ, демонстрируют удовлетворительное совпадение со структурными данными для объемного кристалла [2]. Это позволяет использовать сколы  $V_2O_5$  в качестве эталона при калибровке сканирующего туннельного микроскопа в атмосферных условиях. Поверхность сколов  $V_2O_5$  подвергнутых вакуумному отжигу при температуре  $550^\circ\text{C}$  представляла собой сравнительно гладкую поверхность с отдельными островками чешуйчатой формы (рис.2). Сканированием гладких участков было получено изображение с атомарным разрешением (рис.2 вставка), с межатомным расстоянием  $a=3.1 \text{ \AA}$  и симметрией 6-го порядка. Учитывая, что из оксидов ванадия только  $V_2O_3$  кристаллизуется в тригональной сингонии (структурный тип - корунд,  $a=4.9717 \text{ \AA}$ ,  $c=14.005 \text{ \AA}$ ), было предположено формирование на поверхности  $V_2O_5$  в процессе отжига реконструированной по типу  $V_2O_3$   $(0001)-(1/\sqrt{3} \times 1/\sqrt{3})$  структуры, подтвержденное исследованием методом РФЭС. Таким образом, комплексные исследования с применением методов туннельной микроскопии и рентгеновских методов показало значительное изменение характера связей между атомами в поверхностных слоях монокристалла  $V_2O_5$  в процессе вакуумного отжига при  $550^\circ\text{C}$ , связанное с частичным восстановлением ионов  $V^{5+}$  и образованием реконструированной по типу  $V_2O_3$   $(0001)-(1/\sqrt{3} \times 1/\sqrt{3})$  структуры.

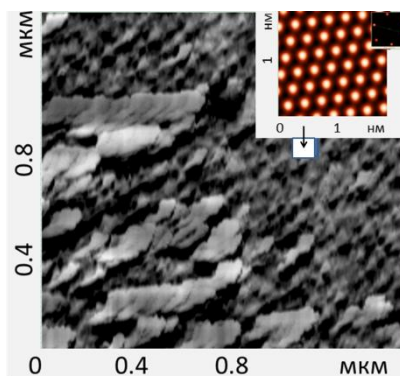


Рис.2. СТМ-изображения атомарной структуры поверхности скола  $V_2O_5$  подвергнутых вакуумному отжигу при температуре  $550^\circ\text{C}$ . На вставке: увеличенное изображение и фурье-образ отдельного участка (указан стрелкой).

1. Bahlawane N., Lenoble D. // Chem. Vap. Deposition. 2014. V. 20. P. 299.
2. Barnes W.H., Ahmed F.R., Bachmann H.G. // Z. Kristallogr. 1961. B. 115. P. 110.

## Магнитно-силовая микроскопия пленок ферритов висмута, никеля, кобальта.

*Муслимов А.Э., Бутахин А.В., Каневский В.М.*

*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Москва, Россия*

В последнее время возрос интерес к исследованию пленок ферритов висмута, кобальта и никеля, в связи с обнаружением уникальных магнитных свойств в деформированном состоянии. В объемном материале  $\text{BiFeO}_3$  намагниченность компенсирована ввиду наличия спиновой циклоиды. Присутствие упругих напряжений в пленке  $\text{BiFeO}_3$  [1] может позволить существенно снизить величину критического поля перехода из состояния с пространственной модуляцией спинов в однородное магнитное состояние. Таким же образом, можно получить экстремально высокое значение коэрцитивного поля в напряженных нестехиометрических пленках  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [2]. В данной работе исследованы магнитные свойства пленок ферритов, деформационные напряжения в которых изменялись подбором кристаллографической ориентации (A,R,C) подложек сапфира. Были получены пленки ферритов никеля и кобальта испытывающие деформацию сжатия, в которых наблюдались при комнатной температуре коэрцитивные поля величиной 32,5 и 65 мТ, соответственно (рис. 1а,б).

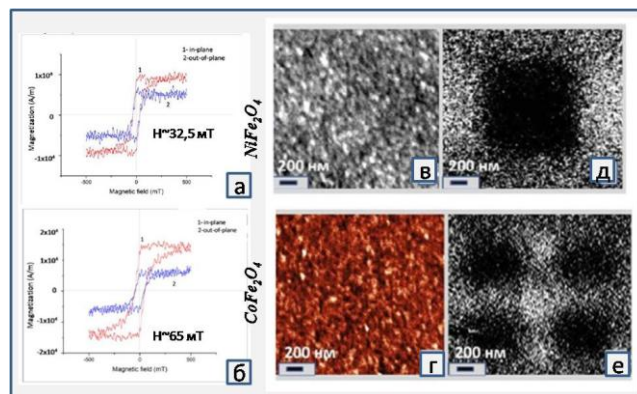


Рис.1. Кривые магнитного гистерезиса слоя  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (а) и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (б) на С-сапфире в геометрии out-of-plane и in-plane. Формирование магнитных доменов в этих пленках:  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (в,д) и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (г,е).



Благодаря значительным коэрцитивным полям была сформирована доменная структура методом магнитно-силовой микроскопии (рис.1 в-е), сохранявшаяся длительное время. Это позволяет считать такие материалы перспективными в технологии высокоплотной записи и в качестве биотропных наноструктур.

В работе получены пленки системы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ -  $\text{BiFeO}_3$  на ромбоэдрической плоскости сапфира, в которых наблюдалось обратное магнитоэлектрическое переключение (рис.2) без нанесения обменно-связанных слоев, с использованием метода магнитно-силовой микроскопии.

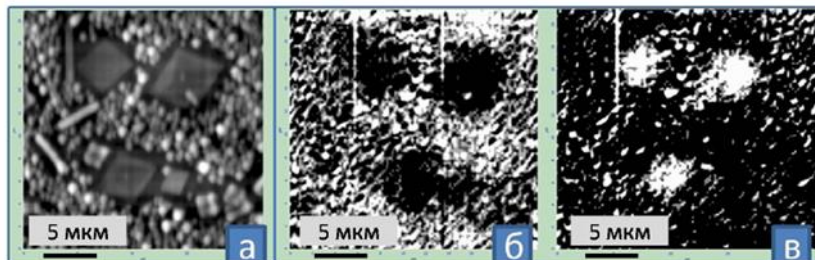


Рис.2. Исследование процесса обратного магнитоэлектрического переключения в нанокристаллах  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  –BFO: а-топография, магнитоконтрастные изображения при приложении +10В (б) и -10В(в).

Был проведен подсчет магнитного момента нанокристаллов, предполагая модель взаимодействия зонда и нанокристаллов, как взаимодействие двух постоянных магнитов и, считая, что вся намагниченная часть зонда сосредоточена в центре иглы зонда. С учетом значений коэффициента жесткости зонда ( $\sim 3$  Н/м), магнитного момента зонда  $\sim 10^{-13}$ - $10^{-14}$  ему, угла отклонения балки кантилевера  $\sim 0,1^\circ$ , а также расстояние до центра иглы зонда на втором проходе порядка 300 нм было получено приблизительное значение магнитного момента нанокристаллика с линейными размерами  $5 \times 5$  мкм и высотой 20 нм порядка  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  ему.

1. Гареева З.В. и др. // Письма о материалах. 2013. Т.3. С. 99.
2. Shirsath Sagar E., Liu Xiaoxi., Yasukawa Yukiko., Li Sean., Morisako Akimitsu//Scientific Reports (Nature Publisher Group), London. 2016.V. 6. С. 30074.

## Зондовая и электронная микроскопия селективно-фотопроводящих пленок $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных твердофазной эпитаксией

*Муслимов А.Э., Бутахин А.В., Каневский В.М.*

*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Москва, Россия*

Пленки широкозонного полупроводника  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> привлекают внимание исследователей своей высокой фотопроводимостью. Эти пленки являются перспективным материалом ультрафиолетовых фотодетекторов в “солнечно-слепой” области спектра [1]. За счет значительной ширины запрещенной зоны они показывают заметный фототок в области 200–280 нм, однако чувствительность и величина темнового тока этих пленок не всегда стабильны и сильно зависят от способа их получения [2]. Возможной альтернативой к чистому Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может выступать система соединений Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В работе [3] нами было показано, что такие системы могут быть перспективны, однако чувствительность и коэффициент усиления, достигнутый в образцах были недостаточными для применений. Целью данной работы было улучшение фотодетекторных характеристик образцов за счет увеличения атомного содержания индия в исходной смеси In/Ga до ~ 85/15 и с использованием А и R-ориентаций о подложек сапфира. Исследованиями методом электронной микроскопии и рентгеновской дифракции была выявлена поликристаллическая структура пленок In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кубической фазы с высоким содержанием ромбоэдрической фазы на R- подложках сапфира и многоокисальная текстура кубической фазы In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на А- подложках сапфира. Наиболее интенсивные оси текстуры [222] и [400].

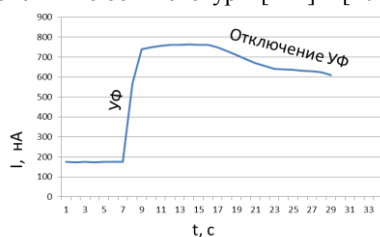


Рис. 1. Исследование активации УФ (лампа диапазон 200-315 нм, максимум 254 нм) проводимости поликристаллической пленки In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на R-сапфире при напряжении 0,01 В.

Следов фазы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  не наблюдали в силу того, что в богатой индием части системы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  образуются твердые растворы на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Образцы кардинально отличались электропроводящими свойствами. Поликристаллические пленки демонстрировали, при комнатной температуре и дневном освещении, токи, до нескольких мкА при 1В, в то время как текстурированные пленки являлись высокоомными. Также сильно отличались их фотопроводящие свойства в ультрафиолетовом диапазоне (200-315 нм). Поликристаллические пленки демонстрировали фоточувствительность со следующими параметрами (рис.1): усиление  $\sim 400\%$ ; чувствительность при  $0,01\text{В} \sim 10^{-2} \text{ А/Вт}$ ; время релаксации  $t > 3$  часов. Длительное время релаксации является характерным для пленок оксида индия. Текстурированные пленки не проявляли при облучении никакой активности. Для анализа проводящих свойств пленок были проведены исследования методом сопротивления растекания. В поликристаллических пленках наблюдалось практически однородное распределение локального удельного сопротивления, в то время как в текстурированных пленках (рис.2) наблюдались протяженные области размерами до нескольких микрон с различным локальным удельным сопротивлением. По всей видимости, высокоомность таких пленок связана с резкой анизотропией проводимости вследствие ярко-выраженной текстурированности пленок.

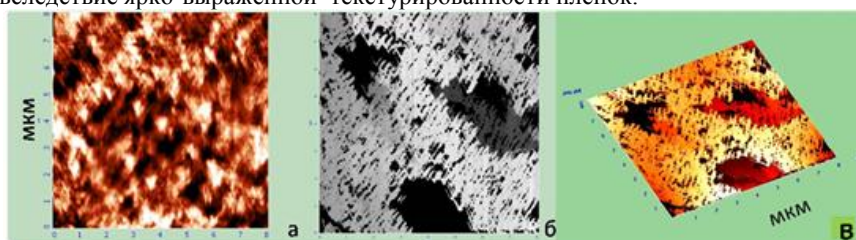


Рис.2. Исследование проводящих свойств в режиме сопротивления растекания поверхности пленки  $\text{In}_2\text{O}_3$  на А-срезе сапфира: а - топография; б - токовый контраст (двумерное изображение); в - токовый контраст (трехмерное изображение).

1. Guo D., Wu Z., Li P. et al. // Opt. Mater. Express. 2014. V. 4. P. 1067.
2. Yu F.P., OuS.L., WuD.S. // Opt. Mater. Express. 2015. V. 5. P. 1240.
3. A.E. Muslimov, A.V. Butashin, A.B. Kolymagin, B.V. Nabatov, V.M. Kanevsky // Crystallography Reports. 2017. Vol. 62. No. 6. pp. 940–946.

## Исследование структуры поверхности покрытий на основе композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$

*А.Н. Николаев, И.Б. Баньковская, К.Э. Пугачев, Д.В. Коловертнов*

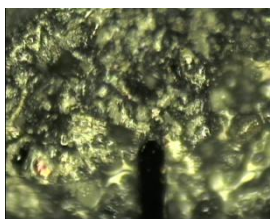
*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2*

Работа является продолжением ранее проведенных исследований [1], где в качестве исходных компонентов используются бор- и кремнийсодержащие соединения, которые при окислении на воздухе при высоких температурах формируют стеклообразующий расплав, обеспечивающий капсулирование исходных компонентов.

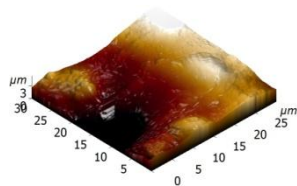
Были получены прочно сцепленные защитные покрытия черного цвета на графите и высокоглинозёмной керамике (ВГК) на основе композиции кремний – карбид бора – борид циркония (состав 1), модифицированной волокнами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (состав 2) и порошком графита (состав 3). Покрытия получены в воздушной среде по шликерно-обжиговой технологии по специально разработанному температурному режиму. Определена микро- и макроструктура поверхности покрытий и установлена их гетерогенная структура. Графит локально повышает температуру формирования покрытия и способствует более равномерному остекловыванию его поверхности. Исследование на АСМ (рис.1) показало, что поверхность образцов неоднородная – существуют как гладкие участки, так и те, на которых отчетливо видны отдельные кристаллы. Диагностика материалов проведена на атомно-силовом микроскопе NTEGRA (фирма НТ-МДТ). Ширина кантилевера 35 мкм.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 35

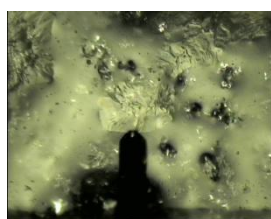
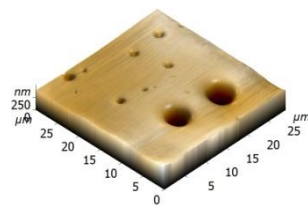
1. *И.Б. Баньковская, А.Н. Николаев, Д.В. Коловертнов, И.Г. Полякова*  
Синтез и исследование жаростойких покрытий на основе композиции кремний - карбид бора - борид циркония - оксид алюминия // Физ. и Хим. Стекла 2018. Т. 44. (в печати).



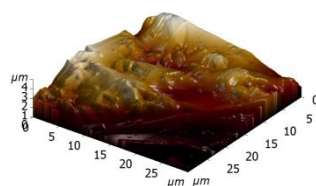
1



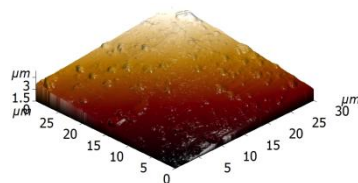
1B



2



3



**Рис.1** Оптическое изображение (слева); и АСМ-изображение (справа) поверхности покрытий на графите составов 1, 2, 3 после термообработки при 1300 °С 90 мин.  
\*1,2,3 – наружная сторона поверхности, 1B – внутренняя сторона поверхности, прилегающая к графиту.

## Эволюция морфологии поверхности при анизотропном травлении кремния

А.В. Новак<sup>1,2</sup>, В.Р. Новак<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Зеленоград, Россия

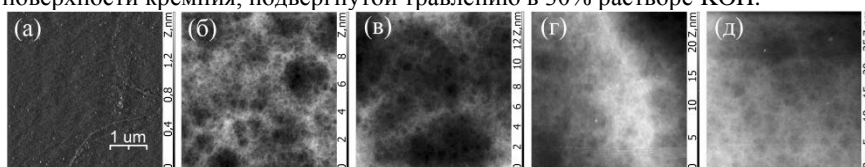
<sup>2</sup> АО «Ангстрем», г. Зеленоград, Россия

<sup>3</sup> ИТ-МДТ, г. Зеленоград, Россия

Анизотропное жидкостное травление широко используется в традиционной технологии интегральных микросхем (ИМС), в частности при создании различных элементов микро- и нанoeлектромеханических систем (MEMS, NEMS), например при изготовлении кремниевых кантилеверов для АСМ, чувствительных элементов датчиков давления и ускорения, микрозеркал и др. Одним из наиболее применяемых анизотропных жидкостных травителей является концентрированный раствор гидроксида калия (КОН). Морфология вытравленной поверхности играет важную роль, поскольку она может оказывать существенное влияние на различные физические характеристики и свойства MEMS структур и элементов ИМС.

В настоящей работе с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучается эволюция морфологии поверхности кремния при жидкостном анизотропном травлении в растворе КОН.

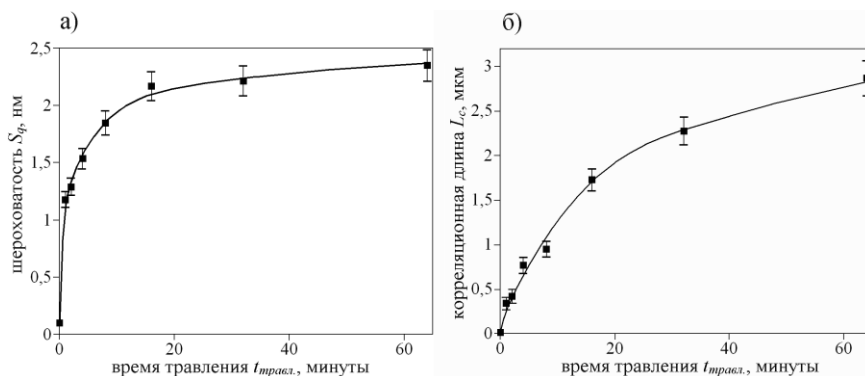
Образцы представляли собой кремниевые пластины КДБ с ориентацией (100), подвергнутые травлению в 30% водном растворе КОН при различном времени травления, которое варьировалось от 1 до 64 минут. Температура раствора составляла  $\approx 90^\circ\text{C}$ , при которой скорость травления кремния в направлении  $\langle 100 \rangle$  составляла  $\approx 130$  мкм/час. Выбранные концентрация и температура соответствуют оптимальным параметрам, при которых обычно формируют различные микроструктуры [1,2]. При АСМ измерениях использовался полуконтактный режим, амплитуда колебаний зонда составляла 5–10 нм. На Рис. 1 приведены АСМ-изображения размерами  $4 \times 4$  мкм<sup>2</sup> поверхности кремния, подвергнутой травлению в 30% растворе КОН.



**Рис. 1.** АСМ-изображения: а) исходной поверхности кремния; кремния, подвергнутого травлению в 30% растворе КОН, при различном времени - б) 1, в) 16, г) 32, д) 64 минуты.

Из измеренных АСМ-изображений рассчитывались основные характеристики поверхности, определяемые стандартом ISO 25178-2:2012

(среднеквадратичная шероховатость  $S_q$ , корреляционная длина  $L_c$ , размах высот  $S_z$  и др.). На Рис. 2а приведена зависимость среднеквадратичной шероховатости  $S_q$  от времени травления, а на Рис. 2б приведена зависимость корреляционной длины  $L_c$  от времени травления.



**Рис. 2.** Зависимости от времени травления в 30% растворе КОН: а) среднеквадратичной шероховатости поверхности  $S_q$ , б) корреляционной длины  $L_c$ .

Найдено, что среднеквадратичная шероховатость  $S_q$  поверхности кремния увеличивается для всего интервала времени травления  $t_{\text{трвл}}$  в КОН. Из полученной зависимости  $S_q$  от  $t_{\text{трвл}}$  (Рис. 2а) видно, что на начальном участке  $t_{\text{трвл}}$  от 0 до 4 минут  $S_q$  значительно возрастает от 0.1 до 1.5 нм, т.е. почти в 15 раз. Этот временной интервал соответствует изменению толщины стравленного слоя от 0 до 9 мкм. Далее с увеличением  $t_{\text{трвл}}$  от 4 до 64 минут, что соответствует увеличению толщины стравленного слоя от 9 до 140 мкм, шероховатость  $S_q$  возрастает не значительно от 1.5 до 2.4 нм.

Найдено, что корреляционная длина  $L_c$  (Рис. 2б) поверхности кремния, подвергнутого травлению в растворе КОН на всем интервале  $t_{\text{трвл}}$  от 0 до 64 минут возрастает от 16 нм до 2.9 мкм, при этом вначале при  $t_{\text{трвл}}$  от 0 до 4 минут имеет место достаточно резкое возрастание  $L_c$  от 16 нм до 0.8 мкм (приблизительно в 50 раз), и далее  $L_c$  возрастает более медленно до 2.9 мкм.

1. *Prem Pal, Kazuo Sato.* Micro and Nano Systems Letters, 2015, 3:6, P. 1-42.
2. *Wei Fan, Dacheng Zhang.* J. Micromech. Microeng., 2006, V.16, P. 1951–1957.

## Формирование водородных пузырей в гидрогенизированном кремнии при термообработке

Ю.М. Покотило<sup>1</sup>, А.Н.Петух<sup>1</sup>, О.Ю.Смирнова<sup>1</sup>, О.В.Королик<sup>1</sup>,  
А.В.Мазаник<sup>1</sup>, В.П. Маркевич<sup>2</sup>, А.В.Гиро<sup>1</sup>, В.Ф. Гременок<sup>3</sup>, Г.Ф.Стельмах<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белгосуниверситет, физический факультет, 220050, г. Минск, пр. Независимости, 4, Беларусь

<sup>2</sup>Centre for Electronic Materials, University of Manchester Institute of Science and Technology, Sackville Street, P.O. Box 88, Manchester M60 1QD, United Kingdom

<sup>3</sup>«Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, 220072, г. Минск, П. Бровка 19, Беларусь

Целью настоящей работы являлось исследование условий формирования и параметров полостей, заполненных водородом, при термообработке гидрогенизированного кремния.

Исследования были проведены на эпитаксиальных структурах Si/Si<sup>+</sup>, обработанных в водородной плазме. Структуры были выращены на подложках с ориентацией <111> и толщиной 510-540 мкм. Эпитаксиальный слой толщиной 55,2-64,8 мкм был легирован фосфором ( $\rho = 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ). Обработка структур в высокочастотной (13,56 МГц, 50 Вт) водородной плазме проводилась при температуре 150 °С длительностью до 10 часов. Спектры КРС записывались при комнатной температуре с помощью Nanofinder High End (Lotis ТП) – микрорамановского спектрометра, совмещенного с 3D сканирующим конфокальным микроскопом. Регистрация спектров осуществлялась по схеме обратного рассеяния, разрешение спектрометра составляло 0,3 см<sup>-1</sup>.

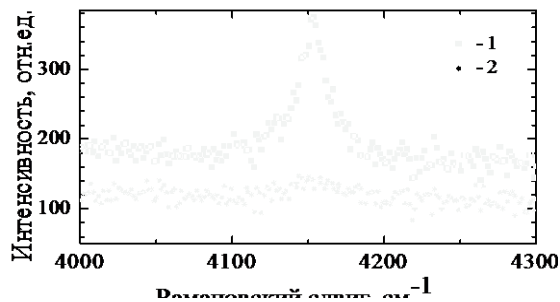


Рис.1 Эволюция спектра КРС в гидрогенизированном кремнии при термообработке. Т, С: 1- 275, 2- 150

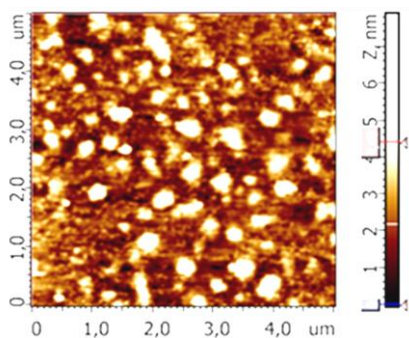
Подводимая к образцу мощность составляла 2 мВт, а диаметр возбуждающего пучка – около 1 мкм. Использовалось возбуждение излучением твердотельного лазера с длиной волны 532 нм. Морфология поверхности образцов изучалась с помощью сканирующего зондо-



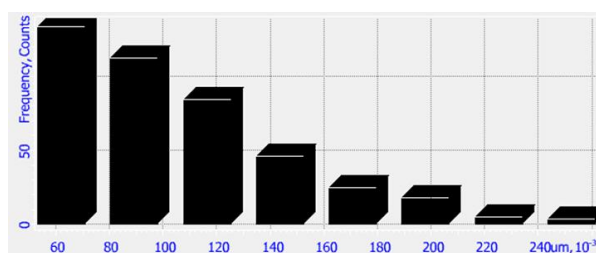
вого микроскопа (СЗМ) Солвер нано.

После обработки в Н-плазме и последующих термообработок (ТО) в спектрах КРС наблюдается ряд полос с максимумами в области 2095 и 2129  $\text{см}^{-1}$  ( $T = 150^\circ\text{C}$ ) и пик при 2125  $\text{см}^{-1}$  ( $T = 275^\circ\text{C}$ ), которые обусловлены колебаниями связей Si-H<sub>n</sub> в плоских протяженных дефектах, связанных с преципитатами водорода, на различных стадиях их эволюции [1]. Однако, отчетливая полоса КРС с максимумом при 4156  $\text{см}^{-1}$ , связанная с молекулярным водородом, находящимся в объемных полостях, наблюдалась после ТО при более высокой температуре (275<sup>0</sup>С) (кривая 1, рис.1).

Эта температура близка к температуре отжига, при которой имел



a)



б)

Рис. 2 СЗМ-изображение (а) и гистограмма распределения размеров (б) водородных включений на поверхности гидрогенизированного кремния после термообработки 275 С

место максимум в концентрации газообразного молекулярного водорода, ответственного за полосу КРС при 4156  $\text{см}^{-1}$  [2]. Нами были проведены исследования морфологии поверхности образцов, термообработанных при 275<sup>0</sup>С (рис.2а), которые подтвердили наличие крупномасштабных включений. Средний размер включений 115 нм (рис.2 б), а их поверхностная плотность  $1,7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

Таким образом, с учетом полученных данных можно утверждать, что наблюдаемые включения представляют собой полости, заполненные водородом.

1. Heidi Nordmark, Alexander G. Ulyashin, John C. Walmsley, and Randi Holmestad. Journal of Physics: Conference Series, 281, 2011, 012029.
2. Leitch A.W.R, Weber J., Alex V. Mat.Science and Eng., 1999, V.B58, P.6-12.

## **Сканирующая зондовая микроскопия и спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния германиевых слоев, имплантированных ионами серебра**

А.М. Рогов<sup>1,2</sup>, В.В. Воробьев<sup>1,2</sup>, Ю.Н. Осин<sup>1,2</sup>, В.И. Нуждин<sup>2</sup>, В.Ф. Валеев<sup>2</sup>,  
А.Л. Степанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Междисциплинарный центр «Аналитическая микроскопия» 420008, Казань, Россия

<sup>2</sup> КФТИ - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420029, Казань, Россия

В последние десятилетия, благодаря интенсивному развитию научных технологий, появилось множество новых методов исследования физических свойств вещества на микро- и наноуровне. Одним из таких методов является спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС). Эффект ГКРС был обнаружен более 30 лет назад [1] при наблюдении спектров комбинационного рассеяния (КР) света от молекул пиридина, находящихся на поверхности шершавого серебряного электрода. Суть явления ГКРС заключается в усилении амплитуды сигнала комбинационного рассеяния молекул, адсорбированных на наноструктурированную поверхность металла, и находящихся поэтому в сильном локальном электромагнитном поле, возникающем вблизи этих наноструктур [2,3]. Таким образом, композиционные материалы, содержащие наноразмерные металлические структуры являются ключевым элементом для возбуждения сигнала ГКРС, осажденных органических молекул и веществ.

В качестве ГКРС-материала в настоящей работе предлагается использовать новый тип наноструктур – слои пористого германия (PGe) с наночастицами Ag, созданные методом низкодозовой высокоэнергетической ионной имплантации монокристаллического *c*-Ge. При подготовке образцов энергия ионов Ag<sup>+</sup> составляла 30 кэВ при дозах облучения  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> -  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и плотности тока в ионном пучке 5 мкА/см<sup>2</sup>. Наблюдение морфологии поверхности и элементный анализ проводился на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss). Измерения профиля поверхности и поперечных сечений пористых структур на поверхности *c*-Ge, а также характеристика наночастиц Ag осуществлялось на атомно-силовом микроскопе (АСМ) FastScan (Bruker). Измерение ГКРС органических соединений на

полученных подложках Ag:PGe осуществлялось на спектрометре комбинационного рассеяния света Senterra (Bruker).

На рис. 1 приведены примеры СЭМ- и АСМ-изображений Ge, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$ . Как видно из рисунка сформированный имплантацией слой PGe выглядит однородным по всей достаточно большой площади образца. Установлено, что при дозе облучения  $1.0 \cdot 10^{16}$  ион/ $\text{см}^2$  происходит формирование пористого материала PGe с отдельными наночастицами Ag (светлые точки на рис. 1) размером около 10 нм.

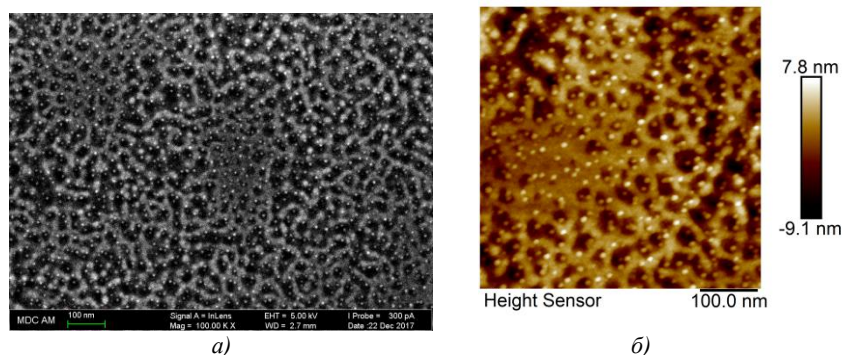


Рис. 1. а) СЭМ-изображение и б) АСМ-изображение образца Ag:PGe, полученного при имплантации *c*-Ge ионами  $\text{Ag}^+$  дозой  $1.0 \cdot 10^{16}$  ион/ $\text{см}^2$ :

При регистрации ГКРС в качестве источника возбуждения была использована вторая гармоника ( $\lambda = 532$  нм) твердотельного Nd:YAG лазера с диодной накачкой. Максимальная мощность излучения на образце составляла 10 мВт. Спектральный диапазон измерений составил 400–1650  $\text{см}^{-1}$ . Спектры ГКРС регистрировались для раствора молекул красителя родамин 6Ж, разведенного в бидистиллированной воде в концентрации  $10^{-2}$  М. Обнаружено, что интенсивность линий ГКРС-спектра, регистрируемая в присутствии наночастиц Ag, примерно в 4 раза выше по отношению к спектру чистого красителя, т.е. наблюдается усиление сигнала КР.

Работа выполнена при финансировании грантом РНФ № 17-12-01176. А.М. Рогов благодарит за поддержку программу УМНИК.

1. M. Fleissmann, P.J. Handra, A.J. McQuillan. Chem. Phys. Lett., 1974, 26, 163-169.
2. H.J. Stein, S.M. Myers, D.M. Follstaedt. J. Appl. Phys., 1993, 73, 2755-2764.
3. А.Л. Степанов Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией. Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ. 2014. 353 с.

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

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

*Нижегородский государственный университет им. П.Е. Алексеева, 603950,  
г. Нижний Новгород, Минина 24, Россия*

Современные мембранные технологии газоразделения относятся к числу энергосберегающих технологий и играют важную роль в различных отраслях промышленности. Учитывая последние тенденции, дальнейший прогресс в этой области наиболее перспективен в направлении создания модифицированных полимерных мембран с целью придания традиционным полимерным материалам улучшенных свойств.

Главное условие создания модифицированных полимерных мембран с необходимыми свойствами заключается в полной совместимости основного материала (полимера) и добавляемой к нему фазы. Поэтому создание таких полимерных композитов представляет собой высокотехнологичную задачу и требует проведения различного рода научных исследований. Поскольку одним из первых этапов при газоразделении является контакт газовой смеси с поверхностью мембраны, важной задачей является изучение механизмов структурообразования поверхности полимерного композита при модификации [1]. В этом контексте микроскопические методы, такие как атомно-силовая микроскопия (АСМ), являются фундаментальными инструментами для глубокого изучения морфологии и структурных свойств в микро- и наномасштабе.

Целью настоящей работы было изучение особенностей структурообразования поверхности полимерных мембран на основе хитозана (ХТЗ), который является перспективным сырьем для создания инновационных полимерных мембран для выделения кислых газов ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ), благодаря комплексу уникальных свойств [2]. Однако широкому применению ХТЗ в технологических процессах препятствуют его недостатки, такие как высокая кристалличность и низкие физико-механические характеристики материалов на его основе.

С целью увеличения механической прочности ХТЗ наиболее эффективным подходом является получение сополимеров (блок- и привитых) с синтетическими полимерами. В настоящей работе таким полимером выступал полиакрилонитрил (ПАН).

С целью придания ХТЗ специальных транспортных свойств, таких как повышенная сорбционная емкость и проницаемость, эффективным является применение низкомолекулярных наполнителей (ацетат фуллеренола, ионные жидкости и др.). В настоящей работе в виде таких наполнителей выступали

коммерчески доступные ионные жидкости (ИЖ) на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия (bmim) с двумя различными анионами: [BF<sub>4</sub>] и [PF<sub>6</sub>].

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

В результате АСМ-сканирования получена серия изображений поверхностей для следующих образцов: чистый ХТЗ, блок- и привитой сополимер ХТЗ с ПАН (ХТЗ-б-ПАН и ХТЗ-п-ПАН, соответственно), ХТЗ-б-ПАН с добавлением [bmim][BF<sub>4</sub>] и с добавлением [bmim][PF<sub>6</sub>], ХТЗ-п-ПАН с добавлением [bmim][BF<sub>4</sub>] и с добавлением [bmim][PF<sub>6</sub>]. Последние четыре образца являются конечными вариантами модифицированных полимерных мембран.

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

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

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

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-08-01356 А.

1. T.S. Sazanova, I.V. Vorotyntsev, V.B. Kulikov, I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov. *Petroleum Chemistry*, (2016), 56, 427-435.

2. K.V. Otvagina, A.E. Mochalova, T.S. Sazanova, A.N. Petukhov, A.A. Moskvichev, A.V. Vorotyntsev, C.A.M. Afonso, I.V. Vorotyntsev. *Membranes*, (2016), 6, 31.

## Влияние отжига на микроструктуру тонких пленок $\text{In}_2\text{S}_3$ , полученных методом термического испарения

С.Э. Тикото<sup>1</sup>, М.С. Тиванов<sup>1</sup>, В.Ф. Гременок<sup>2,3</sup>, В.В. Хорошко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет, 220030, г. Минск, ул. Бобруйская 5, Беларусь

<sup>2</sup> Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, 220072, г. Минск, П. Бровки 19, Беларусь

<sup>3</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013, г. Минск, ул. П. Бровки 6, Беларусь

Полупроводниковые тонкие пленки  $\text{In}_2\text{S}_3$  широко используются в тонкопленочных солнечных элементах на основе  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  или  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  [1,2] благодаря своей экологичности, оптическим и фотоэлектрическим свойствам [3]. При применении  $\text{In}_2\text{S}_3$  в качестве буферного слоя достигнута эффективность 16,4% солнечных элементов [4].

В данной работе тонкие пленки  $\text{In}_2\text{S}_3$  были получены методом термического испарения при температуре подложки 200 °С. Полученные пленки подвергались термическому отжигу при температурах 200 °С до 300 °С на протяжении 1 часа при давлении  $1,2 \times 10^{-3}$  Торр.

Для определения свойств пленок и выявления их зависимости от условий роста были вычислены структурные параметры методом рентгенофазового анализа (дифрактограммы получены на дифрактометре Ultima IV X-ray с излучением источника  $\text{CuK}\alpha\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) и атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме (топография поверхности получена на сканирующем зондовом микроскопе SolverNano).

Таблица 1. Параметры шероховатости тонких пленок  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

Параметры шероховатости	без отжига	$T_0=200^\circ\text{C}$	$T_0=250^\circ\text{C}$	$T_0=300^\circ\text{C}$
Среднеквадратичная шероховатость, нм	15,4	15,0	18,9	24,3
Средняя шероховатость, нм	11,8	10,6	14,6	18,6
Асимметрия	0,804	1,033	0,557	0,582
Экссесс	5,054	9,351	3,816	3,950
Средний размер, мкм	0,269	0,201	0,255	0,348

Таблица 2. Результаты расчета структурных параметров тонких пленок  $\text{In}_2\text{S}_3$  (атомное межплоскостное расстояние  $d$ , вычисленное по формуле Вульфа-Бреггов, размер областей когерентного рассеяния  $D$  [5], плотность дислокаций  $\delta$  [6] и величина относительной деформации решетки  $\varepsilon$  [7]).

	$d, \text{Å}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$D, \text{нм}$	$\delta \cdot 10^{14} \text{м}^{-2}$
Без отжига				
$T_0=200 \text{ °C}$	3,2	12,38	12,29	66,16
$T_0=250 \text{ °C}$	3,2	11,06	13,77	52,72
$T_0=300 \text{ °C}$	3,1	9,93	14,63	46,69

Сравнение рассчитанных параметров шероховатости тонких пленок  $\text{In}_2\text{S}_3$  свидетельствует о постепенном увеличении степени кристалличности с увеличением температуры отжига. Результаты расчетов структурных параметров по рентгеновским дифрактограммам демонстрируют увеличение размеров областей когерентного рассеяния и уменьшение степени напряженности и плотности дислокаций кристаллической решетки по мере увеличения температуры отжига.

1. S. Buecheler, D. Corica, D. Guettler, A. Chirila, R. Verma, U. Muller, T.P. Niesen, J. Palm, A.N. Tiwari, *Thin Solid Films*, 2009, 517, 2312-2315.
2. L. Lin, J. Yu, S. Cheng et al., *Applied Physics A*, 2014, 116, 2173–2177.
3. Y.J. Hsiao, C.H. Lu, L.W. Ji, T.H. Meen, Y.L. Chen and H.P. Chi, *Nanoscale. Lett.* 2014, 9, 32-38.
4. D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Hariskos, R. Menner, M. Powalla, S. Schorr, A.N. Tiwari, *Thin Solid Films*, 2009, 517, 2792-2798.
5. B.E. Warren, "X-ray Diffraction", Dover, New York, 1990, pp. 253.
6. G.K. Williamson and R.E. Smallman, *Philos. Mag.*, 1956, 1, 34-46.
7. Nanda Shakti and P.S. Gupta, *Applied Physics Research*, 2010, 2, 19-28.

## **Исследование ростовой периодической примесной структуры кристаллов TGS методами сканирующей зондовой микроскопии и рентгеновских методов анализа**

А.Л. Толстихина<sup>1</sup>, Р.В. Гайнутдинов<sup>1</sup>, Н.В. Белугина<sup>1</sup>, Б.С. Рошин<sup>1</sup>, Д.А. Золотов<sup>1</sup>, В.Е. Асадчиков<sup>1</sup>, В.Н. Шут<sup>2</sup>, С.Е. Мозжаров<sup>2</sup>, И.Ф. Кашевич<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь*

<sup>3</sup>*ВГУ им. П.М. Машерова, Витебск, Беларусь*

Интерес к исследованию доменной структуры сегнетоэлектрических материалов возрос в последние годы благодаря развитию новой отрасли прикладной науки – доменной инженерии, которая занимается разработкой методов создания в сегнетоэлектрических кристаллах доменных структур с определенной геометрией для применения в различных функциональных устройствах. Решение задач доменной инженерии и модификации свойств сегнетоэлектрических материалов предполагает развитие соответствующих методов комплексной нанодиагностики доменной и дефектной структуры, примесного состава и локальных физических характеристик.

В работе исследованы доменная структура, пространственное распределение примеси и электрических характеристик в кристаллах триглицинсульфата (TGS–TGS+Cr) с ростовой периодической примесной структурой с помощью комплекса зондовых электрических методик и рентгеновских методов анализа. Кристаллы исследовали на микроскопе NTEGRA Prima (НТ-МДТ, Россия) по стандартным методикам электрической атомно-силовой микроскопии (АСМ): микроскопии пьезоэлектрического отклика (МПО), сканирующей емкостной микроскопии (СЕМ), проводящей АСМ, сканирующей микроскопии Кельвина (СМК).

Монокристаллы были выращены скоростным методом при постоянной температуре роста 31.4 °С (температура Кюри TGS – 49.15 °С), пересыщение чистого раствора было 0.1 °С, раствора с примесью – 0.5 °С. Периодическое изменение состава достигалось путем дорачивания затравки попеременно в растворах разного состава – в номинально чистом и содержащем легирующую примесь ионов хрома (Cr<sup>3+</sup>). Концентрация хрома в растворе 5 – 6 вес%. Время роста затравки в чистом растворе – 1.5 часа, в примесном растворе – 4.5 часа за один цикл. Выходящие на поверхность (010) номинально «чистые» и примесные полосы наблюдались в оптический микроскоп и имели ширину ~ 200 и 500 мкм, соответственно.



Методом МПО и СЕМ исследовали полярную поверхность кристалла и были получены контрастные изображения одного и того же участка поверхности с границей между полосами: «чистой» и примесной (рис. 1 а,б).

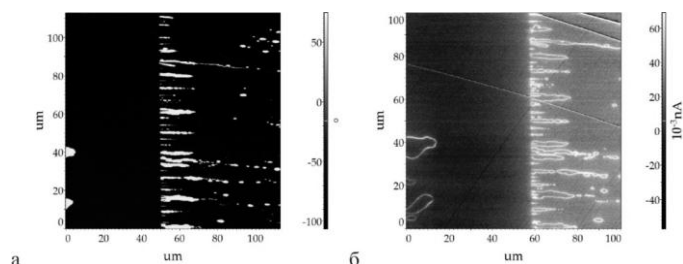


Рис. 1. Один и тот же участок полярной поверхности кристалла TGS – TGS+Cr с чистой (слева) и примесной (справа) полосой: МПО (а), СЕМ (б). Граница между полосами отображается повышенной плотностью доменных стенок.

Наличие мелкодисперсных доменов с одной стороны границы и в самой полосе указывает на то, что это примесная полоса. Конфигурация доменов на обоих изображениях отображается одинаково. На МПО-изображении разница в контрасте (светлый, темный) обусловлена только переменной знака полярности  $180^\circ$ - доменов. На СЕМ-изображении наблюдаются три контраста: светлый, соответствующий доменным границам, темный – полосе чистого TGS, и еще один промежуточный серый – полосе с примесью хрома. Методом проводящей АСМ установлено, что в области доменной стенки наблюдается более высокая проводимость, при этом полосы с примесью не выявляются. Рентгенотопографические измерения подтвердили искажение кристаллической решетки в примесных полосах по сравнению с остальными областями кристалла. Метод рентгенофлуоресцентного анализа позволил определить концентрацию Cr в полосах с высокой точностью и установить периодический характер распределения примеси. Разница в концентрации хрома «чистых» и примесных полос составила  $\sim 0.08$  вес%, что дало различие в контрасте емкостного изображения в 0.17%. Измерение ВАХ с помощью петаомметра B2987A на зондовой станции «Cascade Microtech Tesla» показало величину тока до 1.5 – 2 раз большую на полосах TGS+Cr по сравнению с полосами TGS. Продемонстрированы преимущества комплексного метода нанодиагностики, объединяющего зондовые электрические методики и рентгеновские методы анализа для исследования доменной и дефектной структуры сегнетоэлектриков.

Секция 8

Электронная и ионная литография. Микроскопия в  
современных технологиях.

## Локальное управление скоростью химического травления диоксида кремния при помощи гелиевого ионного микроскопа

Е.А. Григорьев<sup>1</sup>, Ю.В. Петров<sup>1</sup>, А.П. Барабан<sup>1</sup>, Т.В. Шаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет 198504, Санкт-Петербург, Россия

Ионная имплантация (ИИ) широко применяется в современной микроэлектронике для изменения свойств материала, например, за счет генерации ионно-индуцированных дефектов. Использование сфокусированного пучка ионов позволяет локально выполнять облучение и модифицировать свойства материала с высоким пространственным разрешением.

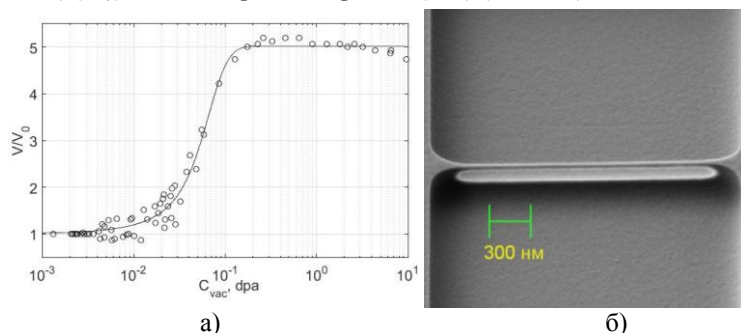
Одним из материалов, управление свойствами которого представляет интерес, является диоксид кремния. Существует ряд работ, в которых исследовалось влияние ионной имплантации на скорость травления диоксида кремния [1,2,3,4]. В нашей работе мы исследовали возможность получения наноструктур из диоксида кремния за счет селективного травления в растворе плавиковой кислоты предварительно облученных образцов. Облучение выполнялось при помощи гелиевого ионного микроскопа (Carl Zeiss Orion) растровым методом с шагом 3 нм пучком ионов, сфокусированным до размеров около 2 нм в диаметре. Время экспозиции варьировалось, чтобы получить облученные области с дозами от  $10^{14}$  см<sup>-2</sup> до  $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>.

Облученные образцы травились при комнатной температуре в водном растворе плавиковой кислоты (49% HF/H<sub>2</sub>O/10). Времена травления были выбраны от 30 до 600 секунд. Рельеф поверхности после травления исследовался при помощи атомно-силовой микроскопии (Ntegra Prima NT-MDT). В облученных областях после травления было обнаружено образование ямок, глубина которых отражает увеличение скорости травления после ИИ.

Толщина оксидной пленки необлученной части образца в зависимости от времени травления определялась по поперечному сколу образцов методом сканирующей электронной микроскопии (Zeiss Auriga) в режиме регистрации вторичных электронов детектором Эверхарта-Торнли. Полученная зависимость толщины оксидной пленки от времени травления оказалась линейной, что позволило принять скорость травления исходной пленки постоянной по глубине и оценить ее величиной  $V_0 = (0,46 \pm 0,04)$  нм/с.

Используя измеренные глубины ямок и толщины необлученных частей пленок, были рассчитаны нормированные скорости травления на разной глубине. При помощи компьютерного моделирования методом Монте-Карло в пакете SRIM было получено распределение ионно-индуцированных дефектов

(вакансий) в линейном приближении, т.е. без учета изменений материала в процессе имплантации. Сопоставляя распределения вакансий и скоростей травления, была получена зависимость нормированной скорости травления ( $V/V_0$ ) от концентрации дефектов ( $C_{vac}$ ) (Рис. 1. а).



**Рис. 1.** а) зависимость нормированной скорости травления от концентрации вакансий (в единицах defect/atom); б) изображение СЭМ (Zeiss Auriga): образование «наноструны» в результате травления двух близко расположенных облученных областей.

Из приведенного графика можно увидеть, что ИИ позволяет повысить скорость травления диоксида кремния примерно в 5 раз. Наблюдаемое насыщение скорости травления мы можем объяснить стабилизацией концентрации дефектов, связанной с рекомбинацией пар Френкеля.

Исследование локального распределения скорости травления вблизи облученных областей позволяет сделать вывод о возможности применения метода ионно-усиленного травления для получения различных трехмерных наноструктур, в том числе нанорезонаторов типа «струна» (Рис. 1. б).

Работа выполнена с использованием оборудования Междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ

1. E. Bellandi, V. Soncini. *Thin Solid Films*, (2012), 524, 75-80.
2. F. Bergamini, M. Bianconi, S. Cristiani. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, (2007), 257, 593–596.
3. R. Charavel, J.-P. Raskin. *Electrochemical and Solid-State Letters*, (2006), 9 (7), 245-247.
4. Yu.V. Petrov, E.A. Grigoryev, T.V. Sharov, A.P. Baraban. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B*, (2018), 418, 94–100.

## Расчет распределения поглощенной энергии электронов методом Монте-Карло и представление функции близости тремя параметрами $\alpha, \beta, \eta$ .

С.И. Зайцев, М.А. Князев, А.А. Свинцов

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

Коррекция эффекта близости увеличивает точность электронной литографии, сокращает время изготовления структур и повышает процент выхода годного, так как уменьшает чувствительность результата к случайным ошибкам. Для коррекции необходимо знать функцию близости - распределение поглощенной энергии в резисте при рассеянии пучка электронов. Классическая функция близости (ФБ)  $I(x,y)$  содержит два гауссиана, определяется тремя параметрами  $\alpha, \beta, \eta$ , не меняется по толщине резиста  $z$  и нормирована на единицу.

$$I(x, y) = [e^{-(r/\alpha)^2} / (\pi\alpha^2) + \eta e^{-(r/\beta x)^2} / (\pi\beta^2)] / (1 + \eta) \quad (1)$$

$r = \sqrt{x^2 + y^2}$ ;  $\pi = 3.14...$  Первый гауссиан описывает рассеяние первичных электронов, второй – распределение энергии, оставленной в резисте обратно отраженными электронами.  $\eta$  – отношение полной энергии, оставленной отраженными, к энергии первичных электронов. Существует большое количество работ посвященных измерению и расчету ФБ. В данной работе мы будем опираться на экспериментальные данные, полученные в работе [1]. Экспериментальное определение параметров ФБ трудоемкий процесс и может занять несколько дней. Расчет по методу Монте Карло можно провести за несколько минут. Опыт практической коррекции показывает, что трех параметров  $\alpha, \beta, \eta$  вполне достаточно для получения необходимой точности литографии. В работе мы покажем, как получать эти параметры  $\alpha, \beta, \eta$ .

Нами был разработан алгоритм и создана программа *ProxyFn* для быстрого расчета рассеяния электронов в слоистых материалах. Рассчитывается функция генерации (ФГ) - плотность поглощенной энергии электронов  $G(r,z)$  в зависимости от расстояния до оси пучка  $r$  и глубины проникновения  $z$  электронов в материал. Дополнительно определяются коэффициенты отражения и прохождения, а также коэффициенты поглощения электронов и энергии во всех материалах. Моделирование траекторий электронов по Монте - Карло производится в двух приближениях: непрерывной потери энергии на электронах среды и

упругого рассеяния на ядрах, используя экранированное сечение Резерфорда. Все формулы для расчета взяты из книги Раймера [2], главы “Continuous-Slowing-Down Approximation” и “Rutherford Scattering at a Screened Nucleus” соответственно.

Для расчета необходимо знать только начальную энергию электронов, толщины пленок, химические формулы материалов и их плотности. Далее чтобы найти константы  $\alpha_c$ ,  $\beta_c$ ,  $\eta_c$  для коррекции эффекта близости был использован численный эксперимент, аналогичный методике реального эксперимента, использованного для поиска параметров функции близости в работе [1]. В таблице 1 приведено сравнение значений  $\beta$  полученных с помощью расчета и экспериментальных данных взятых из работы [1] для различных подложек и ускоряющих напряжений. Расчетные и экспериментальные значения представлены в таблице через косую черту (эксперимент / Монте Карло).

Таблица.1 Значения  $\beta$  полученные с помощью расчета и экспериментальных данных взятые из работы [1] для различных подложек и ускоряющих напряжений. Значения получены для резиста ПММА толщиной 0.5мкм

E, кВ	$\beta(\text{Si})$	$\beta(\text{SiO}_2)$	$\beta(\text{Mica})$	$\beta(\text{Al}_2\text{O}_3)$
11	0.9 / 0.89	0.85	0.75	...
15	1.5 / 1.36	1.3	1.2	1. / 1.1
20	2.2 / 2.11	2	2	...
25	3.1 / 3.02	2.8 / 3.3	2.7	2 / 2.05
30	4 / 4.1	3.9	3.7	...
35	5.8 / 5.32	5.2 / 5.74	4.8	3.4 / 3.49

Таким образом, значения параметров необходимых для коррекции эффекта близости, рассчитанных численным методом достаточно точно совпадают с экспериментальными значениями. Использование предложенного метода вместо реальных экспериментов значительно сократит время, затрачиваемое на определение этих параметров.

1. L. I. Aparshina, S. V. Dubonos, S. V. Maksimov, A. A. Svintsov, and S. I. Zaitsev, J. Vac. Sci. Technol. B, 1997, 15, 6, 2298-2302.

2. L. Reimer, Springer Series in Optical Sciences, 1998, 45.

## **ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АССИМЕТРИЧНЫХ КОЛЕЦ ИЗ ВТСП YBCO ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО НАПЫЛЕНИЯ**

А. И. Ильин<sup>1</sup>, А. А. Иванов<sup>2</sup>, О.В. Трофимов<sup>1</sup>, А.А.Фирсов<sup>1</sup>  
А.В.Никулов<sup>1</sup>, В.А. Тулин<sup>1</sup>, А.В.Зотов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов  
РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия*

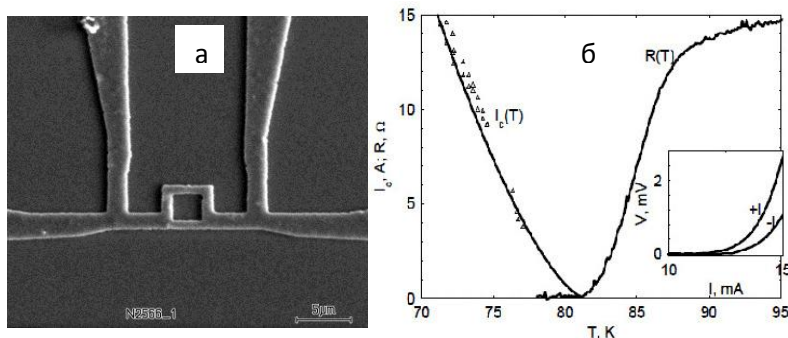
<sup>2</sup> *Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ, Москва*

Развитие электроники на основе ВТСП пленок зависит от технологии получения активных элементов с сохранением основных сверхпроводящих свойств исходных пленок. YBCO пленки применяются в магнитометрии и высокочастотных устройствах, таких как резонаторы, перестраиваемых фильтры, антенны, приемных катушках для медицинских томографов и т.д. Использование ВТСП позволяет улучшить параметры аппаратуры [1].

Востребованы однородные по толщине пленки, которые получают магнетронным или электронно-лучевым напылением [2-3], подбирая состав мишени. Получение пленок в режимах импульсного лазерного распыления позволяет добиться конгруэнтного распыления мишени из сильно различающихся массами и давлениями насыщенных паров веществ [4]. В этом случае из эрозийного факела в общем случае разлетается поток частиц мишени разных размеров, осаждение которых на подложку формирует пленку. Такие компоненты потока как атомы и ионы позволяют получать ровную поверхность, в то время как крупные частицы приводят к шероховатой поверхности. Пленки YBCO толщиной до 500 мкм напыляли на пластины SrTiO<sub>3</sub> (100) с использованием эксимерного лазера CL7100 в вакуумном poste, оборудованном спиральным и турбомолекулярным насосами. Подробное изучение рельефа поверхности провели в АСМ с оптической схемой контроля изгиба кантилевера. Представлены исследования размеров частиц пленки, полученных с фильтрацией и без фильтрации их по скоростям разлета. Из пленок изготовили наноструктуры в виде ассиметричных колец с латеральным разрешением 1000-500 нм (рис.1а). Экспонирование рисунка наноструктуры под технологию "lift off" для маски осуществляли в СЭМ JEOL JSM-840A или EVO-50, со встроенным комплексом NanoMaker по резисту ПММА 950 2 %, нанесенному на ВТСП. Травление ВТСП пленки проводили при укоряющем напряжении ионов аргона 10кВ. В кольцевых структурах была измерена (Рис.1б) температура сверхпроводящего перехода ( $R = 0$  при  $t = 81.5\text{K}$ ) выше чем температура

кипения жидкого азота  $T_N = 77\text{ K}$ , и ниже первого максимума  $T_c = 92\text{ K}$  YBCO. Температурная зависимость критического тока (треугольники на рис.1б) может быть представлена выражением  $I_c(T) = I_c(0)(1 - T/T_c)^{3/2}$  (линия на рис.1б слева), где  $I_c(0) = 0.33\text{ A}$  есть критический ток экстраполяции  $T = 0$ ;  $T_c = 81.5\text{ K}$ . Значению критического тока соответствует своя плотность  $j_c(0) = I_c(0)/s = 4 \cdot 10^7\text{ A}$ : типичная для качественной пленки

**Рис. 1.** а) - кольцевая структура в СЭМ с потенциальными и токовыми контактами б) зависимость сопротивления от температуры  $R(T)$  и температурная



зависимость  $I_c(T)$  для такой структуры; на вставке ВАХ при  $T=73.3\text{ K}$  и направлениях тока  $-I$  и  $+I$ .

YBCO. Асимметрия ВАХ выявленных при измерениях (см. вставку Рис. 1б) свидетельствует о возможности выпрямления неравновесного шума (как это наблюдалось в [5]) или переменного тока [6]. Работа выполнена в рамках государственного задания № 007-00220-18-00.

1 Мухортов Вл. М. *Высокотемпературные сверхпроводники в современной аппаратуре связи (Перспективы применения и Состояние исследований). Часть I.* Вл. М. Мухотов, В.А. Следков, В.М. Мухортов *Микросистемная техника.* -2002, v.8, стр. 20-24.

2. J. Schneider, H. Kohlstedt, and R. W. Grdenweber. *Phys. Lett.* 63 (17), p. 2426, 25 October 1993

3. Ilya Sochnikov, Avner Shaulov, Yosef Yeshurun, Gennady Logvenov and Ivan Boz'ovic *NATURE NANOTECHNOLOGY*, VOL 5, JULY 2010, p. 516

4. А.В.Кузнецов, И.И.Санников, А.А.Иванов, А.П.Менушенков *Письма в ЖЭТФ*, том 106, вып. 5, с. 299 – 304

5. Dubonos S. V., Kuznetsov V. I., Nikulov A. V., 2002 *Proceedings of 10th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology" (St Petersburg: Iofe Institute)* p 350; arXiv:1112.6157

6. Dubonos S.V., Kuznetsov V.I., Nikulov A.V., and Firsov A.A. 2003 *JETP Lett.* 77371



## **Развитие методов электронно-лучевой литографии для создания периодических рентгеновских дифракционных элементов**

М.А. Князев, А.А. Свинцов, Р.Р. Фахртдинов, Д.В. Рошупкин

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

Электронно-лучевая литография это гибкий инструмент для создания различных типов микро- и наноструктур. Одной из особенностей электронно-лучевой литографии является необходимость экспонирования с переездами, с помощью, установленного в литографе столика, при экспонировании структур размеры, которых больше нескольких сотен микрон. Это вызвано тем, что при больших полях экспонирования на краях фокусировка луча зачастую ухудшается, что существенно сказывается на качестве литографии. В промышленных и полупромышленных литографах обычно для переездов используются «лазерные столы», обеспечивающие высокую точность состыковки различных полей экспонирования. Однако в лабораторных литографах, зачастую, для перемещения образца используются стандартные механические столики без лазерных интерферометров. Точность переезда таких столов - нескольких микрон, что для многих задач неприемлемо. Например, для рентгеновских исследований часто требуются структуры с линейными размерами равными нескольким миллиметрам. Поэтому существует потребность в методе, который позволил бы повысить точность совмещения полей экспонирования для таких литографических систем.

В работе [1] предложен метод состыковки полей экспонирования с помощью «маркерных знаков», которые часто используются, когда необходимо совместить несколько последовательных литографий. Однако, его недостатком является то, что структура должна находиться внутри «маркерных знаков» В данной работе метод, описанный в [1], получил дальнейшее развитие. Также как в первоначальном методе с помощью фотолитографии создаются периодические «маркерные знаки». Затем анализируется структура, которую необходимо создать. «Маркерные знаки» проектируются так, чтобы не перекрываться с элементами структуры. Потом используя для совмещения полей экспонирования «маркерные знаки» созданные фотолитографией, спроектированные «маркерные знаки» создаются методами электронно-лучевой литографии. На следующем этапе происходит удаление фотолитографических «маркерных знаков». Затем осуществляется литография с экспонированием необходимой структуры, с использованием переездов и стыковкой полей экспонирования по спроектированным «маркерным знакам». Последним этапом создания структуры является ( если это необходимо)

удаление спроектированных «маркерных знаков». Как видно, слабым местом метода является необходимость удаления «маркерных знаков» так, чтобы исследуемая структура не была повреждена. На рис. 1а изображена область стыковки полей экспонирования периодической структуры в дальнейшем используемой для рентгеновских исследований. Структура представляет собой массив размером 3мм на 3мм, состоящий из периодически расположенных золотых дисков диаметром 1мкм с периодом 2мкм. Как видно, хотя поля на рис.1а состыкованы не идеально, но в сравнение с рис. 2б, где переезды механического столика осуществлялись без дальнейшего совмещения полей экспонирования, получилось существенно лучше. Литография осуществлялась лабораторном литографе, разработанном на основе сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-840A и программно-аппаратного комплекса NanoMaker. «Маркерные знаки» были созданы из Al, что позволило удалить их с помощью 10% раствора KOH. При этом ни кремниевая подложка и сама структура не были повреждены.

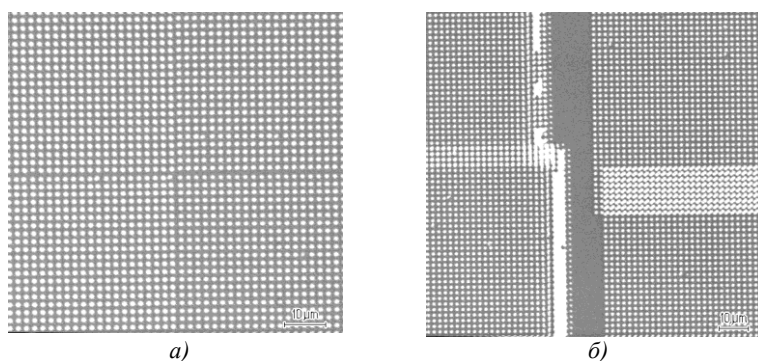


Рис. 1. Изображение СЭМ ( JSM-840A) места стыковки полей экспонирования периодической структуры состоящей из золотых дисков диаметром 1мкм с периодом 2мкм для случая когда: а) использовался метод совмещения полей экспонирования по маркерным знакам; б) без совмещения полей экспонирования.

Таким образом, предложенный метод, позволяет существенно повысить точность стыковки полей экспонирования в электронно-лучевой литографии при использовании стандартных механических столов.

1. М.А. Князев, А.А. Свинцов, Р.Р. Фархтдинов, тезисы докладов Межд. форум "Техноюнити - электронно-лучевые технологии для микроэлектроники", Зеленоград, 9-12 октября, 2017, стр.55

*Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 17-02-00738)*

## Формирование периодических доменных структур при электронном облучении волноводов $\text{Ti:LiNbO}_3$

Л.С. Коханчик<sup>1</sup>, С.М. Шандаров<sup>2</sup>, Т.Р. Волк<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия*

<sup>2</sup> *Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия*

<sup>3</sup> *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*

Оптические преобразования в волноводных слоях на подложках из ниобата лития в сочетании с периодическими доменными структурами актуальны для использования в интегральных оптических схемах и приборах на их основе. Для оптимизации приборов такого типа требуется достаточно точное сопряжение волноводного слоя с внедренной в этот слой периодической доменной структурой. Одним из способов реализации данной задачи является прямая запись периодических доменных структур сфокусированным электронным лучом непосредственно в волноводном слое [1-3].

Мы сообщаем об обнаруженных нами особенностях формирования периодических доменных структур планарного типа в оптическом волноводе  $\text{Ti:LiNbO}_3$  на подложке кристалла  $\text{LiNbO}_3$  Y-ориентации. Оптический волноводный слой создавался путем высокотемпературной диффузии титана -  $\text{Ti:LiNbO}_3$  [3]. По изменению оптических показателей преломления было определено, что волновод имеет толщину  $\sim 1,7$  мкм, на длине волны  $\lambda=532$  нм поддерживает 5 мод. Распределение концентрации титана по глубине имеет экспоненциальную зависимость, максимум у поверхности  $C_{\text{Ti}} \sim 7$  ат%. Доменные структуры планарного типа с периодом в 6,5 мкм формировались в растровом электронном микроскопе JSM-840A. Решетки записывались непосредственно в волноводе путем программируемого перемещения электронного луча от точки к точке; расстояние между точками облучений вдоль кристаллографического X направления соответствовало 6,5 мкм, что задавало планируемый период записанных решеток. Вдоль Z направления выдерживался интервал в 15 мкм; локальные точечные облучения производились на площади  $X \times Z = (385 \times 435)$  мкм<sup>2</sup>. Интервал используемых при записи решеток ускоряющих напряжений U варьировался от 5 до 25 кВ при токе  $I = 100$  пА.

Сформированные доменные структуры исследовались неразрушающими методами. Метод низковольтной РЭМ микроскопии позволил визуализировать ряды доменов в режиме потенциального контраста. При  $U = 7$  и 10 кВ домены имели значительно меньшую длину ( $L_d$ ), чем 15 мкм интервал облучений в Z

направлении, т.е.  $L_d < 15$  мкм. При  $U=15$  и  $25$  кВ домены вблизи поверхности были длиной  $L_d \sim 15$  мкм. Т.о. часть доменных решеток непосредственно вблизи облучаемой поверхности кристалла формировалась из коротких и прерывистых доменных рядов. Исследование структур методом ГВГ-микроскопии при пропускании оптического излучения ( $\lambda=1053$  нм) сквозь подложку кристалла позволило визуализировать доменные решетки по суммарному сигналу ГВГ от всей толщины планарных структур. ГВГ изображения решеток на просвет показали, что все созданные решетки состоят, практически, из непрерывных доменных рядов. Латеральный размер решеток в Z направлении, т.е. в направлении роста доменов, зависел от U. Для  $U=15-25$  кВ их размеры почти в два раза превышали размеры матрицы облучений. При пропускании лазерного луча в X направлении по волноводному слою, визуализировались решетки, записанные при низких ускоряющих напряжениях ( $U \leq 10$  кВ). Различие ГВГ изображений записанных доменных структур, наблюдаемое в геометрии на пропускание и в волноводной геометрии, объясняется нами разной глубиной залегания структур, полученных при разных U [4]. Глубина доменов при  $U \leq 10$  кВ, не превышает толщины исследованного волновода ( $\sim 1,7$  мкм). Запись решеток реализуется в пределах волноводного слоя, что обуславливает возможность нелинейного преобразования на доменах в волноводе. При  $U = 15$  и  $25$  кВ решетки записаны в значительной степени за пределами волноводного слоя и наблюдаются только за счет преобразования во ВГ в проходящем через подложку оптическом свете. Увеличение латеральных размеров решеток при  $U = 15$  и  $25$  кВ говорит о существенном удлинении доменов, если их рост реализуется в более глубоких слоях кристалла, т.е. там, где концентрация титана и проводимость уже значительно ниже, чем у поверхности. Похожая зависимость длины доменов от концентрации Ti в волноводе  $Ti:LiNbO_3$  была обнаружена нами ранее [3].

Результаты данной работы свидетельствуют о возможности направленного выбора режимов электронного облучения, обеспечивающих оптимальные характеристики нелинейно-оптического преобразования на доменах, записанных в волноводных слоях электронным лучом.

1. T. R. Volk, L. S. Kokhanchik, R. V. Gainutdinov, Ya. V. Bodnarchuk, S. M. Shandarov et al. J. Lightwave Technol. 2015, **33**, 4761-4766.

2. L. S. Kokhanchik, M. V. Borodin, N. I. Burimov, S. M. Shandarov, V. V. Shcherbina, T. R. Volk. IEEE TUFFC, 2012, **59**, 1076-1084.

3. Л. С. Коханчик, М. В. Бородин, С. М. Шандаров, Н. И. Буримов, В. В. Щербина, Т. Р. Волк. ФТТ, 2010, **52**, 1602-1610.

4. Л. С. Коханчик, Р. В. Гайнутдинов, Т. Р. Волк. ФТТ, 2015, **57**, 937-944.

Работа поддержана проектами РФФИ № 16-02-00439- а и № 16-29-14046-ofi-m

## Особенности записи доменных структур электронным лучом в кристаллах $\text{LiNbO}_3$ с повышенной проводимостью

Л.С.Коханчик<sup>1</sup>, Т.Р.Волк<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия*

<sup>2</sup> *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*

В последние годы активно развивается доменная инженерия на базе сегнетоэлектрических кристаллов. Одним из методов создания доменных структур разнообразных конфигураций является запись доменов управляемым электронным лучом (ЭЛ) в растровом электронном микроскопе. Достоинством метода является возможность его бесконтактного использования для записи доменов как на маленьких, так на относительно больших поверхностях, гибкость в подборе размеров переключаемых областей и доменных периодов.

В данной работе сообщается об исследованиях зарождения и роста доменов при ЭЛ записи доменных структур в сегнетоэлектрике  $\text{LiNbO}_3$  (НЛ). НЛ является наиболее привлекательным объектом для реализации нелинейно-оптических преобразований на периодических доменных структурах и является базовым материалом для интегральных оптических схем квантовой фотоники. Запись доменов ЭЛ можно реализовать не только на полярной поверхности кристаллов НЛ (Z-срезы) но и на неполярных (X или Y) срезах предпочтительных в интегральной оптике. Кроме того, неполярные срезы более информативны для изучения доменных структур, т.к. домены растут параллельно поверхности [1].

Эксперимент проводился на образцах Y среза кристаллов НЛ с разной проводимостью. Домены и периодические доменные решетки записывались ЭЛ в образцах конгруэнтного состава (НЛ), электропроводность  $10^{-16}$ - $10^{-18}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, и в образцах восстановленных в водороде (ВНЛ), что повысило их электропроводность до  $10^{-11}$ - $10^{-13}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. Для записи использован растровый электронный микроскоп JSM-840A при разных ускоряющих напряжениях (U) и токах электронного луча (I). Визуализация индивидуальных доменов и доменных решеток проводилась после селективного химического травления образцов в горячем растворе  $\text{HF}+2\text{HNO}_3$  с помощью оптического интерференционного микроскопа.

Путем варьирования и подбора условий облучения (U, I,  $S_{\text{ит}}$ ,  $t_{\text{ит}}$ ) были определены стартовые условия формирования пространственного заряда, электрическое поле которого необходимо для зарождения доменов в образцах с разной электропроводностью -  $E_i > E_c$  (НЛ). Сравнительно исследовалась кинетика роста доменов. Анализировались кооперативные эффекты, влияющие

на рост доменов при близком расположении зарядов, что требуется для создания доменных структур микронных и субмикронных периодов.

Полученный набор экспериментальных результатов об условиях зарождения и роста доменов, о зависимости поверхностной эмиссии электронов от условий облучения и проводимости образцов анализируется в рамках теории зарядки диэлектриков электронным лучом. Пороговая величина заряда вносимого ЭЛ для образования доменов в ВНЛ более чем в 5 раз превышает пороговый заряд в НЛ. При этом, необходимым условием достижения стартовой для зарождения доменов величины  $E_i$  в ВНЛ, явилось существенное повышение плотности тока ЭЛ [2]. Результаты демонстрируют линейную зависимость фронтального роста длины домена  $L_d(t_{ит})$  от времени облучения в обоих типах образцов. Средняя скорость фронтального роста доменов  $V_f$  (НЛ) значительно превышает  $V_f$  (ВНЛ), что говорит о разнице в величине поля  $E_i$  пространственного заряда формирующегося в образцах НЛ и ВНЛ. Важным отличием в формировании доменных решеток в кристаллах с разной проводимостью является отсутствие в более проводящих кристаллах эффекта аддитивности полей ( $E_i$ ), созданной системы зарядов. В кристалле НЛ с исключительно низкой проводимостью и, соответственно, с очень медленным распадом  $E_i$ , превышающем общее время записи структуры, домены растут в суммарном поле, что существенно влияет на окончательную длину и форму записанных ЭЛ доменных решеток [2,3].

Результаты данной работы информативны, в целом, для развития без контактной доменной инженерии с помощью ЭЛ в кристаллах НЛ и в устройствах интегральной оптики на базе НЛ. Известно, что введение примесей металлов в кристаллы НЛ влияет на электропроводность, что может затруднять зарождение и рост доменов [3-5]. По-видимому, правильный выбор режима облучения и плотности тока ЭЛ, в ряде случаев могут обеспечить оптимальные характеристики формирующихся доменных структур.

1. *L. S. Kokhanchik, R. V. Gainutdinov, S. D. Lavrov, T. R. Volk. J. Appl. Phys., 2015, 118, 072001-7.*

2. *L.S. Kokhanchik, Ya.V. Bodnarchuk, T.R. Volk. J. Appl. Phys., 2017, 122, 104105-6.*

3 *L.S.Kokhanchik, T.R.Volk, Appl.Phys.B, 2013, 110, 367-373.*

4. *M.N. Palatnikov, L.S.Kokhanchik, E.V.Emelin et.al, Nucl.Inst.Meth.Phys.Res.B., 2016, 370, 107-113.*

5. *Л. С. Коханчик, М. В. Бородин, С. М. Шандаров et.al, ФТТ, 2010, 52, 1602 – 1610.*

Работа поддержана проектами РФФИ № 16-02-00439-а и № 16-29-11777-ofi-m

## ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ НАНОПРОВОДОВ ИЗ ВОЛЬФРАМА ОТ ПАРАМЕТРОВ ЛОКАЛЬНОГО ИОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Д.Г. Лапин<sup>1</sup>, И.С. Овчинников<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Московский технологический университет, 119454, г. Москва, проспект Вернадского, д. 7, Россия.*

Эффективным технологическим инструментом для решения задач создания поверхностных наноструктур является метод локального ионно-стимулированного осаждения (ЛИСО) материалов из газовой фазы [1-3].

В частности, метод ЛИСО находит широкое применение при формировании токопроводящих элементов топологии интегральных микросхем (ИМС) на этапах производства тестовых образцов, отладки дизайна и диагностики [4-6]. При формировании тонких пленок вольфрама методом ЛИСО в вакуумную камеру системы со сфокусированным ионным пучком с помощью газовой инжекционной системы (ГИС) подается металлоорганический газ гексакарбонил вольфрама  $W(CO)_6$ . Молекулы газа адсорбируются на поверхности образца вблизи области их подачи, однако, разложение этих молекул, приводящее к формированию металлического слоя, происходит только под воздействием ионного пучка [7].

Одним из недостатков метода локального ионно-стимулированного осаждения является высокое, по отношению к другим способам осаждения [8], удельное электрическое сопротивление ( $\rho$ ) формируемых структур из вольфрама [9]. Малая электрическая проводимость формируемых элементов топологии может привести к некорректным результатам производства тестовых образцов, отладки и диагностики ИМС [10].

Для оценки влияния параметров системы со сфокусированным ионным пучком проведен эксперимент. Образцы тонких пленок из вольфрама формировали на тестовой подложке *Vishay Electro Films 146956*, предназначенной для измерения электрических свойств осажденного материала четырехзондовым методом. Пленки вольфрама осаждали методом ЛИСО из газовой фазы гексакарбонил вольфрама с использованием двулучевой системы *FEI QUANTA 3D*. Осаждаемые пленочные структуры из вольфрама имели толщину 500 нм ( $\pm 10$  нм) при геометрических размерах: площадь сечения – 0,25 мкм<sup>2</sup>, длина – 81 мкм. Оценка значений  $\rho$  формируемых структур проводилась при изменении ускоряющего напряжения, тока пучка и область перекрытия пучка. Измерения  $\rho$  формируемых структур проводились четырехзондовым методом с использованием измерителя *Keithley* и микронзондовой станции *Kleindiek*. Количественный анализ состава

сформированных структур осуществлялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре *ULVAC-PHI VersaProbe II*.

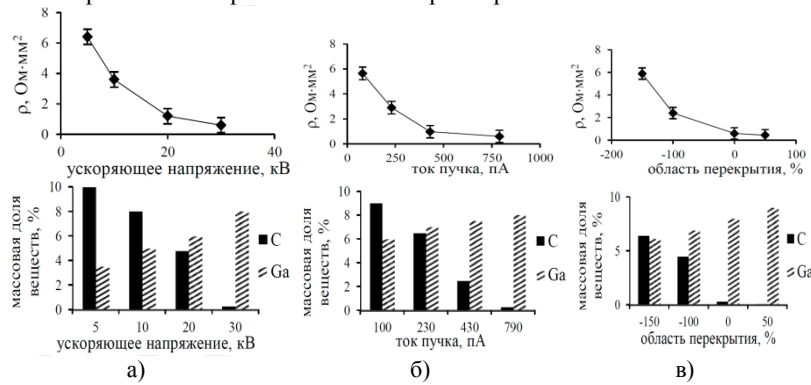


Рис. 1. Зависимость величины  $\rho$  и массовой доли углерода и галлия в осажденной структуре от: а) энергии первичных ионов; б) тока пучка; в) области перекрытия пучка

Проведенные исследования показали, что изменение параметров ионно-стимулированного осаждения вольфрама из газовой фазы позволяют изменять величину  $\rho$  в пленке в диапазоне 6,5-0,5 Ом×мм<sup>2</sup>. Экспериментально установлено, что в составе тестовой структуры с удельным электрическим сопротивлением 6,5 Ом×мм<sup>2</sup> процентная доля углерода составляет 1%, а галлия – 3%. В составе структуры с удельным электрическим сопротивлением равной 0,5 Ом×мм<sup>2</sup> содержание углерода составляет ~ 10%, а галлия ~ 5%.

1. Fox, Y. Chen, C. Faulkner, et al. Beilstein J. Nanotechnol. 2012, 3, 579–585.
2. N. Bassim, K. Scott, Lucille A., et al. 2014, 4, 317-325.
3. H. Javed, N. Saddiqi, M. Islam International Journal of Recent Scientific Research. 2014, 5, 123-127.
4. E. Petitprez, D. M. Colombo, F. M. Henes et al. 29th Symposium on Integrated Circuits and Systems Design (SBCCI). 2016, 10-15.
5. T. Mohiuddin. Electronic Device Failure Analysis. 2014, 16, 20-23.
6. T. Nokuo, H. Furuya. Electronic Device Failure Analysis. 2009, 11.2, 16-22.
7. F. Rüdener, G. Mozdzen, W. Costin. Advanced Engineering Materials. 2007, 9, 708-711.
8. L. Krusin-Elbaum, K.Ahn, J. Souk, et al. Journal of Vacuum Science & Technology. 1986, 4(6), 3106-3110.
9. A. DeMarco, J. Melngailis. Journal of Vacuum Science & Technology. 2001, 19(6), 2543-2546.
10. M. Di Battista, K. Skinner, R. Kneeder et al. Proceedings of the 33th International Symposium for Testing and Failure Analysis. 2007, 319-326.



## Оценка радиационной повреждаемости материалов для ВКУ после имитационного облучения ионами никеля

М.С. Михайлов<sup>1</sup>, Б.З. Марголин<sup>1</sup>, С.Н. Петров<sup>1</sup>,

В.А. Печенкин<sup>2</sup>, А.А. Сорокин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», 191015,  
г. Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, д. 49, Россия

<sup>2</sup>АО «ГНЦ РФ – ФЭИ», 249033

г. Обнинск, Калужской обл., пл. Бондаренко, д. 1, Россия

В настоящее время для исследования радиационной стойкости реакторных материалов, облучаемых сверхвысокими дозами нейтронного облучения  $\sim 200$  сна, могут быть использованы ионные ускорители, работающие в непрерывном режиме [1]. Скорость набора повреждающей дозы в ускорителе на несколько порядков выше, чем в исследовательских реакторах, что позволяет в несколько раз сократить сроки и стоимость исследования радиационной стойкости материалов проектируемых реакторных установок. Настоящая работа посвящена изучению микроструктуры стали 08X18H10T, используемой в качестве конструкционного материала эксплуатирующихся ВКУ (внутрикорпусных устройств) ВВЭР, в обоснование разработки новой стали для ВКУ перспективных ВВЭР.

Параметры ионного облучения: температура, скорость набора повреждающей дозы, комбинированное облучение тяжелыми ионами и ионами гелия, подбираются таким образом, чтобы изменения структуры материала, вызываемые им, были близки к таковым при нейтронном облучении до той же повреждающей дозы [2-6].

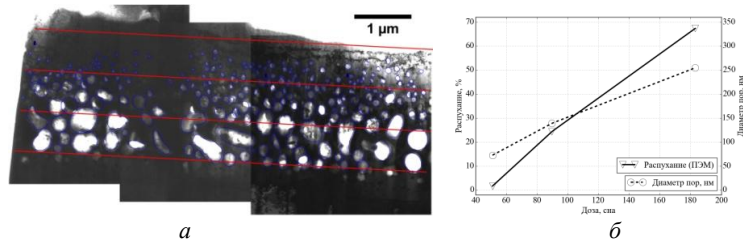


Рис. 1. (а) – изображение ПЭМ облучённого ионами никеля слоя стали 08X18H10T при температуре 600°C и скорости набора дозы  $2 \times 10^{-3}$  сна/с; (б) - зависимость распухания и размера пор в обучённом ионами никеля слое от дозы.

В данном исследовании разработаны методики изучения радиационно-индуцированных дефектов (РИД), радиационно-индуцированных фаз (РИФ), радиационно-индуцированных сегрегаций (РИС) и распухания в толщине облученного в ионном ускорителе слоя материала на примере стали 08X18H10T. Исследования проводили методами растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. Разработанные методики позволяют охарактеризовать количество РИД, размер и концентрацию РИФ и величину РИС как по всей толщине облученного ионами слоя, так и около границ зёрен. Кроме этого, разработанная методика оценки распухания позволяет строить дозовые зависимости (рис. 1(б)), используя в качестве входной информации градиент повреждающей дозы по глубине облученного слоя.

Данная работа позволила определить оптимальный режим облучения в ионном ускорителе для проведения сопоставительных экспериментов по исследованию сопротивления распуханию используемой и разрабатываемой стали для ВКУ.

1. ASTM E521-96(2003), Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle Irradiation, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.

2. Was G.S. Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys. - New York: Springer-Verlag, 2007, 827 p.

3. Kalchenko A.S., Bryk V.V., Lazarev N.P. et al. Prediction of swelling of 18Cr10NiTi austenitic steel over a wide range of displacement rates // J. Nucl. Mater. - 2010. -Vol. 399, Iss. 1. -P. 114 - 121.

4. А. С. Кальченко, В. В. Брык, В. Н. Воеводин, Н. П. Лазарев. Прогнозирование радиационного распухания выгородки реактора ВВЭР-1000 на период эксплуатации 30 - 60 лет // Nuclear physics and atomic energy, 2011, Vol. 12, No. 1, p. 69 – 78.

5. Stepanov I.A., Pechenkin V.A., Konobeev Yu.V. Modeling of radiation-induced segregation at grain boundaries in Fe-Cr-Ni alloys // J. Nucl. Mater., 2004, Vol. 329–333, pp. 1214-1218.

6. Печенкин В.А., Чернова А.Д., Молодцов В.Л., Лысова Г.В., Элов Г.А. Радиационно-индуцированная сегрегация и свойства конструкционных материалов под облучением // Ядерная физика и инжиниринг, 2013, т. 4, № 5, с. 443-461.

## **Формирование элементов автоэмиссионной наноэлектроники методом фокусированных ионных пучков**

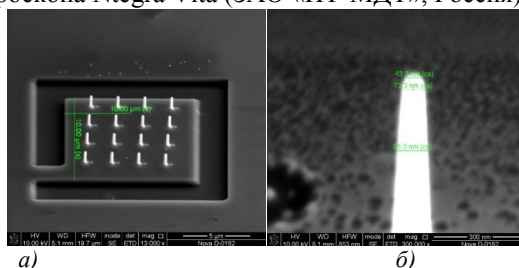
И.В. Панченко, Н.А. Шандыба, А.С. Коломийцев

*Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, г. Таганрог, Ростовская обл., Россия*

Одним из перспективных направлений развития современной электроники является разработка элементов вакуумной автоэмиссионной наноэлектроники, обладающих высоким быстродействием, помехозащищенностью и низким энергопотреблением. Ключевые преимущества элементов вакуумной наноэлектроники достигаются при уменьшении размеров катода и межэлектродного расстояния до нескольких десятков нанометров. Применение традиционных технологических процессов не позволяет добиться максимальной точности и высокой разрешающей способности. Применение локальных методов электронно- и ионно-лучевого наноструктурирования дает возможность достичь требуемых размеров структур и использовать преимущества возникающих в низкоразмерных системах физических эффектов. На сегодняшний день одним из наиболее перспективных методов формирования наноразмерных структур с точностью до 10 нм является метод фокусированных ионных пучков (ФИП). Метод ФИП позволяет в условиях высокого вакуума производить технологические операции локального ионно-лучевого травления и ионно-стимулированного осаждения материалов из газовой фазы без необходимости применения резистов, масок и химических травителей [1].

В настоящей работе формирование элементов автоэмиссионной наноэлектроники проводилось с использованием растрового электронного микроскопа Nova NanoLab 600 (FEI Company), оснащенного системой ФИП. В работе в качестве подложки использовался кремний со слоем оксида толщиной 750 нм на поверхности, на котором была сформирована тонкая пленка алюминия толщиной 19 нм. Автоэмиссионные катоды формировались на поверхности пленки методом локального ионно-стимулированного осаждения вольфрама из металлоорганического соединения  $W(CO)_6$  (рис. 1,а). На участке пленки размером  $10 \times 10$  мкм было сформировано 16 катодов с диаметром острия 40-50 нм и высотой около 1 мкм (рис. 1,б). Ионно-стимулированное осаждение острийных структур производилось при следующих значениях параметров ФИП: время

воздействия пучка в точке - 100 мкс, ток пучка – 10 пА, ускоряющее напряжение пучка 30 кэВ. Исследование эмиссионных характеристик сформированных структур производилось с использованием сканирующего зондового микроскопа Ntegra Vita (ЗАО «НТ-МДТ», Россия).



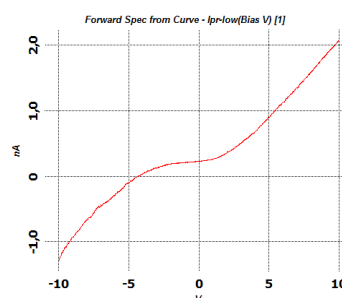
**Рис. 1.** РЭМ изображения элементов автоэмиссионной наноэлектроники: а) массив эмиттеров; б) отдельное острие

В ходе проведения измерений проводящий АСМ зонд с покрытием  $W_2C$  подводился к катоду на расстояние 1,5 нм, после чего измерялась ВАХ контакта в диапазоне напряжений от -10 до +10 В. Анализ измеренной ВАХ показывает наличие нелинейного участка (рис. 2) характерного для автоэлектронной эмиссии.

Особенностью сформированного катода является низкое значение порогового напряжения эмиссии ~ 1,5 В. При напряжении катод-анод равном 10 В ток автоэлектронной эмиссии составляет 2 нА. Использование массивов автоэлектронных эмиттеров позволит увеличить пропорционально плотность эмиссионного тока, что расширит сферу применения таких приборов.

Таким образом, показано, что применение метода локального ионно-стимулированного осаждения вольфрама из газовой фазы позволяет формировать автоэмиссионные катоды высокой воспроизводимостью параметров. Использование вольфрамовых катодов с радиусом закругления острия 20-25 нм позволяет создавать элементы автоэмиссионной наноэлектроники с пороговым значением напряжения автоэлектронной эмиссии 1,5 В.

1. А.С. Колосов, С.А. Лисицын, О.А. Агеев. Взаимодействие излучений с твердым телом, (2017), 333-334.



**Рис. 2.** График зависимости тока эмиссии от напряжения между катодом и анодом

Секция 9  
Электронная микроскопия в химии, геологии и  
метеоритоведении.

## Структура порового пространства пород нижнемеловых отложений ( $K_1$ ) Восточно–Бирюзакской площади

В.А.Кузьмин, Н.А. Скибицкая, М.Н. Большаков

*Институт проблем нефти и газа РАН (ИПНГ РАН), г. Москва, ул. Губкина 3.*

Объект исследований – породы нижнемелового, среднеюрского, верхне- и нижнетриасового возраста на территории Республики Калмыкия.

Специально пропитанные люминесцентным веществом образцы были исследованы в РЭМ в катодолюминесцентном режиме. Полученный массив данных размеров сечений пор и поровых каналов был обработан по специальной программе «Коллектор» и были получены порометрические данные (табличные величины усредненных значений размеров пор, каналов, координационного числа, отношения диаметров пор и каналов и другие микроструктурные параметры). Результаты были представлены в виде, элементов цифровой модели и алгоритмов, позволяющих с допустимой погрешностью проводить их сопоставление [1,2].

Для анализа процессов, влияющих на формирование пористости в породах, по значениям диаметров пор и данным лабораторных измерений коэффициентов остаточной (структурно-зашемленной) газонасыщенности ( $K_{z.o}$ ) в образцах пород была построена корреляционная связь между величинами  $K_{z.o}$  и отношением среднего диаметра пор к среднему диаметру каналов  $d_{пор}/d_{кан}$ . (усредненные значения по каждому образцу). При этом, полученная корреляционная связь между величинами  $K_{z.o}$  и отношением  $d_{пор}/d_{кан}$ , разделилась на две группы. Первая - с трендом, имеющим линейное уравнение регрессии вида  $y=8,5088x+7,6033$  с величиной коэффициента корреляции  $R = 0,91$ , и вторая - более пологого тренда  $y=0,4188x+1,3051$  с более низкой величиной коэффициента корреляции  $R = 0,55$ .

1. Как показал комплексный анализ результатов исследования свойств этих групп образцов пород, основные различия заключаются, в первую очередь, в их литологических типах. Так группа образцов (первая группа) с четко выраженной связью  $K_{z.o}=f(d_{пор}/d_{кан})$ , в основном, представлена известковистыми аргиллитами и карбонатно-глинистыми литологическими разностями. Вторая группа образцов с низким  $K_{z.o}$  и с весьма слабым или полным отсутствием связи  $K_{z.o}$  с  $d_{пор}/d_{кан}$  при значениях отношения  $d_{пор}/d_{кан} > 3,5-4$  представлена песчаниками крупно- и мелкозернистыми и алевролитами крупнозернистыми, а при значениях отношения  $d_{пор}/d_{кан} < 3,5-4$  – алевролитами мелкозернистыми и аргиллитами алевритистыми. При этом первую группу пород отличают более высокие значения пористости и проницаемости, более низкая остаточная водонасыщенность (средние значения  $K_{во}=67,7\%$ ) и более высокие гидрофобные свойства. А вторую группу со значительно менее

выраженной связью между параметрами  $K_{zo}$  и  $d_{пор}/d_{кан}$  при этих же отношениях  $d_{пор}/d_{кан}$  ( $>3,5-4$ ) отличаются более низкие значения пористости и проницаемости, но при этом более высокая водонасыщенность (средние значения  $K_{во}=77,78\%$ ) и относительно более высокие гидрофильные свойства. При более высоких значениях параметра  $d_{пор}/d_{кан}>5$  средние значения остаточной водонасыщенности  $K_{во}$  составляют 41,85%, пористости  $K_n=3,53\%$ , проницаемости  $K_{np}=0,169$  мд.- для первой более гидрофобной группы и  $K_{во}=83,93\%$ ,  $K_n=1,66\%$ ,  $K_{np}=0,107$  мд. - для второй более гидрофильной группы.

В качестве примера, на рис.1.приведено вторично-электронное и катодолуминесцентное изображения строения капиллярной системы преимущественно канального типа в образце песчаника.

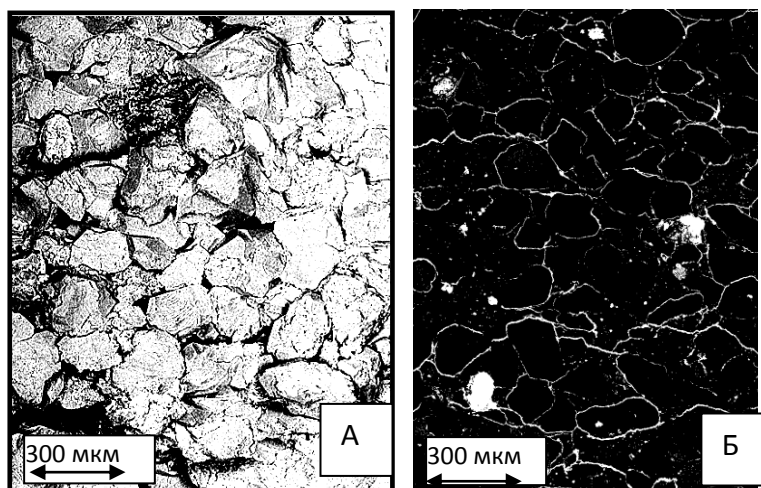


Рисунок 1 –Образец 1В-Б/11 (песчаник) А-вторично-электронное и Б-катодолуминесцентное изображение (канальный тип).

1. Кузьмин В.А., Соколов В.Н. // Тезисы докл. VII Симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. РЭМ-93. Черноголовка, 1993, с.
2. V. A. Kuzmin and N. A. Skibitskaya // Use of Scanning Electron Microscopy for the Classification of Rocks of Oil and Gas Reservoirs / Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2017, Vol. 11, No. 1, pp. 160–166.

## **Особенности микростроения глубокозалегающих карбонатно-кремнистых пород**

В.А.Кузьмин, Н.А. Скибицкая

*Институт проблем нефти и газа РАН (ИПНГ РАН), г. Москва, ул. Губкина 3.*

Изучение в РЭМ микростроения и структуры порового пространства глубокозалегающих карбонатно-кремнистых пород доманикового типа было проведено на образцах, отобранных из отложений верхнего девона (D<sub>3</sub>fm), в скважине №1 Доланско-Эрдниевской площади (юго-западная часть Прикаспийской впадины), в интервале отбора керна 6730,5-6737м. Для уточнения состава пород и соотношения породобразующих минералов, образцы были исследованы в электронном микроскопе с помощью рентгеновского энергетического спектрометра.

Процессы формирования пористости в породах, исследовались в катодоллюминесцентном режиме [1]. Одновременно проводился вещественный (элементный) анализ породобразующих минералов с помощью системы энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (компания OXFORD Ltd). Это позволило проследить центры развития очагов пористости в карбонатизированных объемах (очагах) в образце карбонатно-кремнистой породы (рис. 1).

Порометрический анализ, проведенный по катодоллюминесцентным изображениям показал, что в изученных карбонатно-кремнистых породах поровое пространство представляет собой преимущественно очень тонкие, близкие к субкапиллярным, каналы. Более крупные поры – емкости расположены преимущественно в виде очагов в карбонатизированных объемах и связаны с катагенетическими процессами преобразования кремнистой матрицы. Установлено, что образование пор субкапиллярного размера в таких породах происходит в карбонатизированных объемах катагенетически преобразованной кремнистой матрицы. Очаги развития пористости имеют фрактальное строение и находятся в постоянном развитии.



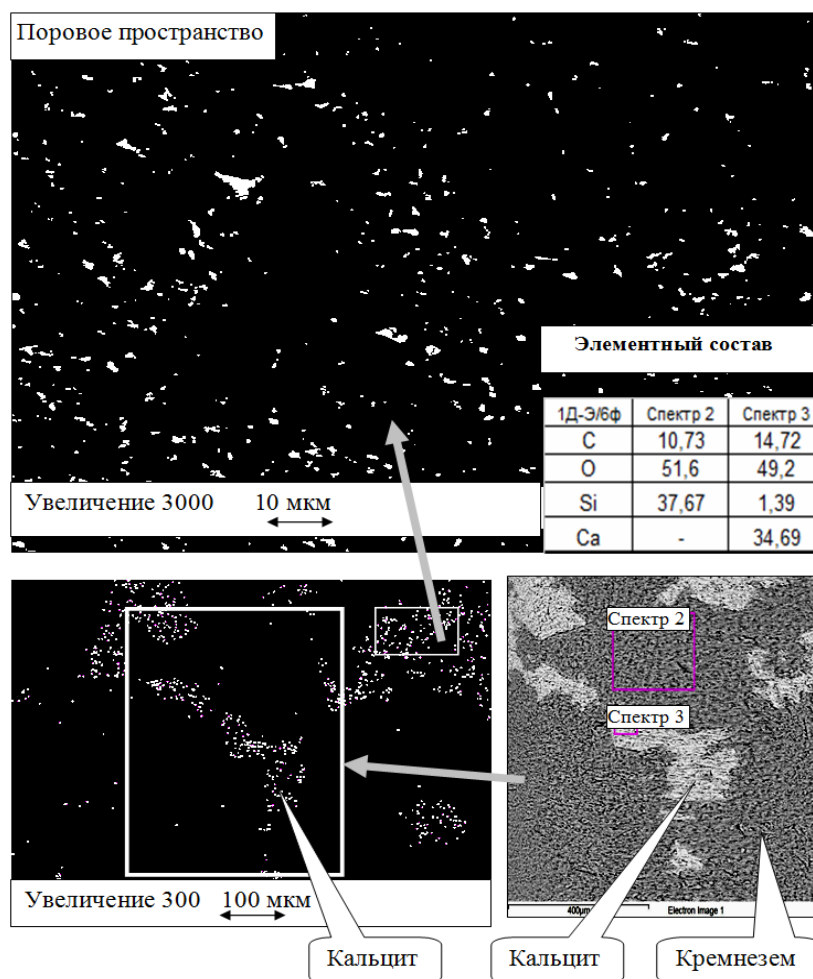


Рис.1. Анализ порового пространства в карбонатно-кремнистой породе.

*I.Kuzmin V.A. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2007. Vol. 1, No. P. 687–690.*

## Микрометеориты из оз. Тургойак

Ю.А. Лемазина<sup>1</sup>, А.Р. Юсупова<sup>1</sup>, Д.М. Кузина<sup>1</sup>, В.В. Воробьев<sup>2</sup>, Г.П. Марков<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий, 420008, г. Казань

<sup>2</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Междисциплинарный центр "Аналитическая микроскопия", 420008, г. Казань

<sup>3</sup> Институт физики Земли, РАН, 123242, г. Москва

Изучение космического вещества является весьма актуальной и интересной задачей. Для изучения используются различные методы и оборудования, начиная от более простых, дающих основной химический состав, до тонких изотопных исследований. Количество поступающего вещества на Землю по оценкам разных авторов варьирует в пределах от  $53 \cdot 10^5$  кг/год [1] до  $3 \cdot 10^7$  кг/год [2].

В метеоритах (космическом веществе) содержание никеля в металлической фазе варьирует от нескольких процентов до 50% и более. Таким образом, количество содержания Ni будет влиять на физико-химические свойства, наиболее интересным из которых, с точки зрения магнитных свойств будет температура Кюри (T<sub>c</sub>) сплава. По содержанию никеля выделяют следующие минералы. Это, прежде всего, камасит, сплав с небольшим содержанием Ni, обычно 5-6%, тэнит, содержащий, обычно 20-30% Ni, гораздо реже более 40%, аварит – более 60% Ni. Их главное различие - в кристаллической решетке. Если у чистого железа T<sub>c</sub> ~780°C, то никель уменьшает эту температуру [3]. В данной работе показана возможность использования магнитных методов для первичной оценки наличия внеземного вещества в образцах и электронной микроскопии для изучения морфологии и состава частиц.

Для исследований были использованы осадки озера Тургойак, Челябинская область. Озеро является одним из самых красивых водоемов на всем Урале. Тургойак, так же как и Байкал имеет вулканическое происхождение и является одним из самых чистых озер на нашей планете. В 2017 году коллективом сотрудников Института геологии и нефтегазовых технологий, КФУ были отобраны керновые колонки осадков из этого озера.

Терромагнитный анализ проводился при помощи экспрессных весов Кюри [4]. Измерения зависимости индуктивной намагниченности от температуры велись в поле 0.2 Тл при скорости нагрева 100°C/мин (**Рис 1а**). Критерием отбора образцов для магнитной сепарации и дальнейшего просмотра на электронном микроскопе являлось наличие T<sub>c</sub> выше 700 °С.

Получение магнитного сепарата проводилось с помощью постоянного магнита, который в пальчике опускался в сосуд с водой и размешанной в

ней пробой. Магнитные частицы, прилипшие к напальчнику, аккуратно переносились на углеродный скотч для изучения с помощью сканирующего электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss). Пробы помещались в камеру электронного микроскопа, и проводилось зондирование с выбранных участков. Съемка образцов проводилась в режиме детектирования отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кэВ с целью выявления фазового контраста. Микроскоп оснащен энергодисперсионным спектрометром AZtec X-MAX. Разрешение спектрометра 127 эВ. Элементный анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кэВ и рабочем отрезке 9 мм, что позволяет избежать минимальных погрешностей. Глубина зондирования составляет 1 мкм. Находки микрометеоритов представлены на **Рис.16**.

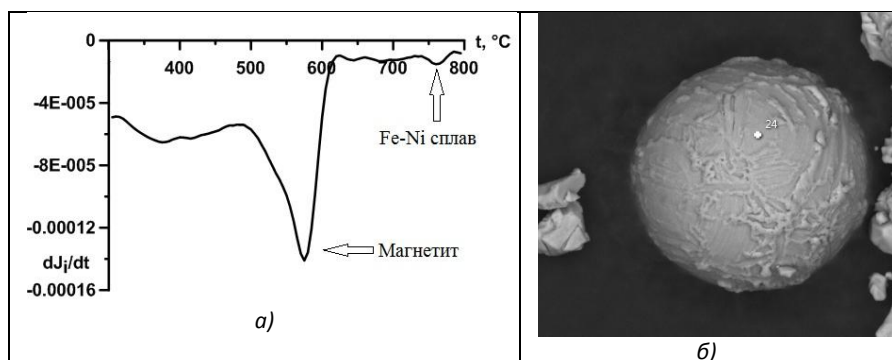


Рис. 1. а) дифференциальная термомагнитная диаграмма первого нагрева для образца 1244; б) Изображение СЭМ: образец 1141 озеро Тургояк

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 17-05-01246 и 17-35-50157.

1. Duprat, J., Engrand, C., Maurette, M., Kurat, G., Gounelle, M., Hammer, C., Micrometeorites from Central Antarctic snow: The CONCORDIA collection. *Advances in Space Research*. V. 39(4), 2007. P. 605-611.
2. Grun E., H. A. Zook, H. Fechtig, R. H. Giese, *Astron.Astrophys.* 286, 915 (1985); S. G. Love and D. E. Brownlee, *Science* 262, 550 (1993).
3. Caccimani, G., De Keyser, J., Ferro, R., Klotz, U.E., Lacaze, J., Wollants, P. Critical evaluation of the Fe-Ni, Fe-Ti and Fe-Ni-Ti alloy systems / *Intermetallics*. Volume 14, Issue 10-11, October 20006, Pages 1312-1325.
4. Буров, Б.В. Палеомагнитный анализ / Б.В. Буров, Д.К. Нургалиев, П.Г. Ясонов. – Казань: Изд-во КГУ, 1986.- 167 с.

## Наталиямаликит и новограбленовит – новые минералы в продуктах современной вулканической деятельности Камчатки

В.М. Округин<sup>1,2</sup>, В.В. Козлов<sup>3</sup>, Ш.С. Кудаева<sup>1,2</sup>, Н.А. Малик<sup>1</sup>, Е.Ю. Плутахина<sup>1,2</sup>, О.В. Каримова<sup>4</sup>, П.М. Карташев<sup>4</sup>, С.В. Москалева<sup>1</sup>, М.В. Чубаров<sup>1</sup>, М.В. Лукашева<sup>5</sup>, Д. Брюггер<sup>6</sup>, Б. Этшман<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 683006, г. Петропавловск-Камчатский, Камчатский край, Россия

<sup>2</sup>Камчатский государственный университет имени Витуса Беринга, 683032, г. Петропавловск-Камчатский, Камчатский край, Россия

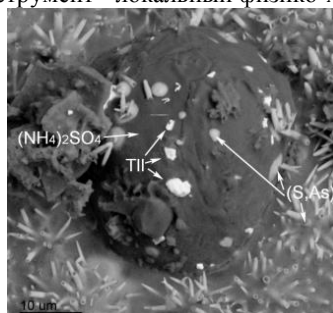
<sup>3</sup>Oxford Instruments OM - Moscow Office, 105005, Москва, Россия

<sup>4</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017, г. Москва

<sup>5</sup>Tescan Ltd., 195220, г. Санкт-Петербург

<sup>6</sup>Школа наук о Земле, Атмосферы и Окружающей среды, Университет Монаша, 3800, Австралия

Действующие вулканы - природные химические реакторы, естественные скважины и лаборатории для изучения состава, структуры и свойств вещества различных геоболочек нашей планеты. В результате взаимодействия вулканических газов с твердыми продуктами извержений образуется широкий спектр минералов и соединений уникальных по своему составу и микростроению. Крайне мелкие размеры (до наноуровня), физические свойства (агрегатное состояние, хрупкость, гигроскопичность) в подавляющем большинстве случаев исключают применение классических методов минералогии и аналитической химии для их изучения. Только во второй половине прошлого столетия геологи, минералоги и геохимики получили принципиально новый инструмент - локальный физико-химический анализ.

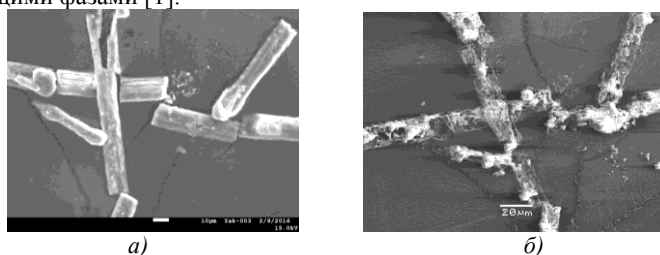


**Рис. 1.** Микровключения (наночастицы) наталиямаликита (ТII) на поверхности масканьита  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Фото BSE SEM [1].

Значение методов сканирующей электронной микроскопии (SEM) и локального рентгеноспектрального с электронным зондом микроанализа (EMPA) для изучения продуктов современной вулканической деятельности трудно переоценить. Они позволили установить минеральные формы нахождения благородных, цветных, тяжелых металлов и токсичных элементов на различных этапах проявления магматических и, как следствие, вулканических процессов.

Объекты изучения – возгоны и сублиматы, присутствующие в продуктах деятельности активных вулканов Авачинский и Плоский Толбачик.

Благодаря применению SEM-EMPA для изучения возгонов и сублиматов вулкана Авачинский было установлено более 15 новых для него минералов. Среди них несколько неизвестных ранее в природе соединений. Одно из них – йодид таллия утверждено комиссией ИМА и получило название – наталиямаликит (ТII). Этот новый минерал образует микрочерны с размерами до 10 мкм на агрегатах масканьита  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в ассоциации с баритом и Re-Cu-содержащими фазами [1].



**Рис. 2.** Кристаллы новограбленовита: а - февраль 2016 г.; б - июнь 2016 г. Фото SEM (SE).

Минерал, получивший название новограбленовит  $[(\text{NH}_4, \text{K})\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , был обнаружен при изучении продуктов Трещинного Толбачинского извержения 2012-2013 гг. Он образует своеобразный белесый микровойлок на стекловатой игольчатой поверхности базальтового лавового потока (рис. 2). Предполагается, что он образовался при застывании расплава под воздействием окклюдированных газов, обогащенных HCl и  $\text{NH}_3$  [2]. В ассоциации с новограбленовитом обнаружены (благодаря применению SEM-EMPA) наночастицы самородных золота, палладия, меди и ее соединений.

1. V. Okrugin, E. Plutachina, S. Moskaleva et. al. Smoking gun for thallium geochemistry in volcanic arcs: Nataliyamalikite, TII, a new thallium mineral from an active fumarole at Avacha volcano, Kamchatka peninsula, Russia, *American Mineralogist*, 2017, 102, p. 1736-1746

2. V. Okrugin, Sh. Kudaeva, O. Karimova et. al. Novograblenovite,  $(\text{NH}_4, \text{K})\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia: mineral information and crystal structure, *Mineralogical Magazine*, 2018.

## Микровключения в иргизитах

Е.С. Сергиенко<sup>1</sup>, С.Ю. Янсон<sup>1</sup>, П.В. Флоренский<sup>2</sup>, П.В. Харитонский<sup>1</sup>, А.А. Костеров<sup>1</sup>, Д.С. Гордюшин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

<sup>2</sup>Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина

Иргизиты – мелкие частицы (лапилли) импактных стекол астроблемы Жаманшин (Казахстан, Северное Приаралье, N 48°24', E 60°58'), уподобляемые тектитам [1]. Они имеют вид черных глянцевых или матовых застывших капелек или брызг округлой, гантелевидной, иногда причудливой формы, размером от 1-2 мм до 3-4 см. Изучению структурно-фазового состава иргизитов посвящено множество работ, и до последнего времени считалось, что эти объекты практически гомогенны и не имеют минеральных включений [2-9]. Авторами [10] было показано (метод ПЭМ) наличие в иргизитах многочисленных наноразмерных включений: силикатные включения, высокотитанистая фаза, похожая по составу на перовскит либо титанит; аморфная сульфидная фаза; самородное  $\alpha$ -железо; зародыши рутила как в виде одиночных выделений в матрице стекла, так и в виде агрегатов, и другие.

Наши исследования образцов методом СЭМ показали присутствие в них ранее не фиксируемых микровключений рудной фазы двух типов: к первому типу можно отнести «свободные» включения — микросферулы (шарики), диаметром до 15 мк, гладкие или имеющие сложную скульптуру поверхности, обнаруженные в трещинах и сферических полостях; включения второго типа представлены микрокристаллитами, заключенными собственно в стекловатой массе иргизита. Морфологически они могут быть скелетными кристаллами, мелкими (первые микроны) изометричными зернами, иногда со следами кристаллографической огранки и более крупными (до 50 мк) образованиями, состоящими из отдельных индивидов, но объединенных общими кристаллографическими формами.

Изучение микроморфологии и химического состава минеральных агрегатов выполнено методами трехмерной растровой электронно-ионной микроскопии на системе со сфокусированными электронным и ионным зондами QUANTA 200 3D (FEI, Нидерланды) с энергодисперсионным аналитическим комплексом Pegasus 4000 (EDAX, USA).

Процесс выполнялся в два этапа: 1) высокоэнергетичными ионами Ga вытравливался вспомогательный кратер для обнажения области интереса в объеме образца; 2) производилось травление последовательных срезов исследуемой области параллельным набором изображений в отраженных и вторичных электронах (СЭМ) и получением энергодисперсионных спектров состава в различных точках объема.

Также методом зондовой микроскопии (зондовая нанолaborатория INTEGRA-AURA NT-MDT, Россия), исследовались микрорельеф поверхности и её магнитные свойства с латеральным разрешением до нескольких десятков нанометров.

В итоге получены следующие результаты: 1) внутреннее строение шарика гомогенно и по составу отвечает самородному железу; 2) микролиты второго типа представлены соединениями переменного состава и соответствуют катион-замещенному магнетиту, в котором присутствуют Al, Mg, Ti в различных пропорциях; 3) структура магнитного поля на поверхности образцов имеет характерные особенности, связанные с ферромагнитной фазой образцов.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: Нанопотоника; Микроскопии и микроанализа. Работы выполнялись при поддержке гранта РФФИ 18-05-00626.

1. *Флоренский П.В., Дабижва А.И.* Метеоритный кратер Жаманшин. М.: Наука, 1980. 128 с.

2. *Флоренский П.В.* Первая находка тектитов в СССР (Метеоритный кратер Жаманшин, Северное Приаралье) // Метеоритика. 1977. Вып. 36. С. 120–122.

3. *Флоренский П.В., Диков Ю.П.* Генезис тектитов – причина их состава и структуры // Геохимия. 1981. № 6. С. 809–819.

4. *Скублов Г.Т., Тюгай О.М.* Петрохимическая модель образования тектитоподобных стекол кратера Жаманшин и связь их с лунным импактогенезом // ЗВМО. 2004. № 6. С. 95–117.

5. *Отмахов В.И., Варламова Н.В., Мананков А.Н., Лапова Т.В.* Физико-химические исследования тектитов в интересах космического мониторинга // Изв. Томского политехнического ун-та. 2006. Т. 309. № 5. С. 40–44.

6. *Vouška V.V., Povondra P.V., Florensky P.V., Randa Z.* Irghizites and zhamanshinites: Zhamanshin crater USSR // Meteoritics. 1981. V. 16. № 2. P. 171–184.

7. *Zolensky M.E., Koeberl C.* Why are blue zhamanshinites blue? Liquid immiscibility in an impact melt // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1991. V. 55. № 5. P. 1483–1486.

8. *Mizera J., Randa Z., Adolph L.* Lithium in tektites and impact glasses: Implications for sources, histories and large impacts // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2011. V. 75. № 8. С. 2137–2158.

9. *Kapustkina I.G.* Some peculiarities of the irghizites construction and composition // 22nd Lunar and Planetary. Science. Conference. March 18–22. 1991. V. 22. Pt 2. Houston (Tex.). Abstr. Pap. P. 679–680.

10. *Горностаева Т. А., Мохов А. В., Карташов П. М., Богатиков О. А.* Конденсатные стекла кратера Жаманшин. I Ирғизиты. Петрология, 2016, том 24, № 1, с. 3–24.

## Создание керновых моделей с учетом микроструктурных особенностей порового пространства пород

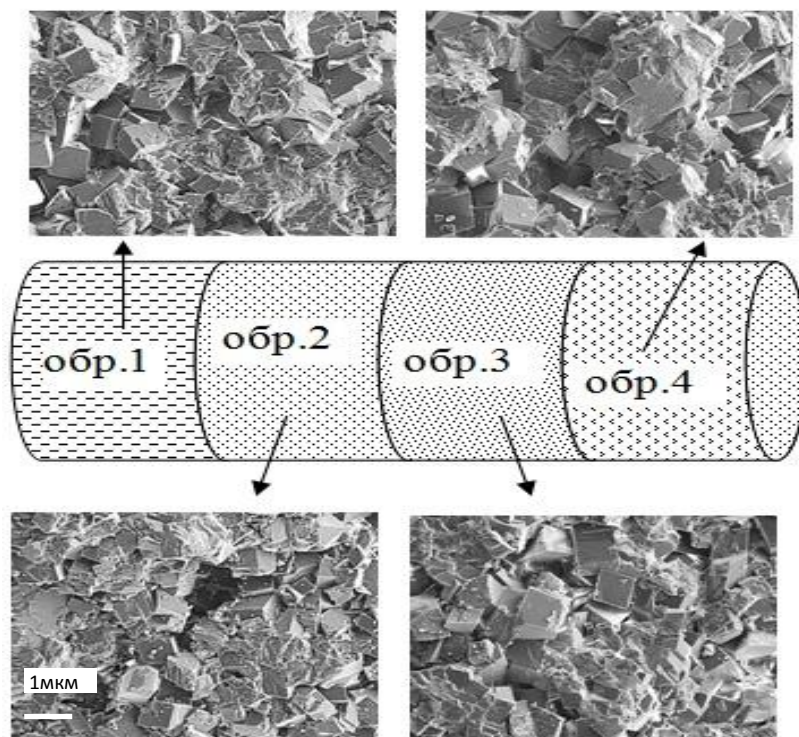
Н.А. Скибицкая, В.А.Кузьмин

*Институт проблем нефти и газа РАН (ИПНГ РАН), г. Москва, ул. Губкина 3.*

В лабораторных условиях отработку технологий добычи с помощью моделирования пластовых процессов по вытеснению углеводородов с конкретными рабочими агентами проводят на реальном керновом материале (модели пласта). Выбор образцов для составной модели является очень важным этапом, так как модель с одной стороны, должна состоять из различных пород характеризующих изучаемый пласт, а с другой необходимо минимизировать скачки фильтрационных свойств на контактах образцов. При формировании пластовых керновых моделей для натуральных экспериментов по фильтрации микроструктурные особенности порового пространства не учитываются. В данной работе на примере пород Вуктыльского нефтегазоконденсатного месторождения (ВНГМ) показана технология учета микроструктурных особенностей порового пространства для минимизации фильтрационных скачков на контактах образцов керновой модели пласта. Для этого была использована электронная микроскопия и анализ размерных и пространственных микроструктурных параметров порового пространства на основе элементов цифровой модели и алгоритмов, [1].

Проведенные электронно-микроскопические исследования позволили разделить образцы пород по группам с учетом важнейших микроструктурных характеристик строения порового пространства, средней величины отношения  $d_{пор}/d_{кан.}$  и координационного числа поровой системы. В результате исследований выделены группы образцов с близкими микроструктурными характеристиками порового пространства, влияющими на КИН и ОФП. На основании полученных данных был отобран керн натурной модели пласта для экспериментов по физическому моделированию пластовых процессов и экспериментальных исследований по вытеснению углеводородов. На рис. 1 схематично показано микростроение образцов керновой модели из 4 образцов на основе РЭМ изображений.





**Рис. 1.** Микростроение ядерной модели для моделирования фильтрационных процессов.

1. Кузьмин В.А., Скибицкая Н.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. № 11. С. 105-112.

## **Исследование органического вещества в породах-коллекторах нефти и газа в РЭМ.**

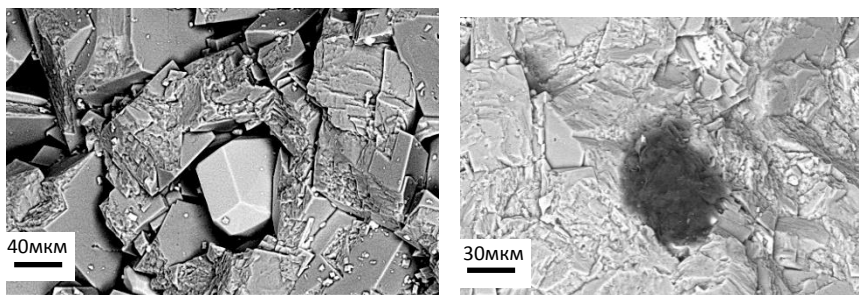
Н.А. Скибицкая, В.А.Кузьмин, Судьин В.В.\*

*Институт проблем нефти и газа РАН (ИПНГ РАН), г. Москва, ул. Губкина 3.*

*\*Институт металлургии и материаловедения Им. А.А. Байкова РАН*

Исследование наноразмерных коллоидных частиц органического вещества (ОВ) в породах – коллекторах нефти и газа с помощью растрового электронного микроскопа, требует определенных методических приемов [1].

В настоящей работе для изучения образцов пород использовался растровый электронный микроскоп Leo Supra 50V. Для получения информации о топографии микроструктурных элементов в образцах пород применялись классический детектор Эверхарта-Торнли (SE2), который детектирует вторичные электроны с энергиями <500 эВ при ускоряющем напряжении ~ 10-15 кВ. Микроскоп также оснащен высокочувствительным полупроводниковым детектором обратно-отраженных электронов высоких энергий *QBSD*, который детектирует обратно-отраженные (обратно- рассеянные), электроны высоких энергий (5кэВ -20кэВ). С помощью этого детектора определялся химический (минеральный) контраст (z-контраст) на сколах изучаемых пород. Опыт работы в этом режиме показал высокую эффективность при изучении различных форм органического вещества в образцах пород, а также при выделении литологического типа участков пород. Например, кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) в сравнении с кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ) из оттенков серого отличается более светлым оттенком. А доломит ( $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ ) по сравнению с кальцитом имеет более темный оттенок. Наиболее темным оттенком из карбонатных минералов в режиме *QBSD*, в исследуемых нами образцах, отличается сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ), имеющий меньший средний атомный вес. Микрочастицы органического вещества, содержащего в сравнении с породой, наиболее легкие элементы, при исследовании в РЭМ, имеют наиболее темный оттенок на фоне различных литологических типов породообразующих минералов (рис.1). Это позволяет предварительно идентифицировать микроскопления органического вещества (ОВ) в образце породы при исследовании, а затем детально изучать текстуру ОВ при больших увеличениях.



**Рис. 1.** а- Выделение кальцита (в центре) в доломите, в обратно - отраженных электронах (*QBSD*). б- Микроагрегат органического вещества (*QBSD*)

1. *Н.А. Скибицкая., В.А. Кузьмин, В.В. Судьин* //XXVI российская конференция по электронной микроскопии и 4-я школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследовании наноструктур и наноматериалов» Тезисы докладов, Зелиноград 2016. С.636

## Способ определения пробности тонкодисперсного золота в сульфидных минералах методом РСМА

В.В. Татаринов<sup>1</sup>, А.Л. Финкельштейн<sup>1</sup>, Л.А. Павлова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт геохимии им А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а*

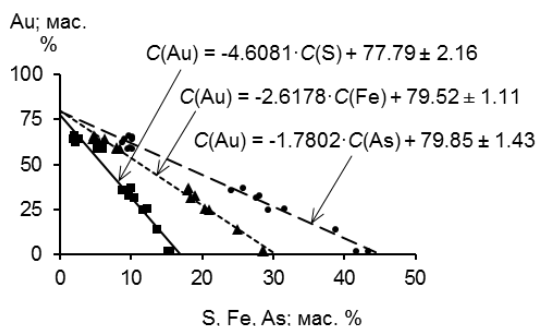
При изучении условий формирования золоторудных месторождений и процессов, при которых происходит концентрирование благородных металлов, особое внимание уделяется анализу тонкодисперсных включений самородного золота микронных и субмикронных размеров в сульфидных минералах. Определение пробности золота в таких включениях представляется крайне затруднённым, так как их размер зачастую меньше области генерации рентгеновского излучения и при проведении рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) часть электронов возбуждает не только элементы включения, но и элементы окружающей его матрицы. При обработке результатов РСМА таких объектов на практике часто используют процедуру исключения элементов матрицы с последующим нормированием содержаний элементов включения и приведением их суммы к 100%. Однако неопределённость оценки содержаний в этом случае неизвестна. Поэтому нами был разработан способ, позволяющий оценить погрешность определения основного состава (в рамках данной работы – Au и Ag) таких включений в гомогенной матрице.

Процедура предполагает проведение серии измерений по центру включения и на различном расстоянии от него. Содержание Au и Ag непосредственно во включении определяется путём экстраполяции тренда зависимости содержаний элементов включения в сравнении с содержаниями элементов матрицы в область, где содержание элемента матрицы стремится к нулю. Предложенный подход был обоснован по результатам расчётов интенсивности рентгеновского излучения при моделировании траекторий электронов в образце методом Монте-Карло и экспериментально апробирован на специально подготовленном образце пирита с напылённым слоем чистого золота [1].

Применение данного способа было продемонстрировано на примере РСМА включений природного золота в арсенопирите Наталкинского золоторудного месторождения (Магаданская область). Измерения проводили на микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (Jeol Ltd., Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 10 нА, экспозиция 5-30 с. Для измерения интенсивности линий Au  $L_{\alpha}$ , Fe  $K_{\alpha}$  и As  $K_{\alpha}$  использовался

кристалл LiF(200), а для измерения линий Ag  $L_{\alpha}$  и S  $K_{\alpha}$  использовался кристалл PET. Для расчёта поправок на матричные эффекты применялся метод ZAF-коррекции.

Анализ крупных золотин размером более 3 мкм показал, что пробность золота в отобранных для РСМА зёрнах арсенопирита составляет 780-800‰. По результатам серии замеров тонкодисперсных включений золота диаметром 1-3 мкм экстраполяция трендов, аппроксимирующих зависимость интенсивности элементов микровключения и интенсивности элементов матрицы, в область нулевых содержаний матрицы соответствуют значениям содержаний Au и Ag, полученным при измерении массивных образцов (см рис. 1).



**Рис. 1.** Тренды содержаний, полученные при проведении серии измерений

В свою очередь, исключение элементов матрицы и нормировка содержаний для набора данных, по которым построены тренды на рис. 1, приводит к оценке среднего содержания золота  $76.59 \pm 5$  мас. %. Таким образом, определение содержания Au во включении с помощью построенных трендов приводит к более достоверной оценке с меньшей неопределённостью.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН. Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований: аналитические исследования методом РСМА выполнялись в рамках проекта № 18-33-00369 мол\_а, отбор проб и интерпретация данных проводились в рамках проекта № 17-05-00095 А.

1. В.В. Татаринов, А.Л. Финкельштейн, Р.Г. Кравцова, Л.А. Павлова  
Определение состава микровключений самородного золота в матрице сульфидного минерала при рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализе // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 3. С. 208-215.

## **Электронная сканирующая микроскопия при изучении магнитной фракции донных отложений на примере озер Южного Урала**

А.Р. Юсупова<sup>1</sup>, Л.Р. Косарева<sup>1</sup>, Воробьев В.В.<sup>2</sup>

*1 Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий, 420008, г. Казань*

*2 Казанский (Приволжский) федеральный университет, Междисциплинарный центр "Аналитическая микроскопия", 420008, г. Казань*

В 2016-2017 гг. сотрудниками КФУ были организованы научные экспедиции к озерам Южного Урала – Большой Кисегач и Тургояк (Челябинская область). В рамках экспедиций на озерах было осуществлено бурение 11 керновых колонок донных отложений длиной до 6 м. Из кернов было отобрано более 3000 образцов для комплексного лабораторного изучения.

Важным направлением исследований являются магнитно-минералогические, включающие такие методы как: измерение магнитной восприимчивости и естественной остаточной намагниченности, коэрцитивную спектрометрию и термомагнитный анализ. Экспрессность методов позволяет проводить исследования по большому количеству образцов коллекции. Эти методы являются косвенными, в связи с чем, результаты исследований принято подтверждать прямыми методами наблюдений. В этом качестве выступают методы электронной микроскопии с применением энергодисперсионного микроанализа.

Для получения магнитного сепарата пробы осадка помещались в пластиковые баночки с дистиллированной водой и взбалтывались до получения однородной взвеси. После этого в баночку помещался изолированный магнит, чтобы избежать загрязнения образца, и продолжалось взбалтывание с использованием системы Vortex. В процессе взбалтывания к магниту прилипала магнитная фракция, которая аккуратно смывалась с изолятора дистиллированной водой в чашку Петри. Далее магнитная фракция диспергировалась в ультразвуковой ванне и промывалась с целью отделения мелких частиц породы от магнитной фракции. Полученный магнитный сепарат заливался спиртом.

Для изучения магнитной фракции образцов использовался автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп Merlin (Carl Zeiss). Зафиксированные на держатель пробы сепарата помещались в

камеру электронного микроскопа, и проводилось зондирование с выбранных участков. Съемка образцов проводилась в режиме детектирования отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кэВ с целью выявления фазового контраста. Микроскоп оснащен энергодисперсионным спектрометром AZtec X-MAX. Разрешение спектрометра 127 эВ. Элементный анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кэВ и рабочем отрезке 9 мм, что позволяет избежать минимальных погрешностей. Глубина зондирования составляет 1 мкм.

В качестве примера приведем некоторые результаты исследований. На основе электронно-микроскопических снимков и зондирования крупные аллотигенные частицы магнитной фракции образца 328 озера Большой Кисегач (глубина отбора образца 60 см) главным образом представлена зернами магнетита, хромистого магнетита, низкотитанистого магнетита и другими ферромагнитными минералами **Рис. 1а**. Помимо этого стоит обратить внимание на наличие большого количества магнетитовых сферул, скорее всего космического происхождения [1].

В образце 1141 озера Тургояк (глубина отбора образца 95.5 см) детритовая компонента ферромагнитной фракции представлена зернами магнетита, хромистого магнетита, низкотитанистого магнетита и другими ферромагнитными минералами **Рис. 1б**.

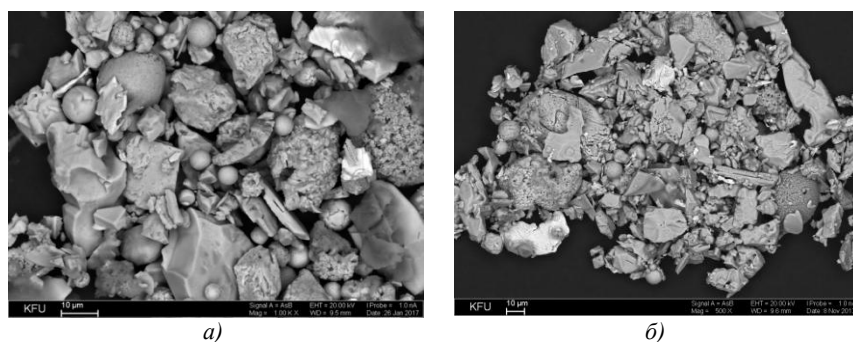


Рис. 1. Изображения СЭМ в режиме детектирования отраженных электронов  
а) образец 328 озеро Кисегач б) образец 1141 озеро Тургояк

1. *O.A. Korchagin*, Cosmic magnetite microspherules and metallic particles near Permian-Triassic boundary in global stratotype / O.A.Korchagin, V.A.Tselmovich, I.I. Pospelov, Ban Zantao// (layer 27, Meishan, China), *Doklady Akademii Nauk, Russia*.-2010.-Vol. 432/issue 2, -P. 232-238.

Секция 10

Другие применения электронной микроскопии и  
комплементарных методов.



## **Изучение корреляции магнитной и атомной структуры и гистерезисных свойств микропроводов**

О.И. Аксенов, Н.Н. Орлова, А.С. Аронин

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

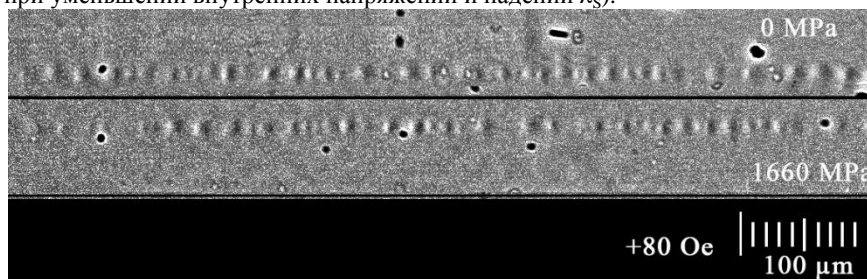
Изучение аморфных и нанокристаллических микропроводов в стеклянной изоляции привлекает существенное внимание последние годы. Причиной этому является проявление в данных материалах широкого спектра магнитных и высокочастотных свойств (естественный ферромагнитный резонанс, эффект гигантского магнитоимпеданса, малые потери на перемагничивание и многие другие)[1-4]. Первопричиной возникновения данных свойств в микропроводах является наличие в них композиционной магнитной структуры, преимущественно сформированной под действием магнитоупругой анизотропии, что связано с характером распределения внутренних напряжений в материале[5].

В связи с наличием яркой взаимосвязи между внутренними напряжениями, магнитной и атомной структурой и магнитными свойствами микропроводов, а также с учетом значительного потенциала применения таких материалов, существенный фундаментальный и прикладной интерес представляет комплексное изучение физических основ данной взаимосвязи.

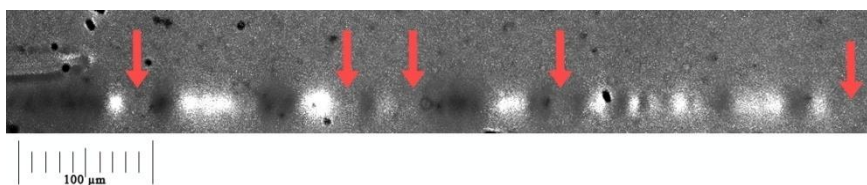
В данной работе проведено исследование микропроводов с положительной константой магнитострикции. Магнитооптический метод индикаторных пленок (МОИП) был использован для изучения магнитной структуры, методы вибрационной и индукционной магнитометрии – для изучения гистерезисных свойств, метод сканирующей электронной микроскопии – как метод контроля состояния поверхности образцов, метод рентгеноструктурного анализа – для изучения фазового состава после термообработки. В результате проделанной работы было: 1) изучено изменение магнитной структуры микропроводов методом МОИП под действием внешних растягивающих напряжений *in situ* (рис. 1); 2) изучено изменение магнитной структуры методом МОИП при изменении внутренних напряжений путем релаксационного отжига, а также в зависимости от изменения константы магнитострикции материала путем контролируемой кристаллизации из аморфного состояния (сплав Finemet) (рис. 2); 3) исследовано изменение магнитных гистерезисных свойств микропроводов под действием внешних приложенных напряжений.

В рамках данной работы была изучена взаимная корреляция между магнитными свойствами и атомной и магнитной структурой микропроводов с положительной магнитострикцией, установлено изменение размеров поверхностных доменов при изменении уровня внутренних напряжений и

магнитострикции (в частности рост средней величины поверхностных доменов при уменьшении внутренних напряжений и падении  $\lambda_S$ ).



**Рис. 1.** Магнитооптические изображения магнитной структуры микропроводов при приложении поля вдоль его оси без растяжения и при осевой нагрузке 1660 МПа.



**Рис. 2.** Магнитооптическое изображение магнитной структуры микропровода после контролируемой кристаллизации из аморфного состояния (отжиг 550 °С, 1 ч, магнитострикция  $\lambda_S \rightarrow 0$ ).

1. Magnetic bistability of amorphous wires and sensor applications / *Vazquez M., Gomez-Polo C., Chen D.-X., Hernando A.* // *Magnetics, IEEE Transactions on.* – Vol. 30, 1994. – pp. 907-912.
2. Temperature dependence of remagnetization process in bistable magnetic microwires / *M. Vazquez, A. Zhukov, K.R. Pirola, R. Varga, K.L. Garcia, C. Luna, M. Provencio, D. Navas, J.L. Martinez, M. Hernández-Vélez* // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – Vol. 329, 2003. – pp.123–130.
3. Magnetic properties and MCE in Heusler-type glass-coated microwires / *V. Zhukova, A.M. Aliev, R. Varga, A. Aronin, G. Abrosimova, A. Kiselev, A. Zhukov* // *J. Supercond. Nov. Magn.* – Vol. 26, 2013. – pp. 1415-1419
4. Magnetic structure and magnetization process of the glass-coated Fe-based amorphous microwire / *N. N. Orlova, A. S. Aronin, S. I. Bozhko, Yu. P. Kabanov, and V. S. Gornakov* // *Journal of Applied Physics.* – Vol. 111, 2012. – pp. 073906-1 – 073906-7.
5. Internal stress distribution in glass-covered amorphous magnetic wires / *H. Chiriac, T. A. Ovari, and G. Pop* // *Phys. Rev. B.* – Vol. 52, 1995. – pp.10104 – 10113.

## **Исследование мембранных материалов с помощью электронной микроскопии**

Ю.В. Алехин, М.А. Макарова, Е.А. Козаченко, Е.С. Шипилова, Е.А. Ивлева

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

Отличие нашего нового динамического подхода [1,2] для разделения водных проб с высоким содержанием коллоидов на размерные фракции – это непрерывное фильтрование исходного коллоидного раствора, равновесного с истинно растворенными формами элементов, и лишь частично находящимися на взвеси коллоидных частиц в адсорбированном состоянии через инертные трековые мембраны с известным геометрическим диаметром исходных цилиндрических пор и плотностью их распределения. Кривые изменения концентрации от времени имеют вид ниспадающих асимптотических кривых, где для каждого элемента пределом является его концентрация в истинно растворенной форме. В этом случае для любого момента времени можно легко получить значения эффективного гидравлического диаметра из данных по динамике уменьшения расхода по мере уменьшения живого сечения потока при кольматации коллоидами и точном знании исходного объемного расхода по дистиллированной воде.

Хотя у трековых лавсановых мембран все поры в идеальном случае являются «калиброванными» (характеризуются исключительно малой дисперсией пор по размерам, 5 - 10% [3]), они не являются мембранами с однородным распределением пор, так как велик процент кластерных слившихся пор.

Для полного обоснования возможности использовать трековые мембраны ФиТреМ для выделения размерных фракций при непрерывной фильтрации, была произведена статистическая обработка самих фильтров. Новые фильтры были сняты на микронзондовом комплексе с комбинированной системой микроанализа на базе сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6480LV (Япония) на кафедре петрологии МГУ имени М.В. Ломоносова. Для того чтобы рассчитать площадь пор и их распределение по геометрической форме (одинарные и слившиеся) на трековой мембране была использована программа STIMAN [4]. Данное программное обеспечение позволило определить соотношение слившихся пор и одинарных через коэффициент формы. Пора принимается за эллипсоид, и коэффициент формы считается через отношение малого диаметра к большому. Соответственно, если коэффициент близок к единице, его можно считать почти идеально круглым, то есть пора является одинарной.

Для мембраны с диаметром пор 0,2 мкм, в среднем процент одинарных пор составил 61% и суммарно-слившихся 39% (из них сдвоенных - 23%, строенных – 9%, учетверённых - 7%), для мембраны с порами 0,4 мкм процент одинарных пор составил 70% и суммарно-слившиеся 30% (из них сдвоенных - 20%, строенных – 6%, учетверённых - 4%).

В дальнейшем по ним была рассчитана средняя площадь для одинарных пор 0,058 мкм<sup>2</sup> (3302 одинарных пор), для слившихся составило 0,128 мкм<sup>2</sup> (2073 слившихся пор) и для всех пор 0,086 мкм<sup>2</sup> для фильтров 0,2 и для фильтров с диаметром пор 0,4 мкм: для одинарных пор 0,152 мкм<sup>2</sup> (1576 одинарных пор), для слившихся составило 0,181 мкм<sup>2</sup> (702 слившихся пор) и для всех пор 0,222 мкм<sup>2</sup>.

При пересчете полученных данных на средний диаметр пор для фильтров, получили, что вместо заявленных для фильтров с диаметров 0,2 мкм: для одинарных пор 0,27 мкм, для слившихся составило 0,38 мкм и среднее для всех пор 0,31 мкм и для фильтров с диаметром пор 0,4 мкм: для одинарных пор 0,49 мкм, для слившихся составило 0,6 мкм и среднее для всех пор 0,53 мкм. Произведенные замеры размеров пор на электронном микроскопе соответствуют рассчитанным размерам по статистическим данным.

По результатам статистической обработки фильтров выяснилось, что номиналы фильтров не соответствуют паспортным значениям и для каждого используемого фильтра требуется обязательный контроль исходной объемной скорости фильтрации по дистиллированной воде.

1. *Алехин Ю.В., Макарова М.А., Козаченко (Маркова) Е.А., Шипилова Е.С.* Экспериментальная гидрогеохимия : новые подходы при выделении и изучении фракций коллоидной размерности // XIII Международная научно-практическая конференция «Новые идеи в науках о Земле» (Москва: Российский государственный геологоразведочный университет, 5–7 апреля, 2017 г.): в 2 т.: доклады / ред. коллегия: В.И. Лисов, В.А. Косьянов, О.С. Брюховецкий. – Т. 2. – М.: МГРИ-РГГРУ, 2017. – стр. 234-235.

2. *Alekhin Y.V., Makarova M.A., Kozachenko (Markova) E.A., Shipilova E.S., Nikolaeva I.U., Makarov M.I.* Comparison of molecular-mass distribution of particles of colloidal dimensions by data of cascade and continuous filtration of natural waters // Experiment in Geosciences. — IEM RUS Chernogolovka, 2017, Volume 23 N 1 — 159-162.

3. Компания ООО "Инновации в науке и технике"  
<http://www.fitrem.ru/index.php>

4. *Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н.* Изучение характеристик микроструктуры твёрдых тел с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображений // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2004, Т. 68, №9, с. 1332-1337

## **Изучение механизма импульсных энергетических воздействий на природные технические алмазы (РЭМ-РСМА, АСМ и ИКФС)**

Н.Е. Анашкина, И.Ж. Бунин, Е.В. Копорулина

*Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова  
Российской академии наук, Крюковский тупик, 4, г. Москва, Россия, 111020*

В докладе с использованием методов аналитической электронной микроскопии (РЭМ–РСМА), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКФС) исследовали механизм структурно-химического модифицирования поверхности, образования дефектов в кристаллах и изменения оптико-спектроскопических, физико-химических и технологических свойств природных технических алмазов (рис. 1) в условиях воздействия наносекундных импульсов (видеоимпульсов) высокого напряжения (МЭМИ).

Электромагнитную импульсную обработку кристаллов алмазов проводили при следующих параметрах МЭМИ: длительность импульса – 10 нс, амплитуда напряжения на активном электроде  $\sim 25$  кВ, напряженность электрического поля  $\sim 10^7$  В/м, энергия в импульсе 0.1 Дж, частота повторения импульсов 100 Гц; диапазон изменения времени электромагнитного импульсного воздействия  $t_{\text{treat}} = 10 - 150$  с.

С использованием методов РЭМ–РСМА и ИКФС экспериментально обоснован механизм электрического разрушения (деструкции) гидрофильных пленок вторичных минеральных фаз (оксидов и гидроксидов железа, сульфата кальция, примазок глинистых минералов) на поверхности алмазов (рис. 2а), которые при нетепловом воздействии МЭМИ – вследствие инъекции носителей заряда (электронов) в диэлектрическую пленку [1], образования объемного заряда в системе "алмаз–минеральное образование", формирования и распространения микроканалов электрического пробоя – претерпевали разрушение и удалялись с поверхности алмазных кристаллов (рис. 2б).

Индукцированные электрическим полем структурно-химические преобразования поверхности алмазов вызывали изменение гидрофильно-гидрофобного состояния кристаллов, а именно – снижение содержания (числа) гидрофильных алмазов изучаемой коллекции на 22% (с 45% до 23%; минимум достигался при  $t_{\text{treat}} \sim 150$  с), увеличение числа кристаллов

со смешанными свойствами и гидрофобных алмазов вследствие удаления с поверхности кристаллов вторичных гидрофильных минеральных примесей.

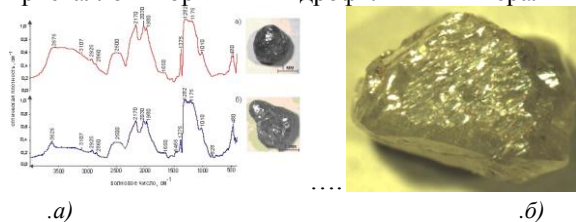


Рис. 1. Характерный вид (а), (б) и ИК-спектры (а) алмазов высокоазотной группы

Экспериментально установлен эффект повышения флотационной активности алмазов на 14% (с 47% до 61%) в результате предварительной электроимпульсной обработки кристаллов в течение  $t_{treat} = 150$  с; максимальное увеличение флотируемости (на 9%) происходило при  $t_{treat} = 30$  с; число гидрофильных нефлотируемых кристаллов существенно снижалось при  $t_{treat} = 10-30$  с.

В целом нетепловое воздействие МЭМИ вызывало повышение прозрачности алмазов, повышение гидрофобности и флотационной активности кристаллов, а также образование в кристаллах новых (дополнительных) В2-дефектов (ИКФС и АСМ, рис. 2в), вследствие микродвиговых деформаций, вызывающих дисперсионное упрочнение и улучшение прочностных свойств алмазов, что будет способствовать повышению сохранности ценных кристаллов при измельчении кимберлитов и повышению эффективности технологического процесса извлечения алмазов из руд.

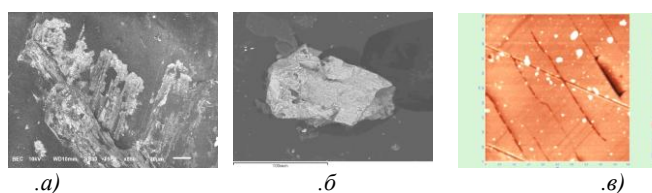


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности алмаза с минеральными образованиями (а) и фрагмента вторичной минеральной фазы, отделившегося от алмазного кристалла в результате обработки МЭМИ в течение  $t_{treat} = 30$  с (б); масштабные линейки – 20 мкм (а), 100 мкм (б). Следы (проявление) В2-дефектов на поверхности алмаза вследствие воздействия МЭМИ (АСМ, размер скана  $5 \times 5$  мкм<sup>2</sup>) (в)

1. В.А. Закревский, Н.Т. Сударь. ФТТ, 2005, 5, 931-936.

## **Морфология и состав сульфидов индия и сурьмы, образующихся при взаимодействии серы с антимонидом индия.**

**В.В. Артемов<sup>1</sup>, А.П. Давыгора<sup>2</sup>, Ю.В. Сыров<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59

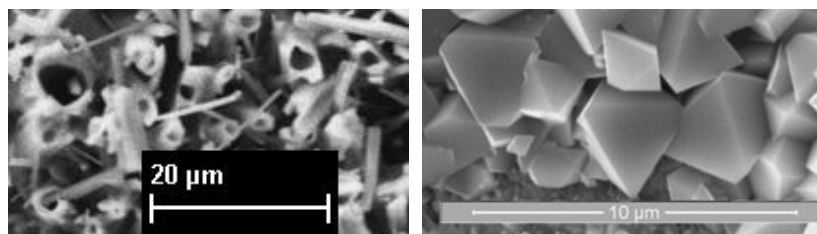
<sup>2</sup> Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, 119571, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86

Антимонид индия является одним из широко применяемых в технике полупроводниковых материалов. Наряду с традиционным применением антимонида индия для изготовления инфракрасных фотоприемников и датчиков магнитного поля в последнее время намечаются новые перспективные направления его приложений. В частности, опубликован ряд работ об использовании антимонида индия как базисного материала для QWFET – полевых транзисторов на квантовых ямах [1], а также для НЕМТ – транзисторов с высокой подвижностью электронов, работающих на частотах в сотни гигагерц [2]. Низкая энергия химической связи между индием и сурьмой в сочетании с доступностью высококачественных монокристаллов делают также антимонид индия интересным модельным материалом для исследования процессов распада полупроводниковых соединений.

Целью настоящей работы явилось исследование с помощью растровой электронной микроскопии, рентгенолюминесцентного микроанализа и рентгеновского фазового анализа соответственно морфологии, элементного состава, однородности и фазового состава сульфидов индия и сурьмы, образующихся на поликристаллическом слое сурьмы, расположенном на поверхности монокристаллического антимонида индия, при взаимодействии с элементарной серой.

Слой сурьмы на поверхности антимонида индия формировали путем отжига монокристаллических образцов антимонида индия в парах серы в предварительно вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах в течение 4-х часов при температуре 460 °С с последующим удалением внешнего слоя сульфида индия раствором едкого кали. Полученные образцы вновь помещали в кварцевые ампулы с серой, откачивали, запаивали и отжигали при таких же условиях. Подробно технология обработки образцов антимонида индия парами серы, в том числе приводящая к образованию трубчатых кристаллов, описана в [3, 4]. При визуальном осмотре оказалось, что часть образцов, обработанных таким образом, имела черный цвет, другие образцы – серый, некоторые образцы имели градиентную окраску от черного до серого. Исследования с

помощью растрового электронного микроскопа, снабженного блоком рентгенолюминесцентного микроанализа, поверхности и сколов образцов показали, что черные образцы покрыты слоем трубчатых кристаллов (**Рис.1.а**), имеющих элементный состав близкий к  $\text{InSbS}_3$  [4]. Причем по длине трубочек их элементный состав практически не изменяется. Серые образцы (**Рис.1.б**) оказались покрытыми октаэдрическими кристаллами состава близкого к  $\text{In}_{2.77}\text{Sb}_4$ .



а)   
**Рис.1.** а) Трубчатые кристаллы состава  $\text{InSbS}_3$ ,  
 б) Октаэдрические кристаллы состава  $\text{In}_{2.77}\text{Sb}_4$ .

Рентгеновский фазовый анализ подтвердил наличие данной фазы. На поверхности образцов, имеющих градиентную окраску, одновременно находились области, покрытые преимущественно трубчатыми кристаллами, и кристаллами в форме октаэдров.

Проведенные исследования показали, что выбранные нами условия обработки образцов близки к точке бифуркации, в которой незаметные различия параметров экспериментов приводят к существенно различным механизмам и результатам взаимодействия серы с поликристаллическим слоем сурьмы, расположенном на поверхности монокристаллического антимионида индия.

1. *M. Radosavljevic et al.* Electron Devices Meeting, Dec. 15-17, 2008. IEDM 2008. IEEE International. 2008. P. 727-730.

2. *I. Kyousuke et al.* Compound Semiconductor Week (CSW) [Includes 28th International Conference on Indium Phosphide & Related Materials (IPRM) & 43rd International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS)], June 26-30, 2016.

3. *Ю.В. Сыров.* Доклады Академии наук. 2016. Т.471. № 5. С. 555-557.

4. *А.П. Давыгора, Ю.В. Сыров.* Сборник тезисов Первого Российского кристаллографического конгресса, 2016, с. 69.



## РЭМ исследование структурных особенностей профилированной сульфокатионообменной мембраны в растворах алкилароматической аминокислоты

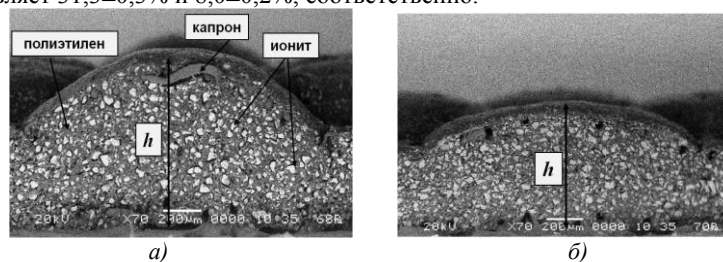
В.И. Васильева, Е.А. Голева, М.А. Смагин, Е.О. Абрамова

*Воронежский государственный университет, 394018, г. Воронеж, Университетская пл. 1, Россия*

Транспортные и разделительные свойства ионообменных мембран определяются их структурными характеристиками. Представления о степени и масштабе неоднородности ионообменных материалов даёт визуализация микроскопическими методами. Задача данной работы – РЭМ-анализ изменения структурных свойств поверхности и объема сульфокатионообменной мембраны после сорбции фенилаланина.

В качестве объекта исследования использовали гетерогенную сульфокатионообменную мембрану МК-40пр с геометрически неоднородной (профилированной) поверхностью. Микроскопический анализ мембран осуществляли методом РЭМ на микроскопе JSM-6380 LV (Япония) с регулируемым давлением в камере с исследуемым образцом, что позволило исследовать в низковакуумном режиме поверхность и срез мембран в рабочем (набухшем) состоянии [1]. Для получения количественной информации о величинах пористости и доли ионообменных участков был использован авторский программный комплекс, в котором реализованы методы цифровой обработки электронно-микроскопических фотографий ионообменных мембран [2].

РЭМ-анализ поверхности кондиционированного образца мембраны при увеличении 500 показал, что большая часть поверхности экранирована инертным связующим – полиэтиленом, а доля ионообменника и пористости составляет  $31,3 \pm 0,3\%$  и  $8,0 \pm 0,2\%$ , соответственно.



**Рис. 1.** РЭМ-изображения сечения мембраны МК-40пр в набухшем состоянии до (а) и после (б) сорбции фенилаланина (увеличение 70).

Процесс сорбции фенилаланина вследствие гидрофобизации и уменьшения в два раза влагосодержания мембраны сопровождается уплотнением её структуры, которое проявляется в уменьшении как высоты, так и радиуса элементов профиля поверхности (рис. 1). После контакта с аминокислотой средневзвешенное значение высоты профиля мембраны изменилось от 710 мкм до 616 мкм, при этом радиус элемента профиля уменьшился от 764 мкм до 650 мкм.

Методом РЭМ установлено уменьшение количества и размеров макропор на поверхности и в объеме мембраны (табл. 1), выявлено падение общей пористости в три раза.

**Таблица 1.** Доля макропор на поверхности и в срезе набухших образцов мембран МК-40пр.

Образец мембраны	Доля макропор, %		Средневзвешенный радиус пор, мкм	
	поверхность	сечение	поверхность	сечение
кондиционированный	8,0±0,2	16,0±0,2	3,5±0,2	4,4±0,2
после сорбции фенилаланина	2,7±0,2	5,7±0,2	2,7±0,3	3,8±0,3

Основными причинами установленных эффектов являются образование ассоциатов фенилаланина в поровом пространстве мембраны и гидрофобные взаимодействия биполярных ионов фенилаланина с матрицей ионообменника. Для алкилароматической аминокислоты фенилаланина известна способность к ассоциации в водном растворе за счет водородных, дисперсионных связей и межплоскостного  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия (стэкинг-взаимодействия) ароматических колец [3]. Изменение гидратной оболочки фенилаланина при образовании ассоциатов, предполагает значительный вклад дегидротации в процесс сорбции аминокислоты ионообменной мембраной. Ассоциаты фенилаланина обладают крайне низкой подвижностью и могут блокировать поры в фазе мембраны, что отражается в ухудшении её транспортных и разделительных характеристик.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-08-01260).*

1. Васильева В.И., Голева Е.А. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2013, 6, 45-50.

2. Е.А. Сирота, Н.А. Кранина, В.И. Васильева. Свидетельство о государственной регистрации компьютерной программы № 2012610185, 2012.

3. Тиноко И., Зауэр К., Вэнг Дж., Паглиси Дж. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках. М.: Техносфера, 2005.

## Применение РЭМ и СЗМ для исследования особенностей процессов анодирования алюминия

*Д.С. Горбунов<sup>1</sup>, К. Н. Ницев<sup>1</sup>, В.П. Мишкин<sup>1</sup>, Е.Н. Лютова<sup>1</sup>, А.В. Долганов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва*

Технология анодирования успешно применяется для синтеза самоорганизованных наноструктурированных материалов с периодическим расположением нанопор на макроскопических поверхностях. Изменяя технологические параметры анодирования, возможно получить анодные оксиды алюминия с широким спектром структурно морфологических и электрофизических характеристик [1-3]. Исследование особенностей процессов анодирования алюминия, в перспективе, даёт возможность получения емкостных наноструктур с регулируемыми значениями удельной электрической емкости.

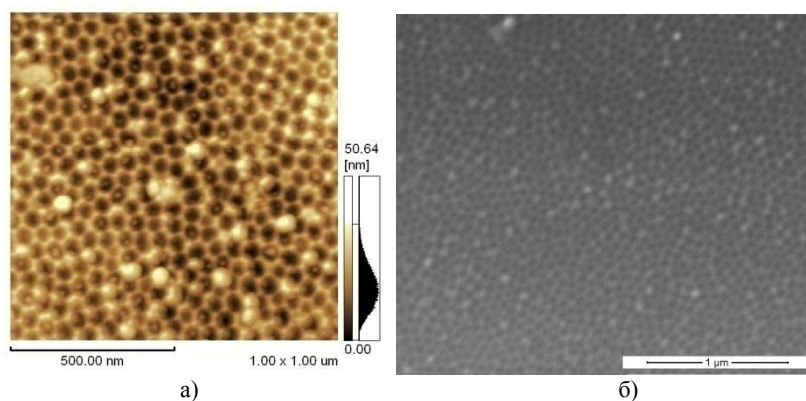


Рис. 1. СЗМ (а) и РЭМ (б) изображения поверхности алюминиевой фольги, сформированной методом анодирования при постоянном напряжении.

Пористые наноструктуры на поверхности алюминия были получены путём электролитического анодирования алюминиевых фольг в растворе  $0.3M (COOH)_2$  с дальнейшим кипячением в растворе  $CrO_3 + H_3PO_4$ . Часть экспериментов по анодированию проводилось при различных значениях постоянного напряжения. Анализ РЭМ- и СЗМ- изображений показал, что на поверхности алюминиевых фольг была сформирована гексагональная структура (Рис. 1). Другая часть фольг была подвергнута анодированию

при напряжении ступенчато изменяющимся в процессе анодирования и пульсирующим напряжении вида:

$$U(t) = U_0 + U_m \cos(2\pi \cdot f \cdot t) \quad (1)$$

где  $U_0 = const$ ,  $U_m$  — амплитуда переменной составляющей напряжения,  $f$  - частота.

1. Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film / A. Mozalev [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2003. – № 48. – P. 3155–3170
2. Sulka, G. D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by SelfOrganized Anodizing / G. D. Sulka // *Nanostructured Materials in Electrochemistry*/ Edited by Ali Eftekhari. – Weinheim. : WILEY VCH, 2008. – P. 1–116
3. Филяк М.М., Каныгина О.Н. Особенности формирования анодного оксида алюминия в щелочных электролитах // *Вестник ОГУ №1 (150)* / январь 2013

## **Опыт применения электронной микроскопии при эколого-геохимических исследованиях взвеси Ивановского водохранилища**

Е.С. Гришанцева<sup>1</sup>, В.П. Шевченко<sup>2</sup>, А.Г. Боев<sup>2</sup>, Л.П. Федорова<sup>3</sup>

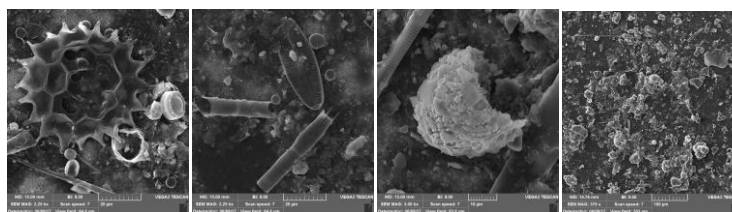
<sup>1</sup> *Московский государственный университет им. Ломоносова, Геологический факультет, кафедра геохимии, 119234, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, Россия*

<sup>2</sup> *Институт океанологии им. Ширшова РАН, 117997, г. Москва, Нахимовский проспект, д.36, Россия*

<sup>3</sup> *Государственный научно-исследовательский институт озерного и речного рыбного хозяйства (ГосНИИОРХ), Верхнее-Волжское отделение, 171253, Тверская обл., г. Конаково, ул. Гагарина, д.14, Россия*

Электронно-микроскопическое исследование взвеси проводилось в общем комплексе эколого-геохимических исследований различных компонентов экосистемы Ивановского водохранилища (р. Волга, Тверская область), которое является источником питьевого водоснабжения г. Москвы. Отбор образцов природных вод проводили в мае-июне 2017г. в створах Мелково и Безбородово из поверхностного и придонного горизонтов. Для извлечения взвеси из воды использовали фильтрационные установки Sartorius с ядерными лавсановыми фильтрами производства ОИЯИ (г.Дубна) [1]. Микроскопическое исследование взвеси проводили на сканирующем электронном микроскопе Vega3 (TESCAN) с микрозондом INCA Energy (Oxford Instruments Analytical). Образцы размером около 5 на 5мм вырезали из фильтра и перед просмотром напыляли золотом. Для определения элементного состава на микрозонде образцы взвеси на фильтре напыляли углеродом. Изучение фильтров со взвесью под электронным микроскопом показало, что происходит изменение вещественного состава взвешенного вещества от верхнего эуфотического слоя до придонного горизонта. Детальное изучение позволило обнаружить наличие большого количества биогенных частиц – микроводорослей фитопланктона, представленных преимущественно диатомовыми водорослями, их отдельными клетками и колониями, а также незначительное количество спор и пыльцы наземных растений. Проведено определение видового состава планктона Ивановского водохранилища [2]. Минеральная взвесь обнаружена в верхних горизонтах в небольших количествах. В составе взвешенного вещества из придонного горизонта, напротив, преобладает минеральная составляющая, состоящая из мелкодисперсных глинистых минералов и покрывающая фильтр плотным слоем. Исследование взвеси с помощью электронного микроскопа позволило зарегистрировать наиболее характерные биогенные частицы, которые в основном представлены диатомовыми центрическими микроводорослями рис.1 а,б. В пробе взвеси придонного горизонта (рис.1в,г)

основную массу образца составляют минеральные частицы. Также в большом количестве присутствуют останки диатомовых водорослей сильно раздробленные и преобразованные. Характерные спектрограммы рентгеновского микрозонда EDAX для преобладающих частиц взвеси Ивановского водохранилища представлены на рис.2. Судя по этим данным, минеральные частицы в основном представлены кварцем, алюмосиликатами, а также карбонатами и оксидами Mn и Fe. Биогенные частицы, преимущественно представлены диатомовыми водорослями, состоящими из кремния и редкими сферолитами карбонатного состава.



а) б) в) г)  
Рис.1. Микрофотографии характерных частиц взвеси створа Безбородово.

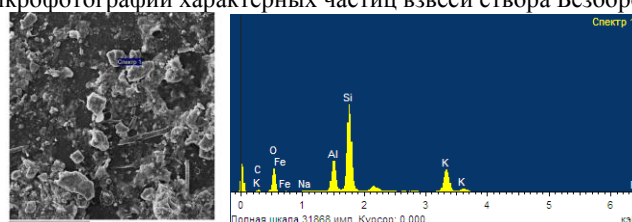


Рис.2. Спектрограмма рентгеновского микрозонда взвеси.

Проведенные впервые для Ивановского водохранилища исследования образцов взвеси при помощи электронной микроскопии, микро-рентгеновского анализа и метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой позволили охарактеризовать состав взвеси и проследить за изменением ее вещественного и элементного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-05-00542.

#### Список литературы

1. В.П. Шевченко, О.В. Северина, Н.Г.Майорова, Г.В.Иванов Количественное распределение и состав взвеси в эстуариях Оби и Енисея // Вестн.Моск.ун-та. Сер.4. Геология.1996. №3.С.81-86.
2. С.И. Генкал Атлас диатомовых водорослей планктона реки Волги / Отв. ред. И.В.Макарова – СПб.: Гидрометеиздат, 1992. 128с.

## **Микроструктурный и фрактографический анализ полимерных материалов авиационного назначения**

А.И. Гуляев, Д.В. Зайцев

*ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, г. Москва, Россия*

Рост применения слоистых полимерных композиционных материалов (ПКМ) в различных отраслях промышленности сдерживается недостаточной стабильностью свойств и невысоким сопротивлением расслоению (деламинации).

Исследовали структуру и изломы ПКМ на основе эпоксидных, полициануратных и бисмалеимидных связующих и наполнителей различной текстильной формы. Микрорельеф изломов ПКМ на основе гетерогенной полимерной матрицы, во многом определяется фазовой морфологией полимерной матрицы и межфазной адгезией «реактопласт-термопласт» [1]. Фазовое разделение «реактопласт-термопласт» выявлено в ПКМ на основе эпоксидного связующего, модифицированного полиарилсульфоном. Для данных ПКМ характерна непрерывная фазовая морфология, а также формирование эпоксидных доменов в фазе, обогащенной термопластом.

По геометрическим характеристикам элементов микрорельефа и по их расположению делали предположение о вкладе различных микромеханических процессов в вязкость разрушения.

Фрактографический анализ показал, что для стеклокомпозита на основе полициануратного связующего разрушение происходит преимущественно по границе раздела волокно-матрица, в то время как для стеклокомпозита на основе модифицированного эпоксидного связующего характерны протяженные области разрушения по термопластичной фазе и по границе раздела «реактопласт-термопласт». Показано, что текстильная форма наполнителя (сатин 8Н) в исследованных стеклокомпозитах определяет характерную особенность распространения межслоевой трещины в зоне утка при испытании по моде II – формирование рядов гребней, расположенных перпендикулярно распространению магистральной трещины (признак деформирования и разрушения по моде III в зоне утка).

Показано, что при повышении температуры испытаний возрастает сопротивление однонаправленного углекомпозита иницированию и росту трещин и изменяется вид R-кривых. Вид R-кривых образцов углекомпозита, испытанных при повышенной температуре, обусловлен

последовательно протекающими микромеханическими процессами: отслаивание по граничному слою «волокно-матрица» (также наблюдается разрушение по границе между слоем, обедненным термопластом, вокруг волокна и объемом матрицы), скрепления берегов трещины частично отслоившимися волокнами и их разрыв.

Вопросы прочности, долговечности и разрушения клеевых соединений являются ключевыми при обосновании гарантированного уровня их механических свойств в течение длительных сроков эксплуатации[2].

Проведено исследование микроструктуры и механизмов разрушения клеевого соединения, выполненного с применением эпоксидного клея холодного отверждения ВК-27 в сочетании с подслоем из фенолокаучукового клея ВК-25. Структура поперечного микрошлифа клеевого соединения помимо слоев фенолокаучукового клея ВК-25 и эпоксидно-каучукового клея ВК-27 включает переходные области. Выявленным переходным слоям могут соответствовать области ВК-27 с более высокой степенью отверждения ввиду каталитического влияния подслоя фенолокаучукового клея. Микроструктура клеевых слоев гетерогенна на уровне «термореактивный полимер – каучук» и на уровне микрофазового разделения в термореактивном полимере. Изучено влияние микроструктуры на особенности процессов деформирования и разрушения клеевых слоев. Строение излома после испытания клеевого соединения на отслаивание характеризуется более гладким рельефом по сравнению с изломом после испытания на сдвиг. При испытании на отслаивание разрушение трехслойного клеевого соединения происходит по фенолокаучуковому клеевому подслою или по границе между слоями фенолокаучукового и эпоксидно-каучукового клея. Наличие тяжей и кавитационных полостей на поверхностях разрушения в фенолокаучуковом подслое свидетельствует о его высоких деформативных свойствах. При испытании на сдвиговую прочность разрушение носит преимущественно когезионный характер: трещины распространяются через слой эпоксидно-каучукового клея. На поверхностях излома клеевого соединения по слою эпоксидно-каучукового клея наблюдаются характерные полости со слоем каучука на стенках, что указывает на высокую адгезионную прочность на границе «частица-матрица» в эпоксидно-каучуковом клее.

1. R.A. Pearson, A.F. Yee Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies: 1. Modification using poly(phenylene oxide) //Polymer. 1993. Vol. 34. № 17. P. 3658–3670.

2. A.P.Vassilopoulos, editor. Fatigue and fracture of adhesively-bonded composite joints: Behaviour, simulation and modelling. Cambridge: WoodheadPublishing. 2015. p. 536.



## Исследование интерметаллидных соединений Al-Ni-РЗМ в комплексных лигатурах для алюминиевых сплавов систем Al-Si и Al-Cu

М.А. Ермаков, А.В. Гончаров, Е.Д. Ким

*ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет», 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская 136, Россия*

Производство сплавов на основе алюминия в мире находится на втором месте после сплавов на основе железа. Широкое использование алюминиевых сплавов во всех сферах жизни человека обусловлено хорошим сочетанием плотности, прочности, пластичности и коррозионной стойкости. Получение качественных отливок из сплавов алюминия напрямую определяется применяемыми при плавке лигатурами. В настоящее время все большее количество вновь создаваемых лигатур в своем составе содержат элементы, предназначенные не только для легирования, но и для модифицирования. Проследивая основные направления развития производства лигатур необходимо отметить наметившуюся тенденцию по получению лигатур, содержащих редкоземельные металлы (РЗМ). Использование РЗМ позволяет получить ряд свойств сплавов, которые невозможно обеспечить при использовании традиционных лигатур.

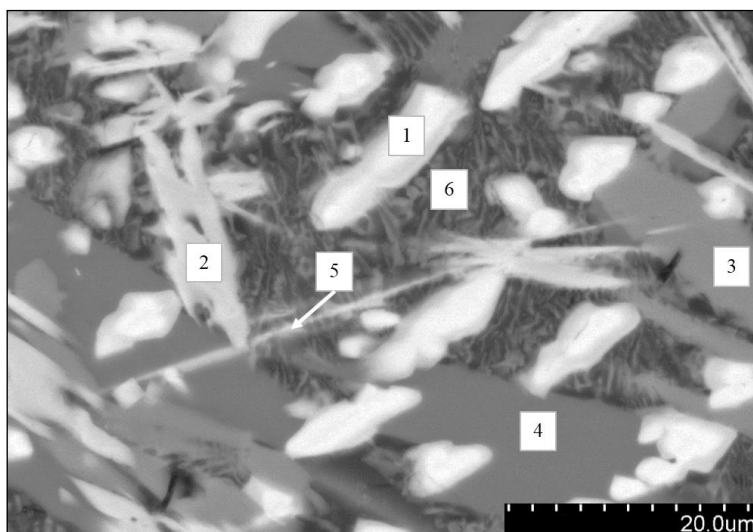
Целью данной работы является разработка лигатур на основе алюминидов никеля и РЗМ для алюминиевых сплавов систем Al-Si и Al-Cu. Объектами исследования являются алюминиды никеля и РЗМ (и других элементов), полученные путем одностадийного сплавления алюминия марки А7 (ГОСТ 11069-2001) и комплексного модификатора АКЦе (ТУ 0865-01-94634068-2006) в соотношениях А7+20;40;60 мас.% АКЦе.

Исследование проводилось при помощи сканирующей электронной микроскопии на СЭМ «SU-70» (Hitachi) и микрорентгеноспектрального элементного анализа на приставках ЭДС «UltraDry» и ВДС «MagnaRay» (Thermo Fisher Scientific).

В таб. 1 представлены элементные составы фаз в лигатуре А7+60%АКЦе, а на рис.1 представлено изображение структуры данной лигатуры.

Таб. 1 - ср. значения элементного состава фаз лигатуры А7+60% АКЦе, мас.%

Фаза	Al	Ca	Fe	Ni	La	Ce	Pr	Nd
1	44,52	3,57	-	0,98	16,19	26,39	2,40	5,95
2	44,13	3,10	-	21,53	6,45	16,38	2,43	5,92
3	55,20	7,86	1,36	24,96	3,12	5,42	0,77	1,32
4	64,63	10,62	-	20,71	2,06	1,68	-	-
5	60,50	3,31	-	15,45	4,03	11,08	1,60	4,04
6	80,38	2,76	-	8,72	2,04	4,19	0,64	1,27



**Рис. 1.** СЭМ Изображение лигатуры А7+60%АКЦе в отраженных электронах х2000

Используя элементный состав в атомных процентах при расчете стехиометрических коэффициентов соединений были в первом приближении определены фазы, представленные в таб. 2. Следующим этапом будет уточнения типа данных соединений, используя методы рентгеновской дифракции или дифракции отраженных электронов.

Таб.2 - приблизительные фазы лигатуры А7+60%АКЦе

№	Фаза
1	$Al_4(P3M, Ca)$
2	$Al_3(Ni, P3M)$ $Al_3(Ni, P3M, Ca)$
3	$Al_3(Ni, Ca, P3M)$ и $Al_3(Ni, Ca)$
4	$Al_4(Ni, Ca)$
5	$Al_4(Ni, P3M, Ca)$
6	Эвтектика

Исследования проводились на оборудовании ЦКП «Прикладное материаловедение» ФГБОУ ВО «ТОГУ» при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки РФ в рамках гос. задания (№ гос. рег.11.3014.2017/4.6).

## Исследование микроструктуры и состава допированных висмутом пористых стёкол для изготовления волоконных световодов

Л.Д. Исхакова<sup>1</sup>, Ф.О. Милович<sup>1,2</sup>, М.В. Лукашова<sup>3</sup>, П.А. Сомов<sup>3</sup>, В.В. Вельмискин<sup>1</sup>, Е.А. Пластинин<sup>1</sup>

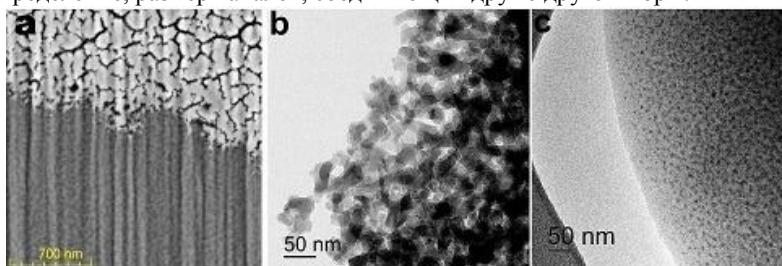
<sup>1</sup> Научный центр волоконной оптики РАН г. Москва, Вавилова 38, Россия

<sup>2</sup> НИТУ «МИСИС», г. Москва, Ленинский проспект 4, Россия

<sup>3</sup> ООО «ТЕСКАН», г. Санкт-Петербург, Гражданский проспект 11, Россия

Перспективной новой технологией создания волоконных лазеров и усилителей является процесс с использованием пористых стёкол (ПС), уникальные свойства которых позволяют избежать кластеризации ионов-активаторов и эффекта концентрационного тушения. Успешное применение ПС показано на примере создания активированных редкоземельными элементами волоконных лазеров [1,2]. Изучение активированных висмутом ПС посвящено определению их люминесцентных характеристик [3-5]

С помощью комплекса методов электронной микроскопии изучен процесс получения на основе ПС преформ для висмутовых волоконных световодов для создания волоконных лазеров и усилителей в спектральной области 1280-1750 нм. Образцы ПС изготовлены в National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Китай. Установлено, что ПС содержали (масс. %) SiO<sub>2</sub> 98.43, В 1.33, Al 0.19 и Na 0.052, сумма примесей Fe, Cu, Cr, Ni, V и Co <3\*10<sup>-4</sup>. С применением СЭМ и ПЭМ были охарактеризованы микроструктура ПС: размер пор, их пространственное распределение, размер каналов, соединяющих друг с другом поры.



**Рис. 1.** Изображения СЭМ (МАІА3, а) и ПЭМ (JEM 2010, b и c): а) микроструктура ПС, б) поры в ПС, с) гетерогенность состава преформы из ПС на наноуровне

С использованием СЭМ TESCAN GAIA3 модифицирована методика определения микроструктуры ПС в объёме стекла (нанесение Pt-маски, травление фокусированным пучком ионов Ga, направленным почти по

касательной к поверхности образца). Показано, что все образцы ПС имели поверхностный переходный слой толщиной  $1 \div 1.5$  мкм с размерами пор и каналов до 30 нм (рис.1, а). Внутренняя структура характеризовалась размерами пор 2-19 нм (рис.1,а-б) и каналами с размерами 10-38 нм. В поверхностном слое в пропитанных Вi-содержащим раствором образцах ПС при контакте с водой или во влажной атмосфере могут выделяться основные нитраты висмута.

Пропитка образцов ПС проведена растворами  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с концентрациями  $0,0075 \div 1.0$  М (18-20 часов,  $t = 70$  °С). Для получения прозрачных без микровключений преформ пропитанные образцы прокаливали при 550°С, затем спекали в трубчатой печи в атмосфере гелия при температуре 1200°С. Состав преформ устанавливался методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Определена зависимость содержания Вi в преформах от его концентрации в пропитывающем растворе. Данный метод пропитки ПС данной микроструктуры позволяет достичь максимальной концентрации Вi порядка 1 ат. %, которая ограничена как объёмом пор, так и выпадением из концентрированного пропитывающего раствора кристаллов  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , идентифицированного методом РФА.

Образцы после термообработки при 550°С сохраняют микропористую структуру, в порах которой были обнаружены Вi-содержащие рентгеноаморфные частицы размерами до 5 нм. Полное исчезновение пор происходит при  $t > 1100$ °С. Гомогенность состава преформ на наноуровне зависит от содержания в них висмута. При  $c_{\text{Вi}} > 0.5$  ат.% в стеклах преформ найдена гетерогенность по составу на наноуровне с образованием наноразмерных ( $2 \div 10$  нм) обогащённых висмутом областей (рис.1, с), размер которых коррелирует с размером пор.

Исследованные преформы использованы для измерения спектрально-люминесцентных характеристик и изготовления волоконных световодов.

1. Y. Chu, Y.Ma, Y. Yang, L. Lao, Y. Wang, X. Hu, J. Peng, H. Li, N. Dai, J. Li, L. Jang. Opt. Letters. 2016, 41, 1225-1228
2. A. de Pablos-Martina, A. Herrmann, Ch. Patzig, B. Oberleite, Th. Rainer, Th. Höche. J. Non-Cryst. Solids. 2018, 484, 105-110
3. S. Zhou, W.Lei, N. Jiang, J. Hao, E. Wu, H. Zeng, J. Qiu J. Mater. Chem. 2009. 19, 26, 4603—4608
4. С.В. Фирстов, М.А. Гурсова, Е.М. Дианов, Т.В. Антропова. Физика и химия стекла. 2014, 40, 5, 689-695
5. D. N. Vtyurina, A. N. Romanov, K. S. Zaramenskikh, M. N. Vasil'eva, Z. T. Fattakhova, L. A. Trusov, P. A. Loikoe, V.N. Korchak. Ж. физ. Химии. 2016, 35, 3, 26-30

## **Применение методов ПЭМ при формировании сегментированных магнитных наноструктур**

В.И. Кулинич, Е.И. Бубликов, В.В. Коломиец, Е.С. Лялько, И.А. Чертова

*Южнороссийский государственный политехнический университет, г. Новочеркасск, Ростовская обл.*

Современный научно-технический прогресс в значительной степени основан на переходе от микро- к наноразмерным технологиям. В частности, создание магнитных наноструктур позволяет реализовать уникальные свойства анизотропии монодоменных состояний. Практический интерес при этом представляют композиционные материалы из ансамблей магнитных нанопроволок, ориентированных в немагнитных матрицах. Для этих целей в настоящей работе использовались нитевидные порошки железа и его сплавов с никелем, хромом и цинком, полученные электрокристаллизацией в многокомпонентных системах, содержащих поверхностно-активные вещества. (ПАВ) [1]. В зависимости от концентрации ПАВ изменяются скорости роста в продольном и радиальном направлениях, поэтому средняя длина отдельных наночастиц может достигать от 0,1 до 500 мкм, а диаметр поперечного сечения варьируются в диапазоне 10-100 нм. На основании результатов дифракционной электронной микроскопии установлено, что геометрическая анизотропия формы отдельных частиц устойчиво сохраняется в процессе электроосаждения сплавов железа с содержанием никеля до 30%, хрома до 15%, цинка до 20%. При этом реализуется ОЦК решетка фазы альфа- железа, а нанонити характеризуются моноблочным строением и послойным заполнением (3-5 нм) плоскостей роста в направлениях [110] и [111] для монокристаллов и поликристаллов соответственно. Субзерна поликристаллов имеют размер диаметра нити, а у монокристаллов на порядок выше.

Данные, полученные методами мессбауэровской спектроскопии, показывают, что последовательность субзерен образует квазимонодоменную структуру по длине нити, в которой междоменные границы совпадают с малоугловыми, межблочными границами. Каждый домен локализуется на субзерне, а оси анизотропии формы и спонтанного намагничивания не совпадают. Размеры субзерен поликристаллов порядка диаметра нити. Для монокристаллов они вытянуты в направлении оси роста и отношение длины к диаметру изменяется в интервале 8-10.

Для создания композита осуществлялось разделение нанопроволок на отдельные моноблоки, которые затем ориентировались магнитным полем в заданном направлении каждого слоя полимерной пленки [2]. Это позволяет использовать размерные эффекты при реализации квазимонодоменного или суперпарамагнитного состояния в соответствующем слое, одновременно изменяя состав сплава, чередуя последовательность слоев сплавов железа с различными магнитными свойствами, и формировать многослойную пленку (сэндвич) для защиты электронных устройств от электромагнитного воздействия.

Исследования показывают, что для улучшения поглощения слои должны отличаться не только ориентацией частиц, но и их концентрацией и составом. Оптимальная концентрация исключает взаимодействие частиц в матрице, при которой происходит взаимное размагничивание ансамбля и уменьшения коэрцитивной силы.

1. Бубликов Е.И., Коломиец В.В., Кулинич В.И., Лялько Е.С., Найден В.В., Чертова И.А. Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2016. № 2 (190). С. 102-106.

2. Кулинич В.И., Бубликов Е.И., Найден В.И., Кулинич Е.В. Заводская лаборатория, т. 68, №9, 2002, с. 48.

## Комплексная характеристика структуры керметов на основе карбида титана

М.В. Ловыгин<sup>1</sup>, П.Р.Казанский<sup>1</sup>, А.Ю. Рашковский<sup>1</sup>, И.Г. Марясев<sup>1</sup>, Р.Ф. Мамлеев<sup>2</sup>

*1 ООО «Системы для микроскопии и анализа», ул.Новая, 100, д.Сколково, Московская обл., Россия*

*2 ООО «Марома Технологии», Проспект Октября, д.69/2, оф. 419, г. Уфа, Россия*

Износостойкие изделия из керамико-металлических материалов (керметов) на основе карбида титана используются в качестве деталей авиадвигателей, режущих инструментов и т.д. Для повышения прочности и износостойкости изделий требуется исследование и оптимизация микроструктуры и состава применяемого при их изготовлении инфильтрующего сплава, а также температурно-временных режимов инфильтрации.

Целью работы являлось определение структурно-фазовых параметров, ответственных за формирование высокой прочности, износо- и теплостойкости керметов на основе жаропрочной матрицы из никелевого сплава ЖС6У и карбидов титана с концентрацией 58,6 - 61,1 об. %. В работе использован мультимасштабный подход к исследованию керметов, заключающийся в последовательном применении методов характеристики структуры на масштабах от миллиметров до нанометров: рентгеновской микроскопии (микроКТ), растровой электронной (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Исследования на приборе Xradia XRM-500 методом микроКТ показали, что во всех образцах наряду с достаточно однородным распределением частиц TiC присутствуют отдельные крупные зерна матрицы и поры, при этом объемная доля пор коррелирует положительно, а средний размер – отрицательно с содержанием TiC в образце. Исследования методом РЭМ проводились с использованием прибора FEI Helios NanoLab 660 и технологии MAPS, позволяющей получать высокоразрешающие изображения большого (несколько мм) участка поверхности образца. Показано, что поры большого размера (10-20 мкм), обнаруженные методом микроКТ, располагаются в основном внутри крупных частиц никелевой матрицы (см. **Рис. 1**). При этом поры малого размера (~1 мкм) расположены внутри частиц TiC, а их размер также отрицательно коррелирует с содержанием TiC в образце.

Исследование *in-situ* методом ПЭМ на приборе FEI Tecnai G2 F20 с ЭДС приставкой EDAX и динамическим безынерционным нагревом при помощи держателя DENS Solutions показало, что при  $t > 1000^\circ\text{C}$  во всех образцах происходят структурные изменения, связанные с формированием пор на границах раздела TiC/Ni и последующим расплавлением никелевой матрицы. Кроме того, при  $t = 600-800^\circ\text{C}$  происходит миграция дислокаций и отжиг дислокационной структуры, которая приводит к разупрочнению никелевой матрицы. Анализ элементного состава, в том числе *in-situ* при температуре  $600^\circ\text{C}$  показал, что с ростом температуры происходит частичное растворение частиц TiC с обогащением матрицы по Ti и W. За счет процесса диффузионной миграции из частиц TiC в структуре никелевой матрицы при рекристаллизации формируются наноразмерные пластинки на основе Ti, в том числе с оболочками на основе W (см. Рис. 2). Установлено, что монокристаллические зерна никелевой матрицы контактируют с монокристаллической оболочкой частиц, образуя бездефектную границу по кристаллографическим плоскостям  $\{111\}_{\text{матрица}} \parallel \{200\}_{\text{частица}}$ . Структура и состав таких границ устойчивы вплоть до температур  $800-900^\circ\text{C}$ .

В результате проведенных работ определены параметры структуры и состава материала, которые претерпевают существенные изменения при температурном воздействии.

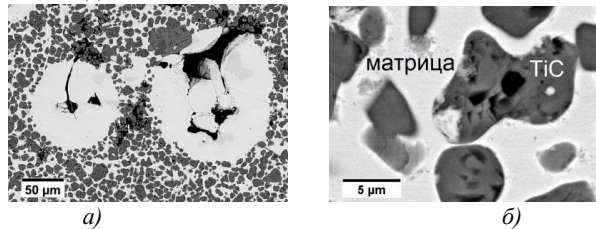


Рис. 1. Изображения образца TiC58.6, полученные методом РЭМ: а) крупные поры в частицах никелевой матрицы; б) мелкие поры в частицах TiC.

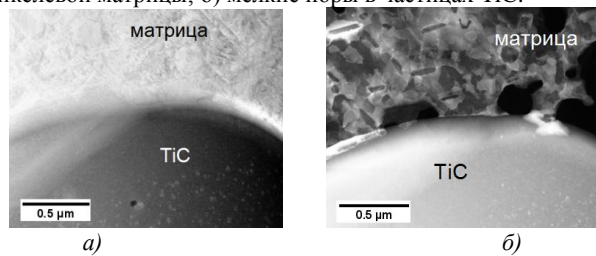


Рис. 2. Изображения образца TiC61.1, полученные методом ПЭМ в эксперименте с нагревом при температуре: а)  $20^\circ\text{C}$ ; б)  $1150^\circ\text{C}$ .



## Трехмерная реконструкция и анализ биосовместимых матриц по данным конфокальной лазерной сканирующей и растровой электронной микроскопии

А.А. Михуткин<sup>1</sup>, Р.А. Камышинский<sup>1,2</sup>, А.С. Орехов<sup>1</sup>, Т.Х. Тенчури<sup>1</sup>, Т.Е. Григорьев<sup>1</sup>, С.Н. Чвалун<sup>1</sup>, А.Л. Васильев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

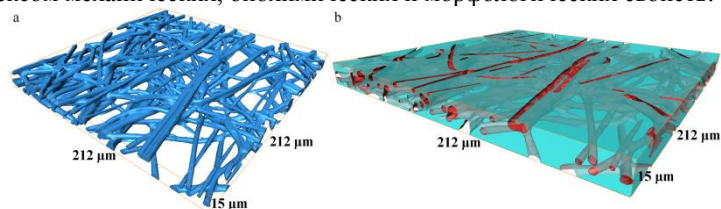
<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет), 141701 Россия, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9

Работа [1] посвящена разработке и применению методов трехмерной реконструкции и количественного анализа по данным конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) применительно к исследованию биосовместимых матриц. Важным достоинством КЛСМ является возможность сканирования по глубине образца, что позволяет получать трехмерные массивы данных. Разрешение растрового электронного микроскопа (РЭМ) достаточно для определения детальной морфологии поверхностей волокон матрикса, что необходимо для понимания процессов адгезии клеток к волокнам.

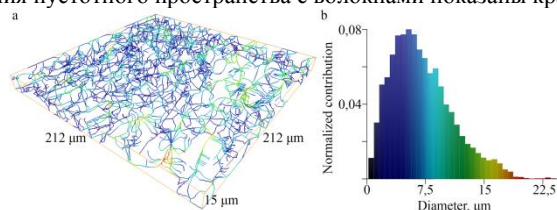
Проведено комплексное трехмерное исследование биосовместимых полимерных матриц на основе полиамида-6 (ПА-6) для тканевой инженерии с использованием КЛСМ, а также растровой электронно-ионной микроскопии. Рассмотрено влияние экспериментальных условий, различных длин волн лазера и иммерсионных сред, на результаты КЛСМ. Посредством компьютерной обработки экспериментальных данных восстанавливалась структура волокон матрикса и пустотного пространства между ними (**рис. 1**). Полученные трехмерные реконструкции позволили произвести всесторонний численный анализ, в частности, вычислить пористость и объемную долю волокон. Применялись и были разработаны различные подходы трехмерной реконструкции и анализа волокон и пустотного пространства матриц, и проведена их детальная количественная характеристика. Данные подходы включают разбиение пустотного пространства на серии трехмерных линий и скелетирование пористого пространства (**рис. 2**) и волокон. В результате, были оценены среднее расстояние между волокнами в трех направлениях и средний диаметр пор; оценена морфология, текстура и ориентация волокон, подсчитан средний диаметр волокон. Проведено моделирование проникновения клеток в пористое пространство матрикса, предполагая сферическую форму клеток, (**рис. 3**) двумя специально разработанными подходами. Оценена эффективная пористость, т.е. эффективные объемные доли пор для определенного диаметра клетки относительно объема всего пористого пространства. Моделирование

показало, что эффективный объем пористого пространства зависит от размера проникающей сферы, уменьшаясь с почти 90% для сферы диаметром 6 мкм до 0,2% для сферы диаметром 24 мкм. Данные результаты сравнивались с результатами, полученными с помощью растровой электронной микроскопии. В контексте использования биореактора полученные трехмерные модели использовались для последующего моделирования протекания жидкости сквозь пустотное пространство матрикса.

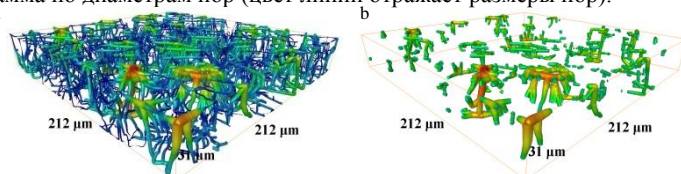
Проведенные исследования позволят приблизиться к созданию искусственных тканей, в частности биосовместимых матриксов с заданным комплексом механических, биохимических и морфологических свойств.



**Рис. 1.** Трехмерная реконструкция матрикса ПА-6: а) поверхностная модель волокон; б) пористое пространство (показано бирюзовым цветом; границы соприкосновения пустотного пространства с волокнами показаны красным цветом).



**Рис. 2.** а) Скелетирование пустотного пространства между волокнами. б) Гистограмма по диаметрам пор (цвет линий отражает размеры пор).



**Рис. 3.** Визуализация эффективного пористого пространства матрикса ПА-6: а) всего порового пространства, б) порового пространства, куда могут проникать сферы с диаметром 12 мкм (цвет и толщина линий отражают размеры пор).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант №17-13-01376.

1. A.A. Mikhutkin *et al.* BioNanoScience, 2018, 8, 511–521.

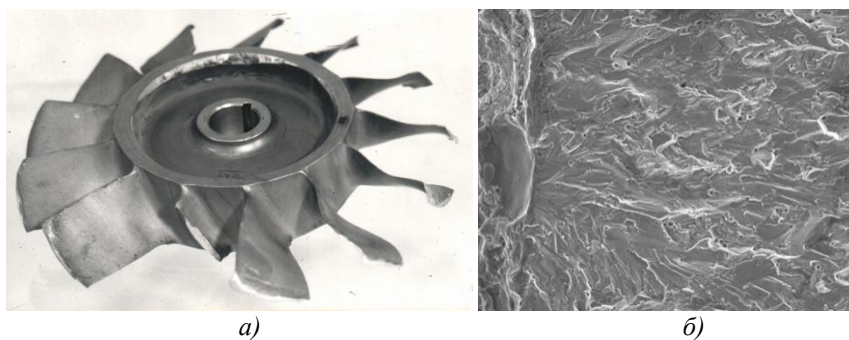
## Исследование причин разрушения крыльчатки и колеса вентилятора из сплава АК4-1

Л.В. Морозова<sup>1</sup>, В.Б. Григоренко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», г. Москва, 105005, Российская Федерация

Проведено комплексное исследование двух случаев эксплуатационных разрушений деталей сложной конфигурации из сплава АК4-1 (крыльчатки и колеса вентилятора). Сплав АК4-1, предназначен для изготовления силовых деталей сверхзвуковых самолетов (обшивка и силовой набор фюзеляжа и крыла, оперение), деталей реактивных двигателей (крыльчатки, воздухозаборники, диски, лопатки компрессора спрямляющего аппарата и рабочие лопатки)[1]. В данном сплаве проявляется определенную чувствительность к концентраторам напряжений типа надрезов, резкого изменения поперечного сечения без радиуса перехода, трещин или царапины[2]. Сплав обладает низкой плотностью и применяется после анодирования, обеспечивающего удовлетворительную коррозионную стойкость [3].

Диагностика разрушений позволяет не только установить причины, повлекшие возникновение нештатной ситуации, но и предотвратить возникновение подобной аварийной ситуации в дальнейшем [4-6].



**Рис. 1.** Разрушение колеса вентилятора: а) Общий вид детали; б) очаг разрушения от дефектов поверхности. Изображение СЭМ (JSM6490-LV).

Методами оптической и электронной микроскопии, химического анализа и механических испытаний оценена макро- и микроструктура, изучен химический состав и характер разрушения деталей. Установлено, что

разрушение крыльчатки и колеса вентилятора произошло при действии циклической нагрузки. Разрушению деталей способствовало наличие шероховатой поверхности и микрповреждений (рисок от механической обработки) в зоне повышенных напряжений.

1. В.М. Белецкий, Г.А. Кривов.Алюминиевые сплавы. Состав, свойства, технология, применение. Справочникпод общей редакцией академика РАН И.Н. Фридляндера. К.: Коминтех, 2005, 365.

2. Е.Н.Каблов. Материалы для авиакосмической техники. Все материалы. Энциклопедический справочник, 2007, 5, 7-27.

3. В.В.Антипов, О.Г.Сенаторова, Е.А.Ткаченко, Р.О.Вахромов Алюминиевые деформируемые сплавы. Авиационные материалы и технологии, 2012, №5, 167-183.

4. Е.Б.Чабина, А.А.Алексеев, Е.В.Филонова, Е.А.Лукина Применение методов аналитической микроскопии и рентгеноструктурного анализа для исследования структурно-фазового состояния материалов. Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал, 2013,5, 6.

5. М.Б.Бронфин, А.А.Алексеев, Е.Б.Чабина Металлофизические исследования.Возможности и перспективы. 75 лет. Авиационные материалы, М.: ВИАМ, 2007, 353-365.

6. Турченков В.А., Баранов Д.Е., Гагарин М.В., Шишкин М.Д. Методический подход к проведению экспертизы материалов. Авиационные материалы и технологии, 2012, 1, 47-53.

## **Исследование морфологии оксигидратов алюминия, полученных гидролизом в присутствии ПАВ**

Ю.В. Посельская<sup>1</sup>, В.В. Викторов<sup>1</sup>, Е.А. Белая<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет, г. Челябинск, Россия

<sup>2</sup> Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Оксигидраты алюминия представляют научный и практический интерес, как для изучения фундаментальных физико-химических характеристик, так и для создания на их основе перспективных материалов с качественно новыми свойствами. Различные методы и параметры синтеза позволяют варьировать морфологию частиц оксигидратов алюминия и, следовательно, изменять свойства материалов на их основе.

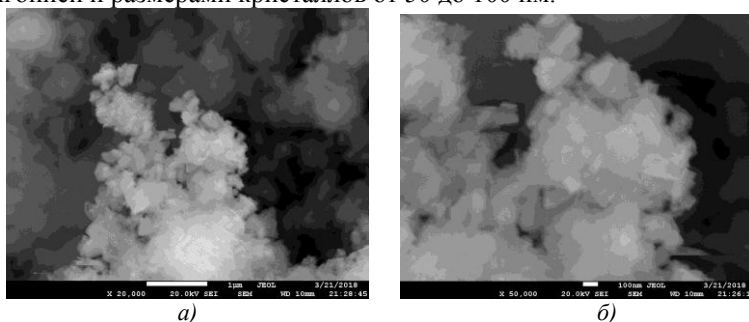
Особое значение при этом приобретает выявление и изучение механизмов воздействия на структурообразование и эволюционные особенности оксигидратных гелей для управления их свойствами на стадии синтеза и определения областей их применения [1].

Быстро развивающимся методом управления размерами и формой получаемых в растворе частиц неорганических материалов является матричный синтез с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2]. Известны работы по изучению влияния ПАВ различной химической природы на свойства оксигидратных материалов, полученных гидролизом неорганических солей [3]. Однако закономерности данных процессов для оксигидратов алюминия изучены недостаточно.

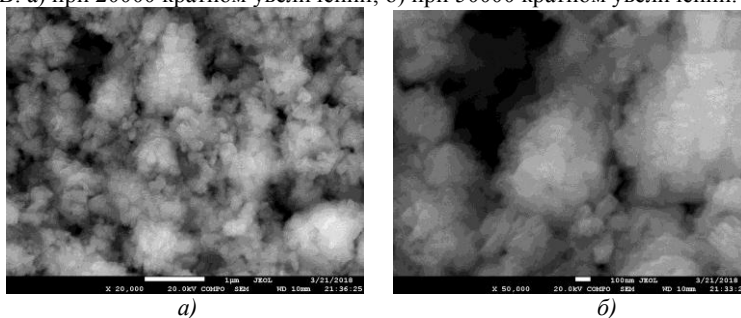
Для изучения влияния концентрации неионогенного ПАВ на образование и характеристики оксигидратов алюминия проведен гидролиз раствора нитрата алюминия аммиаком в присутствии изооктилфенилового эфира декаэтиленгликоля, известного в промышленности как ОП-10. Концентрации ПАВ в эксперименте варьировали от 1 до 5 масс.%. Образцы, полученные в указанном интервале концентраций ПАВ, выдержаны в маточном растворе до полного созревания осадков, затем для удаления побочных продуктов реакции и ОП-10 отмыты в несколько этапов дистиллированной водой и просушены на воздухе при 70<sup>0</sup>С.

Особенности морфологии полученных образцов исследованы при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-7001F. Представленные на рисунках 1 и 2 изображения образцов, синтезированных в присутствии 1 и 5 масс.% ОП-10 соответственно,

свидетельствуют о характерной для байерита структуре с моноклинной сингонией и размерами кристаллов от 50 до 100 нм.



**Рис. 1.** Изображения образца, полученного гидролизом в присутствии 1 масс.% ПАВ: а) при 20000 кратном увеличении; б) при 50000 кратном увеличении.



**Рис. 2.** Изображения образца, полученного гидролизом в присутствии 5 масс.% ПАВ: а) при 20000 кратном увеличении; б) при 50000 кратном увеличении.

Данные электронной микроскопии подтверждают схожую морфологию полученных образцов и отсутствие существенных различий их структуры в изученном диапазоне концентраций ПАВ.

1. *Авдин В.В.* Эволюционные особенности оксигидратов циркония, иттрия и лантана: Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет», Челябинск, 2007. С.3.

2. *Жеребцов Д.А.* Матричный синтез алюмогеля с наносотовой структурой. Коллоидный журнал. Том 71. №3, 2009. С.428-430.

3. *Авдин В.В., Сафонова Т.В., Аксенова А.А., Лымарь А.А.* Формирование оксигидратов иттрия и циркония в присутствии неионогенного ПАВ. Вестник ЮУрГУ, №11 (187), 2010. С.66-71.

## **Применение электронной микроскопии и компьютерной томографии при деформационных испытаниях глинистых грунтов**

Соколов В.Н., Чернов М.С., Кузнецов Р.А., Разгулина О.В., Денисова Л.Г., Юрковец Д.И.

*Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

Изучение изменений в строении глинистых грунтов, происходящих в процессе деформирования, может позволить лучше понимать природу деформируемости и прочности грунта. Для этого авторами выполнены исследования возможных изменений микростроения глинистых грунтов на разных стадиях их подготовки и нагружения в условиях трехосного сжатия. Эти изменения фиксировались качественно и количественно с помощью анализа результатов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновской компьютерной микротомографии (μКТ), по методике комплексного анализа данных РЭМ-μКТ [1]. Подобное сочетание методов позволяет изучить строение образца от макро- до микроуровня организации минерального вещества. Применение данной методики позволяет значительно повысить достоверность исследований строения полидисперсных и часто неоднородных глинистых пород. Главным преимуществом комплексного анализа данных (РЭМ-μКТ) о строении образцов является возможность анализировать не только микропоры, но и макропоры, включая крупные.

Для установления закономерностей изменения строения глинистых грунтов при компрессионных испытаниях применялась разработанная авторская методика изучения строения одного и того же объема грунта при различных нагрузках в ходе компрессионных испытаний образцов диаметром 2 см. Исследования проводились на глинистых образцах нарушенного сложения. В минеральном составе образцов преобладают глинистые минералы (около 90 %) – каолинит и смешанослойные каолинит-сметтит.

Монолит образца для исследований готовился из пасты с влажностью предела текучести в приборе предварительной консолидации при нагрузке 0,05 МПа. Для исследования изменения строения на разных ступенях нагружения из одного монолита вырезалась серия одинаковых образцов, для одного из которых была получена серия РЭМ- и μКТ-изображений при увеличениях от 4 до 32000 раз. После этого вырезанные образцы подвергались компрессионным испытаниям. Для каждого образца, как при начальном сложении, так и после каждой из ступеней нагружения, методом μКТ были получены изображения для дальнейшего количественного анализа. При этом, после первой ступени нагружения первый образец серии был подготовлен для получения РЭМ-изображений. Аналогичным образом, второй образец готовился для съёмки в

РЭМ после второй ступени нагружения, и так далее до последней заданной ступени нагружения.

Количественный анализ строения всей серии образцов был проведен с помощью программного обеспечения «СТИМАН» [2] по массиву данных РЭМ- и  $\mu$ КТ-изображений. Результаты количественного анализа показали, что на ступени нагружения, соответствующей 0,05 МПа деформация происходит преимущественно за счёт полного закрытия пор более 100 мкм, а также уменьшается вклад крупных межмикроагрегатных микропор 10-100 мкм. С ростом нагрузки четко прослеживается уменьшение абсолютных значений данных категорий пор. При давлениях в 0,1-0,15 МПа процесс деформирования продолжает происходить за счёт уменьшения вклада крупных микропор 10-100 мкм. На фоне уменьшения общей пористости, так же происходит перераспределение порового пространства, за счёт которого несколько изменяется вклад пор других категорий. При давлении в 0,2 МПа происходит существенное уменьшение вклада категорий пор 0,1-10 мкм. Данная ступень нагружения соответствует наибольшим значениям деформаций. Процесс деформирования при давлениях 0,3 и 0,4 МПа происходит за счёт закрытия пор размером 1-100 мкм. Межчастичные и внутриультрамикроагрегатные микропоры, размером  $<0,1$  мкм, не принимают участия в деформировании.

Обобщение данных количественного анализа строения образцов глинистого грунта при компрессионных испытаниях после каждой ступени нагружения показывает, что поры различных категорий не закрываются монотонно, а имеют различную скорость и порядок закрытия. Помимо отжатия воды из образца, в процессе компрессионного сжатия происходит перераспределение пор. Даже при отсутствии существенной деформации в процессе нагружения в строении образца, тем не менее, происходит перераспределение вклада пор различных категорий в общую пористость, которое в абсолютных значениях значительнее, чем сокращение общей пористости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-05-00971а). В качестве аппаратной базы для исследований применялись РЭМ LEO 1450VP (Германия) и  $\mu$ КТ Yamato TDM 1000H-II (Япония), приобретенных в рамках реализации Программы развития Московского университета.

1. Булыгина Л.Г., Соколов В.Н., Чернов М.С., Разгулина О.В., Юрковец Д.И. // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2014. № 5. С. 457-463.

2. Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В. // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2008. № 4. С. 377-382.



## Анализ химического состава пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ на гибких подложках методом резерфордовского обратного рассеяния

А.В. Станчик<sup>1</sup>, С.В. Константинов<sup>2</sup>, С.А. Башкиров<sup>1</sup>, В.Ф. Гременок<sup>1,4</sup>,  
А.В. Петлицкий<sup>3</sup>, Т.В. Петлицкая<sup>3</sup>, В.В. Хорошко<sup>4</sup>

<sup>1</sup>«Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», 220072,  
г. Минск, ул. П. Бровки 19, Беларусь

<sup>2</sup>НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко»  
Белорусского государственного университета, 220108, г. Минск, ул. Курчатова 7,  
Беларусь <sup>3</sup>ОАО «ИНТЕГРАЛ», 220108, г. Минск, ул. Корженевского 12, Беларусь

<sup>4</sup>УО «Белорусский государственный университет информатики и  
радиоэлектроники», 220013, г. Минск, ул. П. Бровки 6, Беларусь

Тонкие пленки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe), содержащие широко распространенные компоненты в земной коре, представляют большой интерес из-за ожидаемой более низкой стоимости по сравнению с тонкопленочными материалами  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  и  $\text{CdTe}$  [1]. Использование гибких металлических подложек для солнечных элементов является перспективным по ряду причин: дешевизна, легкость, долговечность, устойчивость к высокотемпературным процессам изготовления и возможность использования промышленной рулонной технологии, что приводит к дополнительному снижению себестоимости продукции [2].

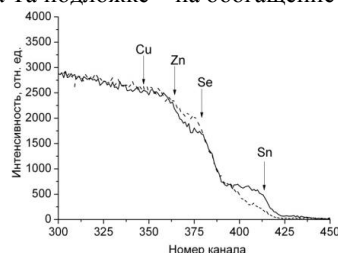
Целью данной работы является исследование химического состава пленок CZTSe, полученных послойным электрохимическим осаждением на гибких подложках из фольг Mo и Ta с последующей селенизацией [3].

Химический состав пленок CZTSe изучен с помощью метода резерфордовского обратного рассеяния (POP) [4] ионов гелия на ускорителе легких ионов AN 2500 фирмы «High Voltage Engineering Europe B.V.» (Аммерсфорт, Нидерланды) с энергией пучка ионов гелия 1,5 МэВ и разрешением детектора 15 кэВ. Обработка полученных спектров проводилась с использованием программного комплекса SIMNRA 6.0.

На рисунке 1 представлены типичные спектры POP для пленок CZTSe на Mo-фольге. Спектры содержат ступеньки, что характерно для пленок, нанесенных на толстые подложки с равномерным распределением атомов по толщине. Аналогичные спектры были получены для пленок CZTSe на Ta-фольге. В нашем случае толщина металлических подложек Mo и Ta составляет 0.1 мм.

Полученные спектры POP пленок CZTSe не позволяют судить о наличии или отсутствии переходной зоны пленка-подложка ( $\text{MoSe}_2/\text{TaSe}_2$ ). Парциальные спектры POP пленки CZTSe и подложки являются

перемешанными, т.к. структурообразующие атомы подложки, Mo и Ta, имеют большой атомный номер, что существенно затрудняет количественный элементный анализ. Тем не менее, рассчитанные атомные соотношения Zn/Sn и Cu/(Zn+Sn) для пленок CZTSe на Mo подложке (таблица 1) указывают на обогащение Zn и Cu, а на Ta подложке – на обогащение Zn и обеднение Cu.



**Рис. 1.** Типичный спектр РОР ионов гелия с энергией 1,5 МэВ от пленки CZTSe на Mo-фольге. Стрелками указаны энергии ионов гелия, рассеянных соответствующими атомами, находящимися на поверхности пленок

**Таблица 1.** Элементный состав пленок CZTSe на Mo- и Ta-фольге

Тип подложки	Элементный состав, ат. %				Атомные соотношения	
	Cu	Zn	Sn	Se	Zn/Sn	Cu/(Zn+Sn)
Mo-фольга	27,52	11,24	8,85	52,39	1,27	1,34
Ta-фольга	24,90	20,03	10,96	44,11	1,83	0,80

Во всех случаях рассчитанная толщина слоя  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  по результатам РОР в среднем составляет 1,73 мкм.

Таким образом, полученные с помощью РОР результаты для пленок CZTSe на Mo- и Ta-фольге незначительно отличаются от полученных ранее данных рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии [3].

Работа выполнена в рамках НИР по гранту НАН Беларуси и ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии».

1. *M.P. Paranthaman.* Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells // M.P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R.N. Bhattacharya – Switzerland, Springer International Publishing. – 2016.– Vol. 218.– p. 25.

2. *M. Pagliaro.* Flexible Solar Cells // M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna. – Italy, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.KgaA. – 2008. – p. 190.

3. *A.V. Stanchik, V.F. Gremenoka, S.A. Bashkirova, M.S.Tivanovb, R.L. Juskenasc, G.F. Novikovd, R. Giraitisc, A.M. Saade.* Semiconductors. 2018, 52, 227–232.

4. *Э.Т. Шунатов.* Обратное рассеяние быстрых ионов: Теория, эксперимент, практика. – Издательство Ростовского университета, 1988. – 160с.

## Выращивание и исследование поверхности бикристаллических пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с изгибом $\text{CuO}$ -плоскостей до $90^\circ$

Е.А.Степанцов

*Институт кристаллографии РАН, 119333 Москва, Ленинский пр. 59, Россия*

Повышение сверхпроводниковых характеристик бикристаллических джозефсоновских переходов в пленках высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  в целях создания новых приборов криогенной электроники требует методических разработок по расширению диапазона углов наклона  $\text{CuO}$ -плоскостей по отношению к поверхности в монокристаллических частях пленки [1,2]. Кроме того, этим обуславливается необходимость определения пределов данного диапазона, в рамках которых пленки вырастают эпитаксиально, а также показать до какой максимальной степени можно разворачивать  $\text{CuO}$ -плоскости по отношению друг к другу на бикристаллической границе. Решение этих задач является предметом настоящей работы.

Пленки выращивались методом лазерной абляции на бикристаллических подложках из  $\text{SrTiO}_3$ , которые изготавливались твердофазным сращиванием монокристаллических частей, заданным образом разориентированных относительно друг друга [3]. В процессе эпитаксиального роста пленки наследовали от них бикристаллическую границу. Схема такой пленки с изображением  $\text{CuO}$ -плоскостей в окрестности границы представлена на рис. 1а.

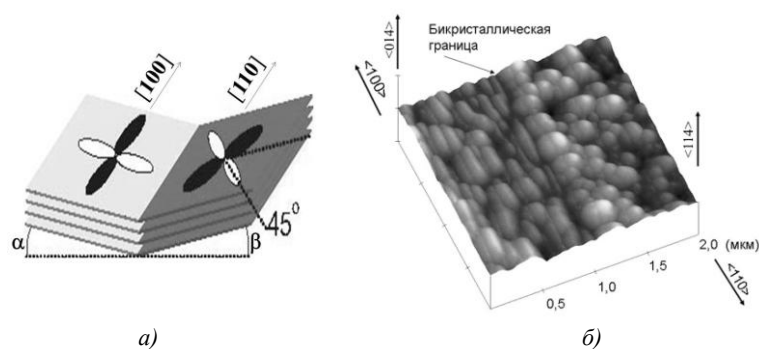


Рис. 1. Бикристаллическая граница в пленке высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ : а) схема с изображением  $\text{CuO}$ -плоскостей и фигур параметра порядка; б) снимок поверхности пленки в окрестности бикристаллической границы, полученный с помощью атомно-силового микроскопа (Solver - Park Scientific Instrument).

На рис.1б показано изображение поверхности этого места, полученное с помощью атомно-силового микроскопа марки Solver фирмы Park Scientific Instrument в прерывистом контактном режиме.

Как видно, граница образовывалась наклоном CuO-плоскостей на угол  $\alpha$  одной монокристаллической части путем вращения кристаллической решетки вокруг оси [100] и на угол  $\beta$  при повороте такой решетки вокруг [110] во второй части. Вращение проводилось вокруг разных осей с целью, как это представлено на рис. 1а, обеспечить на границе максимальную разориентацию фигур параметра порядка сверхпроводимости. Величины углов  $\alpha$  и  $\beta$  варьировались от 0° до 70°.

Рентгено-дифракционным исследованием было показано, что при увеличении угла  $\alpha$  до 41° и угла  $\beta$  до 49° пленка высокотемпературного сверхпроводника оставалась эпитаксиальной, а при их превышении они приобретали соответственно двух- и трех-доменную структуру с присутствием доменов  $YBa_2Cu_3O_7$  иных кристаллографических ориентаций. На рис. 1б в качестве примера представлена бикристаллическая пленка, у которой одна монокристаллическая часть, образованная поворотом решетки вокруг оси [100], своей поверхностью параллельна плоскости (014), а вторая часть, закрученная вокруг оси [110], параллельна плоскости (114). Поэтому в первой части CuO-плоскости наклонены к поверхности на 36,7°, а во второй на 46,7°. В результате изгиб этих плоскостей на бикристаллической границе составляет 83,4°. При максимальных же углах наклона к поверхности CuO-плоскостей соответственно в 41° и 49° на бикристаллической границе эти плоскости перпендикулярны друг другу. Дальнейшее увеличение этого угла не имеет смысла, поскольку геометрия данной картины начинает повторяться в силу ее симметрии.

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована возможность получения в бикристаллических пленках высокотемпературного сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_7$ , выращиваемых с наклоном CuO-плоскостей к поверхности, бикристаллических границ, на которых CuO-плоскости могут образовывать между собой любые угловые конфигурации, вплоть до перпендикулярных, без нарушения эпитаксиальности этих пленок.

1. *Divin Y.Y., Poppe U., Jia C.L.*, // Physica C, v. 372-376, Part.1, pp. 115-118, 2002.
2. *M.V.Liatti, U.Poppe, Y.Y.Divin*, Appl.Phys.Lett., v. 88, p. 152504-(1-3), 2006.
3. *Z.G.Ivanov, P.A.Nilsson, D.Winkler*, // Appl. Phys.Lett., 59, 3030-3032, 1991.

## **Полиэтилениминовые криогели для сорбции ионов металлов**

А. Федоренц<sup>1</sup>, Ю. Привар<sup>2</sup>, И. Малахова<sup>1</sup>, Е. Модин<sup>3</sup>, С. Братская<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Школа Естественных наук Дальневосточный Федеральный университет, 690950, г. Владивосток, ул. Суханова 8, Россия

<sup>2</sup> Институт химии Дальневосточного отделения РАН, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока 159, Россия

<sup>3</sup> НИИЦ "Курчатовский институт", 123098, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1, Россия

Полиэтиленимин (PEI) является одним из наиболее эффективных коммерчески доступных полимеров для сорбции красителей, ионов металлов, CO<sub>2</sub> и изготовления металлосодержащих катализаторов [1]. Несмотря на высокую эффективность PEI для извлечения ионов металлов с помощью ультрафильтрации, это дорогостоящий и трудоемкий процесс со строгими требованиями к молекулярной массе полимера, который будет использоваться, что значительно снижает конкурентоспособность ультрафильтрации по сравнению с сорбцией на твердых материалах на основе PEI.

Одним из наиболее перспективных подходов к изготовлению высокопористых полимеров является криогеляция, основанная на образовании трехмерной структуры в замороженном растворе, когда кристаллы льда играют роль пористых шаблонов, легко удаляемых при таянии [2]. Тем не менее, криогеляция устанавливает дополнительные требования к структурообразователям.

Работа была направлена на исследование влияния типа структурообразующего агента и условий реакции на состав криогелей PEI, их набухания, морфологии и сорбционных свойств по отношению к ионам переходных металлов.

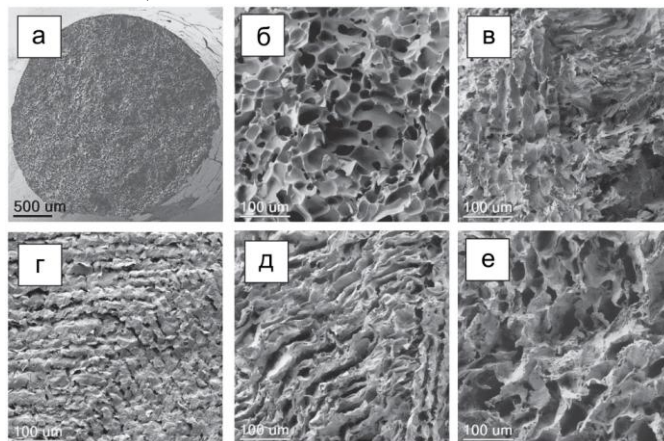
Высокопористые полимеры были получены двумя способами. Отличительной особенностью двух методов являлось образование трехмерной структуры при комнатной температуре (23° С), и при -20° С (методом криогеляции). В качестве структурообразующих агентов использовались поли (этиленгликоль) диглицидиловый эфир (DGE-PEG), 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир (DGE-1,4-BD) и глутаровый альдегид (GA).

Структура PEI-полимеров была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) на приборе Carl Zeiss Crossbeam 1540-XB

(Германия) с полевым эмиссионным катодом (FE-SEM) при ускоряющем напряжении 2 кВ.

Установлено, что полимеры, полученные методом криогеляции, в процессе синтеза больше увеличиваются в объеме, о чем свидетельствует хорошо развитая пористая структура полимеров. А так же обладают высокими сорбционными характеристиками, по сравнению с полимерами, полученными при комнатной температуре[3].

На рисунке 1 представлены SEM изображения PEI-полимеров, полученных при различных условиях. Показано значительное различие в морфологии криогелей, сформированных с различными структурообразующими агентами: объем пор уменьшается в следующем порядке  $GA > DGE-1,4-BD > DGE-PEG$ .



**Рис. 1.** Изображения PEI-полимеров, полученных при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$ , где в качестве структурообразующего агента используются различные материалы и концентрация PEI: а) общий вид; б) GA, PEI 10%; в) DGE-1,4-BD, PEI 10%; г) DGE-1,4-BD, PEI 5%; д) DGE-1,4-PEG, PEI 10%; е) DGE-1,4-PEG, PEI 5%.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России 3.8116.2017/7.8.

1. *N. Sahiner, S. Demirci*, Poly ionic liquid cryogel of polyethyleneimine: synthesis, characterization, and testing in absorption studies, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 1–13.

2. *V.V. Nikonov et al.*, Synthesis and characteristics of cryogels of chitosan crosslinked by glutaric aldehyde 1, *Polym. Sci. Ser. A.* 52 (2010) 828–834.

3. *Y. Privar et al.*, Polyethyleneimine cryogels for metal ions sorption, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 1392–1398.

## **Микроморфологические исследования осадка наночастиц природных глинистых грунтов**

Чернов М.С.<sup>1</sup>, Соколов В.Н.<sup>1</sup>, Крупская В.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, г. Москва, Россия*

Исследования в области наук о нанотехнологиях и наноматериалах показали, что по мере уменьшения размеров частиц, слагающих твердые тела ниже некоторого предела, может происходить существенное изменение свойств таких материалов. Обычно подобные эффекты возникают, когда средний размер частиц материала становится менее 100 нм [1]. Такие наночастицы широко встречаются в природе. Размер минеральных наночастиц изменяется от 5 до 100 нм. Глинистые грунты, содержащие наночастицы глинистых и неглинистых минералов, оксидов железа, органического вещества с размерами меньше 100 нм, являются одним из типичных представителей природных наноматериалов.

Исследования по определению содержания минеральных наночастиц в глинистых грунтах показали, что в образцах глинистых грунтов слагающих верхнюю часть геологического разреза района г. Москвы, а также в образцах нелигитированных современных гидротермальных глинистых грунтов (юг п-ва Камчатка) содержание наночастиц изменяется от первых процентов до 30-35%. В образцах гидротермальных глинистых грунтов содержание наночастиц изменяется от 5-10 % до 24-29 %, причем оно в большей степени зависит от степени гидротермальных преобразований, которая влияет на общую дисперсность грунтов, чем от содержания глинистых минералов в образце. Такой факт можно объяснить высокой степенью агрегированности глинистых частиц в образцах меньшей степени гидротермальной переработки, это происходит за счет преобладания в них смешанного типа структурных связей и присутствия фазовых контактов между частицами. Изучение минерального состава нанодисперсии глинистых грунтов показало, что определяющим является состав преобладающих глинистых минералов. В основном нанодисперсии представлены наночастицами минералов группы смектита, каолинитом, смешанослойными образованиями каолинит-смектит, в небольших количествах присутствуют кварц, гетит, кальцит. Микроморфологические исследования осадка наночастиц из суспензии проводились с помощью растрового электронного микроскопа, подготовка образцов выполнялась методом вакуумной морозной сушки. В осадке наночастицы формируют

ячеистую наноструктуру (рис. 1), сложенную частицами менее 100 нм. Наночастицы глинистых минералов и их ультрамикрoагрегаты формируют ячейки с диаметром 0,5-1 мкм.

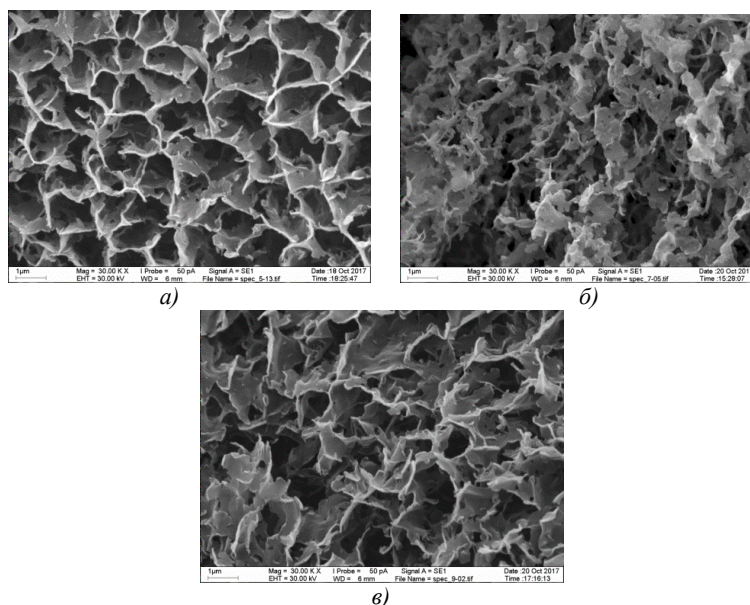


Рис. 1. РЭМ-изображения осадка минеральных наночастиц из суспензии образцов глинистых грунтов: а – современной гидротермальной глины, б – среднеплейстоценового моренного суглинка, в – морской верхнеюрской глины оксфордского яруса. При увеличении 30000 раз.

Присутствие в глинистых грунтах высокодисперсных минеральных наночастиц повышает удельную поверхность, сорбционные свойства и их физико-химическую активность в целом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ 17-05-01045а). В качестве аппаратной базы для исследований применялись рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV (Япония), растровый электронный микроскоп LEO 1450VP (Германия) и лазерный анализатор размера и заряда частиц Horiba SZ-100 (Япония), приобретенные в рамках реализации Программы развития Московского университета.

1. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. СПб.: Наука, 2005. 581 с.



**Исследование нанокристаллической структуры магнитномягких пленок Fe-Zr-N и Fe-Ti-B методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.**

Е.Н. Шефтель<sup>1</sup>, В.А. Теджетов<sup>1</sup>, О.М. Жигалина<sup>2</sup>, Е.В. Харин<sup>1</sup>, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев<sup>3</sup>, Г.Ш. Усманова<sup>1</sup>, Д.Н. Хмеленин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, Россия

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Россия

В работе методами рентгеновской дифрактометрии (РД) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследованы магнитномягкие нанокристаллические пленки сплавов систем Fe-Zr-N и Fe-Ti-B, полученные методом магнетронного напыления и отожженные в температурном диапазоне 200÷600°C [1,2]. РД анализ (определение объемной доли, периода решетки, размера зерна фаз и микродеформации в зерне) осуществлялся на дифрактометре Rigaku Ultima IV с излучением CuK $\alpha$  с применением полнопрофильного метода Ритвельда [3]. ПЭМ выполнена с помощью электронных микроскопов Теспаі G2 30ST и FEI Osiris при ускоряющем напряжении 300 кВ и 200 кВ, соответственно. Результаты структурных исследований сопоставлены с результатами вибрационной магнетометрии (ВМ), и установлена взаимосвязь между химическим, фазовым составом и статическими магнитными свойствами исследованных пленок.

Из данных РД и ПЭМ следует, что в пленках Fe-Zr-N при напылении формируется нанокристаллическая структура, причем содержание N<sub>2</sub> в рабочей атмосфере камеры магнетрона определяет количество кристаллических фаз. Так пленки, полученные в отсутствие либо при 5% содержании N<sub>2</sub> являются однофазными, а пленки, полученные при 15% содержании N<sub>2</sub> – двухфазные. Однофазная кристаллическая структура пленок представлена ОЦК фазой, которая является пересыщенным твердым раствором Zr и N в  $\alpha$ -Fe. Двухфазная нанокристаллическая структура состоит из ОЦК твердого раствора  $\alpha$ -Fe(Zr,N) и ГЦК Fe<sub>4</sub>N при объемном соотношении ~1:1.

РД и ПЭМ пленок Fe-Ti-V демонстрируют, что в полученных при напылении пленках формируется либо аморфная, либо нанокристаллическая однофазная (пересыщенный твёрдый раствор  $\alpha$ -Fe(Ti,V) с ОЦК кристаллической решёткой) структура.

Период решетки ОЦК фазы исследованных пленок увеличивается с увеличением содержания легирующих примесей (Zr, N и Ti, V) для однофазных пленок от 2,872 Å (не легированные пленки Fe<sub>98</sub>O<sub>2</sub>) до 2,900 Å (Fe<sub>76</sub>Zr<sub>9</sub>N<sub>7</sub>O<sub>8</sub>) и до 2,934 Å (Fe<sub>72</sub>Ti<sub>5</sub>V<sub>19</sub>O<sub>3</sub>); а для двухфазных от 2,884 Å (Fe<sub>83</sub>Zr<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>) до 2,917 Å (Fe<sub>86</sub>Zr<sub>4</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>), что подтверждает существование ОЦК твердого раствора в  $\alpha$ -Fe. Размер зерна ОЦК фазы кристаллических пленок в исходном состоянии также имеет концентрационную зависимость. По мере увеличения содержания Zr, N и Ti, V в пленках размер зерна уменьшается от 45,6 нм (Fe<sub>98</sub>O<sub>2</sub>) до 2÷3,5 нм (Fe<sub>86</sub>Zr<sub>4</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>76</sub>Zr<sub>9</sub>N<sub>7</sub>O<sub>8</sub>) и до 1÷2 нм (Fe<sub>72</sub>Ti<sub>5</sub>V<sub>19</sub>O<sub>3</sub>), что является свидетельством того что образование ОЦК твердых растворов  $\alpha$ -Fe(Zr, N) и  $\alpha$ -Fe(Ti, V), препятствует росту зерна при формировании пленок.

По результатам рентгеновской и электронной дифракции для пленок Fe<sub>90</sub>Zr<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> и Fe<sub>83</sub>Zr<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub> в исходном и отожженном, а для пленок Fe<sub>86</sub>Zr<sub>4</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>72</sub>Ti<sub>5</sub>V<sub>19</sub>O<sub>3</sub> в отожженном при 600°C и 500°C, соответственно, состоянии установлено наличие текстуры для нанокристаллических фаз ( $\alpha$ -Fe, Fe<sub>x</sub>N, Fe<sub>3</sub>V), которая идентифицируется по микрофотографиям поперечного среза, как колонная структура. Сравнение формы петель гистерезиса (ВМ) с результатами ПЭМ пленок Fe-Zr-N и Fe-Ti-V в исходном состоянии указывает на связь между наличием колонной структуры и магнитной анизотропией пленок. Подтверждением этому является то, что в пленках Fe<sub>86</sub>Zr<sub>4</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>72</sub>Ti<sub>5</sub>V<sub>19</sub>O<sub>3</sub>, отжиг которых при 600°C и 500°C приводит к изменению фазового состава и появлению текстуры (по результатам РДА и ПЭМ) имеет место качественное изменение формы петли магнитного гистерезиса.

1. E.N. Sheftel, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, V.A. Tedzhetov, E.V. Harin, E.A. Levashov, G.Sh. Usmanova, O.M. Zhigalina. EUROMAT 2017 abstract on memory stick

2. E.N. Sheftel, V.A. Tedzhetov, E.V. Harin, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, G.Sh. Usmanova. Phys. Status Solidi C, 2016, V.13, I.10-12, pp.965-971

3. E.B. Шелехов, Т.А. Свиридова. МИТОМ, 2000, №8, с.16-20

## О возможности использования киловольтных электронов для изучения структуры жидких объектов

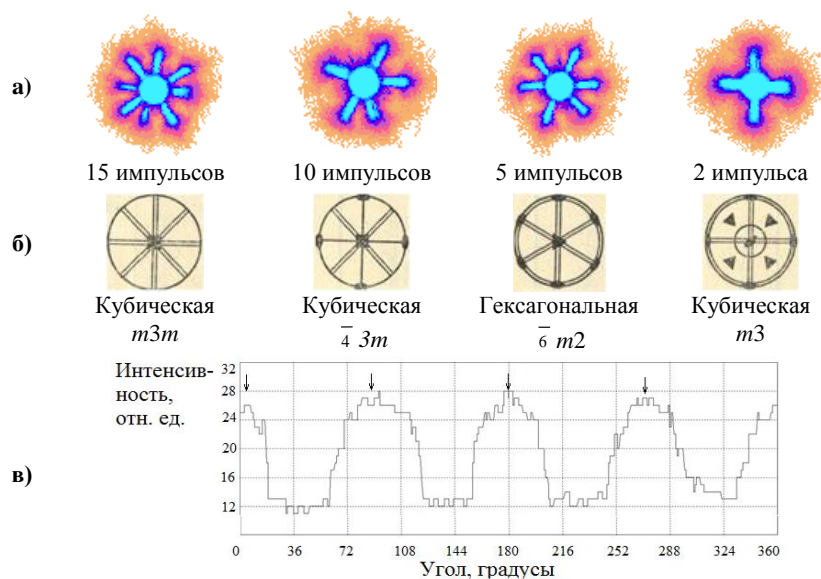
М.Н. Шипко<sup>1</sup>, М.А. Степович<sup>2</sup>, А.Л. Сибирев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,  
ул. Рабфаковская, д. 34, 153025, Иваново

<sup>2</sup>Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, ул. Степана  
Разина, д. 26, 248023, Калуга

Рассмотрены некоторые возможности распространения методов микроскопического анализа твёрдых тел [1-3] на изучение жидких объектов: рассмотрены возможности использования прохождения киловольтных (9 кВ) электронов через жидкую среду для изучения структуры жидкостей, подвергнутых магнитоимпульсной обработке (МИО). Объектами исследования служили водные растворы поверхностно-активного вещества (ПАВ) – цетилтриметиламмония бромистого (ЦТАБ)  $[(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3]Br$  с концентрацией  $5,09 \times 10^{-3}$  мМ. Обработка раствора осуществлялась магнитными импульсами напряжённостью  $H = 100$  Э, длительностью импульса  $t_{имп.} = 0,4$  с и временем между импульсами  $\tau_{паузы} = 1$  с. Для изучения особенностей прохождения электронов через изучаемый коллоидный раствор использовали метод газоразрядной визуализации (ГРВ) [4, 5]. Прохождение электронов через каплю жидкости объемом  $0,07 \times 10^{-9}$  м<sup>3</sup> стимулировали биполярными электрическими импульсами амплитудой 9 кВ, длительностью 3 мкс и частотой 1024 Гц. Электроны, эмитируемые в жидкость, ускорялись электрическим полем, порождая электронные лавины, которые при выходе из жидкости вызывали ионизацию воздуха и формировали газовый разряд. Свечение газа переводилось системой видеопреобразования в цифровой код и визуализировалось на экране компьютера в виде картины газоразрядного изображения, которое представляло собой пространственно распределённую группу участков свечения воздуха различной яркости, длины и частоты – см. рис. 1. Проведённые исследования подтвердили перспективность использования киловольтных электронов для микроскопического изучения структуры жидких объектов. Обнаружено, что под влиянием импульсного магнитного поля в коллоидных растворах ЦТАБ происходит формирование надмолекулярных упаковок с различным ближним порядком. Указанные упаковки различаются плотностью и расположением мицелл в сетчатых структурах, что позволяет оценить структурные характеристики жидкости. Нами также показана перспективность использования ГРВ для исследований микроструктуры биологических и медицинских объектов [7].

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00515).



**Рис. 1.** а) картины свечения мицеллярного раствора ЦТАБ концентрации  $5,09 \times 10^{-3}$  мМ после его МИО. Под фотографиями указано количество импульсов. Увеличение 2х; б) стереографические проекции плоскостей наиболее плотной упаковки мицелл, вдоль которых движутся электроны в растворе с различным позиционным порядком [6]; в) угловые зависимости интенсивности электронной эмиссии из мицеллярного раствора после его МИО 2 импульсами. Стрелками показаны максимумы углового распределения.

1. М.А. Степович, М.Н. Шипко, В.В. Коровушкин, В.Г. Костишин, Изв. РАН. Сер. физ., 2017, 81(8), 1152-1156.
2. А.А. Вирюс, Т.П. Каминская, М.А. Степович, В.В. Коровушкин, М.Н. Шипко, А.И. Тихонов, В.В. Попов, Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед., 2017, 10, 52-55.
3. М.Н. Шипко, В.В. Коровушкин, В.Г. Костишин, И.М. Исаев, М.А. Степович, Е.С. Савченко, Изв. РАН. Сер. физ., 2018, 82(2), 232-236.
4. К.Г. Коротков. Принципы анализа в ГРВ биоэлектрографии. С-Петербург: Реноме, 2007. 286 с.
5. М.Н. Шипко, Н.В. Усольцева, А.Л. Сибирев, О.М. Масленникова, А.И. Смирнова, М.А. Степович, Г.Ф. Габдулсадыкова, Жидкие кристаллы и их практическое использование, 2018, 18(1), 47-54.
6. М.Л. Шаскольская, Кристаллография. М.: Высшая школа, 1976. 319 с.
7. М.А. Stepovich, О.М. Maslennikova, М.Н. Shipko, А.Л. Sibirev, V.V. Christop, J. Cardiol. and Cardiovasc. Ther., 2018, 9(4), 1-4.



[crys.ras.ru/rcem](http://crys.ras.ru/rcem)