

V школа
молодых
учёных

Сборник тезисов

**Современные методы
электронной и зондовой
микроскопии**

**в исследованиях органических,
неорганических наноструктур
и нано-биоматериалов**



crys.ras.ru/rcem

RCSEM 2018

26–27 августа
Черноголовка

УДК 537.533.35

5-ая школа молодых учёных «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нанобиоматериалов». Черноголовка, 26-27 августа 2018г. 2018.- 151 с.

В сборнике опубликованы материалы 5-ой школы молодых ученых, прошедшей 26-27 августа в Московской области, г.Черноголовка. Представлены тезисы докладов в соответствии с тематическими секциями: новые методы микроскопии, электронной дифракции и микроанализа; микроскопия и сопряженные методы в материаловедении, новые методы микроскопии, электронной дифракции и микроанализа, применение микроскопии в биологии и медицине, Крио-ЭМ; микроскопия и сопряженные методы в материаловедении; применение микроскопии в биологии и медицине, Крио-ЭМ; методы электронной микроскопии и микроанализа в исследовании предметов культурного наследия; микроскопия и сопряженные методы в материаловедении.

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

© 2018, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Содержание

| | |
|---|----|
| Научный организационный комитет | 11 |
| Программа конференции | 12 |
| 26 августа 2018 года | 17 |
| Новые методы микроскопии, электронной дифракции и микроанализа | 17 |
| Why TEM? (Oleg Lebedev) | 18 |
| How quantitative are (S)TEM EDS microanalysis and mapping at the nanometer scale and beyond? (P.A. Buffat) | 20 |
| Applications of Ordering Tie Lines To Represent ALCHEMI Data in Intermetallic Compounds and Complex Oxides (M. AINDOW, L.V. GAMBINO, Y.L. HU, L.C. ZHANG) | 22 |
| In situ ПЭМ и новые возможности исследования формиро- вания, превращений неорганических материалов (В.Ю. КО- ЛОСОВ) | 23 |
| Наномасштабный химический анализ материалов методом атомно-зондовой томографии (С.В. РОГОЖКИН) | 24 |
| Микроскопия и сопряженные методы в материаловедении | 26 |
| Эффекты облучения материалов быстрыми тяжёлыми ионами (А.Е. Волков) | 27 |
| Совместное использование комплекса разномасштабных методов при исследовании функциональных наномате- риалов (Э.М. Пашаев) | 29 |
| Электронная микроскопия силицидов редкоземельных металлов (И.А. Каратеев, Д.В. Аверьянов, И.С. Соколов, | |

- А.М. Токмачев, О.Е. Парфенов, А.Н. Талденков, В.Г. Сторчак) 31
- Исследование гетероструктур на основе A^3B^5 методами электронной микроскопии (И.Н. Трунькин, М.Ю. Пресняков, А.Л. Васильев) 33
- Высокоразрешающая низковольтная растровая электронная микроскопия пористых полимерных систем (Н.А. АРХАРОВА, А.С. ОРЕХОВ, В.В. КЛЕЧКОВСКАЯ) 35
- Исследование структуры микрокристаллического берилля методами электронной микроскопии (О. М. ЖИГАЛИНА, Д. Н. ХМЕЛЕНИН, А. А. СЕМЕНОВ, А. В. ЗАБРОДИН, А. С. ОРЕХОВ, В. В. МИШИН, А. В. СЕРЕГИН) 37
- Структура нанокompозитов «углеродный носитель - наночастицы металлов» (В.Г. Басу, А.Э. Суфиянова, О.М. Жигалина, К.М. Скупов, И.И. Пономарев, Д.Ю. Разорёнов, Ив.И. Пономарев) 39
- Исследование микроструктуры магнитных металлических периодических структур (Ю.М. Чесноков, А.Л. Васильев, Г.В. Пруцков, И.А. Лихачёв, Э.М. Пашаев, И.А. Субботин, Е.А. Кравцов, В.В. Устинов) 41
- Управление морфологией поверхности кремния на основе процессов самоорганизации (Д.И. Рогило, С.В. Ситников, Е.Е. Родякина, Л.И. Федина, Д.В. Щеглов, А.В. Латышев) 43

Новые методы микроскопии, электронной дифракции и микроанализа 45

- In situ отражательная электронная микроскопия для изучения атомных процессов на поверхности кристалла

(С.В. СИТНИКОВ, Д.И. РОГИЛО, С.С. КОСОЛОБОВ,
А.В. ЛАТЫШЕВ) 46

Пороговая обработка электронно-микроскопических снимков наночастиц и аппроксимация моделированных изображений к экспериментальным в задачах дисперсионного анализа (Д.О. Шведченко, Е.И. Суворова) 48

Приготовление электронно-микроскопических образцов поверхностных наноструктур методом фокусированного ионного пучка (Р.Л. ВОЛКОВ) 50

Количественный трехмерный анализ по данным электронно-ионной и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (А.А. МИХУТКИН) 52

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ОБЛАСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЛЕЕВИ ЭФФЕКТА В ГОЛУБЫХ СВЕТОДИОДАХ С МКЯ IN-GAN/GAN (П.С. ВЕРГЕЛЕС, Е.Б. ЯКИМОВ) 55

Метод восстановления волновой функции электрона и его применение для исследования пиролитических углеродных материалов (А.С. ПРИХОДЬКО) 57

27 августа 2018 года 59

Применение микроскопии в биологии и медицине,

Крио-ЭМ 59

Cryoelectron microscopy in the 21st century Discoveries, Challenges, and Prospects (Elena Orlova) 60

Структурная биология: из XX в XXI век (О.С. СОКОЛОВА) 62

Микроскопия и сопряженные методы

в материаловедении 64

Взаимодействие микроорганизмов с неорганическими веществами: образование биогенных наночастиц (Е.И. Суворова) 65

Methodology for structure solution of complex aluminides using novel electron crystallography methods (L. Meshi) 67

Применение методов аналитической электронной микроскопии в разработке материалов авиационного назначения и оптимизации технологии получения (ЛУКИНА Е.А., ЗАЙЦЕВ Д.В., ГУЛЯЕВ А.И., ФИЛОНОВА Е.В.) 69

Применение микроскопии в биологии и медицине,

Крио-ЭМ 71

Трехмерная организация эукариотических полирибосом: крио-ЭТ анализ (Ж.А. Афонина, Т.Н. Баймухаметов, Д.Н. Лябин, Ю.М. Чесноков, И.И. Сорокин, А.Л. Васильев, В.А. Широков) 72

Применение методов электронной 2D кристаллографии для изучения структуры комплексов белка DPS с ДНК (А.В. Моисеенко, К.Б. Терешкина, Н.Г. Лойко, Я.А. Данилова, Ю.Ф. Крупянский, О.С. Соколова) 74

Пространственная структура цитохром с нитритредуктазы из бактерии *Thioalkalivibrio nitratireducens*, полученная методом крио-электронной микроскопии (Т.Н. Баймухаметов, Ю.М. Чесноков, Е.Б. Пичкур, К.М. Бойко, Т.В. Тихонова, А.Л. Васильев, А.В. Липкин, В.О. Попов, М.В. Ковальчук) 76

СТРУКТУРА ШАПЕРОНИНА БАКТЕРИОФАГА ОВР ПО ДАННЫМ КРИО-ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ (Т. Б. СТАНИШНЕВА-КОНОВАЛОВА) 78

КРИОЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ 70S РИБОСОМНЫХ КОМПЛЕКСОВ С АНТИБИОТИКАМИ. (Е.Б. Пичкур, П.С. Касацкий, Е.В. Полесскова, Е.М. Максимова, Т.Н. Баймухаметов, М.Ю. Пресняков, А.Г. Мясников, А.Л. Васильев, А.Л. Коневега) 79

АСМ исследование влияния температуры на пленки дипептидов из различных сред (А.С. Сафиуллина, М.А. Зиганшин, С.А. Зиганшина, А.А. Бухараев) 80

Методы электронной микроскопии и микроанализа в исследовании предметов культурного наследия 82

Исследование объектов культурного наследия комплексными методами электронной микроскопии (Н.Н. Колобылина, Н.И. Шишлина, А.Ю. Лобода, Э.А. Грешников, А.Л. Васильев, Е.Ю. Терещенко, П.К. Кашкаров, Е.Б. Яцишина) 83

Микроскопия и сопряженные методы в материаловедении 85

Структурная характеристика симплексных мембран на основе полиэлектролитных комплексов хитозана (Орехов А.С., Клечковская В.В., Кононова С.В., Петрова В.А., Баклагина Ю.Г., Скорик Ю.А.) 86

Микроструктурный анализ сверхпроводящих лент второго поколения на основе (Gd)BCO с искусственными центрами пиннинга BaSnO_3 и BaZrO_3 (А.В. Овчаров, И.А. Каратеев, В.Н. Чепиков, П.Н. Дегтяренко, А.Р. Кауль, А.Л. Васильев) 88

Криогенная сканирующая электронная микроскопия в исследованиях биосовместимых контейнеров для адресной доставки лекарств (КАМЫШИНСКИЙ Р.А., ТРУ-

ШИНА Д.Б., ОРЕХОВ А.С., БОРОДИНА Т.Н., БУКРЕЕВА Т.В., ВАСИЛЬЕВ А.Л.) 90

ОСОБЕННОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО СПЛАВА $Al_{90}Y_{10}$ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТКЕ (Е.А. ПЕРШИНА, А.С. АРОНИН, Д.В. МАТВЕЕВ, Г.Е. АБРОСИМОВА) 92

Формирование и исследование хиральных фотонных наноструктур методами растровой электронной микроскопии (О.Ю. Рогов, В.В. Артемов, М.В. Горкунов, А.А. Ежов) 94

Определение типа LPSO-фаз в магниевом сплаве системы Mg-Zn-Y методами электронной дифракции и высокого разрешения (HRTEM) (А.В. Заводов, Е.Ф. Волкова) 96

Стендовые доклады 98

Секция 1. Новые методы микроскопии, электронной дифракции и микроанализа 99

Влияние обработки поверхности на доменную структуру сегнетоэлектрических кристаллов SBN61. (В.О. ЕРОФЕЕВА, Е.В. БАРАБАНОВА, К.Н. БОЙЦОВА) 100

Методика панорамного анализа для изучения специфики доменной структуры в кристаллах TGS с профильным распределением примеси (А.К. ЛАШКОВА) 102

Морфологические особенности технической натрий-карбоксиметилцеллюлозы марки 75 и ее влияние на вязкость формируемых растворов (И.А. ЛИСНИЧЕНКО, А.А. ГРИГОРЯН, А.В. ФИЛИПОВА, Ф.М. БОЛДЫРЕВ, В.С. БЕРЕЗОВСКИЙ) 104

Субнанометровая литография атомно-гладкой поверхности полупроводника зондом АСМ (Н.Д. Прасолов, И.А. Ермаков, П.Н. Брунков, А.А. Гуткин, С.Г. Конников) 106

Взаимосвязь состава, структуры и свойств суперпротонных кристаллов с катионным замещением (Е.В. СЕЛЕЗНЕВА, И.П. МАКАРОВА, А.Л. ВАСИЛЬЕВ) 108

Развитие методов анализа данных атомно-зондовой томографии для характеристики особенностей структурно-фазового состояния материалов (А.С. ШУТОВ, С.В. РОГОЖКИН, А.А. АЛЕЕВ, А.А. ЛУКЬЯНЧУК, О.А. РАЗНИЦЫН) 110

Секция 2. Применение микроскопии в биологии

и медицине, Крио-ЭМ 112

Structure of the transcription activator target Tra1 within the chromatin modifying complex SAGA (G. Sharov, K. Voltz, A. Durand, O. Kolesnikova, G. Papai, A.G. Myasnikov, A. Dejaegere, A. Ben-Shem, P. Schultz) 113

Исследование пространственной организации макромолекулярных комплексов методами крио-электронной томографии (Т.Н. Баймухаметов, Ю.М. Чесноков, Ж.А. Афонина, А.Г. Мясников, А.Л. Васильев) 114

Определение микроструктуры композита наночастицы Ag-хитозан методами электронной микроскопии (Д.Е. Петренко, Д.А. Волков, Т.Е. Григорьев, А.Л. Васильев) 116

Секция 3. Микроскопия и сопряженные методы в материаловедении 118

- РЭМ для исследования пор в сегнетоэлектрических гетероструктурах на основе PZT (А.-М. Базирувиха, К. А. Воротилов, Д.С. Серегин) 119
- Анализ сложных электронограмм с применением математического моделирования и визуализацией на примере двухфазных металлических сплавов (А.В. Заводов, Е.АЛукина) 121
- СТМ-исследование наночастиц меди на поверхности графита (Е.И. ЗУБКОВА, А.А. КИРСАНКИН) 123
- Кристаллизация пленок Sb с градиентом толщины: многообразие кристаллографических ориентировок, текстуры, морфологии зёрен и островков, аморфной составляющей (В.Ю. КОЛОСОВ, Л.М. ВЕРЕТЕННИКОВ, А. А. ЮШКОВ, А. О. БОКУНЯЕВА) 125
- Изучение микроструктуры Nb₃Sn сверхпроводников методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (Крылова М.В., Абдюханов И.М., Алексеев М.В., Цаплева А.С., Каратеев И.А., Овчаров А.В., Трунькин И.Н., Фигуровский Д.К., Васильев А.Л.) 127
- Гексагональная фаза AlAs на Ge/Si (112): исследование поперечного среза (А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Н.В. Байдусь, А.В. Рыков, А.В. Новиков, Д.В. Юрасов) 129
- Исследование морфологии поверхности тонких плёнок Ge₂Sb₂Te₅ для фазовой памяти методом растровой электронной микроскопии (В.С. Парсегова, Ю.С. Зыбина, П.И. Лазаренко) 131
- Электронно-микроскопическое исследование фазового состава и структуры ионно-плазменного конденсата PdCu в порах аморфной матрицы SiO₂ (М.Ю. Пресняков,

Д.А. Синецкая, Е.Ю. Канюков, С.Е. Демьянов,
Е.К.Белоногов) 133

Применение РЭМ для исследования ультратонких пленок золота на стадии зарождения в условиях многократного ионно-лучевого осаждения/распыления (С.С. САВИН, А.В. БЕСПАЛОВ, О.Л. ГОЛИКОВА, А.А. ГЕРАСЬКИН) 135

Зависимость свойств графеноподобных пленок от параметров предварительного экспонирования подложек электронами (Д.М. СЕДЛОВЕЦ, М.А. КНЯЗЕВ, О.В. ТРОФИМОВ) 137

Диагностика кристаллических структур с метаморфными буферами методом ПЭМ (Л.А. Снигирев) 139

Гексагональная фаза AlAs на Ge/Si (112): исследование поперечного среза (А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Н.В. Байдусь, А.В. Рыков, А.В. Новиков, Д.В. Юрасов) 141

Секция 4. Методы электронной микроскопии и микроанализа в исследовании предметов культурного наследия 143

Комплексное исследование стеклянного бисера XIX века методами колебательной спектроскопии и электронной микроскопии (И.Ф. Кадикова, И.А. Григорьева, Е.А. Морозова, Т.В. Юрьева, И.Б. Афанасьев, В.А. Юрьев) 144

Структурный аспект электронно-микроскопических и рентгеновских исследований античной керамики п-ова Крым (А.В. МАНДРЫКИНА, Е.Ю. ТЕРЕЩЕНКО, А.Л. ВАСИЛЬЕВ) 146

Авторский указатель 148

Научный организационный комитет**Председатель**

Васильев А.Л.

*НИЦ «Курчатовский институт»***Заместитель председателя**

Кумсков А.С.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Авилов А.С.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Жигалина О.М.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Казьмирук Л.А.

(ИПТМ РАН)

Кузина Т.В.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Гусарова Н.Н.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

ПРОГРАММА

5-ой школы молодых учёных «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нанобиоматериалов»

Московская область, г.Черноголовка, 26-27 августа 2018г.

26 августа 2018 года

Новые методы микроскопии, электронной дифракции и микроанализа

10.00-10.40 Лебедев О.И. "Why TEM?"

10.40-11.20 Buffat F.A. "How quantitative are (S)TEM EDS microanalysis and mapping at the nanometer scale and beyond?"

11.40-12.20 Эйндюу М. "ALCHEMI and applications of the ordering tie line approach"

12.20-12.50 Колосов В.Ю. «In situ ПЭМ и новые возможности исследования формирования, превращений неорганических материалов»

12.50-13.20 Рогожкин С.В. «Наномасштабный химический анализ материалов методом атомно-зондовой томографии»

Микроскопия и сопряженные методы в материаловедении

13.20-13.50 Волков А.Е. «Эффекты облучения

14.40-15.00 Пашаев Э.М. «Совместное использование комплекса разномасштабных методов при исследовании функциональных наноматериалов»

15.00-15.15 Каратеев И.А. «Электронная микроскопия силицидов редкоземельных металлов»

15.15-15.30 Трунькин И.Н. «Исследование гетероструктур

на основе АЗВ5 методами электронной микроскопии»

15.30-15.45 Архарова Н.А. «Высокоразрешающая низковольтная растровая электронная микроскопия пористых полимерных систем»

15.45-16.00 Хмеленин Д.Н. «Исследование структуры микрокристаллического бериллия методами электронной микроскопии»

16.00-16.15 Суфиянова А.Э. «Структура нанокмполитов «углеродный носитель - наночастицы металлов»»

16.15-16.30 Чесноков Ю.М. «Исследование микроструктуры магнитных металлических периодических структур»

16.30-16.45 Рогило Д.И. «Управление морфологией поверхности кремния на основе процессов самоорганизации»

Новые методы микроскопии, электронной дифракции и микроанализа

17.15-17.30 Ситников С.В. «In situ отражательная электронная микроскопия для изучения атомных процессов на поверхности кристалла»

17.30-17.45 Шведченко Д.О. «Пороговая обработка электронно-микроскопических снимков наночастиц и аппроксимация моделированных изображений к экспериментальным в задачах дисперсионного анализа»

17.45-18.00 Волков Р.Л. «Приготовление электронно-микроскопических образцов поверхностных наноструктур методом фокусированного ионного пучка»

18.00-18.15 Михуткин А.А. «Количественный трехмерный анализ по данным электронно-ионной и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии»

18.15-18.30 Вергелес П.С. «Локализация области формирования LEEVI эффекта в голубых светодиодах с МКЯ InGaN/GaN»

18.30-18.45 Приходько А.С. «Метод восстановления волновой функции электрона и его применение для исследования пиролитических углеродных материалов»

18.45-20.00 Стендовая сессия и круглый стол

27 августа 2018 года

Применение микроскопии в биологии и медицине, Крио-ЭМ

10.00-10.40 Орлова Е.В. "Cryoelectron microscopy in the 21st century: Discoveries, Challenges, and Prospects"

10.40-11.10 Соколова О.С. «Структурная биология: из XX в XXI век»

Микроскопия и сопряженные методы в материаловедении

11.10-11.50 Суворова Е.И. «Взаимодействие микроорганизмов с неорганическими веществами: образование биогенных наночастиц»

11.50-12.30 Миши Л. "Methodology for structure solution of complex aluminides using novel electron crystallography methods"

12.30-13.00 Лукина Е.А. «Применение методов аналитической микроскопии в разработке новых материалов авиационного назначения и оптимизации технологии их производства»

Применение микроскопии в биологии и медицине, Крио-ЭМ

14.30-14.45 Афолина Ж.А. «Трехмерная организация эукариотических полирибосом: крио-ЭТ анализ»

14.45-15.00 Моисеенко А.В. «Применение методов электронной 2D кристаллографии для изучения структуры комплексов белка DPS с ДНК»

15.00-15.15 Баймухаметов Т.Н. «Пространственная структура цитохром с нитритредуктазы из бактерии *Thioalkalivibrio nitratireducens*, полученная методом крио-электронной микроскопии»

15.15-15.30 Станишнева-Коновалова Т.Б. «Структура шаперонина бактериофага ОВР по данным крио-электронной микроскопии»

15.30-15.45 Пичкур Е.Б. «Криоэлектронная микроскопия 70S рибосомных комплексов с антибиотиками»

15.45-16.00 Сафиуллина А.С. «АСМ исследование влияния температуры на пленки дипептидов из различных сред»

Методы электронной микроскопии и микроанализа в исследовании предметов культурного наследия

16.30-16.45 Колобылина Н.Н. «Исследование объектов культурного наследия комплексными методами электронной микроскопии»

Микроскопия и сопряженные методы в материаловедении

16.45-17.00 Орехов А.С. «Структурная характеристика симплексных мембран на основе полиэлектролитных комплексов хитозана»

17.00-17.15 Овчаров А.В. «Микроструктурный анализ сверхпроводящих лент второго поколения на основе (Gd)BCO с искусственными центрами пиннинга BaSnO_3 и BaZrO_3 »

17.15-17.30 Камышинский Р.А. «Криогенная сканирующая электронная микроскопия в исследованиях биосовместимых контейнеров для адресной доставки лекарств»

17.30-17.45 Першина Е.А. «Особенности нанокристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при деформации и термообработке»

17.45-18.00 Рогов О.Ю. «Формирование и исследование хиральных фотонных нано-структур методами растровой электронной микроскопии»

18.00-18.15 Заводов А.В. «Определение типа LPSO-фаз в магниевом сплаве системы Mg-Zn-Y методами электронной дифракции и высокого разрешения (HRTEM)»

18.15 Закрытие школы

26 августа 2018 года

**Новые методы микроскопии, электронной дифракции и
микроанализа**

Why TEM?

Oleg Lebedev.

Laboratory CRISMAT UMR 6508, ENSICAEN-CNRS, Caen, FRANCE

Уровень современных технологий, науки материаловедения как способности создания новых материалов и приборов на их основе является определяющим и основным фактором развития экономик развитых стран в настоящее время. Знание кристаллической, химической и электронной структуры материалов, а также микроструктуры на атомном уровне является уже не желательным, а необходимым и решающим фактором при создании новых функциональных материалов. Понимание происходящего открывает возможности получения материалов, микроструктур и наноматериалов с контролируемой на атомном уровне структурой, границами и уникальными физическими свойствами

Очевидно, что основными методами решения кристаллической структуры любого нового вещества являются методы рентгеновской дифрактометрии (порошковая и монокристаллическая рентгеновские дифракции), нейтронная дифракция, синхротронное излучение, позволяющие решить кристаллическую структуру и определить положение каждого атома в структуре с высокой точностью недоступной ни одному другому методу. И также очевидны вопросы - Зачем нужна просвечивающая электронная микроскопия (TEM)? Где место TEM в решении структуры? Почему TEM? Why TEM?

Потому что : - TEM осуществляет связь между структурой и свойствами материалов и позволяет получать структурную (TEM включая электронную дифракцию (ED)), химическую (сканирующая TEM (STEM-NAADF), атомная спектроскопия рассеянных электронов (EDX)), электронную (спектроскопия потери энергии электронов (EELS)) информации на атомном уровне внутри одного прибора и получать всю эту информацию одновременно с одного места образца.

- TEM является прямым методом и позволяет напрямую визуализировать атомы, колонки атомов включая легкие атомы (такие как O, Li...) и получать информацию о химическом составе и электронной структуре с точностью вплоть до нескольких атомов. Применение специальных держателей позволяет проводить «in situ» эксперименты и измерять физические свойства наноматериалов наблюдая в реальном времени за структурными превращениями.

- TEM является чуть ли не единственным методом дающим достоверную информацию о фазовом, структурном составе наноматериалов с точностью до нескольких атомов, его морфологических особенностях. В силу малых размеров наноматериалов многие методы структурного анализа в силу размерного эффекта не позволяют ответить на эти вопросы

В своем докладе я постараюсь на различных примерах, разных материалах убедить аудиторию в абсолютной необходимости ТЕМ и специальном, уникальном месте просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) в развитии современной науке о материалах.

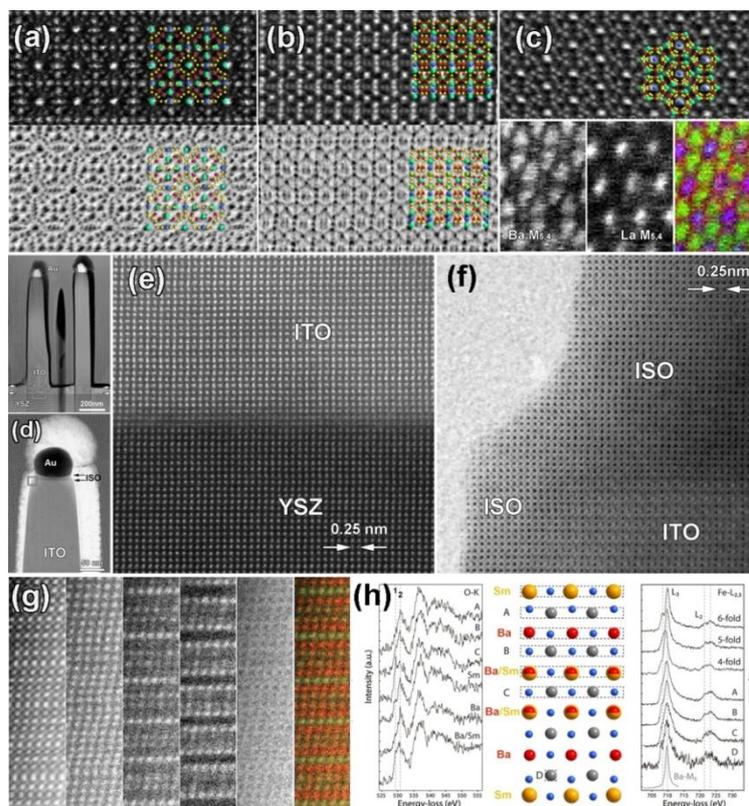


Рис. 1. (а-с) HAADF-STEM и ABF-STEM изображения $\text{Ba}_{7.1}\text{La}_{0.9}\text{Cu}_{16}\text{P}_{30}$ клатрата вдоль соответственно $[001]$, $[011]$ $[111]$ зон. (с) Атомный EELS (La-синий, Ва-зеленый) дан как вставка. (d) HAADF-STEM и ABF-STEM изображения ITO/Ag и (e-f) соответствующие изображения границ с высоким разрешением. (g) HAADF-STEM изображение и соответствующи атомный EELS упорядоченного Sm_2 . $\text{Ba}_{3+\epsilon}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ (h) соответствующая структурная модель (посередине) и EELS тонкая структура где слева O-K а справа Fe-L_{2,3} край полосы поглощения.

How quantitative are (S)TEM EDS microanalysis and mapping at the nanometer scale and beyond?

P.A. Buffat

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

HAADF-STEM quantitative imaging and EDS microanalysis beyond the nanometer scale improved during the last decade up to routine techniques with microscopes fitted with a Schottky or field emission guns and even reaches nowadays element mapping at the single atom column level. However the most striking examples reported in literature and congress communications still deal with very thin samples - let say around 10 nm thick - when actual quantitative analysis is sought. This didactic presentation aims first to remember some prerequisites for accurate quantification with the standard software present in all EDS systems and then to show how electron optics and physics of electron-matter interaction introduce new limits on routine samples where the thickness becomes several tens of nanometers.

At low and medium magnification - as long as the beam travel in a single phase and its broadening remains negligible compared to the sought spatial resolution - the main sources of inaccuracy remain by far the statistical relevancy (number of "counts"), often the precise knowledge of the Cliff-Lorimer or zeta-factors and sometimes the models used for background subtraction, deconvolving overlapping peaks, sample thickness for the X-ray absorption correction and sample orientation in crystalline matter.

Entering the (sub-) nanometer spatial resolution in STEM mode the broadening of the probe becomes more and more important. First "thin probe" means a converging/diverging beam focused somewhere between the entrance and exit faces of the thin sample. Second, the thinner the sample the higher the probe current to retain an interaction volume suitable for enough statistical count relevancy. Ultimately the probe current is increased using a corrector for spherical aberration in the illumination part of the microscope to collect more electrons thanks to a larger convergence angle.

The convergence angle might be a few mrad for resolution around the nm but amounts to some tens of mrad for probe diameter of 2 Å or less at a few nA probe current. For instance, the geometric probe broadening at a distance ≈ 10 -20nm above or underneath the focus plane would already be large enough to extend to the next column (fig 1). Therefore for a "routine sample 50nm thick only a part contributes to the element column map with atom resolution and cross-talk with adjacent columns occurs in the remaining that contributes to a slowly increasing bias toward the average sample composition.

One should add to this purely geometrical the probe broadening that one due to the electron scattering by the atoms in the sample. This effect can be easily estimated in amorphous materials by adding incoherent scattering by individual atoms (see for instance the freewares [1]).

The situation becomes even significantly more complex for analyzing or mapping crystalline materials at atom resolution when electrons travel along atom columns. First the electrostatic electric field in the nucleus-atom core space creates a "channeling" effect (focusing effect of the probe onto columns which strength depends on their composition). This is used, in particular, in ALCHEMI for the observation of atom site occupancy in materials with element substitution [2]. One step farther, some thermal disorder occurs at room temperature reducing the perfect alignment of atoms in columns (Debye-Waller factor) adds also a beam broadening known as channeling/dechanneling effect [3, 4, 5, 6]. Last but not the least, to ionize an atom and initiate an X-Ray emission, the probe electron does not necessarily need to hit the atom (what ever it means) but travel at a close distance of it (the delocalization interaction distance) [7].

To summarize, gathering EDS spectra and element maps with subnanometer resolution in analytical microscope is nowadays the easiest step. The preparation of very thin samples remains time consuming and a challenge for numerous materials. Quantitative interpretation still suffers from the lack of turnkey software and the accuracy or benefits of different approaches under development are still matter of controversy.

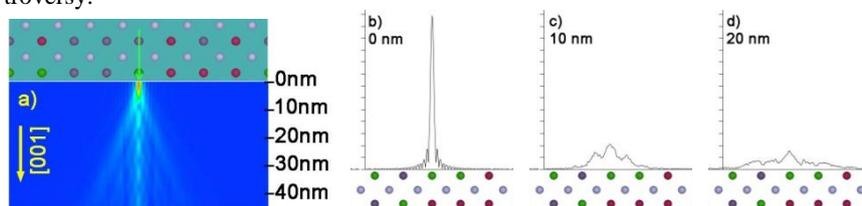


Fig. 1. Probe broadening [n fcc ordered Ni(8Al9Nb8Ti), 200kV, Cs -30μ , semi-convergence 16mrad, frozen phonons. Across sample a), profiles at depth 0, 10, 20nm b,c,d)

1. *J. Barthel*, Dr. Probe Light - STEM probe and ronchigram simulation software, 2014, <http://www.er-c.org/barthel/drprobelight/index.html>
2. *J. Spence, J. Taftø*. *J. Microsc.*, 1983, 130, 147-154
3. *P. Stadelmann*. JEMS Java Electron Microsc. Software, <http://www.jems-saas.ch>
4. *J. Barthel*,. Dr. Probe - High-resolution (S)TEM image simulation software. (2017), <http://www.er-c.org/barthel/drprobe/>.
5. *I. Lobato, S. Van Aert, J. Verbeeck*. *Ultramicroscopy*, 2016, 168, 17-27, <https://github.com/Ivanlh20/MULTEM>
6. *V. Grillo, E. Rotunno*. *Ultramicroscopy*, 2013, 125, 97-111; *V. Grillo, F. Rossi*. *Ultramicroscopy*, 2013, 125, 112-129, http://tem-s3.nano.cnr.it/?page_id=2
7. *L. Allen, T. Josefsson, C. Rossouw*. *Ultramicroscopy*, 1994, 55, 258-267

Applications of Ordering Tie Lines To Represent ALCHEMI Data in Intermetallic Compounds and Complex Oxides

M. Aindow¹, L.V. Gambino², Y.L. Hu³, L.C. Zhang¹

1. Dept. of Materials Science and Engineering, Institute of Materials Science, University of Connecticut, Unit 3136, 97 North Eagleville Road, Storrs, CT 06269-3136, USA.

2. Johnson Matthey, Wayne, PA 19087-1816, USA

3. Dept of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, China

The technique of Atom Location by CHanneling-Enhanced MICROanalysis (ALCHEMI) is a TEM technique for the measurement of local site occupancies in crystals using X-ray or electron spectrometry [1]. There are many important problems for which ALCHEMI could give useful insights, but the technique is not used widely, perhaps in part because the interpretation of ALCHEMI data is perceived as being rather challenging. In a seminal paper by Hou, Jones and Fraser [2] it was shown that such data could be represented graphically in compositional space using an ordering tie line (OTL) construction. Such OTL plots reveal both the sense of the order (site occupancy preference) and the quality of the data in a straightforward fashion, which is easy to interpret. Here we will illustrate the power and versatility of the OTL approach by reviewing ALCHEMI studies on ordered and topologically close-packed intermetallic phases, conducting oxides and epitaxial thin films [3-5].

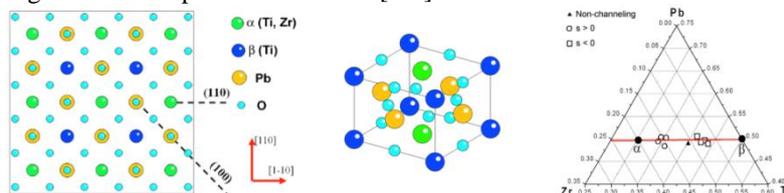


Fig. 1. Example of misfit-strain-induced superlattice ordering in epitaxial $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ films grown on (001) SrTiO_3 substrates revealed by OTL plots of ALCHEMI data [3].

1. J. Taftø, J.C.H. Spence Ultramicroscopy, 1982, 9:243-247.
2. D.H. Hou, I.P. Jones, H.L. Fraser, Philos Mag A, 1996, 74, 741-760
3. L.C. Zhang, A.L. Vasiliev, I.B. Misirlioglu, R. Ramesh, S.P. Alpay, M. Aindow, Appl Phys Lett, 2008, 93, 262903 (1-3).
4. Y.L. Hu, L.C. Zhang, D. Shuman, B.D. Huey, M. Aindow, Scripta Mater, 2009, 60, 309-312.
5. L.V. Gambino, A.B. Freeman, N.J. Magdefrau, M. Aindow, J Mater Sci, 2016, 51, 158-170.

***In situ* ПЭМ и новые возможности исследования формирования, превращений неорганических материалов**

В.Ю. Колосов

Уральский Федеральный университет, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина 51

В последние годы наблюдается резкий и мощный рост публикаций *in situ* ПЭМ, включая исследования быстропротекающих процессов, как с использованием новых технических возможностей микроскопов, камер, приставок, так и объектов исследования и воздействий на них. Это выражается и в росте соответствующих специализированных международных семинаров и конференций, и секций на более общих конференциях по микроскопии, материаловедению, физике и химии, нанонаукам и другим.

В данном докладе проводится краткий обзор по данному направлению ПЭМ с более подробным изложением работ по росту кристаллов и фазовым превращениям в твердой фазе и переключениям, в т. ч. в нанобъектах. Особое внимание уделяется исследованиям фаза-изменяемых материалов для устройств хранения информации, основанным на переходах аморфная фаза-кристалл и структур в них образующихся.

Вначале поясняются и иллюстрируются основные используемые понятия и термины, в т.ч.: *ex situ*, *in situ*, *operando*; LVEM, HVEM, DTEM, ETEM и т.д. След за краткой историей развития предмета кратко характеризуется современные передовые направления применения *in situ* и *operando* ПЭМ, в том числе с высоким временным разрешением, преимущественно вне биологии и объектов живой природы. Приводятся примеры соответствующего уникального оборудования ведущих мировых лабораторий.

Указываются специализированные конференции последних лет, ставшие регулярными, включая участвовавшие симпозиумы в рамках MRS, E-MRS, IMC, EMC, NANO- и других широко известных крупных конгрессов.

Охарактеризованы основные стандартные приставки нагрева, охлаждения, деформации для *in situ* ПЭМ, серийно выпускаемые приставки от специализирующихся на этом фирм, цифровые камеры (преимущества и недостатки различных вариантов их установки), включая модели высокого уровня. Описаны возможности электронного пучка в ПЭМ и СПЭМ режимах как инструмента для локальных манипуляций и отжига.

Наряду с примерами из множества последних обзорных работ по рассматриваемой тематике более подробно изложены некоторые оригинальные исследования, в т. ч. авторские, по фазовым превращениям, росту кристаллов и наноструктур, кристаллизации и переключениям в аморфных пленках материалов для носителей памяти и перспективных запоминающих устройств.

Наномасштабный химический анализ материалов методом атомно-зондовой томографии

С.В. Рогожкин^{1,2}

¹ФГБУ «Институт теоретической и экспериментальной физики имени А.И. Алиханова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, РФ

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

В настоящее время наиболее перспективные разрабатываемые материалы и системы имеют особенности структуры на уровне размеров в несколько нанометров. Продвижение этих разработок в значительной мере сопряжено с развитием методик, позволяющих контролировать состояние материалов на этих масштабах. Наиболее сложной проблемой является одновременная характеристика пространственных особенностей и химического состава на масштабах близких к атомным. Именно в этой области размеров наиболее совершенной методикой является атомно-зондовая томография (АЗТ) [1]. Английское название этой методики: atom probe tomography (APT). АЗТ включает в себя проекционный микроскоп (аналогичный автоионному микроскопу) и времяпролетный масс-спектрометр. Принцип проекционного микроскопа, использующийся в данном приборе, основан на по-атомном испарении образцов-игл с радиусом при вершине примерно 50 нм, что позволяет достичь полей, необходимых для испарения атомов с поверхности при положительном напряжении на образце менее 10 кВ. Напряжение на образце поддерживается на уровне, недостаточном для самопроизвольного испарения. Контролируемое испарение для реализации времяпролетной масс-спектрометрии атомов достигается за счет приложения импульсного воздействия – кратковременного увеличения потенциала на образце или воздействия лазерным импульсом. Испаренные атомы поочередно летят на позиционно-чувствительный детектор, и по координатам прилета на детектор и по времени их пролета можно восстановить распределение элементов в образце и их химическую природу.

Длительное время основным направлением развития этой методики было использование импульсного электрического испарения атомов на поверхности образца-иглы. Существенным ограничением этого направления является невозможность его применения для анализа полупроводников и диэлектриков, а также ограничения в применении к исследованию металлов из-за образования оксидной пленки на образцах при их приготовлении и последующей загрузке в вакуумную камеру томографа. Применение ла-

зерного испарения в атомно-зондовой томографии началось только с появлением лазерных систем с длительностью импульса менее наносекунды, способных с высокой точностью сохранять параметры пучка в течении длительного времени [2]. Активация процесса полевого испарения с помощью лазера производится через возбуждение импульсом лазера электронной подсистемы поверхностного слоя и последующей передачи энергии атомам поверхности.

Несмотря на интенсивное распространение АЗТ в мире, в России эти исследования были сосредоточены в ИТЭФ, где с 2003 года эксплуатируется энерго-компенсированный оптический томографический атомный зонд ЕСОТАР (САМЕСА), использующий электрическое испарение, позиционно-чувствительный детектор на основе оптической камеры и рефлектрон (для компенсации энергии вылетающих с запаздыванием ионов и улучшения разрешения по массе). В 2015 г. в ИТЭФ был разработан и запущен атомно-зондовый томограф с фемтосекундным лазерным испарением ПАЗЛ-3Д [3,4].

Целью настоящей работы является демонстрация возможностей атомно-зондовой томографии, уже реализованных в настоящее время в ИТЭФ [5-13], в том числе на АЗТ с лазерным испарением [14, 15].

1. *M.K Miller*. Atom Probe Tomography. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000, 239 p.
2. *B. Gault et al*. Atom Probe Microscopy. Springer Series in Materials Science, 2012, V. 160, 396 p.
3. *С. В. Рогожкин, А. А. Алеев, А. А. Лукьянчук, А. С. Шутов, О. А. Разницын, С.Е. Кириллов*. Приборы и Техника Эксперимента. 2017, 3, 129-134.
4. *О.А. Разницын, А. А. Лукьянчук, А.С. Шутов, С. В. Рогожкин, А. А. Алеев*. Масс-спектрометрия, 2017, 14, 33 – 39.
5. *С.В. Рогожкин, А.А. Никитин, А.А. Алеев, А.Г. Залужный, А.А. Чернобаева, Д.Ю. Ерак, Я.И. Штрэмбах, О.О. Забусов*. Ядерная физика и инжиниринг, 2013, 4, 73-82.
6. *С.В. Рогожкин и др.* Перспективные материалы, 2011, 5, 29-36.
7. *С. В. Рогожкин, А. А. Богачев, et al*. ФММ, 2014, 115, 1328-1335.
8. *S.V. Rogozhkin, A.A. Aleev, A.G. Zaluzhnyi et al*. J. Nucl. Mater., 2011, 409, 94-99.
9. *С. В. Рогожкин, А. А. Алеев, et al*. ФММ, 2012, 113, 212-224.
10. *С.В. Рогожкин, Н.Н. Орлов et al*. ФММ, 2015, 116, 76-82.
11. *С.В.Рогожкин и др.* Перспективные материалы, 2015, 12, 34-39.
12. *S. Rogozhkin et al*. Nuclear Materials and Energy, 2016, 9, 66-74
13. *S. Rogozhkin, A. Nikitin, N. Orlov et al*. MRS Advances, 2017, 2, 1143-1155
14. *С.В. Рогожкин и др.* Перспективные материалы, 2016, №12, с. 5-15.
15. *С.В. Рогожкин, А. А. Лукьянчук и др.* Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2018, № 5-7 (в печати).

**Микроскопия и сопряженные методы в
материаловедении**

Эффекты облучения материалов быстрыми тяжёлыми ионами

А.Е. Волков^{1,2,3}

¹ НИЦ «Курчатовский Институт», 123182, г. Москва, пл. Курчатова 1, Россия

² Физический Институт им. П.Н.Лебедева РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр. 53, Россия

³ Объединённый Институт Ядерных Исследований, 141980, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри 6, Московская область, Россия

Облучение быстрыми тяжёлыми ионами (БТИ, $E > 1 \text{ МэВ/нукл}$, $M > 20 \text{ а.е.м.}$), тормозящимися в режиме электронных потерь энергии, не имеет аналогов по параметрам. Реализуются огромные плотности энергии, выделяющейся первоначально в электронную подсистему мишени (5-40 кэВ/нм), субпикосекундные и нанометрические пространственно-временные масштабы кинетики возбуждения и релаксации материала [1] (Рис.1). Воздействие пучками БТИ служит основой необычных с точки зрения макроскопических методов новых технологий точечной модификации структуры с уникальным наноразмерным пространственно-анизотропным разрешением (Рис.2).



Рис. 1. а) Параметры быстрых тяжёлых ионов, б) пространственно-временные масштабы кинетики возбуждения и релаксации треков БТИ.

Фундаментальный интерес мотивируется тем, что наблюдающиеся при облучении БТИ эффекты, часто крайне необычны и не поддаются удовлетворительному объяснению в рамках традиционных подходов [2]. Отсутствие адекватных моделей сдерживает развитие технологических методов.

В докладе выделены принципиальные недостатки «макроскопических» моделей кинетики возбуждения и структурных изменений материалов в треках БТИ (кулоновский взрыв, термическая вспышка и др.).



Рис. 2. а) параметры структурно-изменённых треков БТИ, б) примеры структурной модификации материалов пучками БТИ.

В качестве альтернативы, представлена мультимасштабная модель TREKIS [3], описывающая без использования подгоночных процедур кинетику возбуждения и формирования треков БТИ в различных материалах. Модель состоит из связанных между собой блоков: (1) Монте-Карло программа TREKIS, описывающая кинетику возбуждения и релаксации электронов и дырок в треке, ($<100\text{fs}$ после пролёта иона); (2) молекулярно-динамический модуль, рассчитывающий динамический структурный фактор решётки, описывающий эффект коллективной реакции решётки мишени в сечениях рассеяния иона и генерируемых электронов и дырок; (3) молекулярно-динамическая модель структурных изменений в треках БТИ (программа LAMMPS) (до 1 нс). Приведены примеры успешного применения модели к описанию (а) образования треков БТИ в диэлектриках (Al_2O_3) [4] и (б) изменению химического состояния и травления оливинных детекторов в окрестности траекторий БТИ [5]. Сделан обзор возможных направлений р моделей образования треков.

1. W. Wesch, E. Wendler Eds., Ion Beam Modification of Solids, Ion-Solid Interaction and Radiation Damage, Springer Series in Surface Sciences, v.61, Springer, 2016, DOI 10.1007/978-3-319-33561-2
2. Ф.Ф.Комаров, УФН, 2017, 185, 465-504, DOI: 10.3367/UFNr.2016.10.038012
3. N.A. Medvedev, R.A. Rymzhanov, A.E. Volkov, J.Physic D: Applied Physics, 2015, 48, 355303 (24pp), DOI:10.1088/0022-727/48/35/355303
4. R.A. Rymzhanov, N. Medvedev, A.E. Volkov, J.Physic D: Applied Physics, 2017, 50, 475301 (11pp), DOI: 10.1088/1361-6463/aa8ff5
5. S.A. Gorbunov, A.I.Malakhov, R.A.Rymzhanov, A.E.Volkov, J.Physic D: Applied Physics, 2017, 50, 395306 (8pp), DOI:10.1088/1361-6463/aa8153

Совместное использование комплекса разномасштабных методов при исследовании функциональных наноматериалов

Э.М. Пашаев

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

В связи с бурным развитием нанотехнологии и созданием новых материалов, ранее не встречающихся в природе, возросли и сложности в прецизионном определении структурных параметров этих материалов. Поскольку физические свойства таких объектов напрямую зависят от наноразмерных особенностей их структуры, то принципиальную важность приобретают задачи развития методов, позволяющих получать информацию о строении систем на масштабах единиц нанометров. Сложности, связанные с переходом к наноразмерам в большинстве случаев ведут к неоднозначности полученных результатов. Наиболее прямыми и естественными методами изучения объектов, имеющих наноразмерную организацию, являются методы, основанные на рассеянии частиц и излучения с длинной волны суб-ангстремного и ангстремного диапазона. Это в первую очередь электронная микроскопия и поверхностно-чувствительные рентгеновские методы.

Применение только одного метода исследования, как правило, оказывается недостаточно для полноценной характеристики сложного многокомпонентного наноразмерного объекта. Например, исследования методами электронной микроскопии обычно ограничены десятками микрон в одном направлении и не более 100 нм в другом, хотя размеры гетеросистем могут быть на 3-5 порядков больше. В то же время определение подлинной структуры границы раздела и интерфейсов возможно и другими, в частности, рентгеновскими методами. При этом необходимо также помнить, что рентгеновские методы в большинстве случаев носят интегральный характер и не могут учитывать тонких особенностей атомной структуры интерфейсов.

В предлагаемом докладе на примерах исследования магнитных многослойных наноразмерных гетеросистем будут продемонстрированы преимущества разномасштабной диагностики тонких слоев и границ раздела.

Так, совместный анализ экспериментальных данных, полученных методами рентгеновской диагностики (рентгеновская дифрактометрия, рефлектометрия, в том числе, резонансная) и электронной микроскопии (ПЭМ,

ПРЭМ, ЭРМ) позволил выявить структурные особенности слоёв и интерфейсов исследуемых гетеросистем.

При проведении совместного анализа данных электронно-микроскопических, микроаналитических и рентгеновских исследований металлических магнитных периодических систем Fe-Cr-Gd-Cr с различной толщиной слоя Cr получено хорошее соответствие результатов локальных (электронная микроскопия) и интегральных (рентгеновская диагностика) методов структурной характеристики. Установлено, что в системах наблюдается значительная интердиффузия на межслойных границах Cr-Gd. Граница Cr/Gd не является резкой, вблизи интерфейсов образуется переходный слой переменной концентрации. Характерный размер переходной области может достигать 3-6 атомных монослоев. Наблюдаемая асимметрия переходных слоёв, вероятно, связана с различными скоростями диффузии атомов соседних. Было установлено, в системах Fe/Cr/Gd внутри слоёв Gd существуют две кристаллографические фазы – ГЦК и ГПУ. Отмеченные структурные особенности Fe/Cr/Gd позволяют объяснить экспериментально наблюдаемые отличия в их магнитных свойствах.

Методами рентгеновской диагностики и электронной микроскопии изучена микроструктура перспективной для оптоэлектроники системы GaAs/In(As, Bi)/GaAs. Показано, что при формировании слоя In(Bi,As) в присутствии потока Bi успешно происходит релаксация напряжений кристаллической решётки, образовавшихся в ходе низкотемпературного роста, путём формирования кластеров In(Bi, As) и InBi. Обнаружено, что сформированные кластеры имеют кристаллические решётки двух типов: кластеры In(Bi,As) имеют структуру цинковой обманки, такую же, как и матрица GaAs, а кластеры InBi имеют орторомбическую кристаллическую решётку.

Установлено, что, присутствие потока атомов Bi при росте структуры ведёт к релаксации напряжений, возникающих в системе GaAs/InAs в ходе низкотемпературного роста. Проведённые исследования позволяют утверждать, что при описанном механизме роста могут быть сформированы слои КТ-подобных кластеров In(Bi, As), которые в перспективе могут работать как КТ-эмиттеры.

Таким образом, показано расширение возможностей структурной диагностики объектов нанотехнологии за счет создания новых комплексных методов исследований перспективных функциональных наноматериалов с применением рентгеновского излучения и электронов.

Электронная микроскопия силицидов редкоземельных металлов

И.А. Каратеев¹, Д.В. Аверьянов¹, И.С. Соколов¹, А.М. Токмачев¹, О.Е. Парфенов¹, А.Н. Талденков¹, В.Г. Сторчак¹

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

Силицен – кремниевый аналог графена – в перспективе может стать новой платформой для наноэлектроники. Для этого материала, как и для графена, теоретически предсказано большое количество удивительных свойств, таких как: наличие дираковских конусов, квантового аномального эффекта Холла, квантового спинового эффекта Холла и гигантского магнетосопротивления. Однако, в отличие от графена, свободный силицен не был получен. Часть свойств характерных для силицена, таких как дираковский конус, наблюдается и в силицидах различных материалов, в которых атомы кремния расположены слоями. Примером такого соединения является CaSi_2 , в котором силиценовые слои интеркалированы атомами Ca [1]. Но структура CaSi_2 имеет нетривиальную последовательность упаковки силиценовых листов, что затрудняет теоретические и экспериментальные исследования материалов данного типа.

Целью работы было получение и исследование силицидов с более простой упаковкой силиценовых слоев. В частности, для SrSi_2 теоретически предсказано, что, кроме кубического и тетрагонального полиморфов, возможно образование тригональной структуры с простейшей возможной упаковкой силиценовых слоев.

Данный полиморф успешно выращен на подложках Si (001) и Si (111). Его структура была исследована с помощью дифракции быстрых электронов, электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Электронная микроскопия поперечных срезов выполнена на просвечивающем электронном микроскопе Titan 80-300 Cs corr. (Thermo Fisher Scientific, США) с применением методов просвечивающей растровой электронной микроскопии высокого разрешения, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов и электронной дифракции. Установлено, что данный полиморф SrSi_2 имеет тригональную структуру с пространственной группой $R\bar{3}m1$. На рисунках 1 а) и 1 б) представлены темнопольные ПРЭМ изображения данной структуры. Параметры решетки составляют: $a=3,97 \text{ \AA}$, $c=5,13 \text{ \AA}$ [2].

Использование тригонального SrSi_2 на кремнии в качестве подслоя позволило вырастить новый полиморф EuSi_2 , обладающий аналогичной структурой, но с другими параметрами решетки: $a=3,90 \text{ \AA}$, $c=4,92 \text{ \AA}$ (рис. 1 в)). Использование магнитных атомов Eu для интеркаляции силициновых слоев привело к необычным магнитным и транспортным свойствам данного соединения. При температуре ниже 80 К в материале сосуществуют анизотропный антиферромагнетизм и слабое ферромагнитное упорядочивание, а также наблюдается аномальное поведение магнетосопротивления [3]. Это говорит о сложной электронной структуре данного материала, требующей дальнейшего изучения.

Представленная работа проведена при частичной поддержке НИЦ «Курчатовский институт», РФФИ (гранты 16-07-00204, 16-29-03027 и 17-07-00170) и РНФ (грант 14-19-00662).

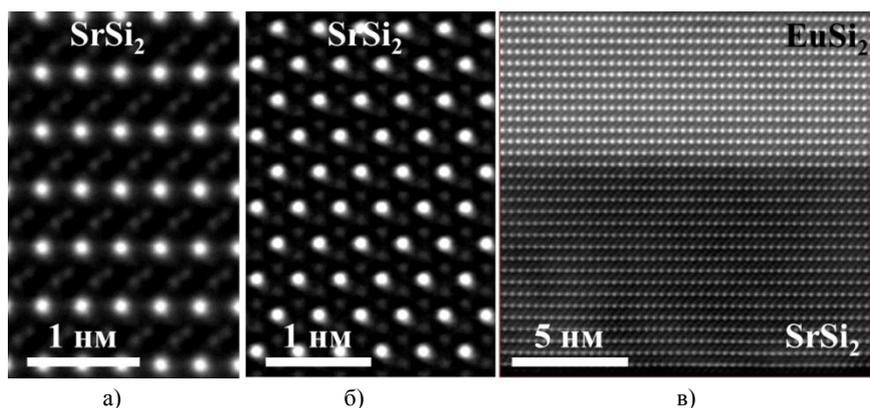


Рис. 1. Темнопольные ПРЭМ изображения выращенных пленок (Titan 80-300 Cs corr.) а) SrSi_2 $B = [2-1-10]$ б) SrSi_2 $B = [0001]$ в) пленка EuSi_2 на SrSi_2 $B = [2-1-10]$

1. E. Noguchi, K. Sugawara, R. Yaokawa, T. Hitosugi, H. Nakano, T. Takahashi, Adv. Mater., 2015, 27, 856
2. A.M. Tokmachev., D.V. Averyanov, I.A. Karateev, O.E. Parfenov, A.L. Vasiliev, S.N. Yakunin, V.G. Storchak, Nanoscale, 2016, 8(36), 16229-16235
3. A.M. Tokmachev., D.V. Averyanov, I.A. Karateev, O.E. Parfenov., O.A. Kondratev, A.N. Taldenkov, V.G. Storchak, Adv. Funct. Mater., 2017, 27 (18), 1606603

Исследование гетероструктур на основе A^3B^5 методами электронной микроскопии

И.Н. Трунькин¹, М.Ю. Пресняков¹, А.Л. Васильев^{1,2}

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

² Институт кристаллографии РАН, Москва Россия

³ Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники РАН, Москва

Структуры на основе A^3B^5 активно используются в производстве транзисторов с высокой подвижностью электронов (НЕМТ), светодиодов, лазерных диодов, фотопроводящих антенн. НЕМТ транзисторы на основе гетероструктур InGaAs/InAlAs обладают рекордными значениями подвижности электронов. Электрофизические характеристики таких систем во многом зависят от их структурных особенностей. Одним из факторов, ограничивающих подвижность электронов, является рассеяние на гетерограницах. Метод просвечивающей (растровой) электронной микроскопии (ПЭМ, ПРЭМ) позволяет исследовать эти структуры на атомном уровне, оценивать гетерограницы, измерять концентрацию дефектов, определять структуру включений.

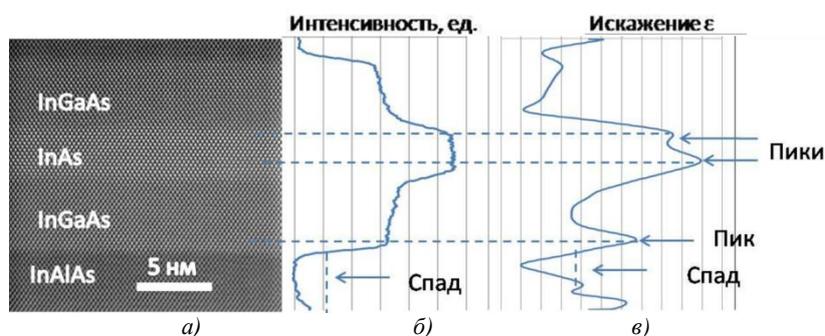


Рис. 1. а) темнопольное ПРЭМ изображения гетеросистемы; б) интегральный профиль интенсивности; в) интегральный профиль напряжений.

ПРЭМ с использованием темнопольного высокоуглового кольцевого детектора позволяет получать изображения с Z-контрастом, при котором контраст областей на изображении зависит от элементного состава. Этот метод позволил определить размеры гетероперехода, резкость гетерограниц измерить концентрацию дефектов упаковки и дислокаций, а также ис-

следовать их структуру, совместно с методом геометрической фазы определять искажения, возникающие в слоях с разными параметрами решетки, и совместно с энерго-дисперсионным рентгеновским микроанализом исследовать состав слоев, оценивать их гомогенность. Сравнивая линейные профили интенсивности сигнала и искажения можно обнаружить области с изменяющимся составом **Рис. 1.**

Этими методами был исследован широкий спектр образцов, выращенных на подложках InP и GaAs с метаморфным буфером. Исследовались гетероструктуры содержащие в слоях квантовых ямах нановставки InAs, выращенные при разных значениях температуры и соотношения давлений потоков групп III/V, содержащие комбинацию из двух нановставок InAs, барьерных слоев GaAs. [1].

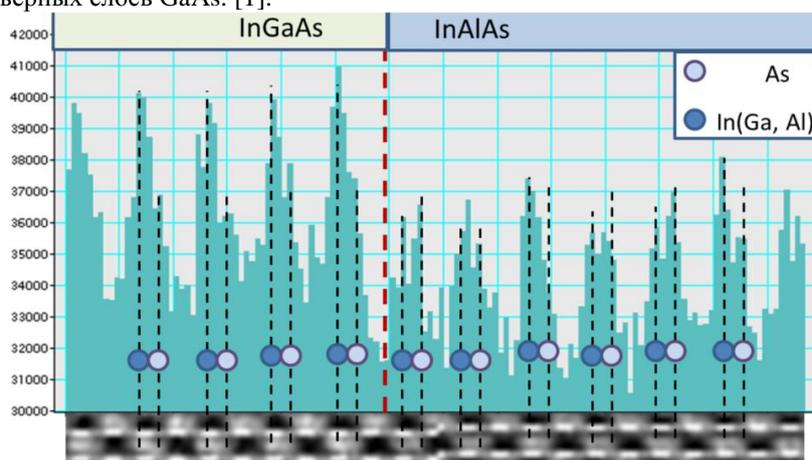


Рис. 2. Темнопольное ПРЭМ изображения с высоким разрешением границы слоев InGaAs/InAlAs с интегральным профилем интенсивности и схемой расположения атомов.

Для определения качества гетерограниц исследовалась интенсивность рассеяния электронов от отдельных атомных колонок (**Рис.2**), этим методом было обнаружено повышенное содержание In в области гетерограниц, а также исследована структура дефектов упаковки.

1. Галиев Г.Б., Климов Е.А., Имамов Р.М., Ганин Г.В., Пушкарев С.С., Мальцев П.П., Жигалина О.М., Орехов А.С., Васильев А.Л., Пресняков М.Ю., Трунькин И.Н. Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования, (2016), № 5. 32.

Высокоразрешающая низковольтная растровая электронная микроскопия пористых полимерных систем

Н.А. Архарова¹, А.С. Орехов^{1,2}, В.В. Клечковская¹

¹ *«Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ Кристаллография и фотоника РАН, 119333, г. Москва, Ленинский пр. 59, Россия*

² *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д.1, Россия*

Исследованию структурных особенностей пористых полимерных систем в последнее время уделяется большое внимание в связи с их активным внедрением в разные области биологии и медицины. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) является мощным методом в исследовании особенностей морфологии и может служить незаменимым инструментом в исследовании 3D структуры пористых полимерных систем. Однако, в связи с большой чувствительностью полимеров к облучению электронным пучком, проведение электронно-микроскопических исследований вызывает радиационные повреждения материала и ставит под сомнение достоверность данных о структуре и морфологии поверхности. Это приводит к поиску новых подходов в РЭМ.

В настоящее время для исследования полимерных систем используется низковольтная растровая электронная микроскопия (ускоряющее напряжение менее 2 кВ) [1]. При определенной энергии пучка электронов, на поверхности полимеров реализуется баланс заряда, что создает возможность проведения локальных исследований, вплоть до наноуровня, без искажений. При этом обнаружено, что для большинства полимерных систем значение энергии баланса заряда менее 1 кэВ. Столь низкие значения ускоряющего напряжения приводят к резкому увеличению диаметра пучка из-за большого вклада коэффициента хроматической абберации, что приводит к уменьшению пространственного разрешения на изображении.

Данная проблема может быть решена с использованием тормозящего излучения («катодной линзы») [2, 3]. Принцип данного метода заключается в прикладывании отрицательного напряжения на образец, вызывая торможение падающих на поверхность образца электронов. Это позволяет использовать большие энергии первичных электронов при низких энергиях взаимодействия электронов с поверхностью образца, что, безусловно, может являться неотъемлемой частью исследования для высокопористых полимерных систем.

На Рис.1. представлены РЭМ изображения поверхности высушенной гель-пленки целлюлозы *Gluconacetobacter xylinum* (GX) при значении энергии баланса заряда 400 эВ с выключенной (а) и включенной (б) «катодной линзой». Благодаря использованию детектора обратно рассеянных электронов в последнем случае удалось не только улучшить разрешение, но и усилить контраст на изображении. По полученным РЭМ изображениям впервые удалось провести оценку размера пор на поверхности гель-пленки целлюлозы GX прямым методом. Значения диаметра пор на верхней поверхности целлюлозы варьируются от нескольких единиц до ста нанометров, при этом характерно узкое распределение пор по размерам с максимумом ~ 10 нм, что коррелирует с полученными ранее результатами по размерам пор методами малоуглового рентгеновского рассеяния и ядерно-магнитного резонанса.

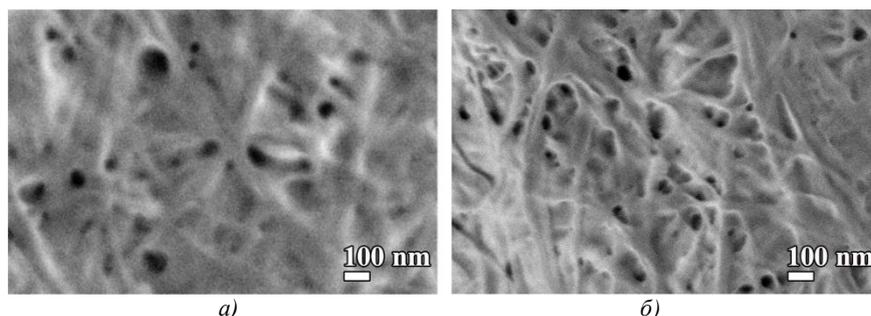


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности целлюлозы *Gluconacetobacter xylinum* в режиме вторичных электронов при энергии пучка электронов 400 эВ - (а), в режиме обратно рассеянных электронов с использованием катодной линзы и энергии пучка 4400 эВ (энергия тормозящего излучения 4000 эВ) – (б).

Таким образом, применение низковольтной растровой электронной микроскопии с использованием «тормозящего излучения» открывает новые возможности в исследовании структурных особенностей пористых полимерных систем.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение №007-ГЗ/Ч3363/26).

1. А.С. Орехов, В.В. Клечковская, С.В. Кононова. Кристаллография, 2017, 62 (5), 735-740.
2. D. Phifer, L. Tuma, T. Vystavel, P. Wandrol and R.J. Young. Microscopy today, 2009, 17 (4),40-49.
3. S. Asahina, T. Togashi, O. Terasaki, S. Takami, T. Adschin, M. Shibata and N. Erdman. Microscopy and Analysis, 2012, S12-15S.

Исследование структуры микрокристаллического бериллия методами электронной микроскопии

О. М. Жигалина¹, Д. Н. Хмеленин¹, А. А. Семенов², А. В. Забродин², А. С. Орехов¹, В. В. Мишин⁴, А. В. Серегин³

¹ Институт Кристаллографии, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

² Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов, Москва

³ Московский государственный технический университет имени Н.Э.Баумана

⁴ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого

Методами просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции, дифракции обратно рассеянных электронов, энергодисперсионного анализа установлены фазовый состав и особенности структуры фольг толщиной 45–90 мкм, полученных из нанокристаллического бериллия в процессе многоступенчатой термомеханической обработки. Показано, что после обработки формируется структура с зерном микронных и субмикронных размеров. Минимальный средний размер зерен бериллия составляет 352 нм. Включения оксида ВеО различных модификаций с тетрагональной (пр. гр. $P42/mnt$) и гексагональной (пр. гр. $P63/mmc$) решеткой отчасти измельчаются при деформации и имеют размер менее 100 нм, располагаются по границам зерен бериллия и в их теле, существенно тормозя миграцию в процессе обработки. Выявленные структурные особенности фольг с субмикронным размером кристаллитов обеспечивают термическую стабильность структурного состояния. Бериллий с такой структурой перспективен для применения в рентгеновском приборостроении, для производства тончайших вакуумно-плотных фольг (менее 10 мкм) с очень высокими физико-механическими характеристиками.

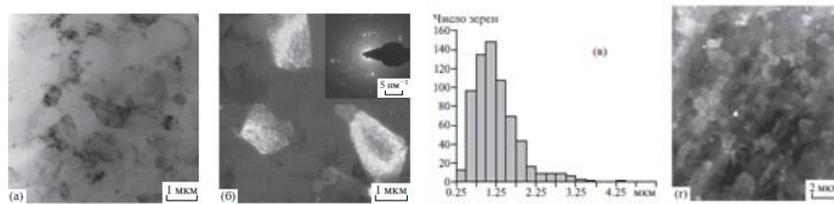


Рис. 1. ПЭМ-изображения образца 1: а) светлопольные изображения зерен Ве; б) темнопольное изображение отдельных кристаллитов; на вставке – дифракционная картина: яркие рефлексы – Ве, кольца – ВеО; в) гистограмма, отражающая распределение зерен по размеру; г) ПРЭМ-изображение зрен с z-контрастом.

Электронно-микроскопические исследования были выполнены с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Федерального агентства научных организаций (Соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26) Минобрнауки России.

1. Бериллий. Наука и технология / *Ред. Вебстер В.М.: Металлургия*, 1986. 624 с.
2. *О.М. Жигалина, А.А Семёнов, А.В. Забродин, Д.Н Хмеленин., Д.А.Брылёв, А.В.Лизунов, и др.* Кристаллография, 2016, 61, 4, 526-534
3. *А.А. Семенов, А.В. Забродин, В.В. Горлевский, М.С. Швердяев, А.В. Лизунов, и др.* Кристаллография, 2017, 62, 17-22.

Структура нанокомпозитов «углеродный носитель - наночастицы металлов»

В.Г. Басу¹, А.Э. Суфиянова^{1,2}, О.М. Жигалина^{1,2}, К.М. Скупов³,
И.И. Пономарев³, Д.Ю. Разорёнов³, Ив.И. Пономарев³

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва

²Московский государственный технический университет имени Н.Э.Баумана,

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

Сбалансированное сочетание электронной и протонной проводимости, газопроницаемости и каталитической активности электродов в мембранно-электродном блоке на протонпроводящей мембране является необходимым условием эффективной работы водородно-воздушного топливного элемента [1-2].

В данной работе изучалась структура углеродных нановолокон с наночастицами металлов. Данные нановолокна в виде матов, полученные методом электроспиннинга с последующим пиролизом и отжигом, после платинирования работают в качестве газодиффузионных катодов (ГДК) мембранно-электродного блока топливного элемента на протонпроводящей твёрдополимерной мембране [1-3].

Углеродные нановолокна с наночастицами металлов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии, HAADF STEM (просвечивающей растровой электронной микроскопии с широкоугловым детектором темного поля), электронной дифракции, ЭДА (энергодисперсионного анализа) с использованием микроскопа FEI Теспаі OSIRIS, оборудованного системой кремниевых детекторов для сверхбыстрого элементного картирования, при ускоряющем напряжении 200кВ.

В ходе работы установили, что частицы Ni (Fm3m) и Fe (Im3m) имеют размер 5-40 нм, располагаются на поверхности и в теле волокон, практически не образуя соединений (рис.1,2).

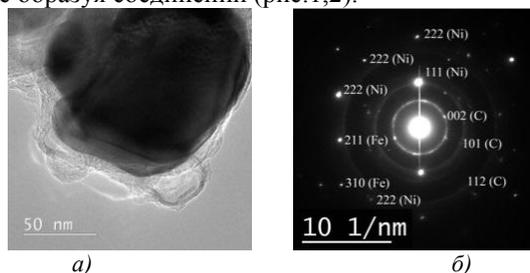


Рис. 1. Структура наночастицы металла: а) ПЭМ-изображение; б) электронограмма

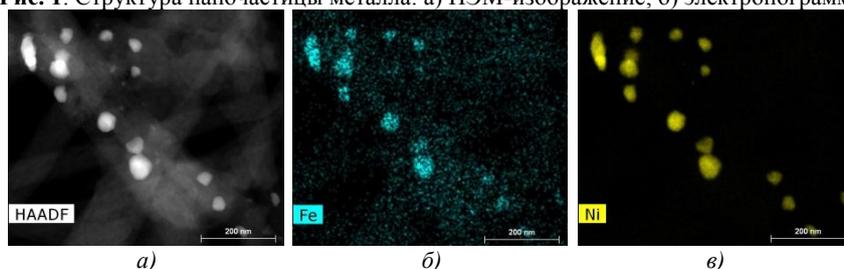


Рис.2. Элементный анализ фрагмента отдельного волокна с частицами металлов: а) HAADF – изображение; б-в) карты распределения химических элементов

Частицы платины имеют игольчатую форму длиной до 20 нм и диаметр 1-3 нм и равномерно покрывают поверхность углеродных нановолокон. Присутствие сажи и наночастиц Fe и Ni в составе композита (рис.3) увеличивают пористость углеродных нановолокон, что необходимо при формировании каталитического газодиффузионного слоя электродов топливной ячейки [3].

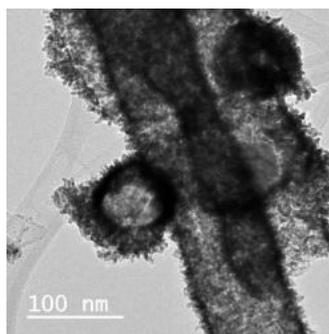


Рис.3. ПЭМ-изображение волокна

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Минобрнауки и Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26) в части электронно-микроскопических исследований.

1. V.G. Zhigalina, O.M. Zhigalina, I.I. Ponomarev. et al. CrystEngComm. — 2017. — Vol. 19, no. 27. — P. 3792–3800.

2. K.M. Skupov, I.I. Ponomarev, D.Y. Razorenov, V.G. Zhigalina, O.M. Zhigalina, I.I. Ponomarev, Y.A. Volkova, Y.M. Volkovich, V.E. Sosenkin. Macromolecular Symposia – 2017- Vol. 375, № 1, p. 1600188 (6 pp)

3. I.I. Ponomarev, Yu.N. Filatov, Iv.I. Ponomarev, I.Yu. Filatov, D.Yu. Razorenov, K.M. Skupov, O.M. Zhigalina, V.G. Zhigalina.. Fibre Chemistry 2017, Volume 49, Issue 3, pp 183–187

Исследование микроструктуры магнитных металлических периодических структур

Ю.М. Чесноков¹, А.Л. Васильев^{1,2}, Г.В. Пруцков³, И.А. Лихачёв¹, Э.М. Пашаев¹, И.А. Субботин¹, Е.А. Кравцов^{4,5}, В.В. Устинов⁴

¹ *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, Россия*

² *Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Ленинский проспект, д. 59, Москва, Россия*

³ *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 101000, Мясницкая, д. 20, Москва, Россия*

⁴ *Институт физики металлов, Уральское отделение РАН, 620990, Софьи Ковалевской, д. 18, Екатеринбург, Россия*

⁵ *Уральский федеральный университет, 620002, Мира, д. 2, Екатеринбург, Россия*

Периодические магнитные металлические многослойные системы, образованные чередующимися наноразмерными слоями магнитных и немагнитных металлов – сравнительно новый класс искусственных магнетиков с уникальными физическими свойствами, которые служат основой для создания новых материалов и устройств наноэлектроники. В последние годы возник значительный интерес к гибридным системам на основе переходных металлов и редкоземельных металлов, которые предложено использовать для получения наноматериалов с большим магнитным моментом. Перспективные компоненты на их основе можно применять в качестве элементов памяти, используя для записи информации направление поворота магнитных моментов (киральность), что причисляет данный тип устройств к элементной базе спинтроники.

Важной задачей является изучение микроструктуры слоев таких структур, так как интердиффузия во время роста и шероховатости границ слоев сильно влияют на магнитные свойства. В данной работе проведены комплексные исследования магнитных периодических металлических систем на основе слоев Cr-Gd-Cr-Fe и Dy-Gd методами просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа, рентгеновской дифракции и резонансной рентгеновской рефлектометрии.

Многослойные структуры выращены магнетронным распылением при температуре 300°K в установке MPS-4000-C6 (Ulvac). Для исследования образцов методами электронной микроскопии были приготовлены поперечные сечения полученных структур с помощью фокусированного ионного пучка (ФИП) Ga⁺ в электронно-ионном микроскопе HeliosNanoLab™

600i (FEI, США). Исследование проводилось в просвечивающем растровом электронном микроскопе Titan 80-300 (FEI, США) с ускоряющим напряжением 300 кэВ, с корректором сферической aberrации, анализатором характеристических потерь энергии электронов (EELS, Gatan, США) и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. Элементное картирование проводили с помощью Super-X ЭРМ (Bruker, США) в просвечивающем/растровом электронном микроскопе S/TEM Tecnai Osiris (FEI, США) при ускоряющем напряжении 200 кэВ.

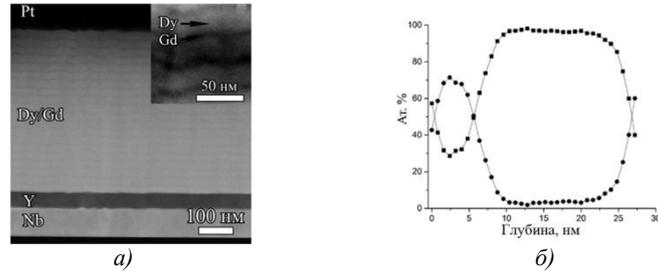


Рис. 1. а) Темнопольное ПРЭМ изображение поперечного сечения многослойной структуры Dy-Gd (на вставке увеличенное изображение); б) Профиль распределения элементов на протяжении одного периода сверхрешетки,

Для полученных структур с различными толщинами слоев сверхрешетки исследована шероховатость (рис. 1 а)), а так же интердиффузия элементов (рис. 1 б)) по данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

Управление морфологией поверхности кремния на основе процессов самоорганизации

Д.И. Роголо¹, С.В. Ситников¹, Е.Е. Родякина^{1,2}, Л.И. Федина¹,
Д.В. Щеглов¹, А.В. Латышев^{1,2}

¹ *Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, г. Новосибирск*

² *Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск*

Целью работы является установление физических закономерностей морфологической неустойчивости поверхности кремния и разработка методов управления морфологией поверхности на основе процессов самоорганизации. В докладе будут представлены основные типы морфологических неустойчивостей и способы создания самоорганизующихся наноструктур на сингулярной и вицинальной поверхности Si при высокотемпературной сублимации, эпитаксиальном росте и адсорбции металлов.

Одним из основных эффектов, приводящих к существенной трансформации морфологии вицинальной ступенчатой поверхности кремния, нагреваемой пропусканием электрического тока, является эффект эшелонирования атомных ступеней [1]. Адсорбированные на поверхности атомы Si (адатомы) дрейфуют в электрическом поле, что в определённых интервалах температур приводит к перераспределению моноатомных ступеней и формированию эшелонов (скоплений) ступеней, разделённых широкими атомно-гладкими террасами. Экспериментально показано, что скорость осаждения Si в процессе высокотемпературной сублимации и величина среднего значения электрического поля вблизи поверхности Si(111) и Si(001) контролируют основные параметры развития морфологической неустойчивости: среднеквадратическую шероховатость, размеры и расстояния между эшелонами ступеней, показатели масштабирования.

Моноатомная ступень на поверхности кремния является природным стандартом для измерения расстояний в субнанометровом диапазоне [2,3]. С использованием эффекта эшелонирования атомных ступеней, а также мезоструктурирования поверхности кремния разработан способ изготовления образцов с широкими (~10 мкм) сингулярными террасами, разделёнными счётным количеством моноатомных ступеней. Показано, что такие образцы могут использоваться в качестве высотных ступенчатых тест-объектов для калибровки сканирующих зондовых микроскопов в интервале высот 0,1–100 нм.

В процессе гомоэпитаксиального роста, сопровождающегося периодическим зарождением, разрастанием и коалесценцией двумерных (2D) островков на поверхности Si(111) при температурах $T=600-770^{\circ}\text{C}$ обнаружено, что сток адатомов кремния в эшелоны ступеней приводит к постепенному формированию между ними ступенчатых пирамидальных волн. Разработан новый подход

к экспериментальному измерению критической ширины террасы для зарождения 2D островков. Показано, что конкуренция между 2D зарождением и стоком адатомов в ступени приводит к увеличению размера критического зародыша 2D островка.

С использованием широких (~100 мкм) террас обнаружено, что длительный рост Si при 600–750°C и высоких скоростях осаждения (>0,05 МС/с) приводит к морфологической нестабильности сингулярной поверхности Si(111). В зависимости от температуры подложки на поверхности наблюдается формирование различных морфологических структур: пирамидальных волн (при $T=600-650^\circ\text{C}$), дендритных островков (при $T\approx 700^\circ\text{C}$) и кинетических холмов (при $T\approx 750^\circ\text{C}$). Все три типа морфологической неустойчивости характеризуются различающимися параметрами временного масштабирования шероховатости поверхности.

Эффект эшелонирования атомных ступеней наблюдается также в отсутствие нагрева постоянным электрическим током при гомоэпитаксиальном росте на поверхности Si(111) при 650–800°C. Кроме того, формирование эшелонов (кластеров) ступеней характерно для начальных стадий осаждения металлов (Au, Cu, Ca и др.), в процессе которого происходит зарождение и разрастание доменов поверхностного силицида, сопровождающееся кластерированием моноатомных ступеней на границе доменов. При длительном осаждении металлов либо германия эшелоны ступеней выполняют роль центров стимулированного зарождения трёхмерных (3D) островков силицида металла либо твёрдого раствора GeSi, соответственно. Длительный рост в таких условиях приводит к увеличению размеров 3D островков и формированию самоорганизующихся наноструктур: нанопроволок, наноколец, нановискеров.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноструктуры». Изучение эффекта эшелонирования атомных ступеней проведены на поверхности Si(001) при поддержке РФФИ (грант № 16-32-00199), на поверхности Si(111) — при поддержке РФФИ (грант № 14-22-00143). Исследование эпитаксиального роста германия на поверхности кремния проведены при поддержке РФФИ (грант № 16-02-00518). Изучение других эффектов самоорганизации проведены в рамках государственного задания (проект № 0306-2016-0012).

1. A.V. Latyshev, A.L. Aseev, A.B. Krasilnikov, S.I. Stenin. Surface Science, (1989), 213, 157–169.

2. Д.В. Шеглов, С.С. Косолюбов, Е.Е. Родякина, А.В. Латышев. пат. RU 2371674.

3. L.I. Fedina, D.V. Sheglov, S.S. Kosolobov, A.K. Gutakovskii, A.V. Latyshev. Measurement Science and Technology, (2010), 21, 054004.

**Новые методы микроскопии, электронной дифракции и
микроанализа**

In situ отражательная электронная микроскопия для изучения атомных процессов на поверхности кристалла

С.В. Ситников¹, Д.И. Рогило¹, С.С. Косолюбов², А.В. Латышев^{1,3}

¹ *Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, г. Новосибирск, Россия*

² *Сколковский институт науки и технологий, 143026, г. Москва, Россия*

³ *Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, Россия*

Изучение атомных процессов на поверхности кристаллов при эпитаксиальном росте, термическом отжиге, травлении газами и адсорбции металлов является актуальной задачей современной физики твёрдого тела. Метод *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии (СВВ ОЭМ) способен визуализировать морфологию поверхности вплоть до отдельных атомных ступеней или доменов сверхструктурных реконструкций непосредственно во время вышеперечисленных процессов. Это позволяет извлекать количественные параметры атомных процессов из экспериментальных данных о кинетике морфологических трансформаций поверхности кристаллов. При этом широко используются различные теоретические модели, базирующиеся на классической теории Бартон, Кабрера и Франка (БКФ) [1].

В основе теории БКФ лежат представления о таких элементарных атомных процессах как: диффузионный скачок адсорбированного атома на террасе, десорбция и адсорбция атома, выход и встраивание атома в атомную ступень и др. Каждый из данных процессов характеризуется некоторым энергетическим барьером или энергией начального и конечного состояния.

С применением СВВ ОЭМ были исследованы процессы формирования сверхструктуры (7×7) на поверхности Si (111) при понижении температуры подложки ниже 830°C, движения регулярных моноатомных ступеней на поверхностях Si (111) и (100) в зависимости от ширины прилегающих террас в условиях сублимации и гомоэпитаксиального роста [2].

Для уменьшения влияния атомных ступеней на атомные процессы, происходящие на террасе, был разработан метод формирования широких круглых террас на поверхности Si (111) диаметром до 200 мкм. Используя данные структуры впервые измерена зависимость концентрации адатомов от расстояния до ступени, из которой определены зависимость длины диффузии адатомов от температуры, энергия активации диффузии адатомов и энергия выхода атома из ступени на террасу. Методом СВВ ОЭМ получена зависимость критического радиуса широкой террасы для зарождения вакансионного островка от скорости сублимации и термического травления молекулярным кислородом. С применением классической теории зародышеобразования [3] определено, что в интервале температур выше 1180°C на террасе формируется высокая концен-

трация вакансий и массоперенос по террасе лимитирован энергией активации $1,5 \pm 0,15$ эВ взаимодействия вакансий со ступенью, при этом размер критического зародыша вакансионного островка оценён в 4 вакансии.

Исследованы атомные процессы на поверхности кремния (111) в условиях адсорбции атомов золота при температурах выше 900°C . Обнаружено, что за счёт растворения атомов золота в объёме кристалла по механизму “kick-out” на поверхность выходят междоузельные атомы кремния, формируя на террасах избыточную концентрацию адатомов и на широких террасах зарождаются островки роста (рис. 1 б-в). На основе анализа кинетики роста островков на широкой террасе (рис. 1 г) оценены энергетический барьер ухода атома золота с поверхности в объём $2,7 \pm 0,2$ эВ и барьер на выход междоузельных атомов кремния из объёма на поверхность $2,2 \pm 0,2$ эВ.

Экспериментальные исследования атомных процессов при адсорбции золота выполнены при поддержке гранта РФФИ 14-22-000143П.

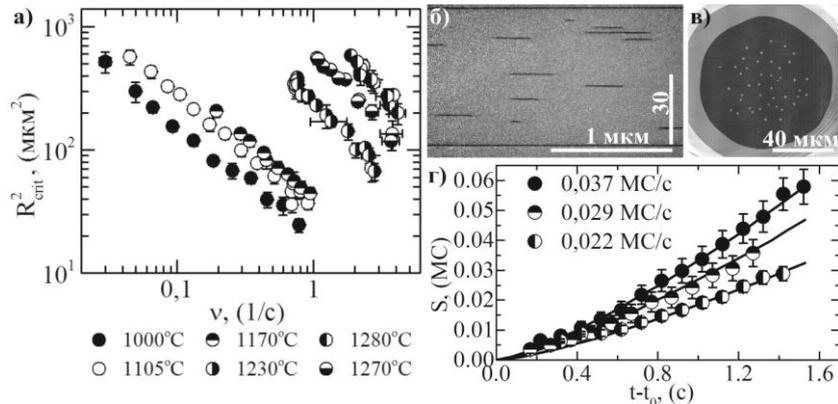


Рис. 1. а) Зависимость квадрата критического радиуса террасы от частоты зарождения островков при различных температурах. б) ОЭМ и в) АСМ изображения зародившихся двумерных островков на широкой террасе поверхности кремния (111) при адсорбции золота. г) Зависимость суммарной площади островков кремния от времени для разных потоков золота на поверхность.

1. W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank. Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A, (1951), 243, 299-358.
2. A. V. Latyshev, A. V. Dvurechenskii and A. L. Aseev. Advances in Semiconductor Nanostructures, (2017), 527.
3. I. Markov. Crystal growth for beginners. Foundations of nucleation, crystal growth and epitaxy, Singapore: World Scientific, (1995), 564

Пороговая обработка электронно-микроскопических снимков наночастиц и аппроксимация моделированных изображений к экспериментальным в задачах дисперсионного анализа

Д.О. Шведченко, Е.И. Суворова

Федеральное государственное учреждение "Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника Российской академии наук", Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова г. Москва, Россия

Наночастицы демонстрируют зависимость магнитных, электрических, оптических и биологических свойств от размеров, что не проявляется у соответствующей объемной фазы. Такая зависимость объясняется возникновением многих свойств наночастиц благодаря квантово-размерным эффектам и многократному увеличению их поверхности [1]. Размеры наночастиц являются критерием качества и эффективности их реакционной способности, поэтому исследование морфологических характеристик необходимо с точки зрения решения фундаментальных задач и разработки всевозможных практических приложений. Аналитическая электронная микроскопия является одним из наиболее эффективных средств для подобных исследований, обеспечивающих возможность визуализировать частицы, определять их форму и непосредственно на изображениях измерять их размеры.

В нашей работе была поставлена цель установить особенности формирования контраста наночастиц на (С)ПЭМ-изображениях и разработать алгоритмы распознавания и измерения наночастиц размером до 10 нм.

В настоящее время большинство доступных программ, позволяющих выполнять дисперсионный анализ наночастиц (ImageJ, FIJI), использует пороговую обработку изображений как для распознавания, так и для выполнения измерений по изображениям наночастиц. Такой подход дает удовлетворительные результаты для частиц с сильным контрастом по отношению к фону. Однако частицы размером несколько нм, расположенные на подложках, в ПЭМ часто имеют очень низкий контраст, усугубляющийся загрязнением поверхности образца из-за присутствия углеводов. Произвольный выбор уровня порога может приводить к различным результатам измерения размера и относительная ошибка для в случае нанометровой частицы может достигать 50%.

В нашей работе было предложено использовать пороговую обработку лишь для распознавания изображений наночастиц, дополнив её при этом такими вспомогательными инструментами как выравнивание фона, пикселизация и «водораздел». Измерение размеров наночастиц было предложено выполнять путем аппроксимации моделированного изображения к экспериментальному, предполагая истинными размеры частицы в рамках модели по выполнению

аппроксимации. Уровень серого g в рамках модели было предложено выражать полиномиальной зависимостью от толщины наночастицы вдоль направления электронного пучка: $g(t) = g_0 + g_1t + g_2t^2 + \dots$. Анализируя особенности формирования контраста наночастиц до 10 нм на (С)ПЭМ-микрофотографиях, было установлено, что для корректного выполнения измерений достаточно использовать полиномы со старшей степенью от 2 до 4.

Зависимость t от координат на микрофотографии в рамках модели (форм-фактор частицы) в общем виде определяется формой частицы, координатами её центра масс и углами ориентации $t = t(x, y, x_c, y_c, \varphi, \chi, \psi)$. Надежность выбранной модели определяется качеством и количеством экспериментальных изображений, полученных под разными углами к электронному пучку. Указанные алгоритмы реализованы нами в программе Анализатор Наночастиц (**АнНа**) [2]. Пока в программе доступен выбор двух возможных форм частиц – сферической и цилиндрической.

Точность измерений АнНа была оценена с использованием смоделированных ПЭМ-изображений наночастиц серебра известных размеров и форм, полученных в JEMS. Для этого была написана программа, выполняющая запись координат атомов серебра в txt-файлы таким образом, чтобы из атомов сформировались наночастицы в заданной ориентации определенной формы и размеров. Полученные txt-файлы загружались в программу JEMS, которая моделировала процесс получения ПЭМ- и ВРЭМ-микрофотографий от соответствующей частицы. Истинные размеры наночастиц на изображениях определялись по смоделированным ВРЭМ-микрофотографиям.

Было установлено, что относительная ошибка измерений АнНа не превышает 10%. В большинстве случаев значение составляло лишь 3–5%. В среднем ошибка измерения снижается с повышением старшей степени полиномиальной модели от 2 до 4. При этом АнНа позволяет получать статистику измерений порядка тысячи частиц в течение нескольких минут, что делает эту программу весьма удобным и надежным инструментом для дисперсионного анализа наночастиц в электронной микроскопии.

1. Sheng W. et al. Size Influence on the Oxygen Reduction Reaction Activity and Instability of Supported Pt Nanoparticles // J. Electrochem. Soc. 159 (2012), № 2. P. B96.
2. Shvedchenko D. O., Suvorova E. I. New Method of Automated Statistical Analysis of Polymer-Stabilized Metal Nanoparticles in Electron Microscopy Images // Crystallography Reports 62 (2017), №5, P. 802-808.

Приготовление электронно-микроскопических образцов поверхностных наноструктур методом фокусированного ионного пучка

Р.Л. Волков

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, Москва, Зеленоград, пл. Шокина, д. 1

Одним из наиболее эффективных методов исследования структуры различных материалов в настоящее время является просвечивающая электронная микроскопия. Она позволяет исследовать строение вещества с разрешением вплоть до атомарного и имеет большую гибкость, обеспечиваемую широким перечнем различных применяемых методик. Однако с ее помощью могут изучаться только тонкие фольги толщиной от нескольких единиц до сотен нанометров.

Наибольшими спектром возможностей, скоростью и прецизионностью препарирования электронно-микроскопических образцов обладает метод фокусированного ионного пучка (ФИП), с применением которого согласно заданному набору шаблонов распыляется материал и формируется тонкая фольга. Наличие в современных приборах помимо ФИП еще и колонны растрового электронного микроскопа (РЭМ) позволяет надежно контролировать процесс утонения образца.

Обычно используемая для приготовления тонких фольг при помощи ФИП методика *in-situ lift-out* позволяет получать образцы с почти плоскопараллельными поверхностями как поперечного, так и планарного сечения. Вместе с тем, при исследовании поверхностных наноструктур, например, гетероструктур или нанопроволок, иногда необходимо, чтобы образец содержал несколько тонких фольг планарного сечения на разном заданном расстоянии от подложки. Они могут быть сформированы путем небольшой модификации методики *in-situ lift-out*.

Начальные этапы препарирования подобных образцов полностью совпадают со стандартным способом: на поверхность с наноструктурами локально осаждается защитный слой платины; в окрестности него с помощью ФИП формируются два параллельных друг другу углубления; образовавшаяся между ними перегородка, которая представляет собой заготовку образца, переносится микроманипулятором и прикрепляется к предметной сетке. Однако на этапе финального утонения вместо стандартного образца с плоскими поверхностями формируется тонкая фольга со ступенчатым профилем, который задается в заранее подготовленном потоковом файле,

содержащем таблицу координат и времени остановки ионного пучка при травлении материала.

На рис. 1а показано РЭМ изображение углеродных наностолбиков (Б), на которое наложены два шаблона (Е) формирования ступенчатых профилей. По горизонтали они для наглядности представлены не в масштабе микрофотографии и смещены друг относительно друга так, чтобы, во-первых, обеспечивать соединение (Д) отдельных участков (Г) тонкой фольги друг с другом и, во-вторых, позволять исследовать границы раздела между ними, например, между слоями в гетероструктуре [1]. Светлопольное изображение, полученное в просвечивающем электронном микроскопе от приготовленного образца с углеродными наностолбиками, показано на рис. 2б.

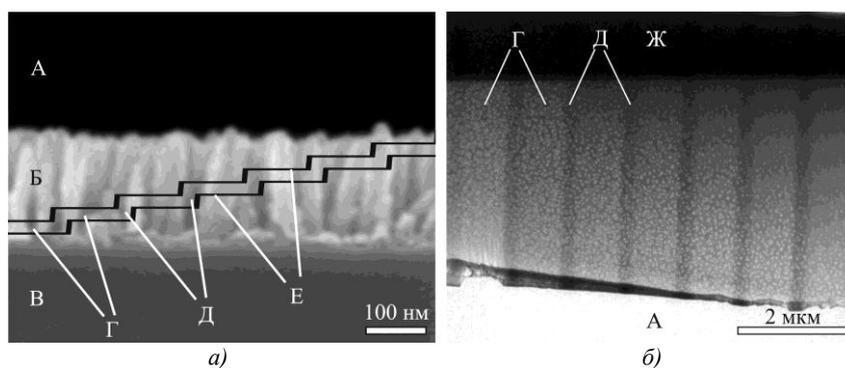


Рис. 1. Схема формирования ступенчатой тонкой фольги из углеродных наностолбиков (а) и светлопольное изображение полученного образца планарного сечения (б). А – участки без образца, Б – углеродные наностолбики, В – подложка, Г – участки тонких фольг, Д – области, соединяющие соседние тонкие фольги друг с другом, Е – шаблоны травления ионным пучком, Ж – защитный слой платины.

С помощью предложенного метода приготовления тонких фольг со ступенчатым профилем методом электронографии определена зависимость доли кристаллического углерода в наностолбиках от расстояния от подложки, найден параметр решетки в разных слоях гетероструктуры InAlAs и выявлены дислокации несоответствия между ними [1], а также изучена структура нанопроволок GaN на разном расстоянии от подложки.

1. Ловыгин М.В., Боргардт Н.И., Бугаев А.С. и др. // Известия вузов. Электроника. 2015. Т. 20. № 4. С. 431–439.

Количественный трехмерный анализ по данным электронно-ионной и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии

А.А. Михуткин¹

¹ *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1*

На сегодняшний день получение количественных данных о микро-, наноструктуре материалов в трех измерениях становится все более востребованным. Сравнительно недавно разработанные методы трехмерной микроскопии, в частности, растровой электронной, электронно-ионной и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (РЭМ, РЭИМ и КЛСМ, соответственно) дают возможность извлечь наиболее полную информацию об исследуемом объекте. Итогом обработки экспериментальных трехмерных данных является количественная характеристика с возможностями разнообразного представления результатов.

Используя РЭМ, возможно реконструировать поверхность исследуемого объекта по двум-трем изображениям, полученным под разными углами по отношению к падающему пучку, методом стереофотограмметрии [1], таким образом превращая его в полноценный инструмент численного измерения поверхностей объектов, подобный атомно-силовому микроскопу. В результате реализации метода генерируется модель поверхности объекта (рис. 1), по которой можно проводить измерения высот неровностей поверхности, вычисления шероховатости, объемов углублений и выпуклостей и других характеристик поверхности.

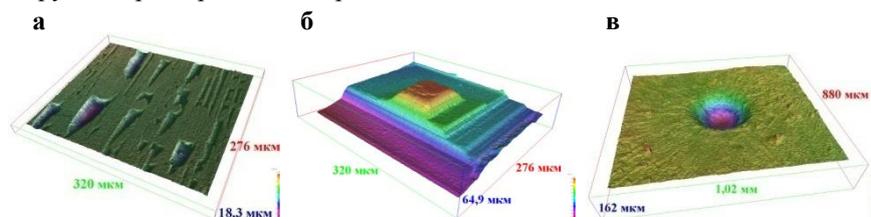


Рис. 1. Реконструкция поверхности различных объектов: а) ленты сплава $Al_{85}Ni_9La_4Fe_2$; б) монокристалла $FeTe_{1-x}S_x$; в) лазерного кратера на медной мишени.

В РЭИМ благодаря использованию комбинации РЭМ и фокусированного ионного пучка (ФИП) появилась возможность трехмерной реконструкции объемной микроструктуры образца с разрешением до нескольких на-

номеров. Это достигается путем последовательных срезов слоев материала определенной толщины с помощью ФИП и регистрации изображений срезов объекта в РЭМ. После многоступенчатой обработки полученных изображений реконструируется трехмерная модель объема образца. Этот метод применим к изучению объектов микроэлектроники (**рис. 2а**), сверхпроводников (**рис. 2б**), пористых образцов, в том числе геологических пород, например, нефтеносных сланцев [2, 3] (**рис. 2в**). По полученным моделям (сегментированным данным) проводится разнообразный численный анализ, зависящий от задачи исследования, например, измерение толщины слоев и размеров особенностей в трех измерениях, вычисление объемных долей материалов в образце, пористости и связности пор и т.п.

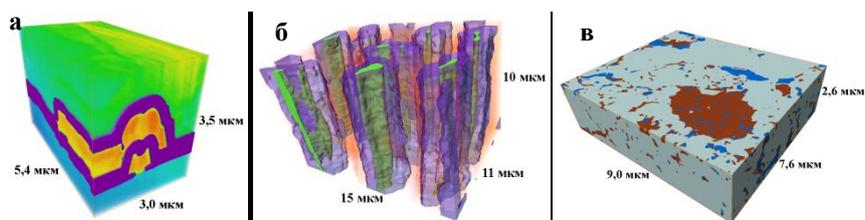


Рис. 2. Трехмерная реконструкция различных объектов: а) области транзистора; б) сверхпроводящих волокон Nb_3Sn ; в) сланцев баженовской свиты.

Благодаря тому что КЛСМ позволяет осуществлять сканирование по глубине образца, существует возможность получать трехмерные массивы данных. В отличие от РЭИМ метод неразрушающий, однако он имеет гораздо меньшее разрешение (по глубине до нескольких сотен нанометров), но очень прост и удобен, позволяет исследовать значительно больший объем материала и подходит для исследования различного рода объектов, включая биологические, которые изучать в РЭИМ было бы затруднительно. Метод хорошо подходит, например, для исследования биосовместимых полимерных матриц [4] (**рис. 3а**). Полученные трехмерные реконструкции позволили произвести всесторонний численный анализ порового пространства и волокон. Стало возможным осуществить моделирование проникновения клеток в пористое пространство матрикса. Также полученные трехмерные модели возможно использовать для последующего моделирования различных процессов в материале, как например, протекания жидкости сквозь пустотное пространство (**рис. 3б**).

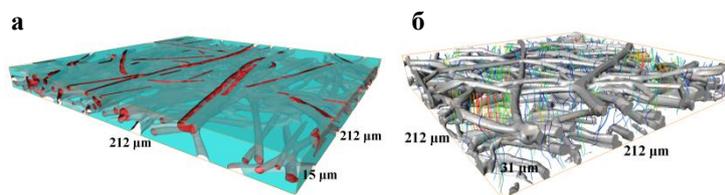


Рис. 3. а) Трехмерная реконструкция матрикса ПА-6; б) Визуализация векторного поля скоростей протекающей жидкости с поверхностной моделью волокон.

1. А.А. Михуткин, А.Л. Васильев. Кристаллография, 2014, 59, 999–1007.
2. А.Л. Васильев и др. Нефтяное Хозяйство, 2015, 10, 28–31.
3. А.А. Mikhutkin *et al.* Imaging & Microscopy, 2017, 4, 22–24.
4. А.А. Mikhutkin *et al.* BioNanoScience, 2018, 8, 511–521.

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ОБЛАСТИ ФОРМИРОВАНИЯ LEEBI ЭФФЕКТА В ГОЛУБЫХ СВЕТОДИОДАХ С МКЯ INGAN/GAN

П.С. Вергелес¹, Е.Б. Якимов^{1,2}

1 ИПТМ РАН, 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6, Россия

2 НИТУ МИСиС, 119049, г. Москва, Ленинский пр., 4, Россия

Известно, что продолжительная инжекция носителей заряда может приводить к изменению оптических и электрических свойств гетероструктур, поэтому изучение влияния облучения низкоэнергетичным электронным пучком (low energy electron beam irradiation – LEEBI) на полупроводниковые материалы и структуры необходимо для корректной интерпретации результатов измерений в РЭМ. Также LEEBI может применяться для исследования механизмов деградации различных гетероструктур, в частности голубых светодиодов с системой множественных квантовых ям (МКЯ) InGaN/GaN.

Исследования влияния облучения электронным пучком на оптические свойства структур с МКЯ InGaN/GaN показали, что LEEBI приводит к появлению в спектре катодolumинесценции (КЛ) новой полосы свечения, смещенной в синюю область по сравнению с исходной линией [1]. Этот результат невозможно объяснить в рамках предложенных ранее моделей: облучение приводит к десорбции поверхностного заряда [2] или активации доноров и/или акцепторов в объеме [3], так как в рамках этих моделей положение полосы эмиссии должно изменяться непрерывно с ростом дозы облучения. Поэтому было предположено, что LEEBI вызывает изменения в области квантовых ям светоизлучающих структур.

Для подтверждения этого предположения были проведены дополнительные измерения. В первую очередь, была исследована зависимость скорости эволюции интенсивности излучения новой линии от времени облучения при разных приложенных к облучаемой структуре напряжениях (Рис.1а). На этом графике кривая 1 соответствует нулевому напряжению, кривая 2 — обратному напряжению, равному 5 В, и кривая 3 — прямому напряжению 2 В. Этот эксперимент показал, что при приложении обратного напряжения происходит замедление формирования новой полосы излучения (кривая 2), в то время как при прямом напряжении наоборот происходит ускорение (кривая 3). Такое различие в скорости формирования новой полосы свечения можно объяснить тем, что при обратном напряжении подавляется инжекция носителей зарядов в активную область, а при пря-

мом наоборот происходит повышение концентрации носителей заряда в квантовых ямах, т.е. концентрация неравновесных носителей в квантовых ямах влияет на формирование новой полосы излучения.

Для того чтобы исключить влияние поверхности, часть светоизлучающих структур была облучена через нижний буферный слой GaN, толщиной несколько микрон. Эти измерения показали, что эффект от облучения наблюдался только при самых высоких доступных ускоряющих напряжениях, так как только при этих значениях энергии пучка первичные электроны могли достигнуть области с КЯ (Рис.1б). Эти результаты в совокупности подтверждают сделанное предположение о необходимости инжекции носителей заряда в квантовые ямы для изменения спектров КЛ при облучении низкоэнергетичным электронным пучком.

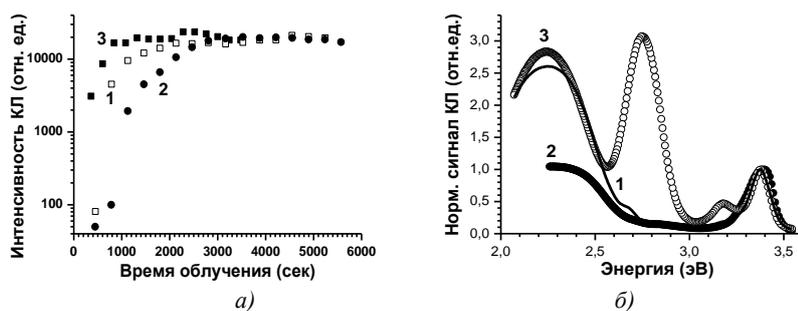


Рис. 1. а) Изменение интенсивности новой синей линии КЛ структуры с 5 квантовыми ямами от времени облучения при 0 В (1), 5 В обратного напряжения (2) и 2 В прямого (3). Доза облучения $4.6 \cdot 10^{-4} \text{Кл/см}^2$. б) Спектры КЛ исходной структуры (кривая 1) и областей, облученных при ускоряющем напряжении 30 кэВ и дозе облучения 10 Кл/см^2 (кривая 2) и 38 кэВ и дозе облучения 7.5 Кл/см^2 (кривая 3).

1. Vergeles, P.S., N.M. Shmidt and E.B. Yakimov, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2011, 10, 33-36
2. Gfroerer, O., C. Gemmer, J. Off, et al., Phys. Stat.Sol. b, 1999, 216, 405-408
3. Jahn, U., S. Dhar, H. Kostial, et al., Phys.Stat.Sol. c, 2003, 0, 7, 2223-2226

Метод восстановления волновой функции электрона и его применение для исследования пиролитических углеродных материалов

А.С. Приходько

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, Москва, Зеленоград, пл. Шокина, д. 1

Высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия (ВРЭМ) благодаря своей локальности и возможности получения изображений в прямом пространстве во многом является безальтернативным методом исследования атомарной структуры различных наночастиц, межзеренных границ, эпитаксиально сформированных тонких пленок и т.д.

Так как рассеяние быстрых электронов базируется на квантово-механических законах, а электронные линзы имеют множество aberrаций, интерпретация микрофотографий на основе зрительного восприятия затруднительна. Один из подходов трактовки результатов электронно-микроскопических экспериментов основывается на восстановлении волновой функции (ВФ) электрона на выходной поверхности образца. Он позволяет находить фазу ВФ, максимальные значения которой в ряде случаев соответствуют спроецированному потенциалу образца.

Процедура восстановления ВФ эффективно применяется для изучения атомарного строения турбостратной углеродной фазы пироуглерода и границы между частицей карбида бора (B_4C) и углеродной фазой в углеситалле (PuC). На рис. 1 приведены два ВРЭМ-изображения при разных дефокусировках объективной линзы ξ и восстановленная фаза ВФ для углеродной фазы пироуглерода. Из ВРЭМ-изображений (рис. 1а, 1б) сделать однозначный вывод об атомарной структуре пироуглерода не представляется воз-

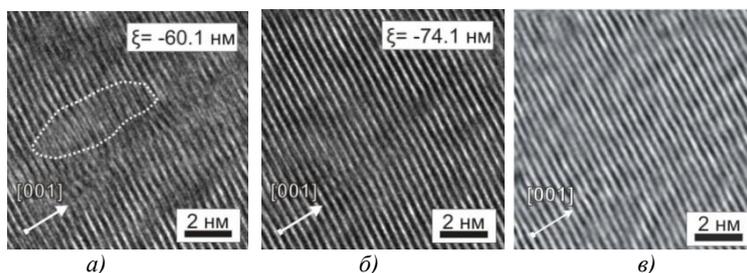


Рис. 1. Дефокусная серия изображений структуры пироуглерода (а, б) и восстановленная фазовая карта ВФ (в).

можным, так как распределение интенсивности при изменении дефокусировки существенно различается. Например, на рис. 1а темные и светлые полосы, отвечающие базисным плоскостям, имеют разрывы и раздвоения. Эти разрывы могут указывать на наличие углеродных доменов, один из которых выделен пунктиром. Однако, при изменении дефокусировки (рис. 1б) распределение интенсивности носит регулярный характер, свидетельствующий в пользу непрерывности базисных плоскостей. Такая же непрерывность плоскостей наблюдается и на восстановленной фазе ВФ (рис. 1в).

Другой пример использования метода восстановления ВФ связан с изучением границы $\text{P}_4\text{C}/\text{B}_4\text{C}$. На рис. 2 приведено распределение фазы ВФ границы $\text{P}_4\text{C}/\text{B}_4\text{C}$.

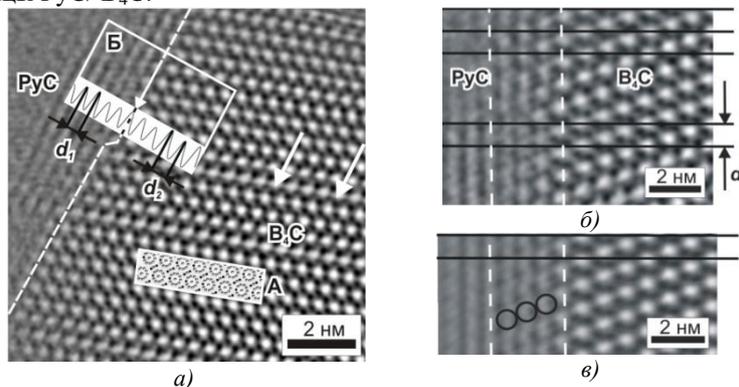


Рис.2 Фазовая карта реконструированной ВФ границы $\text{P}_4\text{C}/\text{B}_4\text{C}$ (а) и иллюстрация ее усреднения вблизи границы раздела (б) и усредненное распределение фазы ВФ (в). В области Б измерялось межплоскостное расстояние в углеродной фазе.

Ее обработка позволила установить, что вблизи границы расстояние между базисными плоскостями составляет $d_1 = 0.368$ нм, что существенно больше, чем вдали от частиц (рис. 2а область Б). Путем усреднения фазы ВФ вдоль границы, как продемонстрировано на рис. 2б, выявлено, что вблизи нее образуется переходный слой протяженностью около 2 нм, в пределах которого трансляционная симметрия частицы влияет на положение атомов углерода в базисных плоскостях (черные окружности рис. 2в).

Таким образом, применение процедуры восстановления ВФ является эффективным методом для исследования атомарного строения материалов и структур с частичным упорядочением атомов, для которых прямой расчет ВРЭМ-изображений на основе атомистических моделей и не представляется возможным.

27 августа 2018 года

**Применение микроскопии в биологии и медицине, Кристо-
ЭМ**

Cryoelectron microscopy in the 21st century Discoveries, Challenges, and Prospects

Elena Orlova

*Institute of Structural and Molecular Biology, Birkbeck College,
Malet Street, London, WC1E 7HX, UK
e.orlova@mail.cryst.bbk.ac.uk*

The last decade has perceived an extremely impressive growth of the role of cryo-electron microscopy (cryo-EM) for structural studies of biocomplexes. For many decades, EM was like the Cinderella of structural studies that was mainly used for identification of shapes of large biocomplexes or organelles in cells. However, the decades of rigorous efforts of many scientists to fulfil theoretical promises of using electrons for imaging of biological molecules at the level of atomic resolution were not in vain and the best representatives of the EM community were recognised in 2017 by the Nobel prize awarded to J. Dubochet, J. Frank, and R. Henderson [1-4].

The last five years in EM were manifested by crucial technical advances in micro technology, improving the electron sources and systems for digital registration of images. It is important to acknowledge the role of improvements in sample preparation where they allowed the retrieval of high resolution structural information from two-dimensional images. The progress in technology was accompanied by the development of mathematical approaches describing image formation in microscopes, algorithms for the fast and efficient processing of recorded images and automation of processing, where subsequent analysis facilitated the determination of structures at near-atomic resolution. These years were distinguished by a large number of structures resolved at a resolution better than 4Å, where one can recognise the interface of protein-protein interactions, reveal different conformations of complexes and understand their function through their dynamic properties [5].

Now we need to fully automate the data collection on electron microscopes, increase the dimensions of digital detectors (whilst reducing at the same time the sizes of individual sensors) and to get powerful computers that will allow us to do statistical analysis of data to distinguish variations in structures. The next important step would be to resolve functional changes of complexes in time [6].

References

1. https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2017/
2. Dubochet J, McDowell AW. Vitrification of pure water for electron microscopy. *J Microsc.* 1981;124:3–4.
3. Frank J. Averaging of low exposure electron micrographs of non-periodic objects. *Ultramicroscopy.* 1975;1:159–62.
4. Henderson R, Unwin PNT. Three-dimensional model of purple membrane obtained by electron microscopy. *Nature.* 1975;257:28–32.
5. Earl LA, Falconieri V, Milne JL, Subramaniam S. Cryo-EM: beyond the microscope. *Curr Opin Struct Biol.* 2017 Oct;46:71-78.
6. Frank J. Time-resolved cryo-electron microscopy: Recent progress *J Struct Biol.* 2017 Dec;200(3):303-306.

Структурная биология: из XX в XXI век

О.С. Соколова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119234, г. Москва, Ленинские горы 1, стр. 12

Структурная биология является разделом молекулярной биологии, биохимии и биофизики и изучает структуры биологических макромолекул в том числе, белков и нуклеиновых кислот. В течение XX века структурная биология преуспела в получении огромных количеств информации и теперь имеет очень реальный потенциал для впечатляющего прорыва, основанный на существующих структурных знаниях. Ключевой элемент этих знаний, ведущих к медицинскому и биотехнологическому применению – структурное понимание биологических механизмов при атомном разрешении. К 2017 г. уже расшифровано более 130 000 третичных и четвертичных структур белков, в их числе крупные молекулярные машины, рибосома [1], мембранные белки [2, 3], белки цитоскелета [4], ферменты и др. Вслед за геномикой, протеомикой, транскриптомикой и метаболомикой появилась отрасль науки “структурная протеомика”. Интересно отметить, что начиная с 1901 года по 2017 год, 68 Нобелевских премий получили структурные биологи.

В 10-х годах XXI века, мы стали свидетелями беспрецедентно бурного развития криоэлектронной микроскопии, выражающееся в получении и публикации трехмерных структур молекул все более быстрыми темпами и со все более высокими разрешениями. Это связано с тем, что электронные микроскопы продолжают улучшаться, ускоряющие напряжения увеличиваются, появились полевые эмиссионные катоды и современные электронно-оптические системы, улучшающие характеристики электронного пучка.

Благодаря постоянно модифицирующемуся компьютерному оборудованию, программное обеспечение, используемое для восстановления карты 3D-плотности из изображений крио-ПЭМ, также становится все более сложным, особенно с внедрением методов анализа изображений на основе максимального правдоподобия и схем 3D-классификации. Наконец, многолетняя работа по полной автоматизации сбора и обработки данных привела к созданию платформ, которые теперь позволяют эффективно использовать инструменты и вычислительные ресурсы, делая крио-ПЭМ макромолекул доступной для более широкого научного сообщества. Это было впечатляюще продемонстрировано определением структуры *de novo* канала TRPV [5] с разрешением 3.4 Å, структуры β-галактозидазы с разрешением 2.2 Å [6] и структуры глутамат-дегидрогеназы с разрешением 1.8 Å [7].

I. Ben-Shem A., Garreau de Loubresse N., Melnikov S., Jenner L. et al // Science (2011). V. 334. P. 1524–1529.

2. Doyle D.A., Cabral J.M., Pfuetzner A., Kuo J.M. et al // Science (1998). V. № 280. P. 69–76.
3. Long S.B., Tao X., Campbell E.B., MacKinnon R. // Nature (2007). V. 450. P. 376–82.
4. Otterbein L.R., Graceffa P., Dominguez R. // Science (2001). V. 293. P. 708–711.
5. Liao M., Cao E., Julius D., Cheng Y. // Nature (2013). V. 504. P. 107–112.
6. Bartsaghi A., Merk A., Banerjee S., Matthies D. et al // Science (2015). V. 348. P. 1147–1151.
7. Merk A., Bartsaghi A., Banerjee S., Falconieri V. et al // Cell (2016). V. 165. P. 1698–1707.

Микроскопия и сопряженные методы в материаловедении

Взаимодействие микроорганизмов с неорганическими веществами: образование биогенных наночастиц.

Е.И. Суворова

*Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника"
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук*

Многие виды микроорганизмов способны участвовать в восстановлении катионов, что открывает возможности производства наноматериалов для применения в био-медицинской и фармакологической областях. Особенностью биосинтеза является то, что происходит он при обычных температурах, давлении, нейтральных средах.

Другой важной областью исследования биоминерализации является способность бактерий восстанавливать ионы тяжелых металлов Cr(VI), U(VI), Se (IV), Au(III) и других, результатом которой является превращение хорошо растворимых в воде токсичных солей в практически нерастворимые осадки или нетоксичные элементные формы. Особое значение бактериальное восстановление приобретает для очистки природных водоемов, при этом стабильность образующегося осадка может обеспечиваться добавлением небольших количеств различных примесей.

Микроорганизмы *Shewanella*, *Geobacter*, *Clostridium acetobutylicum*, *Desulfotomaculum reducens*, *Escherichia coli*, *Delftia acidovorans* и многие другие способны восстанавливать оксиды и соли железа, марганца, хрома, селена, растворённые соединения урана, золота. Особенно интенсивно изучаются возможности бактериального восстановления катионов с образованием наночастиц в присутствии нескольких соединений, включая органические молекулы. Такие виды бактерий, как *Bacillus subtilis*, обладающие способностью к выживанию и спорообразованию в чрезвычайных условиях (высоких температурах, потере влаги), исследуются для понимания механизма перемещения ДНК от других бактерий через окружающую среду с разным химическим составом.

Установление механизма взаимодействия неорганических веществ с микроорганизмами имеет фундаментальное и практическое значение. Было показано, что бактерии используют специальные белки, цитохромы, для взаимодействия с веществами. Вопрос о месте (снаружи и/или внутри клетки) восстановления и образования наночастиц остается открытым. Интерес представляют исследования структуры образующихся частиц, их устойчивость, оптимизация условий для формирования одинаковых по размеру и структуре частиц и возможность дальнейшего их применения, предельные

концентрации ионов в среде, поиск эффективных питательных сред для восстановления и роста микроорганизмов.

Среди методов исследования бактерий и наночастиц, образованных с их помощью, особая роль принадлежит электронной микроскопии благодаря высокой локальности и большим аналитическим возможностям. В настоящей работе представлены результаты структурного и морфологического исследования наночастиц, образующихся с помощью бактериального восстановления катионов.

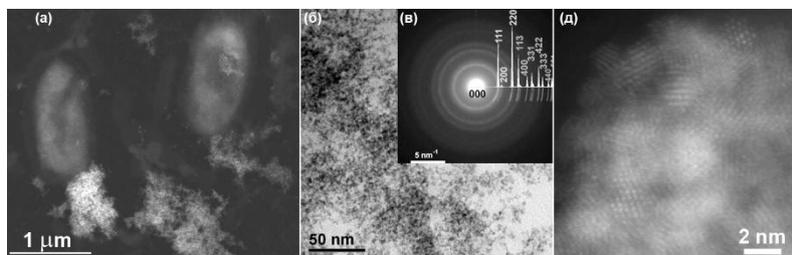


Рис.1. СЭМ наночастиц оксида урана UO_2 , полученных восстановлением ацетата уранила с U(VI) с помощью бактерий *Shewanella oneidensis* MR-1 (а); ПЭМ и электронная дифракция от UO_2 (в,г), высокоразрешающая СПЭМ наночастиц UO_2 .

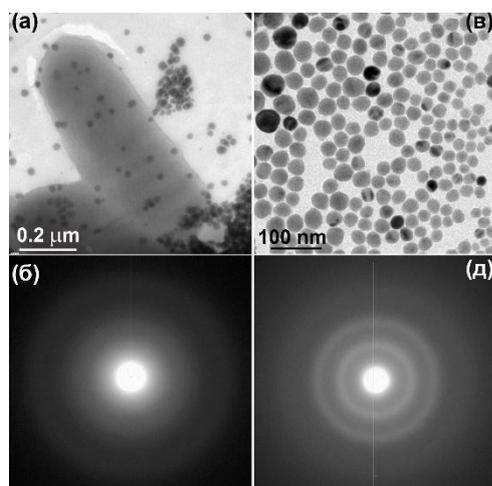


Рис.2. ПЭМ наночастиц Se, полученные из селенистой кислоты с ионом Se(IV) с помощью бактерий *E. coli* (а) и химическим методом с помощью $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SDS}$ (в); соответствующие картины электронной дифракции от частиц (б, д).

Methodology for structure solution of complex aluminides using novel electron crystallography methods

L. Meshi

Department of Materials Engineering and Ilse Katz Institute for Nanosized Science and Technology, Ben Gurion University of the Negev, Beer-Sheva 84105, Israel

Aluminides is an interesting class of materials which is capable to form quasicrystals (QCs), their corresponding 3D periodic phases and other complex intermetallic phases. Mostly these phases have large volume of the unit cell and appear as nano-sized particles dispersed in metallic matrices. Traditional X-ray diffraction methods cannot be used for characterization of their structure due to the lack of single crystals and overlapping and/or broadening of powder diffraction peaks. Thus, Electron Crystallography (which is a combination of electron imaging and diffraction methods for solution of atomic structure of materials) is sometimes the only viable tool for this purpose. For decades, electron diffraction (ED), as a structure solution method, has seen a limited use due to poor data quality arising from dynamical effects. This situation has changed with the invention of Precession ED (PED) which produces quasi-kinematical data [1]. In current presentation, structure solution of complex ternary aluminides applying PED and novel ED Tomography [2] methods will be presented.

1. R. Vincent, P.A. Midgley, Ultramicroscopy 53 (1994) p.271
2. U. Kolb, T. Gorelik, C. Kübel, M.T. Otten, D. Hubert, Ultramicroscopy 107 (2007) 507.

=====

Методика структурного анализа сложных алюминидов с использованием новых методов электронной кристаллографии

Меши Л.

Кафедра материаловедения и Институт Наноразмерной науки и техники им. Илльзе Каца, Университет Бен-Гуриона в Негеве, Беэр-Шева 84105, Израиль

Алюминиды представляют собой интересный класс материалов, способных образовывать квазикристаллы, соответствующие им трехмерные периодические фазы и другие сложные интерметаллические соединения. Большинство этих фаз имеет большой объем элементарной ячейки и появляется как наноразмерные частицы, распределенные в металлической матрице. Традиционные методы рентгеновской дифракции не могут быть использованы для характеристики их структуры из-за отсутствия монокристаллов и перекрытия и/или уширения пиков порошковой дифракции. Таким образом, электронная кристаллография (представляющая собой комбинацию методов электронного изображения и дифракционных методов для изучения атомного строения материалов) иногда является единственным жизнеспособным инструментом для этой цели. На протяжении десятилетий электронная дифракция (ЭД), как метод структурного анализа, имела ограниченное применение из-за низкого качества данных, возникающих вследствие динамических эффектов. Эта ситуация изменилась с изобретением метода прецессии ЭД (PED), который позволяет получать квази-кинематические данные [1]. В настоящем докладе будет представлено структурное решение сложных тройных алюминидов с использованием методов ПЭД и новой ЭД-томографии [2].

1. R. Vincent, P.A. Midgley, Ultramicroscopy 53 (1994) p.271
2. U. Kolb, T. Gorelik, C. Kübel, M.T. Otten, D. Hubert, Ultramicroscopy 107 (2007) 507.

Применение методов аналитической электронной микроскопии в разработке материалов авиационного назначения и оптимизации технологии получения

Лукина Е.А., Зайцев Д.В., Гуляев А.И., Филонова Е.В.

«Всероссийский исследовательский институт авиационных материалов», 105005, г. Москва, ул. Радио 17

Изучение закономерностей структурно-фазового состояния материалов требует всестороннего исследования структуры на макро-, микро-, и нано- уровнях. Необходимо оценивать состояние материала в целом (интегральные дифракционные и микроструктурные методы) и изучать строение отдельных структурных составляющих (локальные дифракционные методы). Исследовательская база, которой обладают современные лаборатории, а также научно-методический потенциал, позволяет исследовать на различных масштабных уровнях любой материал, в частности имеющий сложную структурную иерархию.

Во ФГУП «ВИАМ» ведётся разработка материалов широкого ассортимента, которая зачастую осуществляется по полному циклу: от фундаментальных исследований до выпуска готовой продукции. На этапе поисковых работ реализуются системные исследовательские подходы, основанные на изучении микроструктуры с применением различных методик электронной микроскопии. Проводимые исследования позволяют оценить структурную и фазовую стабильность, определить влияние структурных особенностей на эксплуатационные и технологические свойства материалов. Изучение поверхностей разрушения, структуры зон предразрушения, зародышей трещин и зон пластической деформации, а также определение ориентации зерен и текстуры материала методом дифракции обратноотраженных электронов, позволяют выявлять причины разрушения. Для решения более глубоких задач, таких как изучение механизмов упрочнения и разрушения материалов необходимы знания о строении фаз и межфазных границ, определение их кристаллогеометрических параметров, а также проведение анализа элементного состава с высокой локальностью.

В работе отражены результаты применения методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии при исследованиях современных конструкционных материалов с высокими требованиями к эксплуатационным характеристикам, в том числе композиционных и получаемых с применением аддитивных технологий. Приведены примеры оптимизации параметров технологических процессов, на основании установленных закономерностей структурных изменений при различных режимах термической и термомеханической обработки.

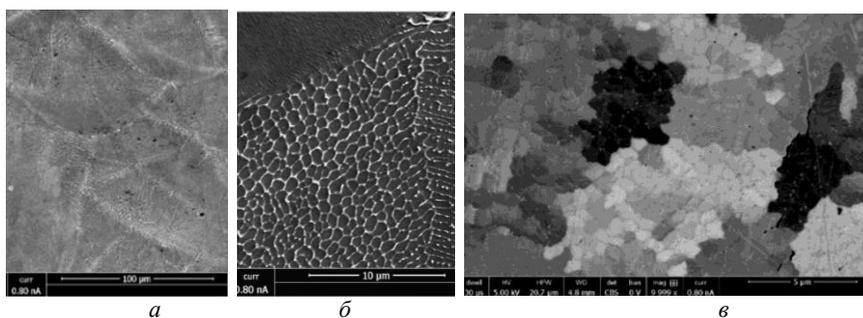


Рисунок 1 – Растровая микроскопия (структура жаропрочного Ni-сплава полученного методом селективного лазерного сплавления): а) ванны расплава; б, в) ячеистая структура

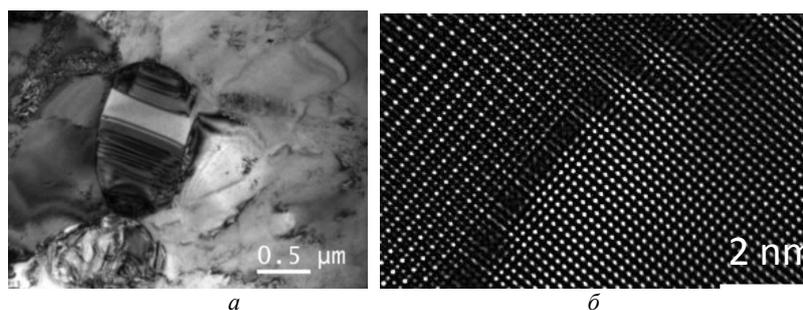


Рисунок 2 – Просвечивающая микроскопия: а) Частица O-фазы с каёмками из α_2 фазы; б) граница раздела фаз γ/MeC в Ni жаропрочном сплаве, полученном методом СЛС после термообработки

1. Гуляев А.И., Яковлев Н.О., Крылов В.Д., Шуртаков С.В. Микромеханика разрушения стеклопластиков при расслоении по модам I и II //Материаловедение. 2016. № 2. С. 13–22.
2. Алексеев Е.Б., Ночовная Н.А., Иванов В.И., Панин П.В., Новак А.В. Исследование влияния алюминия на фазовый состав и термомеханический режим изотермической штамповки интерметаллидного сплава ВТИ-4 // Технология легких сплавов. 2015. №1. С. 57–61.
3. Luke N. Carter, Christopher Martin, Philip J. Withers, Moataz M. Attallah // The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behaviour in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy // Journal of Alloys and Compounds 615 (2014) 338–347

**Применение микроскопии в биологии и медицине,
Крио-ЭМ**

Трехмерная организация эукариотических полирибосом: крио-ЭТ анализ

Ж.А. Афонина¹, Т.Н. Баймухаметов², Д.Н. Лябин¹, Ю.М. Чесноков²,
И.И. Сорокин¹, А.Л. Васильев², В.А. Широков¹

¹ Институт белка РАН, г. Пуцзино, Московская обл., Россия

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

Полирибосомы представляют собой комплексы, состоящие из нескольких рибосом, одновременно транслирующих одну молекулу мРНК. Еще в ранних исследованиях методами классической электронной микроскопии (далее - ЭМ) было показано, что эукариотические полирибосомы в клетках могут иметь различную форму – кольца, двойного ряда, спирали. Подготовка образцов для классической ЭМ, однако, предполагает стадии высушивания образца на подложке и контрастирования солями тяжелых металлов, что может приводить к искажению реальной формы полирибосом. Современный метод крио-электронной микроскопии и томографии (далее - крио-ЭМ и крио-ЭТ) позволяет анализировать структуру полирибосом в условиях, приближенных к нативным. При этом образец замораживается при температуре, близкой к температуре жидкого азота, и исследуется в слое аморфного льда. В данной работе крио-ЭТ подход был применен для анализа структурной организации цитоплазматических полирибосом из клеток HeLa. Поскольку из-за высокой концентрации рибосом *in situ*-исследование всего спектра клеточных полирибосом затруднительно, в качестве образца был использован разбавленный клеточный лизат. Крио-ЭМ подтвердила наличие кольцевых и двурядных структур полирибосом в лизате из клеток HeLa. Плотнупакованные спиральные полирибосомы, исследованные ранее методом крио-ЭТ *in situ* [1], не были выявлены в лизате HeLa. Вероятно, это объясняется тем, что препарат полирибосом был получен из клеток, находящихся в нормальных условиях роста, тогда как плотноупакованная спиральная конфигурация характерна для полирибосом со сниженной трансляционной активностью [2]. Используя крио-ЭТ с последующим усреднением полисомных рибосом (subtomogram averaging), мы определили относительные ориентации рибосом в полирибосомах и провели в них предполагаемый ход цепи мРНК. Циркулярный ход цепи мРНК был впервые подтвержден для кольцевых полирибосом, полученных из эукариотических клеток. Линейный зигзагообразный ход цепи мРНК был найден для двурядных полирибосом. Кроме того, в лизате были обна-

ружены линейные спиралевидные полирибосомы, не имеющие регулярной структуры.

1. F. Brandt, L.A. Carlson, F.U. Hartl, W. Baumeister, K. Grünewald. *Mol. Cell*, 2010, 39, 560–569.

2. A.G. Myasnikov, Z.A. Afonina, J.-F. Menetret, V.A. Shirokov, A.S. Spirin, B.P. Klaholz. *Nature Commun.*, 2014, 5, 5294.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-34-60148.

Применение методов электронной 2D кристаллографии для изучения структуры комплексов белка DPS с ДНК

А.В. Моисеенко¹, К.Б. Терешкина², Н.Г. Лойко², Я.А. Данилова¹,
Ю.Ф. Крупянский³, О.С. Соколова¹

¹Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

²Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН

³Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

В неблагоприятных внешних условиях бактерии, в частности *E.coli*, переходят в стационарную фазу. В процессе этого они вырабатывают в больших количествах белок DPS, который образует комплексы с ДНК, тем самым защищая ее. Известно, что белок DPS формирует двумерные массивы (белковые кристаллы) *in vitro* и этот процесс существенно ускоряется в присутствии ДНК.

Контраст на электронно-микроскопических изображениях биологических объектов, как правило, низкий, так как они состоят из легких атомов и представляют собой аморфные структуры. Это затрудняет изучение объектов, особенно нанометрового масштаба, к которым относится белок DPS, размер одной молекулы белка составляет примерно 9 нм. Соотношение сигнал-шум на получаемых изображениях очень низкое, но может быть улучшено при помощи негативного контрастирования образцов, а также с помощью программной фильтрации изображений. Поскольку комплексы белок + ДНК представляют собой периодические структуры, для их анализа можно использовать методы электронной 2D-кристаллографии.

В качестве объектов исследования в данной работе использовались комплексы DPS+ДНК, полученные в результате смешивания чистого DPS с ДНК различной длины (с длиной кольцевой рBluescript или с короткими фрагментами линейной ДНК) непосредственно на сетке с углеродной подложкой, предварительно обработанной тлеющим разрядом. Все образцы были негативно контрастированы 1% раствором уранилацетата.

Для обработки полученных изображений использовались два метода. Один из них – Фурье-фильтрация. В двумерном частотном спектре изображения можно выделить четкие пики, в которых содержится информация о структуре периодически распределенных объектов, а положения пиков в спектре определяют расположение объектов на изображении. В процессе фильтрации в частотном спектре обнуляется вся информация вне пиков и производится обратное преобразование Фурье. Это позволяет получить изображе-

ние, в формировании которого не участвуют неперiodические структуры, например, углеродная подложка.

Другой метод позволяет построить усредненную проекционную карту периодически повторяющегося объекта. На первой стадии Фурье-фильтрация позволяет выделить в частотном спектре пики, соответствующие периодической структуре. Затем устраняются изгибы и дисторсии наблюдаемой на объекте периодической структуры относительно рассчитанной структуры. Наконец, произведя такие операции над набором изображений с одного образца, полученные данные усредняются и строится проекционная карта. Электронно-микроскопические изображения были получены на микроскопе JEM-2100 (Jeol, Япония) с LaB₆ источником электронов при ускоряющем напряжении 200 кВ, с использованием CCD-камеры Ultrascan 1000XP (Gatan, США). Для обработки изображений использовались программные пакеты GatanDigitalMicrograph (для Фурье-фильтрации) и 2dxFocus (для построения проекционных карт).

В результате анализа представленных образцов было показано, что методы 2D-кристаллографии можно успешно применять для исследования комплексов DPS+ДНК. На полученных изображениях видны различия в структуре комплексов, вызванные различной длиной ДНК. Визуализировать на изображениях отдельные участки ДНК в данной работе не удалось.

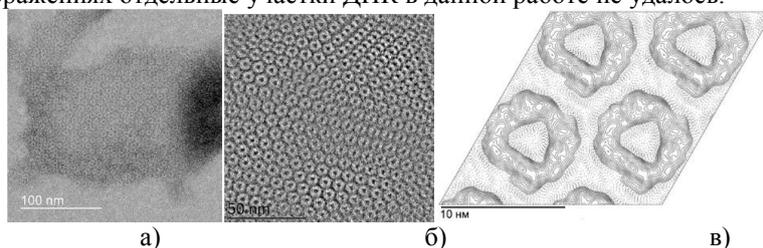


Рис. 1. а) Изображение ПЭМ комплекса белка DPS с рBluescriptДНК; б) Фурье-фильтрованное изображение; в) проекционная карта

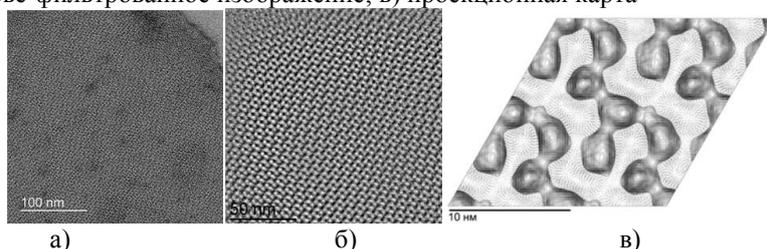


Рис. 2. а) Изображение ПЭМ комплекса белка DPS с короткими фрагментами ДНК; б) Фурье-фильтрованное изображение; в) проекционная карта

Пространственная структура цитохром с нитритредуктазы из бактерии *Thioalkalivibrio nitratireducens*, полученная методом крио-электронной микроскопии

Т.Н. Баймухаметов¹, Ю.М. Чесноков¹, Е.Б. Пичкур¹, К.М. Бойко^{1,2},
Т.В. Тихонова², А.Л. Васильев^{1,3}, А.В. Липкин¹, В.О. Попов^{1,2}, М.В. Ковальчук^{1,3}

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

² Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, Москва, Россия

³ Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Москва, Россия

Крио-электронная микроскопия (крио-ЭМ) в настоящее время является одним из наиболее быстро развивающихся методов структурной биологии. Целый ряд проблем, возникающих, например, при кристаллизации крупных объектов (в т. ч. мембранных белков) для рентгеноструктурного анализа (РСА) или поиске различных структурных состояний молекулярных комплексов, принципиально решим только с помощью крио-ЭМ. Получаемые результаты при этом полностью комплементарны результатам, получаемым классическими рентгеновскими методами [1].

В настоящей работе пространственная структура фермента цитохром с нитритредуктазы из бактерии *Thioalkalivibrio nitratireducens* (TvNiR) [2] была впервые исследована методом анализа проекций одиночных частиц (в англ. ист.: Single Particle Analysis) – основным подходом крио-ЭМ для объектов подобной природы с использованием приборных и вычислительных мощностей Курчатовского научного центра. Данный фермент катализирует реакцию окисления нитрита до аммония без вывода промежуточных продуктов реакции в окружающую среду [2]. Ряд структур TvNiR был получен ранее в диапазоне разрешений 1.4 Å – 2.2 Å [3–5] методами классического рентгеноструктурного анализа (РСА). В растворе и в кристалле фермент находится в состоянии стабильного гексамера, имеющего форму бипирамиды с характерной высотой ~150 Å и основанием ~120 Å [3]. Характеристики гексамера: группа симметрии D₃ и молекулярная масса ~360 кДа, делают TvNiR весьма удобным объектом исследования методом крио-ЭМ. Задача настоящей работы состояла в получении данных крио-ЭМ для гексамера TvNiR и их сравнении с данными, полученными ранее методом РСА.

В работе использовался просвечивающий крио-электронный микроскоп Titan Krios (FEI, США) с КМОП устройством прямого детектирования электронов Falcon II (FEI, США) и корректором сферических аберраций (CEOS GmbH, Германия). В ходе исследования проверена возможная структурная гетерогенность фермента и оценена степень корреляции результатов с полученными ранее данными рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт», <http://скр.nrcki.ru/>, оборудования ресурсного центра «Зондовой и электронной микроскопии» КК НБИКСт НИЦ «Курчатовский институт», а также при частичной поддержке грантов Российского Научного Фонда № 18-41-06001 (в части получения и обработки экспериментальных данных) и № 14-24-00172 (в части подготовки белковых объектов к исследованию).

1. Bai X. chen, McMullan G., Scheres S.H.W. How cryo-EM is revolutionizing structural biology // *Trends Biochem. Sci.* 2015. Т. 40. № 1. С. 49–57.
2. Tikhonova T. V. [и др.]. Molecular and catalytic properties of a novel cytochrome c nitrite reductase from nitrate-reducing haloalkaliphilic sulfur-oxidizing bacterium *Thioalkalivibrio nitratireducens* // *Biochimica et Biophysica Acta - Proteins and Proteomics*. 2006. № 4 (1764). С. 715–723.
3. Polyakov K.M. [и др.]. High-Resolution Structural Analysis of a Novel Octaheme Cytochrome c Nitrite Reductase from the Haloalkaliphilic Bacterium *Thioalkalivibrio nitratireducens* // *Journal of Molecular Biology*. 2009. № 5 (389). С. 846–862.
4. Trofimov A.A. [и др.]. Structure of octaheme cytochrome c nitrite reductase from *Thioalkalivibrio nitratireducens* in a complex with phosphate // *Crystallography Reports*. 2010. № 1 (55). С. 61–67.
5. Trofimov A.A. [и др.]. Structures of complexes of octaheme cytochrome c nitrite reductase from *Thioalkalivibrio nitratireducens* with sulfite and cyanide // *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*. 2010. № 10 (66). С. 1043–1047.

СТРУКТУРА ШАПЕРОНИНА БАКТЕРИОФАГА ОВР ПО ДАННЫМ КРИО-ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Т. Б. Станишнева-Коновалова

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Биологический факультет, Москва, Ленинские горы 1с12

Шаперонины – повсеместно присутствующие белковые комплексы, которые помогают правильно сворачиваться вновь синтезированным или денатурированным белкам в АТФ-зависимой манере. Принято выделять шаперонины первой группы (бактериальные, митохондриальные и хлоропластные) и шаперонины второй группы (присутствующие в цитозоли эукариот и у архей). К основным отличиями двух групп относятся число и разнообразие субъединиц, входящих в состав комплекса, а также механизм закрытия камеры, в которой происходит сворачивание белков. Структуры подавляющего большинства описанных в литературе шаперонинов представляют собой комплексы из двух колец, в котором каждое состоит из 7-9 субъединиц.

В данной работе с помощью метода крио-электронной микроскопии была получена структура однокольцевого шаперонина бактериофага ОВР *Pseudomonas fluorescens*. Несмотря на то, что шаперонин ОВР состоит из 7 одинаковых субъединиц, C7-симметрия присутствует только в зоне экваториальных доменов. В зоне интермедиальных и апикальных доменов симметрия нарушается из-за специфических взаимодействий между парами субъединиц. Эти взаимодействия возникают за счёт особой ориентации апикальных доменов, не наблюдаемой у других шаперонинов и, по-видимому, обусловленной заменами нескольких аминокислотных остатков. Отличия полученной структуры от первой и второй групп позволяют охарактеризовать шаперонин бактериофага ОВР как представителя новой группы шаперонинов.

1. Kurochkina LP, Semenyuk PI, Orlov VN, Robben J, Sykilinda NN, Mesyanzhinov V V. *Expression and Functional Characterization of the First Bacteriophage-Encoded Chaperonin*. *J Virol*. 2012; 86(18):10103–11.

2. Semenyuk PI, Orlov VN, Kurochkina LP. *Effect of Chaperonin Encoded by Gene 146 on Thermal Aggregation of Lytic Proteins of Bacteriophage EL Pseudomonas aeruginosa*. *Biochemistry (Moscow)* 2015; 80(2):172–9.

3. Semenyuk PI, Orlov VN, Sokolova OS, Kurochkina LP. *New GroEL-like chaperonin of bacteriophage OBP P. fluorescens suppresses thermal protein aggregation in an ATP-dependent manner*. *Biochem J*. 2016; 2383–93.

КРИОЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ 70S РИБОСОМНЫХ КОМПЛЕКСОВ С АНТИБИОТИКАМИ.

Е.Б. Пичкур¹, П.С. Касацкий^{3,4}, Е.В. Полесскова³, Е.М. Максимова^{3,4},
Т.Н. Баймухаметов¹, М.Ю. Пресняков¹, А.Г. Мясников⁵, А.Л. Васильев^{1,2},
А.Л. Коневега^{1,3,4}

¹НИЦ «Курчатовский институт»; ²ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН; ³НИЦ "Курчатовский институт" – ПИЯФ; ⁴СПбПУ, Санкт-Петербург, Россия; ⁵Калифорнийский университет, Сан-Франциско, США. eugene.pichkur@gmail.com

Рибосома - это сложный макромолекулярный комплекс, состоящий из РНК и белков, реализующий в живых клетках трансляцию информации с мРНК в последовательность аминокислот. Несмотря на прогресс в изучении структуры и функции рибосом, детальный механизм работы рибосом до сих пор не до конца ясен. Целью данной работы является объяснение молекулярного механизма реакций в цикле элонгации. С этой целью был задействован крио-ПЭМ Krios (FEI, США), оснащенный корректором сферических аберраций и высокоэффективным детектором электронов Falcon II, что позволило установить структуру 70S рибосомы (*E. coli*) с разрешением в среднем 3.2 Å (некоторые части комплекса имеют разрешение 2.8 Å и лучше) в претранслокационном состоянии. Витрификация образца производилась при 4°C и 100% влажности в установке Vitrobot Mark IV (FEI). Было собрано 3783 изображений, полученных при ускоряющем напряжении 300 кВ, увеличении 75000x (размер пикселя 0.859 Å) с дефокусами от -0.6 до -3 мкм. Процесс сбора данных занял 7 дней. Было выбрано 505,830 изображений проекций, которые затем были вырезаны в виде изображений 512x512 пикселей при помощи Relion 2.0.2. После выполнения двумерной классификации сжатых в 8 раз изображений, были выделены усредненные классы, свободные от льда и загрязнений. «Частицы», составляющие эти классы, использовались в дальнейшем для двух раундов трехмерной классификации. Отобранные по итогам 161,188 изображений проекций использованы для финальной трехмерной реконструкции. Разрешение финальной структуры, оцененное после постобработки, составило 3.2 Å. Полученная пространственная структура позволяет идентифицировать сайт связывания антибиотика и положения тРНК, в том числе в новых, ранее не описанных в литературе, промежуточных положениях, соответствующих движению тРНК в процессе транслкации.

Работа поддержана грантом РНФ 17-14-01416.

АСМ исследование влияния температуры на пленки дипептидов из различных сред

А.С. Сафиуллина¹, М.А. Зиганшин¹, С.А. Зиганшина^{1,2}, А.А. Бухараев²

¹Химический институт им. А.М. Бутлеров, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Респ. Татарстан, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18, Россия

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

Дипептиды, способные к самоорганизации с образованием различных наноструктур в зависимости от условий формирования, в настоящее время являются предметом интенсивного исследования. На их основе могут быть получены пористые кристаллы, проявляющие цеолитоподобные свойства, новые биосовместимые материалы, обладающие биологической активностью, повышенной термостабильностью, супергидрофобностью и способностью к люминесценции. Такие материалы находят свое применение при решении задач медицины, энергетики и различных технологий. Одним из популярных способов получения наноструктур на основе олигопептидов является термическая обработка их порошков. При этом исследователи зачастую не учитывают возможность протекания химической реакции в твердой фазе олигопептида, а ограничиваются констатацией факта фазового перехода. В настоящей работе с помощью метода атомно-силовой микроскопии впервые визуализирована химическая реакция, протекающая в твердой фазе дипептида лейцил-лейцин при нагревании [1], **Рис. 1**, а также изучена морфология поверхности пленок лейцил-лейцина и *цикло*(лейцил-лейцина), полученных из различных растворителей до и после взаимодействия с парообразными соединениями [2]. Установлено, что из растворов в метаноле и гексафторизопропанолe дипептид лейцил-лейцин формирует аморфную пленку. При использовании хлороформа, пиридина и дихлорометана в качестве растворителей могут быть получены удлиненные структуры, плоские октогональные кристаллы или паутиноподобные волокна, соответственно. При нагревании аморфной пленки линейного лейцил-лейцина из гексафторизопропанола на ее поверхности формируются плоские прямоугольные пластинки. Аналогичные структуры образует *цикло*(лейцил-лейцин) из раствора в гексафторизопропанолe.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, на самоорганизацию изученных дипептидов существенное влияние оказывает тип растворителя, из которого происходит кристаллизация или парами которого насыщаются их аморфные пленки, а изменения свойств и морфоло-

гии наноструктур на основе лейцил-лейцина, наблюдаемые в литературе при нагревании дипептида выше 177°C , являются результатом его циклизации.



Рис. 1. Визуализация твердофазной реакции циклизации дипептида лейцил-лейцина.

1. M.A. Ziganshin, A.S. Safiullina, A.V. Gerasimov, S.A. Ziganshina, A.E. Klimovitskii, K.R. Khayarov, V. V. Gorbachuk. J. Phys. Chem. B., 2017, 121, 8603-8610.
2. M.A. Ziganshin, A.S. Safiullina, S.A. Ziganshina, A.V. Gerasimov, V.V. Gorbachuk. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19, 13788-13797.

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

Исследование объектов культурного наследия комплексными методами электронной микроскопии

Н.Н. Колобылина¹, Н.И. Шишлина³, А.Ю. Лобода^{1,3}, Э.А. Грешников^{1,4},
А.Л. Васильев^{1,2}, Е.Ю. Терещенко^{1,2}, П.К. Кашкаров¹, Е.Б. Яцишина^{1,2}

*1 Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182
Россия, Москва, пл. Академика Курчатова 1*

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

3 Государственный исторический музей, 109012, Москва, Красная пл., д. 1

4 Институт Археологии РАН, Москва, ул. Дм. Ульянова, 19

Основная тенденция современных исследований музейных экспонатов и археологических артефактов, получившая широкое распространение в мировой практике [1-3], включает в себя комплексное использование методов электронной микроскопии [4-6]. Это позволяет получить подробную информацию об особенностях структуры, элементного и фазового состава артефактов, степени их сохранности и других показателях, которые важны для определения оптимальных методов реставрации, сохранения и демонстрации в музейных экспозициях, а также представляют большую ценность в историографических и археологических исследованиях.

В работе представлены результаты исследований ряда объектов культурного наследия, относящихся к различным эпохам и территориальной принадлежности, которые были представлены Институтом археологии РАН (рис.1) и Государственным историческим музеем (рис.2). В ходе работ, методами электронной микроскопии определен фазовый состав и микроструктура исследуемых объектов, что позволило определить материал, из которого были изготовлены артефакты и высказать предположение о технологии их производства.

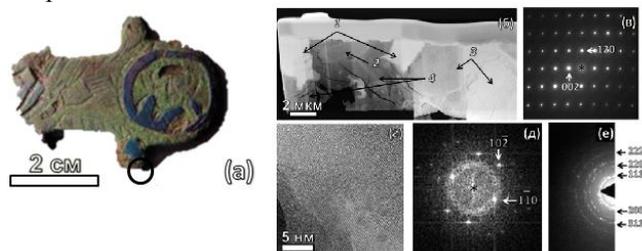


Рис.1(а) - фрагмент древнерусского креста-энколпиона; б – темнопольное ПРЭМ-изображение среза, приготовленного от области металла образца; стрелками указаны зерна следующего состава: 1 – Cu–Sn–Zn, 2 – ZnS, 3 – SnO, 4 – CuO; в – электронограмма от частицы ZnS с осью зоны [210]; г – светлопольное изображение, полученное с высоким разрешением от нескольких частиц состава SnO; д – электронограмма от группы частиц SnO с примесью Р и Si; е – электронная дифракция от частицы Cu.

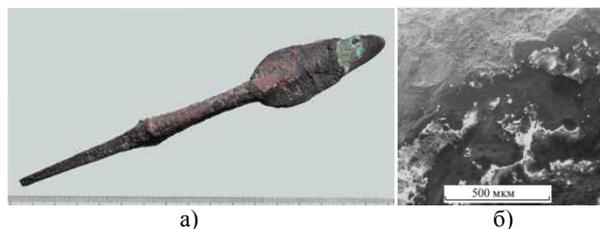


Рис.2(а) –наконечник копья IV тысяч.до н.э. из кургана №1 могильника у станции Новосвободная; (б) – РЭМ – изображение поверхности исследуемого объекта, полученное во вторичных электронах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФ (проект № 17-18-01399)

1. Rehren Th., Pernicka E. Coins, artefacts and isotopes – archaeometallurgy and archaeometry//Archaeometry 50th Anniversary Issue.Vol. 50. Part 2. 2008. Pp. 232-248.
2. Synchrotron radiation and neutrons in art and archaeology. Conference materials.Musée du Louvre, Paris. 9-12 Sept. 2014
3. Материалы совещания-семинара «Естественно-научные методы в гуманитарных науках», г. Москва, 2015 г. НИЦ «Курчатовский институт». – М., 2015.104 с.
4. Goldstein J.I., Newbury D.E., Joy D.C. et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. 3-rd ed. New York: Kluwer Academic Plenum, 2003. 296 p
5. E. Frahm.Scanning Electron Microscopy (SEM): Applications in Archaeology, Encycl. Glob.Archaeol. 2009. P. 6487.
6. А.Л.Васильев, М.В.Ковальчук, Е.Б. Яцишина. Кристаллография, 2016, 61 (6), 845.

Микроскопия и сопряженные методы в материаловедении

Структурная характеристика симплексных мембран на основе полиэлектролитных комплексов хитозана

Орехов А.С.^{1,2}, Клечковская В.В.¹, Кононова С.В.³, Петрова В.А.³, Бакагина Ю.Г.³, Скорик Ю.А.³

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова

² НИЦ «Курчатовский институт»

³ ФБГУН Институт Высокмолекулярных Соединений РАН

e-mail: Orekhov.anton@gmail.com

Объектами исследования служили полислоистые пленки природных полиэлектролитов (хитозан, сульфэтилцеллюлоза, альгиновая и гиалуроновая кислота, каррагинан). При осаждении раствора одного из полиэлектролитов на гелеобразную пленку другого происходит комплексообразование между противоположно заряженными полиэлектролитами. В результате взаимодействия противоположно заряженных ионов на границе раздела происходит самосборка полиэлектролитных комплексов (ПЭК). Такие полислоистые пленки перспективны в качестве материалов для создания пермеационных (ПВ) мембран, однако изучение механизма переноса избирательных ионов через ПЭК-содержащие мембраны пока не привело к ясному пониманию роли ПЭК в процессе разделения, поскольку эти эксперименты проводились в отсутствие необходимой информации о структуре мембраны. Большое количество экспериментальных данных, отражающих влияние условий образования ПЭК (концентрация и отношение полиэлектролитов, тип противоположно заряженных ионных групп, особенности процесса образования ПЭК) на транспортные свойства ПВ-мембран указывает на необходимость изучения структурных аспектов механизма разделения. Особое значение имеют исследования, позволяющие идентифицировать и оценить структурные элементы, которые определяют сопротивление разделительных слоев в мембране. Для такого рода исследований нами был выбран метод растровой электронной микроскопии (РЭМ).

При исследовании материалов с диэлектрическими свойствами (а к ним относятся все рассматриваемые нами полиэлектролиты) методами

РЭМ возникает ряд трудностей, связанных с накоплением заряда на их поверхности. В связи с этим получение неискаженных изображений и определение элементного состава зачастую является непростой задачей. В данной работе для получения РЭМ-изображений и спектров рентгеновского энергодисперсионного анализа от полимерных полислоистых композитных систем, содержащих наноразмерные слои ПЭК, использовали режим низкого ускоряющего напряжения. В работе использованы новые методики, специально разработанные для решения поставленной задачи.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) в части развития методов исследования и Российского научного фонда (Проект № 16-19-10536) в части структурных исследований полислоистых композитов.

Микроструктурный анализ сверхпроводящих лент второго поколения на основе (Gd)BCO с искусственными центрами пиннинга BaSnO₃ и BaZrO₃

А.В. Овчаров¹, И.А. Каратеев¹, В.Н. Чепиков^{2,3}, П.Н. Дегтяренко³, А.Р. Кауль^{2,3}, А.Л. Васильев^{1,4}

¹ НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, Россия

² ЗАО СуперОкс, 117246, Москва, Россия

³ МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

⁴ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333, Москва, Россия

В настоящее время сверхпроводящие ленты второго поколения на основе ReBa₂Cu₃O_{7-δ} (ReBCO), где Re – редкоземельный элемент (Y, Eu, Gd, Nd), активно используются в модернизации мировой сети линий электропередач, изготовлении индукционных нагревателей и двигателей, а также компактных устройств неинвазивной диагностики для медицины. Для использования устройств на основе ВТСП во внешних магнитных полях необходимо обеспечить закрепление вихрей Абрикосова, которые фиксируются на различных несверхпроводящих дефектах. Одно из решений проблемы – контролируемое введение центров пиннинга на основе перовскитных соединений, таких как BaSnO₃ (BSO), BaZrO₃ (BZO), YBa₂(Nb,Ta)O₆ [1-3].

В настоящей работе представлены результаты исследования методами просвечивающей (растровой) электронной микроскопии микроструктуры сверхпроводящих лент на основе GdBCO с искусственными центрами пиннинга BSO/BZO, полученных с различными скоростями роста (375,560 и 750 нм/мин) и различными концентрациями допирующих примесей (0, 6, 12 и 18 мольных процентов).

Тонкие ламели (поперечные и планарные срезы) получали препарированием с помощью сфокусированного ионного пучка в растровом электронно-ионном микроскопе (РЭИМ) Helios Nanolab 600i (Thermo Fisher Scientific, США). Исследование микроструктуры полученных срезов проводилось методами высокоразрешающей (растровой) просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии на микроскопе Titan 80-300 (Thermo Fisher Scientific, США).

Исследования показали, что в допированных образцах в слое сверхпроводника образуются тонкие наноклонны, представляющие собой включения BSO/BZO в сверхпроводящую матрицу (Рис. 1-а, б). Были проведены

расчёты плотности и диаметров образующихся включений, результаты которых хорошо коррелируются с полученными электрофизическими данными. Включения образуют картины Муара, которые позволили в ряде случаев сделать заключение об их микроструктуре (**Рис. 1-в**).

Экспериментальная часть работы была частично выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-03-01298 на оборудовании Ресурсного Центра Зондовой и Электронной Микроскопии (Курчатовский Комплекс НБИКС-технологий, НИЦ «Курчатовский институт»).

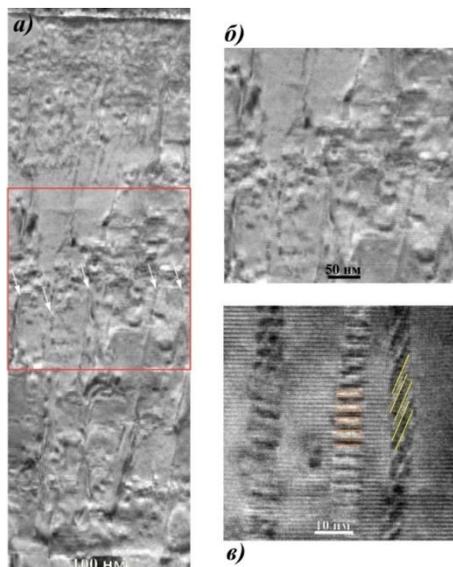


Рис. 1. ПЭМ изображения: а) поперечного среза ВТСП слоя GdBCO (белыми стрелками показаны нанокolonны BSO) и б) увеличенное изображение выделенного участка ВТСП слоя, в) ВРПЭМ изображение сверхпроводящей матрицы GdBCO с нанокolonнами, образующими два типа картин Муара.

1. *MacManus-Driscoll, J. L. et al.* Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + \text{BaZrO}_3$. *Nature Mater.* 3, 439 -443 (2004).
2. *Kaname Matsumoto and Paolo Mele,* Artificial pinning center technology to enhance vortex pinning in YBCO coated conductors, *Supercond. Sci. Technol.* 23 (2010) 014001.
3. *V. Chepikov et al.* Introduction of BaSnO_3 and BaZrO_3 artificial pinning centres into 2GHTS wires based on PLD-GdBCO films. Phase I of the industrial R&D programme at SuperOx. *Supercond. Sci. Technol.* 30 (2017) 124001.

Криогенная сканирующая электронная микроскопия в исследованиях биосовместимых контейнеров для адресной доставки лекарств

Камышинский Р.А.¹, Трушина Д.Б.^{1,2}, Орехов А.С.^{1,2}, Бородина Т.Н.^{1,2}, Букреева Т.В.^{1,2}, Васильев А.Л.^{1,2}

1 НИЦ «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123098

2 ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Ленинский проспект, д. 59, 119333

Для исследования биосовместимых полимерных контейнеров, предназначенных для капсулирования и адресной доставки лекарственных веществ в жидкой форме, предлагается использовать методы криогенной сканирующей электронной микроскопии. Контейнеры представляют собой структуру типа ядро-оболочка, в которой гидрофобное ядро, включающее в себя жирорастворимые компоненты (обладающие, к примеру, противоопухолевой активностью), покрыто полимерной оболочкой. Оболочка сохраняет содержимое контейнеров от окисления и деградации под влиянием внешних факторов. Поверхность контейнеров модифицирована магнитными наночастицами, что позволит концентрировать их в определенной области организма под воздействием внешнего магнитного поля.

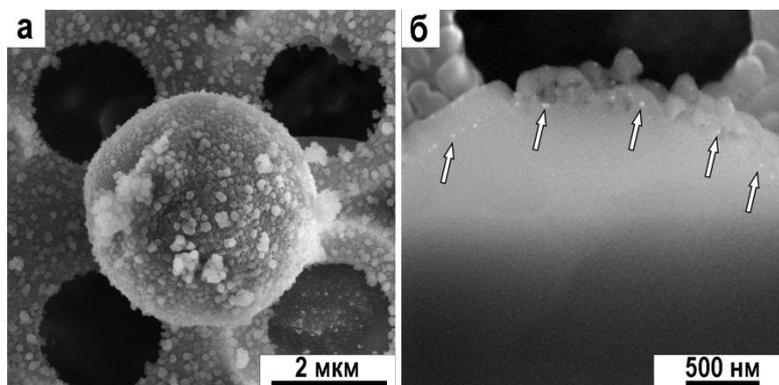


Рис. 1. а) Крио-СЭМ изображение микроконтейнера на электронно-микроскопической сетке. б) Крио-СЭМ изображение поперечного среза микроконтейнера. Стрелками обозначены магнитные наночастицы.

Эксперименты проводились с помощью сканирующего электронно-ионного микроскопа FEI Versa 3D (США), оснащенного криогенной приставкой Quorum PP3010T (Великобритания), при температуре -140°C . Образец был заморожен с помощью переохлажденного азота и перенесен в предварительно откачанную до 10^{-5} Па камеру микроскопа. Приготовление поперечных срезов с помощью сфокусированного ионного пучка позволило исследовать внутреннюю микроструктуру объекта, выявив, в частности, расположение магнитных наночастиц в оболочке. Постепенное повышение температуры позволило изучить деградацию контейнеров. Использованный метод оказался крайне информативным в части исследования полимерных контейнеров с жирорастворимым ядром в нативных условиях в режиме высокого вакуума.

ОСОБЕННОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО СПЛАВА $Al_{90}Y_{10}$ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТКЕ

Е.А. Першина¹, А.С. Аронин¹, Д.В. Матвеев¹, Г.Е. Абросимова¹

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

За годы исследования и использования самых различных функциональных материалов достаточно широкую известность приобрели аморфные металлические стекла. В особенности повышенный интерес вызвали аморфно-кристаллические сплавы. В последние годы в качестве основных способов получения наноструктуры в аморфном состоянии являются контролируемая кристаллизация при термообработке и деформационное воздействие, в основном, методами интенсивной пластической деформации (ИПД). Материалы, созданные при помощи таких методов обработки, проявляют необычайно высокие характеристики, не имеющие конкурентов. К примеру, резко возросший интерес к сплавам на основе Al с добавлением редкоземельных и переходных элементов, объясняется уникальными механическими характеристиками, которые он демонстрирует именно в частично кристаллическом состоянии. Кроме того, сравнительно малый удельный вес таких материалов обуславливает их потенциальное применение в качестве конструкционных материалов.

Механические свойства, как и абсолютное большинство других свойств материала, являются структурно-чувствительными. В известных на сегодняшний день работах было показано, что механические свойства композитных материалов напрямую зависят от характеристик обеих структурных составляющих – как нанокристаллов, так и аморфной фазы. Причем, доля нанофазы в этих материалах напрямую зависит от вида, условий и длительности обработки. В таком случае является очевидным тот факт, что для получения материалов с требуемыми характеристиками необходимо знание механизмов формирования нанокристаллической структуры и их корреляция с соответствующими свойствами сплава.

В данной работе в качестве объектов исследования был взят аморфный сплав на основе Al с добавлением редкоземельного элемента ($Al_{90}Y_{10}$). Основным интересом данной работы представляли структура данного сплава после деформационного воздействия и после термообработки на начальных стадиях кристаллизации. Интересным представлялось изучить структуру нанофазы, образующейся в выбранном аморфном материале в зависимости от условий обработки, для того, чтобы установить корреляцию полученной структуры с механическими свойствами данного материала.

Было показано, что в результате ИПД и термообработки в данном сплаве происходит его частичная кристаллизация. В обоих случаях формируются нанокристаллы алюминия. При этом в деформированном сплаве наноструктура более дисперсная и доля ее ниже, чем в случае термообработки. Кроме этого, было установлено, что форма кристаллов после ИПД и после термообработки различна. В случае ИПД кристаллы имеют не только меньший и постоянный размер, но и более правильную форму при всех степенях деформации, а также являются бездефектными. В то время как кристаллы, сформировавшиеся после термической обработки сплава, имеют более сложную форму, содержат границы двойникования и множественные дефекты упаковки. Определено также, что двойникование наблюдаемых после термообработки кристаллов происходит по оси [111].

Таким образом, в работе было показано, что при помощи деформационной и термической обработок в аморфном материале $Al_{90}Y_{10}$ можно создать композитную структуру, состоящую из нанокристаллов и остаточной аморфной матрицы. Однако она будет иметь существенные различия. Авторами данной работы ранее уже было показано, что сплав $Al_{90}Y_{10}$ демонстрирует гораздо более высокие механические характеристики именно после ИПД. Используя результаты настоящей работы, можно установить, что корреляция критического размера кристаллитов и прочности материала объясняется особенностью структуры самих кристаллитов. Дело в том, что вплоть до некоторого размера (критического) нанокристаллы остаются бездефектными, и благодаря этому препятствуют распространению деформации в аморфной матрице.

Работа выполнена частично в рамках проектов РФФИ (17-43-500809, 16-03-00505).

Формирование и исследование хиральных фотонных наноструктур методами растровой электронной микроскопии

О.Ю. Рогов¹, В.В. Артемов¹, М.В. Горкунов¹, А.А. Ежов²

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Россия

² Физический Факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Метаматериалы на основе структурированных в субмикронных масштабах поверхностей представляют особый интерес для задач фотоники, поскольку обладают электромагнитными свойствами не встречающимися в природе [1, 2]. Современные оптические метаматериалы доказали свою высокую эффективность при использовании в качестве оптических спектральных и поляризационных фильтров [3—6], решении задач усиления стимулированной эмиссии [7], при детектировании концентрации газов [8], биологических объектов и химических соединений [9].

Рассматривается изготовление метаповерхностей на платформе кремний-на-сапфире (SOS) в слое монокристаллического кремния (с-Si) на подложке из Al_2O_3 методом контролируемого травления фокусированным ионным пучком (ФИП) (Рис.1 а, б), и исследование полученных наноструктур методами растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа. Толщина слоя с-Si составляет 300 нм. Используемый режим работы ФИП – ускоряющее напряжение 30 кВ и ток 0,1 нА. В ходе проведения оптической диагностики полученных наноструктур, было выявлено значительное поглощение в видимом диапазоне исходит имплантация в поверхностные слои твердого тела ионов сфокусированного пучка. Решение задачи уменьшения толщины нарушенного слоя и улучшения оптических характеристик кремния является приоритетной для изготовления метаматериалов и метаповерхностей с уникальными оптическими свойствами в кремнии.

После облучения ФИП, формируются слои, которые можно условно разделить на группы, начиная с самых отдаленных в глубину от поверхности: аморфный кремний и поликристаллический толщиной порядка 30 нм, а также более сложные по составу, образующиеся в результате перепыления кремния из образца и при аморфизации кремния. Для компенсации высокого поглощения в видимом спектре света предложена методика термического окисления, результатом которой является частичное восстановление кристаллической структуры кремния в платформе SOS с сохранением точечной симметрии наноструктуры (С4) и восстановление оптической пропускания, что позволяет применять изготовленный метаматериал в оптике.

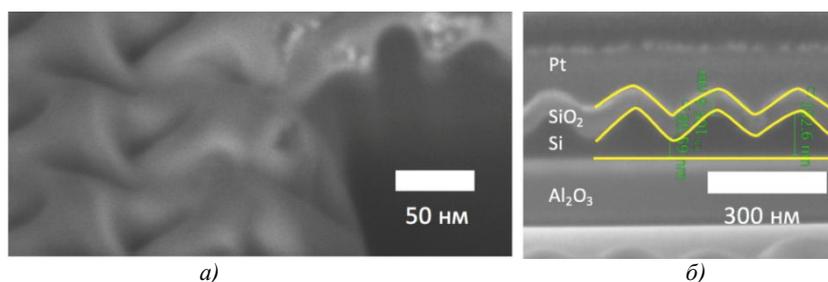


Рис. 1. РЭМ изображения поперечного сечения наноструктуры в SOS, угол наклона 52° : а) наноструктура, изготовленная методом ФИП (до термического окисления); б) после термического окисления.

Для исследования всего объема наноструктуры после облучения ФИП и после термического окисления применялась трехмерная реконструкция методами РЭМ. Данная методика позволяет проводить исследование образца с высоким разрешением (до 10 нм) в объеме, создавая трехмерные модели на основе полученных серий РЭМ-микрофотографий.

Ценность полученных результатов заключается в возможности использования созданных на основе трехмерной реконструкции для задач математического моделирования, дополняя исследования с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, предоставляющие информацию только об отдельном поперечном сечении исследуемого образца.

1. Chirality detection of enantiomers using twisted optical metamaterials / *Y. Zhao* [и др.] // *Nature Communications*. — 2017. — Янв. — Т. 8. — С. 14180.
2. *Cai, W.* Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications / *W. Cai, V. Shalaev*. — Springer, 2009.
3. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation / *J. A. Schuller* [и др.] // *Nature Materials*. — 2010. — Февр. — Т. 9, № 3. — С. 193—204.
4. Giant optical nonlinearity of a single plasmonic nanostructure / *P. N. Melentiev* [и др.] // *Optics Express*. — 2013. — Июнь. — Т. 21, № 12. — С. 13896.
5. Giant Optical Activity in Quasi-Two-Dimensional Planar Nanostructures / *M. Kuwata-Gonokami* [и др.] // *Physical Review Letters*. — 2005. — Ноябрь. — Т. 95, № 22.
6. Plasmonic nanoresonators for high-resolution colour filtering and spectral imaging / *T. Xu* [и др.] // *Nature Communications*. — 2010. — Авг. — Т. 1, № 5. — С. 1—5.
7. *Bergman, D. J.* Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation: Quantum Generation of Coherent Surface Plasmons in Nanosystems / *D. J. Bergman, M. I. Stockman* // *Physical Review Letters*. — 2003. — Янв. — Т. 90, № 2.
8. Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus / *N. Liu* [и др.] // *Nature Materials*. — 2011. — Май. — Т. 10, № 8. — С. 631—636.
9. Plasmonics for future biosensors / *A. G. Brolo* // *Nature Photonics*. — 2012. — Ноябрь. — Т. 6, № 11. — С. 709—713.

Определение типа LPSO-фаз в магниевом сплаве системы Mg-Zn-Y методами электронной дифракции и высокого разрешения (HRTEM)

А.В. Заводов¹, Е.Ф. Волкова¹

¹ *Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов
ФГУП «ВИАМ» ГНЦ, 105005, Россия, Москва, ул. Радио, д. 17*

В процессе исследования сплава системы Mg-Zn-Y в объёме зерна были обнаружены наноразмерные пластинчатые образования, называемые LPSO-фазой (LPSO – long period stacking ordered). Был изучен локальный химический состав, морфология пластин, внутреннее строение, и проведён дифракционный анализ с целью определения типа LPSO-фаз. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было изучено строение пластин на атомарном уровне.

LPSO-фазы наблюдаются как после литья сплава, так и после термобработки, и представляют собой тонкие от 1,5 до 15 нм толщиной пластины, проходящие через всё зерно. Габитусная плоскость пластин располагается в базисной плоскости {001} ГПУ-матрицы твердого раствора Mg.

Локальный химический анализ выявляет повышенное содержание цинка и иттрия в LPSO-фазах. Пластины состоят из чередующихся полос различного контраста, отличающихся по содержанию Zn и Y, что подтверждается детальным PCMA поперёк слоёв отдельных пластин.

Определение типа LPSO-фаз дифракционным методом заключалось в ориентации матрицы вдоль направления типа $\langle 100 \rangle_{\text{Mg}}$, когда одна из призматических плоскостей параллельна плоскости съёмки, а габитусная плоскость пластин LPSO-фаз нормальна столику. На рисунке 1 а приведена электронограмма от матрицы и LPSO-фазы. Количество рефлексов фазы, укладываемых на расстоянии от центрального рефлекса до отражения $(002)_{\text{Mg}}$, и определяет тип фазы. В настоящем примере тип LPSO-фазы соответствует 14Н, что также говорит о кристаллической решётке фазы – гексагональная с периодом $c_{\text{LPSO}} = 7 \cdot c_{\text{Mg}}$.

Определение типа LPSO-фаз методами высокоразрешающей микроскопии практичнее выполнять в режиме STEM в режиме Z-контраста, учитывая периодическое расположение слоёв, обогащённых Zn и Y. Однако и традиционными методом на просвет возможно решение этой задачи. Получение изображений высокого разрешения проводилось в той же ориентации матрицы $\langle 100 \rangle_{\text{Mg}}$. На рисунке 1 б наблюдается периодичность изменения яркости рядов типа 001. Для большей наглядности и надёжности результата мы сделали сечение поперек пластины с построением профиля яркости. На спектрах яркости каждые семь пиков наблюдается резкое падение яркости, что обуславливается перио-

дичностью структуры каждые 7 плоскостей типа (001). Тип настоящей LPSO-фазы также соответствует 14Н.

Более надёжным способом определения периодичности расположения слоёв LPSO-фазы может являться Фурье-преобразование изображений высокого разрешения, являющееся аналогом дифракционной картины. Определение типа по Фурье-изображению выполняется аналогично определению по дифракционной картине.

Третий способ определения типа LPSO-фаз, и наиболее быстрый в исполнении, основывается на том, что период LPSO-фаз всегда кратен целому числу периодов с твёрдого раствора Mg. Поэтому, имея микроскоп даже невысокого разрешения, и зная период с кристаллической решётки твёрдого раствора Mg, достаточно развернуть пластину фазы в торец (без соблюдения ориентации матрицы $\langle 110 \rangle$) и измерить толщину каждой пары светлой-тёмной полос. Разделив на половину периода s_{Mg} получится значение близкое к целому числу. Умножив на два, получим периодичность LPSO-структуры.

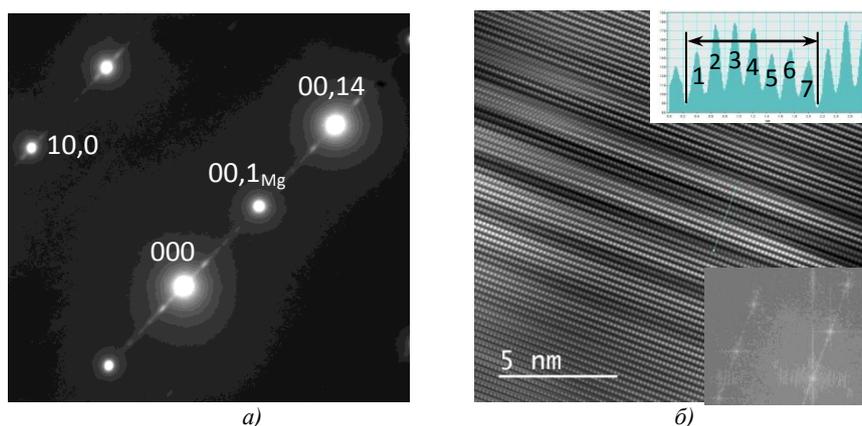


Рис. 1. а) Электронограмма от LPSO-фазы в ориентации матрицы $\langle 100 \rangle_{Mg}$; б) изображение высокого разрешения LPSO-фазы (сверху справа – спектр яркости, снизу справа – Фурье преобразование).

1. E. Abe., A. Ono, M. Yamasaki, Y. Kawamura. Philosophical Magazine Letters, 2011, 91, 690-696.
2. M. Yamasaki, M. Matsushita, K. Hagihara, H. Izuno, Y. Kawamura Scripta Materialia, 2014, 78-79, 13-16.
3. Y. Kawamura, M. Yamasaki Materials Transaction, 2007, 48, 2986-2992.
4. Huan Liu, Kai Yan, Jing-li Yan, Feng Xue, Jia-peng Sun, Jing-hua Jiang, Ai-bin Ma Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27, 63-72.

Стеновые доклады

Секция 1.

**Новые методы микроскопии, электронной дифракции и
микроанализа**

Влияние обработки поверхности на доменную структуру сегнетоэлектрических кристаллов SBN61.

В.О. Ерофеева, Е.В. Барабанова, К.Н. Бойцова

*Тверской государственный университет, 170002,
г. Тверь, Садовый пер., 35, Россия*

В работе исследовалась доменная структура монокристаллов ниобата бария-стронция (SBN61), легированного примесью Co_3O_4 с концентрацией 0,01% методом пьезоотклика, на силовом зондовом микроскопе.

Методом СЗМ исследована топология поверхности образцов с полировкой и свежим сколом в полярном и не полярном направлении. Визуализация доменной структуры производилась методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП). При исследовании полярной поверхности осуществлялась запись нормальной составляющей (рис. 1), на боковом сколе (рис. 2) - латеральной составляющей сигнала пьезоотклика.

Показано, что полировка поверхности приводит к укрупнению доменов (рис. 1,б), в тоже время общий вид доменной структуры не изменяется. Форма доменов аналогична наблюдаемой авторами методом СПМ у кристаллов SBN61 легированных Се [1]. Доменная структура, выявляемая методом травления, имеет размеры на порядок крупнее [2–4].

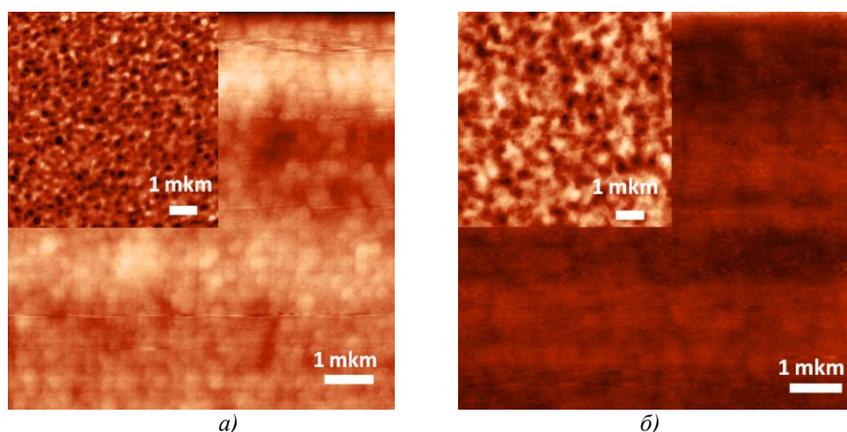


Рис. 1. Изображение рельефа поверхности и доменной структуры (на вставках) полярного среза: а) свежий скол; б) полированная поверхность.

При исследовании свежего бокового скола сначала изучалась естественная (ростовая) доменная структура (рис. 2,а). Наблюдалось два семейства полос направленных под углом 45 градусов друг к другу. Для уточнения вопроса о направлении доменной структуры, в точке на поверхности образца было приложено постоянное поле 10 В, после этого наблюдалось изменение размера полос в одном из направлений (рис. 2,б). Поскольку кристаллы SBN имеют одно полярное направление, то это направление и есть направление полярной оси. Структура полос, наблюдаемая под углом к полярному направлению и одинаково хорошо визуализируемая обоими методами (СЗМ и СМП), по всей видимости, представляет собой слои роста.

Ранее, аналогичные полосы, направленные под углом 45° к полярному направлению, и содержащие в себе домены, наблюдались у кристаллов SBN61 легированных Rh [5].

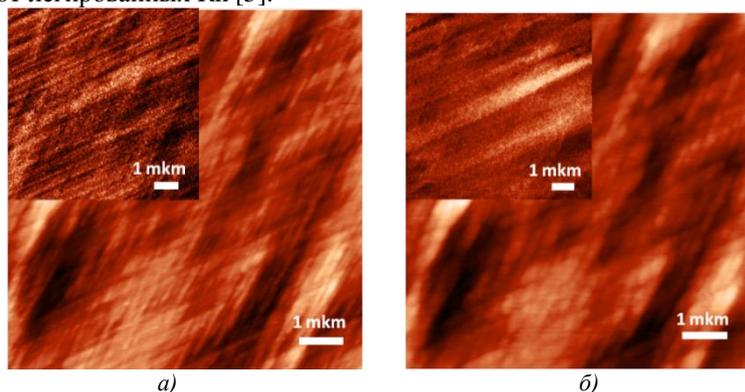


Рис. 2. Изображение рельефа поверхности и доменной структуры (на вставках) бокового скола: а) до воздействия электрического поля, б) после воздействия полем 10 В в течении 1 минуты.

1. V. V. Shvartsman, W. Kleemann. IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, 2001, 53, 2275
2. W. Kleemann. Journal of Advanced Dielectrics. 2012, 1241001.
3. Н. Р. Иванов, Т. Р. Волк, Л. И. Ивлева, С. П. Чумакова, А. В. Гинзберг. Кристаллография, 2002, 47, 1092 – 1099.
4. О. В. Малышкина, А. А. Мовчикова, С. С. Маркова, Б. Б. Педько. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007, №12, 90 – 93.
5. O. V. Malyshkina, A. A. Movchikova, B. B. Pedko, K. N. Boitsova, I. I. Sorokina. Ferroelectrics, 2010, 64 – 70.

Методика панорамного анализа для изучения специфики доменной структуры в кристаллах TGS с профильным распределением примеси.

А.К.Лашкова¹

¹*Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*

Данная работа посвящена исследованию доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата (TGS), послойно легированных примесью хрома, методом атомно-силовой микроскопии.

Кристалл TGS используется как модельная система, на которой изучают влияние пространственного изменения состава на сегнетоэлектрические характеристики. Для практического применения наиболее предпочтительны кристаллы, легированные различными примесями. Образцы были выращены по оригинальной методике в Институте технической акустики НАН Беларуси путем периодического доращивания затравки в растворах разного состава из чистого и содержащего легирующую примесь [1].

Метод АСМ позволил в деталях исследовать конфигурацию доменов на границе ростовых слоев с различным примесным составом и рельеф поверхности. Образцы TGS были исследованы высокоразрешающим методом атомно-силовой микроскопии в режиме пьезоэлектрического отклика, который основан на регистрации локального пьезоотклика материала при приложении переменного электрического поля с помощью проводящего зонда микроскопа. Визуализация доменной структуры производилась путем регистрации сигнала электромеханического отклика. Были получены изображения доменной структуры в кристаллах триглицинсульфата с закономерно неоднородным распределением примеси. Использовали стандартные кремниевые кантилеверы марки C21, балка B с покрытием Pt фирмы Mikroscience.

Изображения размером 80x80 мкм мало информативны для данного исследования, в случае попадания на участок с крупными доменами на одном изображении не умещается полностью даже один домен.

Представить общую картину доменной структуры в разных полосах роста позволяет соединение большого количества последовательных сканов в одно целое изображение. Именно поэтому было решено провести весьма длительное и трудоемкое панорамное исследование образцов. Панорамы собирались путем соединения сканов, снятых последовательно. После каждого сканирования вручную зонд перемещался на расстояние, примерно равное ширине поля сканирования микроскопа для получения целостной картинки поверхности и доменной структуры.

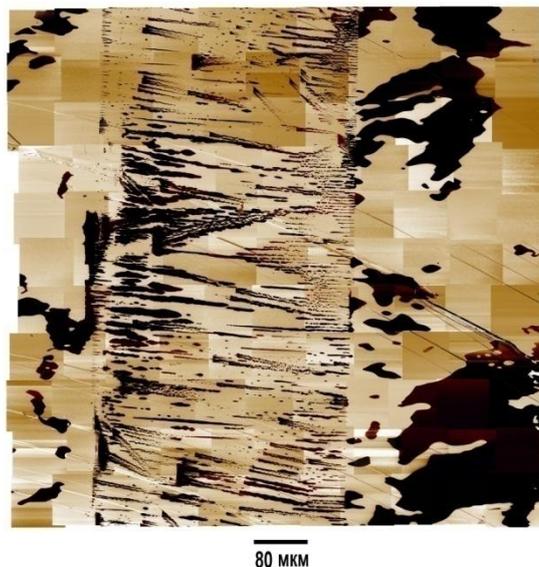


Рис.1. МПО-изображение доменной структуры TGS с примесью хрома (полоса с мелкодисперсной доменной структурой) и без нее.

Доменная структура чистых и примесных участков (Рис.1.) заметно отличается. Вдоль границ слоев располагаются домены достаточно больших размеров, а на примесных участках преобладает мелкодисперсная доменная структура.

Для образца TGS с примесью хрома были рассчитаны статическая униполярность для участка с примесью хрома и без нее, а так же приведенная плотность доменных стенок на единицу площади[2]. Обработка и анализ изображений проводились с помощью программного обеспечения SPIP 6.1.1(ImageMetrology). Статическая униполярность для обоих участков невысока и практически одинакова, а вот приведенная плотность доменных стенок на участке с примесью больше в 3-4 раза.

1. *В.Н. Шут, И.Ф. Кашевич., Б.Э. Воттс. Кристаллография, 2004, 49 (2), 257-261.*
2. *А.Л. Толстихина, Н.В. Белугина, Р.В. Гайнутдинов, Е.С. Иванова, А.К. Лашкова, В.Н. Шут, И.Ф. Кашевич, С.Е. Мозжаров. Кристаллография, 2016, 61(6), 975-981*

Морфологические особенности технической натрий-карбоксиметилцеллюлозы марки 75 и ее влияние на вязкость формируемых растворов

И.А. Лисниченко¹, А.А. Григорян¹, А.В. Филиппова¹, Ф.М. Болдырев¹, В.С. Березовский²

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

² Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова, 346428, г. Новочеркасск, Ростовская обл., Россия

Водорастворимый полимер натрий - карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ) со степенью замещения от 0,5 до 1 широко производится промышленностью и находит применение как стабилизатор, загуститель, пленкообразователь. Возможность регулировать с помощью Na-КМЦ реологические свойства растворов делает полимер востребованным в нефтяной, строительной, текстильной и других видах промышленности. Растворимость полимера зависит от состава, способов получения и морфологических особенностей исходного целлюлозного сырья. В настоящей работе выявлялась морфология технической Na-КМЦ марки 75, изготовленной из целлюлозы сульфатной беленой и полубеленой, как фактор, в значительной степени обуславливающий реологические свойства ее растворов.

Морфологию исходных целлюлоз и произведенных полимерных порошков Na-КМЦ исследовали с помощью электронно-сканирующих микроскопов Quanta 200 (ЦКП «Нанотехнологии ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова»). На рис. 1 приведены РЭМ - изображения исходных целлюлоз. На рис. 2 - синтезированных в идентичных условиях порошков Na-КМЦ.

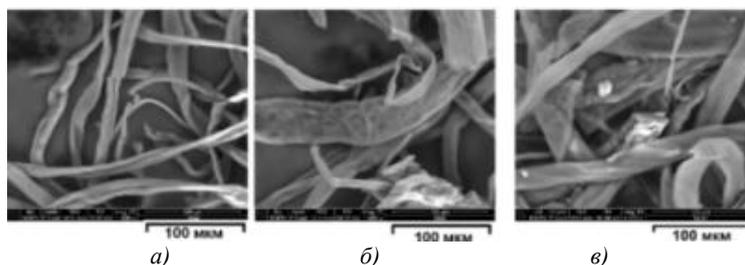


Рис. 1. Изображения исходной целлюлозы:
а) хлопковой; б) сульфатной беленой; в) сульфатной полубеленой

Элементный анализ производился с помощью системы микроанализа EDAX Genesis 2000 XMS 30, сопряженной с SEM FEI Quanta 200. Реологические характеристики суспензий определены на ротационном вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO.

Фибриллы сульфатной целлюлозы имеют в поперечнике размеры от 5 мкм до 60 мкм, хлопковой – от 5 мкм до 15 мкм, но в целом морфология близка. Структура синтезированных порошков Na-КМЦ морфологически отличается. Более плотная упаковка волокон с образованием монолитных агрегированных волокон характерна для Na-КМЦ, изготовленной из сульфатной беленой целлюлозы (рис. 2 б). В водном растворе такие агломераты менее растворимы и способствуют понижению вязкости. Относительно рыхлые структуры наблюдаются на изображениях рис. 2 а, в. Как показал элементный анализ, во всех случаях включения, с размерами от 600 нм до 4 мкм, между волокнами идентифицируются как микрочастицы хлорида натрия.

Как следствие, вязкость растворов Na-КМЦ, изготовленных из сырья целлюлозы сульфатной беленой (10-170 мПа·с) – минимальна, хлопковой – максимальна (200-800 мПа·с), сульфатной полубеленой – имеет промежуточные величины 100-200 мПа·с. Во всех случаях, как показали исследования, по мере понижения pH растворов от 12 до 7 вязкость растворов уменьшается при фиксированной температуре (20 ± 1)° С.

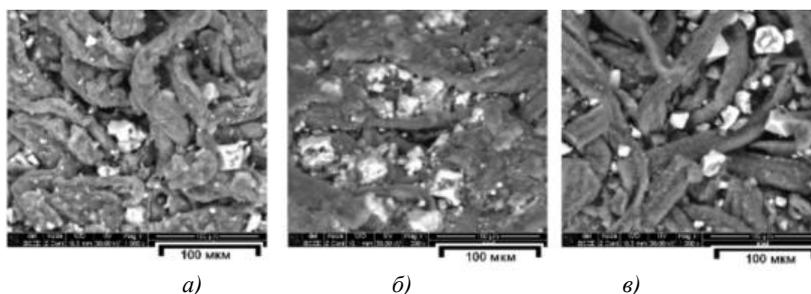


Рис. 2. Изображения порошка Na-КМЦ синтезированного из целлюлозы: а) хлопковой; б) сульфатной беленой; в) сульфатной полубеленой

Таким образом, использование электронной микроскопии порошковых образцов натрия - карбоксиметилцеллюлозы позволяет дифференцировать продукт по вероятностным реологическим откликам.

Субнанометровая литография атомно-гладкой поверхности полупроводника зондом АСМ

Н.Д. Прасолов¹, И.А. Ермаков¹, П.Н. Брунков^{1,2}, А.А. Гуткин², С.Г. Конников²

¹ Университет ИТМО, 197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр. д. 49, Россия

² ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул. д. 26, Россия

Показано, что обработка атомно-гладкой поверхности полупроводников зондом атомно-силового микроскопа (АСМ) как в контактном режиме, так и в режиме наноиндентации приводит к локальному изменению топографии поверхности и ее потенциала, который был измерен с помощью сканирующей кельвин-зонд-микроскопии (СКЗМ). Значение этих изменений зависят как от силы, приложенной к зонду АСМ, так и от его скорости во время сканирования [1,2]

Для описания этих экспериментальных данных была разработана модель, которая показала, что малое значение контактной области между зондом (диаметр порядка 10 нм) сканирующего зондового микроскопа и исследуемой поверхностью позволяет реализовать под поверхностью высоконапряженную область. Моделирование методом молекулярной динамики (МД) показало в приповерхностных атомных слоях образуется область с высоким значением локального тензора напряжений Грина-Лагранжа. Появление точечных дефектов в этой области может быть описано при помощи кинетической теории С. Н. Журкова [4], разрушения твердых тел, согласно которой, движущей силой разрушения твердых тел является флуктуация тепловой энергии. Модель была подтверждена моделированием МД [5], выполненным для широкого диапазона температур. Таким образом, наблюдаемые изменения потенциала поверхности могут быть связаны с формированием точечных дефектов с глубокими уровнями, образовавшимися в приповерхностных атомных слоях n-GaAs, что, в свою очередь, изменяет положение уровня Ферми. Более того, появление точечных дефектов в приповерхностных слоях приводит к локальному изменению топографии поверхности в субнанометровом масштабе.

Экспериментально было показано, что использование контактного режима или режима наноиндентации с силой менее 500 нН, приложенной к зонду АСМ, с размером кончика менее 20 нм, позволяет создавать на атомно-гладкой поверхности эпитаксиального слоя GaAs (100) субнанометровые углубления (Рис. 1).

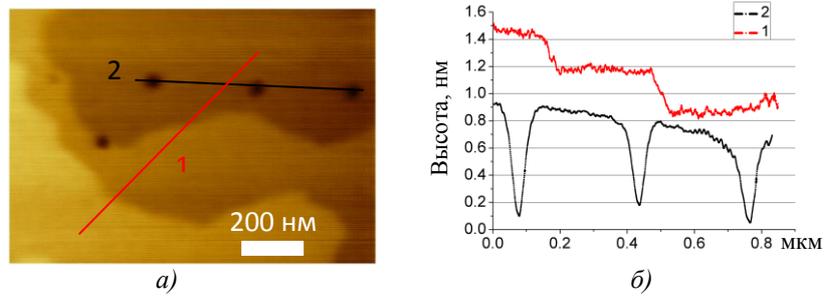


Рис. 1. а) АСМ профиль поверхности эпитаксиального GaAs после наноиндентирования с силой 300 нН и временем прижима 10 с. б) Профили топографии поверхности вдоль линий 1 и 2, указанных на рис. 1а

Представленная технология может быть использована для формирования на твердой поверхности паттерна с субнанометровым разрешением без применения этапа жидкостного травления.

1. P.N. Brunkov, et al. Semiconductors, 2013, 47, 1170.
2. A.V. Baklanov, et al. Semiconductors, 2015, 49, 1057.
3. B. Bhushan, A.V. Goldade. Wear, 2000, 244, 104.
4. S.N. Zhurkov. Int. J. Fract, 1984, 26, 295.
5. N.D. Prasolov, P.N. Brunkov, A.A. Gutkin. Journal of Physics: Conference Series - 2017, 91, 9, 092018.

Взаимосвязь состава, структуры и свойств суперпротонных кристаллов с катионным замещением

Е.В. Селезнева¹, И.П. Макарова¹, А.Л. Васильев²

¹ Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

Методами растровой электронной микроскопии, термического анализа, импедансной спектроскопии, поляризационной микроскопии и структурного анализа с использованием рентгеновского, синхротронного излучений и нейтронов проведены комплексные исследования кристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_m H_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ впервые выращенных в системе $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$. Установлена структурная обусловленность изменения их физико-химических свойств, а также влияние изоморфного замещения на кинетику переходов в суперпротонную фазу. Показано, что в зависимости от исходных растворов происходит кристаллизация суперпротонных соединений с различными структурными типами с отличающимися физическими свойствами.

По результатам структурного анализа кристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ определено замещение калия аммонием и показано, что даже при небольшой концентрации NH_4 групп ($x \sim 3\%$) и появлении дополнительных водородных связей между слоями тетраэдров SO_4 кинетика фазовых переходов существенно изменяется [1-3].

При соотношении калия и аммония $\sim 43:57$ в кристаллах $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ формируемое координационное окружение групп NH_4 соответствует тройной оси и симметрии R-3 [4, 5]. В результате наблюдается разупорядочение позиций атомов кислорода, участвующих в водородных связях, и образуется динамически разупорядоченная система водородных связей. Таким образом, соединения кристаллизуются в фазе, изоструктурной высокотемпературной тригональной фазе $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, с высокой протонной проводимостью уже при комнатной температуре.

По результатам исследований кристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ установлено, что появление в них высокой проводимости при повышении температуры, как и в кристаллах $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, связано с диффузией кристаллизационной воды, перестройкой системы водородных связей и формированием каналов для движения ионов калия [6, 7]. Полученные структурные данные показали, что замещение калия на аммоний приводит к появлению дополнительных водородных связей, блокирующих каналы

проводимости ионов калия, и уменьшению проводимости на 4 порядка. Уникальностью кристаллов данного структурного типа является участие двух типов носителей заряда в проводимости.

Е.В. Селезнева благодарит за финансовую поддержку Совет по грантам Президента РФ (стипендия молодым ученым СП-1445.2016.1). Экспериментальные данные получены в рамках гранта РФФИ (№ 17-53-45107).

Экспериментальные данные получены в рамках гранта РФФИ (№ 17-53-45107). Исследование проведено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (стипендия молодым ученым СП-1445.2016.1).

1. *R.R. Choudhury, R. Chitra, E.V. Selezneva, I.P. Makarova.* Acta Cryst. B. 2017, 73, 863-867.

2. *Е.В. Дмитричева, И.П. Макарова, В.В. Гребенев, В.В. Долбина, И.А. Верин, Р. Читра, Р.Р. Чудхари.* Кристаллография. 2014, 59(6), 966-972.

3. *Е.В. Селезнева, И.П. Макарова, В.В. Гребенев, И.А. Малышкина, В.В. Долбина, В.А. Коморников, Н.Д. Гаврилова, Р. Читра, Р.Р. Чудхари.* Кристаллография. 2018. В печати.

4. *Е.В. Дмитричева, И.П. Макарова, В.В. Гребенев.* Кристаллография. 2015, 60(6), 880-886.

5. *E.V. Selezneva, I.P. Makarova, I.A. Malyskhina, N.D. Gavrilova, V.V. Grebenev, V.K. Novik, V.A. Komornikov.* Acta Cryst. B. 2017, 73, 1105-1113.

6. *Е.В. Дмитричева, И.П. Макарова, В.В. Гребенев, В.В. Долбина, И.А. Верин.* Кристаллография. 2014, 59(3), 387-395.

7. *E.V. Dmitricheva, I.P. Makarova, V.V. Grebenev, V.V. Dolbinina, I.A. Verin.* Solid State Ionics. 2014, 268, 68-75.

Развитие методов анализа данных атомно-зондовой томографии для характеристики особенностей структурно-фазового состояния материалов

А.С. Шутов^{1,2}, С.В. Рогожкин^{1,2}, А.А. Алеев^{1,2}, А.А. Лукьянчук^{1,2},
О.А. Разницын^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт - ИТЭФ», Москва, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

Современная разработка перспективных материалов подразумевает контроль особенностей структурно-фазового состояния вплоть до наномасштабов. Для проведения такого контроля в последние годы все чаще начинают применять новый метод структурно-химического анализа - атомно-зондовую томографию (АЗТ) [1-4]. Данный метод позволяет анализировать химическую природу и трехмерное распределение атомов составляющих исследуемый образец на масштабах близких к атомарным. АЗТ позволяет получать атомные карты исследуемых материалов и детектирует практически все содержащиеся химические элементы. Дальнейший анализ полученных атомных карт позволяет обнаружить и охарактеризовать присутствующие особенности структурно-фазового состояния материала.

Задача по обнаружению и описанию исследуемых особенностей решается при помощи различных методов анализа атомно-зондовых данных, построений линейных, радиальных и др. концентрационных профилей. Результаты, получаемые в ходе обработки данных, позволяют описать количество, химический состав и размеры неоднородностей, а также построить концентрационный профиль межфазных границ.

Традиционными методами обработки атомно-зондовых данных является не только анализ различных концентрационных профилей и значений концентраций, но и анализ однородности твердого раствора методами частотного и парно-корреляционного анализа, а также применения базовых алгоритмов поиска кластеров. Изначально использовавшийся в середине 2000-х годов набор инструментов был достаточен для проведения характеристики кластеров и крупных межфазных границ в небольшом объеме данных, собираемых атомно-зондовыми томографами того времени (например, для томографа ЕСОТАР это объемы $\sim 10 \times 10 \times 500$ нм³). Разработанные в последнее время установки (например, прототип атомного зонда с лазерным испарением ПАЗЛ-3D [5]) позволили увеличить объем собираемых

данных в несколько десятков раз, что в свою очередь, привело к существенному увеличению видов, размеров и сложности объектов исследования. Таким образом, возникла задача по совершенствованию инструментов анализа для описания более сложных наноразмерных особенностей материалов. В настоящей работе представлены реализованные и планируемые к реализации, в рамках развития атомно-зондовой томографии в ИТЭФ, методы обработки данных, такие как методы ближайших соседей, алгоритмы окружения и эрозии, уточняющие форму кластеров, а также построение изоповерхностей и проксиграмм. На примере экспериментов по исследованию наноструктурированных многокомпонентных сплавов продемонстрированы особенности применения различных методов обработки данных атомно-зондовой томографии.

1. S.V. Rogozhkin, V.S. Ageev, A. A. Aleev, A.G. Zaluzhnyi, M.V. Leont'eva-Smirnova, A. A. Nikitin, *The Physics of Metals and Metallography*, 2009, Vol. 108, No. 6, 579–585.
2. A. Prakash, J. Guérolé, J. Wang, J. Müller, E. Spiecker, M. J. Mills, E. Bitzek, *Acta Materialia*, 2015, 92, 33–45.
3. С.В. Рогожкин, Н.А. Искандаров, А.А. Лукьянчук, А.С. Шутов, О.А. Разницын, А.А. Никитин, А.Г. Залужный, Т.В. Кулевой, Р.П. Куйбида, С.Л. Андрианов, М.В. Леонтьева-Смирнова, Е.М. Можанов, А.А. Никитина. Перспективные материалы, 2017, № 11, с. 5-17.
4. M. J. Yao, P. Dey, J. B. Seol, P. Choi, M. Herbig, R. K. W. Marceau, D. Raabe, *Acta Materialia*, 2016, 106, 229–238.
5. С.В. Рогожкин, А.А. Алеев, А.А. Лукьянчук, А.С. Шутов, О.А. Разницын, С.Е. Кириллов, Приборы и техника эксперимента, 2017, №3, С. 129–134.

Секция 2.

Применение микроскопии в биологии и медицине,

Крио-ЭМ

Structure of the transcription activator target Tra1 within the chromatin modifying complex SAGA

G. Sharov^{1*}, K. Voltz¹, A. Durand², O. Kolesnikova¹, G. Papai¹, A.G. Myasnikov³, A. Dejaegere¹, A. Ben-Shem¹, P. Schultz¹

¹ Department of Integrated Structural Biology, Institut de Génétique et de Biologie Moléculaire et Cellulaire, 67404 Illkirch, France

² Research Group 'Chromosome Organization and Dynamics', Max Planck Institute of Biochemistry, Am Klopferspitz 18, 82152 Martinsried, Germany

³ Department of Biochemistry and Biophysics, University of California San Francisco, San Francisco, CA 94158-2517, USA

* Present address: MRC Laboratory of Molecular Biology, Francis Crick Avenue, CB20QH Cambridge, UK

The transcription co-activator complex SAGA is recruited to gene promoters by sequence-specific transcriptional activators and by chromatin modifications to promote pre-initiation complex formation. The yeast Tra1 subunit is the major target of acidic activators such as Gal4, VP16, or Gcn4 but little is known about its structural organization. The 430-kDa Tra1 subunit and its human homolog the transformation/transcription domain-associated protein TRRAP are members of the phosphatidylinositol 3-kinase-related kinase (PIKK) family. Here, we present the cryo-EM structure of the entire SAGA complex where the major target of activator binding, the 430-kDa Tra1 protein, is resolved with an average resolution of 5.7 Å [1]. The high content of alpha-helices in Tra1 enabled tracing of the majority of its main chain. Our results highlight the integration of Tra1 within the major epigenetic regulator SAGA.

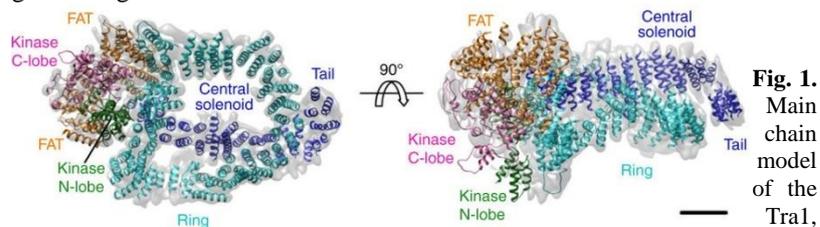


Fig. 1. Main chain model of the Tra1,

fitted into cryo-EM map of SAGA's lobe A containing exclusively the Tra1 subunit, color-coded by structural domains .

1. G. Sharov, K. Voltz, A. Durand, O. Kolesnikova, G. Papai, A.G. Myasnikov, A. Dejaegere, A. Ben-Shem, P. Schultz. Nat Commun., 2017, 8(1), article 1556.



crys.ras.ru/rcem

Исследование пространственной организации макромолекулярных комплексов методами крио-электронной томографии

Т.Н. Баймухаметов¹, Ю.М. Чесноков¹, Ж.А. Афонина², А.Г. Мясников⁴,
А.Л. Васильев^{1,3}

¹ *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

² *Институт белка Российской академии наук, Москва, Россия*

³ *Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук, Москва, Россия*

⁴ *Калифорнийский университет, Сан-Франциско, США*

Крио-электронная томография (крио-ЭТ) является мощным инструментом современной структурной и клеточной биологии, позволяющим исследовать трехмерную организацию различных макромолекулярных комплексов в их близком к нативному состоянию. В комбинации с суб-томографическим усреднением при определенных условиях эксперимента и достаточном объеме исходных данных, крио-ЭТ обеспечивает суб-нанометровое разрешение, позволяя классифицировать объекты исследования относительно структурной гетерогенности с учетом их возможного клеточного окружения и позиционирования в объеме образца.

В данной работе, на примере образцов эукариотических полирибосом, полученных в Институте белка РАН, описана методология крио-ЭТ и вычислительные методы, лежащие в основе томографической реконструкции и суб-томографического усреднения. Полирибосомы (полисомы) представляют собой упорядоченные структурно-функциональные комплексы рибосом, одновременно транслирующих одну молекулу мРНК. Эукариотические полисомы, как правило, имеют характерную структурную организацию различной геометрии, отличающуюся типом контактов между рибосомами и топологией полисомной мРНК. Предполагается, что полисомы различной структурной организации различаются также функционально. Для понимания процессов трансляции, а также механизмов, определяющих структурную организацию полисом, необходима информация о взаимных расположениях, ориентациях рибосом и составе белковых факторов трансляции, входящих в комплекс.

Для получения томографических данных использовался просвечивающий крио-электронный микроскоп Titan Krios (FEI, США) с КМОП устройством прямого детектирования электронов Falcon II (FEI, США). Результа-

ты работы свидетельствуют о потенциальной возможности решения задачи взаимосвязи особенностей структурной организации полисом и их активности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-34-60148 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мегакласса» НИЦ «Курчатовский институт», <http://ckp.nrcki.ru/>.

Определение микроструктуры композита наночастицы Ag-хитозан методами электронной микроскопии

Д.Е. Петренко¹, Д.А. Волков², Т.Е. Григорьев^{1,3}, А.Л. Васильев¹

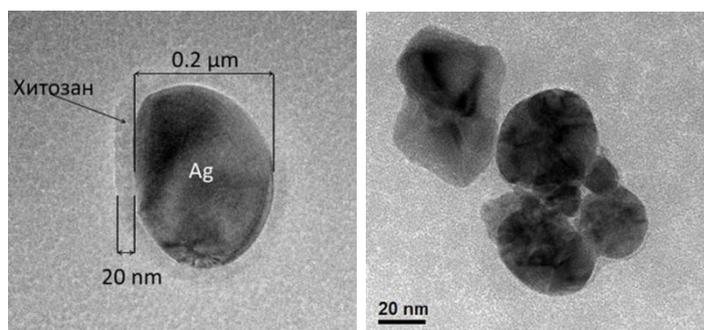
1 Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

2 Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

3 ИНЭОС РАН, г. Москва, Россия

Синтез, исследование и применение наночастиц серебра, обладающих огромной ингибиторной и антибактериальной активностью, представляет значительный интерес. В рамках данной работы методами просвечивающей электронной микроскопии проводилось исследование композитов, состоящих из наночастиц Ag и хитозана, полученных в ходе реакции восстановления AgNO_3 в растворах хитозана различной молекулярной массы.

Водный раствор композита наносился на электронномикроскопические медные сетки, покрытые углеродной или кремниевой пленкой. Работы проводились с использованием просвечивающего/растрового электронного микроскопа Titan 80-300 (FEI, США), в режиме светлого поля и энергетической фильтрации в области плазмонного пика (около 50 эВ) при ускоряющем напряжении 300 кВ.



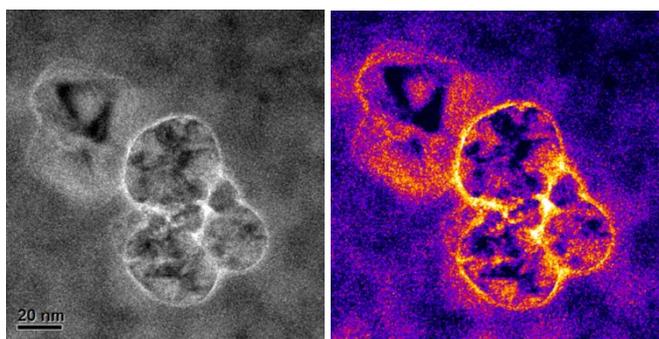


Рис. 1. Светлопольные ПЭМ изображения композитов Ag-хитозан а,б) без фильтрации; в) в режиме энергетической фильтрации; г) в режиме энергетической фильтрации после компьютерной обработки

В процессе работы получены изображения, на которых отчетливо проявляются частицы серебра и окружающая полимерная оболочка хитозана. Как правило, частицы серебра характеризуются округлой формой, а оболочка хитозана – равномерной толщиной. В частицах серебра часто встречаются двойники, характерные для подобных наночастиц.

Определены распределения размеров частиц серебра и толщин слоев хитозана.

Исследовано влияние концентрации раствора композита на эти распределения. Показано, что наиболее равномерное распределение толщины полимерной оболочки наблюдается в образцах с максимальной концентрацией.

Полученные данные планируется использовать для синтеза антисептиков и катализаторов.

1. *Hoang Vinh Trana, Lam Dai Tranb, Cham Thi Bac, Hoang Dinh Vua, Thinh Ngoc Nguyena, Dien Gia Phamc, Phuc Xuan Nguyenb. Synthesis, characterization, antibacterial and antiproliferative activities of monodisperse chitosan-based silver nanoparticles, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 360 (2010) 32–40*

Секция 3.

Микроскопия и сопряженные методы в материаловедении.

РЭМ для исследования пор в сегнетоэлектрических гетероструктурах на основе PZT

А.-М. Базирувиха¹, К. А. Воротилов¹, Д.С. Серегин¹

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский технологический университет" (МИРЭА)

Пористые пленки PZT находят применение в создании датчиков, микро-электромеханических систем [1], а также для создания искусственных мультиферроиков [2-4], благодаря нелинейным физическим свойствам и высоким электрофизическим параметрам [5].

С помощью метода РЭМ, были проведены исследования пористой микро-структуры пленок PZT. При добавлении PVP (порогена поливинилпирролидона) в исходный раствор для изготовления пленок PZT, большое значение имеет концентрация PVP в этом растворе [6]. Показана методика оценочного расчета площади пор и коэффициента пористости. Сравнивались образцы с концентрациями PVP в исходном растворе 1 wt.%, 3 wt.%, 6,6 wt.% и 14 wt.%. На рисунке 1 представлены микрофотографии поверхностей этих образцов, структура поверхности пленок разительно менялась с повышением концентрации PVP. Распределение и размеры пор были рассчитаны в программе Image Score, результаты представлены в таблице 1.

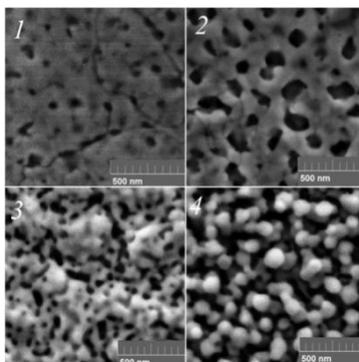


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов с различной концентрацией PVP: 1) 1wt.%; 2) 3wt.%, 3) 6,6 wt.%, 4) 14 wt.%.

Микрофотографии сколов исследуемых образцов представлены на рисунке 2. По микрофотографиям сколов можно оценить распределение пор в объеме пленок PZT.

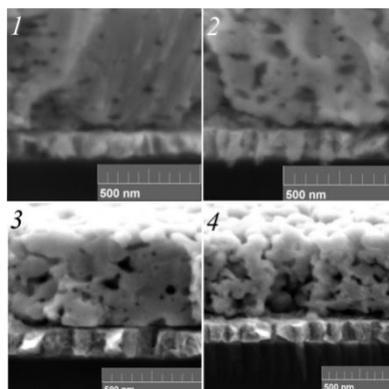


Рис. 2. Микрофотографии сколов образцов с различной концентрацией PVP: 1) 1 wt.%; 2) 3 wt.%; 3) 6,6 wt.%, 4) 14 wt.%.

Таблица 1. Результаты измерения размеров пор.

| Концентрация PVP, wt.% | Средняя площадь пор на поверхности, нм ² | Средняя площадь пор на сколе, нм ² | Коэффициент пористости на поверхности | Коэффициент пористости на сколе |
|------------------------|---|---|---------------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 1720 | 681 | 0,0964 | 0,0313 |
| 3 | 5220 | 751 | 0,156 | 0,0573 |
| 6,6 | 3510 | 1360 | 0,194 | 0,122 |
| 14 | 9780 | 2470 | 0,235 | 0,174 |

1. *N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho, H Morkoc.* Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. (2007), 32, 111-202.

2. *J. F. Scott.* Science (2007) 315, 954 - 959.

3. *W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott.* Nature (2006) 442, 759 - 765.

4. *В.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин.* Физика твердого тела (2013) 55, 1, 92-94.

5. *N. Izyumskaya, Ya. Alivov, H. Morkoç.* Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences (2009) 34, 3-4, 91 - 179.

6. *А.М. Базиревича, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, Н.М. Котова.* Материалы Международной научно-технической конференции Intermatic (2017) 2, 258 - 262.

Анализ сложных электронограмм с применением математического моделирования и визуализацией на примере двухфазных металлических сплавов

А.В. Заводов¹, Е.А.Лукина¹

1 «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ФГУП «ВИАМ» ГНЦ, ул. Радио, 17, г. Москва, Россия

Анализ сложных электронограмм, получаемых от многофазных кристаллических материалов, невозможен без применения методов математического моделирования. Основной принцип расшифровки состоит в сравнении экспериментальных данных с расчётной моделью и её последующей корректировки.

Для построения картины дифракции от двух фаз, имеющих ориентационные соотношения (ОС), необходимо составить матрицу перехода, которая позволяет представить вектор первой решётки в координатах второй. В общем виде матрица перехода между двумя связанными решетками представляется как:

$$A = M_{он1}^{-1} \cdot M_{ос1} \cdot M_{ос2}^{-1} \cdot M_{он2}, \text{ где}$$

$M_{он1}, M_{он2}$ – матрицы ортонормирования для каждой решётки

$M_{ос1}, M_{ос2}$ – матрицы представления векторов каждой решётки в базисе, образованном плоскостью и вектором сопряжения (ориентационными соотношениями).

На этом принципе была написана программа, позволяющая проводить построение электронограмм от двух и более фаз одновременно и быстро решать такие задачи как:

- Определение типа решетки наблюдаемой фазы
- Определение ориентационных соотношений
- Определение разориентировки кристаллитов
- Автоматическое определение оси зоны

Программа, позволяет моделировать дифракционные картины от кристаллов любых сингоний. Пользователю необходимо лишь ввести параметры кристаллических решёток (периоды, углы, тип Браве) и указать ориентационные соотношения в общем виде. Далее программа рассчитает все возможные эквивалентные ориентации зависимых фаз и позволит пользователю работать с кристаллом, расшифровывая электронограммы непосредственно во время исследования.

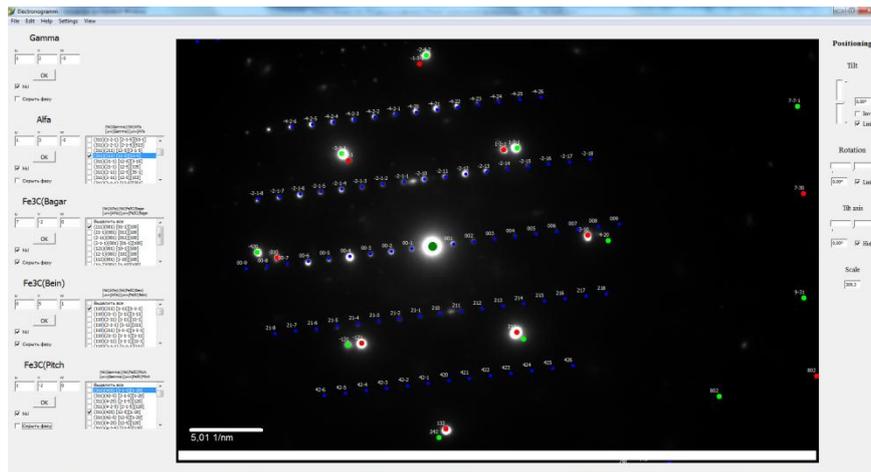


Рис. 1. Рабочее окно программы. На заднем фоне представлена электронограмма от участка стального образца, содержащего три фазы: α -Fe, γ -Fe и Fe_3C

Основной целью написания программы являлось удобство работы с ней непосредственно во время эксперимента, поэтому в программе реализованы такие функции как:

- автоопределение оси зоны по двум рефлексам, с автоматическим распознаванием сетки рефлексов и привязкой к центрам рефлексов;
- привязка к виртуальному гониометру двух типов: наклон-вращение, два наклона; плавный наклон, вращение
- наложение и удобного совмещения на экспериментальную картину, с учётом отклонений от точного положения оси зоны;
- отображение индексов Миллера, Кикучи-линий, Лауэ-зон высоких порядков; изменение размеров, цветов рефлексов;
- возможность добавлять неограниченное количество зависимых фаз и одновременное их отображение на одной электронограмме.

1. Э.Р. Кутелия, Т.А. Дзиграшвили Анализ электронограмм от двухфазных двойниковых кристаллов, Тбилиси: Интеллекти, 2005

2. T. A. Dzigraшvili Computer simulation of electron diffraction patterns and stereographic projections *Microscopy and Analysis*, 2008, January, P. 5-7

3. J.L. Labar et al. Electron Diffraction Based Analysis of Phase Fractions and Texture in Nanocrystalline Thin Films, Part III: Application Examples *Microscopy and Microanalysis*, 2012, 18, P. 406-420

СТМ-исследование наночастиц меди на поверхности графита

Е.И. Зубкова, А.А. Кирсанкин

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова, 119991, г. Москва, Россия

Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии изучены морфология и электронная структура наночастиц меди, синтезированных на поверхности высокоориентированного пиролитического графита методом пропитки раствором прекурсора.

Наночастицы меди на сегодняшний день считаются одними из самых перспективных с точки зрения их практического применения в катализе, наноэлектронике и медицине. В связи с этим особенно актуально стоит задача синтеза наночастиц меди с заданными свойствами - размерами, формой и химическим составом.

Наночастицы меди были синтезированы методом пропитки. В качестве прекурсора использовался водный раствор нитрата меди(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ концентрацией 10^{-5} мг/л. Раствор прекурсора наносился на очищенную поверхность графита. После высыхания раствора образец помещался в камеру сканирующего туннельного микроскопа, где прокаливался при давлении 10^{-8} Торр и температуре 500 К в течение 40 ч. При прокаливании раствор прекурсора разлагается с образованием оксида меди(II) и газообразных оксида азота(IV) и кислорода, которые откачиваются из камеры.

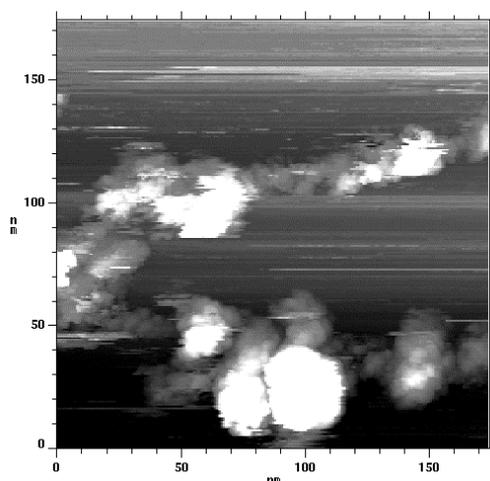


Рис.1. Изображение агломератов наночастиц меди на поверхности графита.

С помощью сканирующего туннельного микроскопа были получены топографические изображения наночастиц на поверхности графита. Например, на рисунке 1 изображены отдельные агломераты наночастиц меди на поверхности графита.

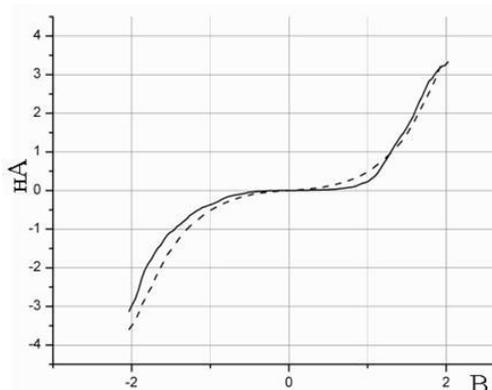


Рис.2. Вольт-амперная характеристика синтезированных наночастиц меди в сравнении с вольт-амперной характеристикой чистого графита

На рисунке 2 представлены результаты спектроскопических измерений, выполненных с помощью сканирующего туннельного микроскопа. На графике пунктирной кривой обозначена усредненная вольт-амперная зависимость, измеренная в области графита без наночастиц, сплошной и штрихпунктирной кривой – усредненные вольт-амперные характеристики, измеренные на различных наночастицах. Вольт-амперная зависимость, измеренные на наночастицах, существенно различаются своей формой: часть кривых содержит участок нулевой проводимости шириной порядка 1,3 В и соответствуют полупроводниковому контакту. Часть кривых такого участка не имеет и более похожа на кривые, соответствующие чистому графиту. Согласно литературным данным массивный оксид меди (II) является полупроводником p-типа с шириной запрещенной зоны 1,7 эВ. Таким образом, было показано, что методом пропитки можно синтезировать наночастицы оксида меди(II).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00045.

Кристаллизация пленок Sb с градиентом толщины: многообразии кристаллографических ориентировок, текстуры, морфологии зёрен и островков, аморфной составляющей

В.Ю. Колосов, Л. М. Веретенников, А. А. Юшков, А. О. Бокуняева
Уральский Федеральный университет, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина 51

Пленки Sb с градиентом толщины, напылённые в вакууме на подложку, покрытую аморфным углеродом, исследовались в ПЭМ JEM-2100. Многочисленные картины изгибных контуров использованы для анализа микроструктуры и ориентировок кристаллов [1] вместе с электронограммами (ЭГ), снимками в с.п. и т.п. Sb в результате известной для неё взрывной кристаллизации из первоначально аморфной фазы образует различные кристаллические структуры, зависящие от толщины пленки.

В области наибольшей толщины образуются центры кристаллизации с осями зон [001]; [122]; [425] и др., **Рис. 1.**

При удалении от центра кристаллизации пленка преимущественно имеет текстуру в виде примыкающих друг к другу лентовидных блоков шириной 100-1000 нм и длиной 2-10 мкм, **Рис.2.** В этих кристаллитах преобладают оси зоны [-111], [12-1], [001], последняя более характерна для тонкой части градиента. Методом изгибных контуров выявлен внутренний изгиб решётки кристаллов (10-120 град\мкм, наибольший изгиб соответствует областям наименьшей толщины) и оценена толщина пленки (до 40 нм).

Вблизи границы кристаллической и аморфной фаз наблюдаются домены ориентировки [001], выявляемые только на т.п. снимках, **Рис. 3.**

В тончайшей части плёнки Sb образует округлые аморфные островки размерами от 5 нм в начале градиента до 40 нм при переходе к кристаллической фазе, также с $250 \text{ед}\backslash\text{мкм}^2$ к $500 \text{ед}\backslash\text{мкм}^2$ до слияния в лабиринтную структуру растёт их плотность, **Рис. 4.** В ней останавливается фронт кристаллизации, двигавшийся из более толстых участков плёнки. Многочисленные изгибные контуры свидетельствуют об исходно аморфном состоянии всей плёнки при напылении.

Для визуальной характеристики кристаллографических ориентировок применена процедура, цветного картирования (красный цвет - [001], зелёный – $\langle 110 \rangle$, синий - $\langle 120 \rangle$ и т.п.), **Рис. 5.** Большинство ориентировок не сильно отклонены от [001]. Для идентификации осей зон составлен также атлас картин изгибных контуров (зонно-осевых картин) для плёнок Sb, облегчающий ориентационные исследования.

1. V. Yu. Kolosov, A. R. Thölen, Acta Mater. (2000), 48, 1829-1840

Поддержано Минобрнауки (№3.6121.2017/8.9)

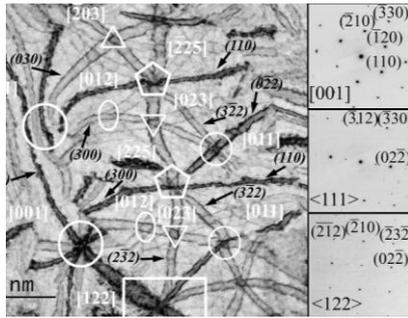


Рис. 1. Центр кристаллизации с индексами осей зон, контуров и ЭГ.

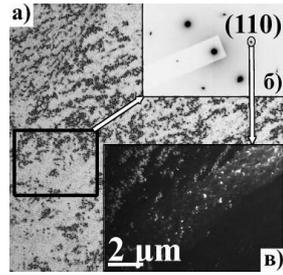


Рис. 3. Микроснимок в с.п. (а) с ЭГ (б), и т.п., выявляющим домены ориентировок (г).

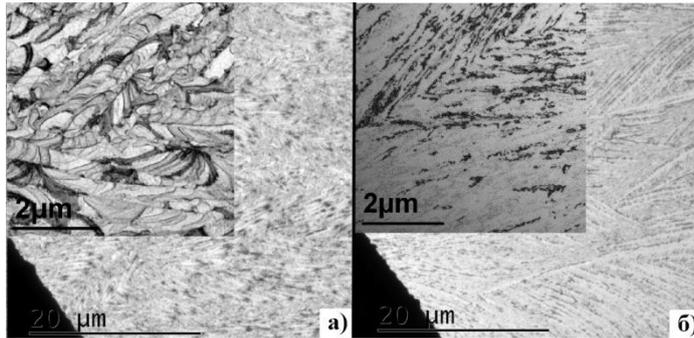


Рис. 2. Текстуры вблизи (а), вдали (б) от центра кристаллизации.

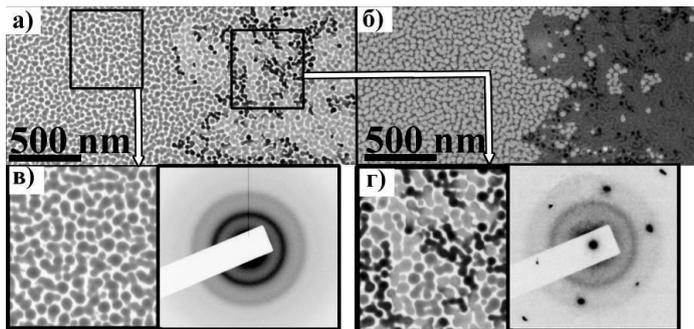


Рис. 4. Участок границы кристаллизации в с.п. (а) и т.п. (б), с ЭГ (в – аморфное гало, г - [001]).



Рис. 5. Цветное картирование ориентировок

Изучение микроструктуры Nb₃Sn сверхпроводников методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии

Крылова М.В.¹, Абдюханов И.М.¹, Алексеев М.В.¹, Цаплева А.С.¹, Каратеев И.А.², Овчаров А.В.², Трунькин И.Н.², Фигуровский Д.К.³, Васильев А.Л.²

1 АО «ВНИИНМ» им А.А.Бочвара

2 НИЦ КИ «Курчатовский институт»

3 Московский технологический университет

Для создания магнитных систем устройств физики высоких энергий требуются сверхпроводящие материалы, обладающие высокой токонесущей способностью в магнитных полях до 16 Тл при температуре 4,2 К, а также высокой стабильностью

Для обеспечения плотности критического тока вплоть до 3500 А/мм² в поле 12 Тл при температуре 4,2 К используются Nb₃Sn сверхпроводники, полученные методом внутреннего источника олова. Сверхпроводящая фаза в таких проводниках образуется после длительной ступенчатой диффузионной термообработки. Плотность критического тока определяется количеством и морфологией Nb₃Sn фазы, что в свою очередь связано с конструкцией сверхпроводника и режимом диффузионного отжига.

В настоящей работе была поставлена задача методами сканирующей, просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРС) исследовать морфологию зеренной структуры Nb₃Sn фазы и ее состав в отечественных сверхпроводниках с повышенными электрофизическими свойствами.

В результате работы определен оптимальный размер ниобиевого волокна (1-2,5 мкм) для получения мелкозеренной равноосной Nb₃Sn фазы, состав которой близок к стехиометрическому. Показано, что с уменьшением диаметра ниобиевого волокна с 10 до 1,5 мкм уменьшается и средний размер зерна (с 180 нм до 60 нм). Отмечено, что при плотности тока на слой - 3700 А/мм² размер зерна составляет 70 нм. Изучена зависимость состава и среднего размера зерна сверхпроводящей фазы от режима диффузионного отжига методами СЭМ и ПЭМ.

Результаты данной работы были использованы при оптимизации режима диффузионной термообработки и конструкции сверхпроводника для увеличения электрофизических параметров.

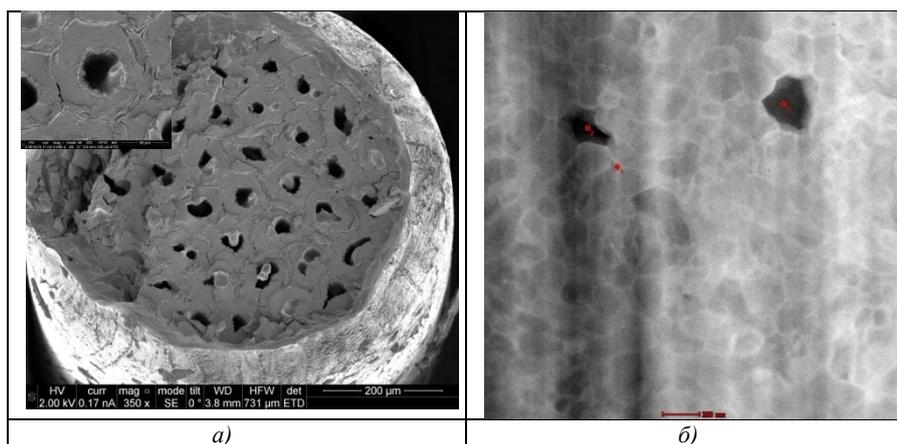


Рис. 1. Изображения СЭМ (Helios Nanolab 600i) и ПЭМ (Titan 80-300): а) поперечный излом Nb₃Sn сверхпроводника, полученный методом внутреннего источника олова; б) зерна Nb₃Sn фазы.

Гексагональная фаза AlAs на Ge/Si (112): исследование поперечного среза

А.А. Сушков¹, Д.А. Павлов¹, Н.В. Байдусь², А.В. Рыков², А.В. Новиков³,
Д.В. Юрасов³

¹ *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022, г. Нижний Новгород, Нижегородская обл., Россия*

² *Научно-исследовательский физико-технический институт, г. Нижний Новгород, Нижегородская обл., Россия*

³ *Институт физики микроструктур РАН, г. Нижний Новгород, Нижегородская обл., Россия*

Одной из актуальных проблем современной электроники является встраивание в интегральные микросхемы, создаваемые на основе Si-подложек, светодиодных и лазерных структур на основе полупроводников типа A³B⁵. В этой сфере уже достигнуты серьезные результаты. В частности, в работе [1] описывается лазерная структура на подложке Si(001) с буферным слоем Ge. При этом плотность дислокаций в таком буфере не превышала 10⁷ см⁻². Для уменьшения плотности прорастающих дефектов и подавления взаимной диффузии атомов Ga, As, Ge между GaAs и Ge использовались буферные слои AlAs/GaAs/AlAs. Созданный на такой структуре инжекционный гибридный лазер ближнего инфракрасного диапазона обладал выходной мощностью до 0.75 Вт при температуре 300 К и работал в импульсном режиме. Последующие исследования показали, что качество буферного слоя Ge может быть повышено, используя подложки Si ориентацией (112). Кроме этого, на изображениях высокого разрешения поперечного среза структуры на базе Si(112), полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ-изображения), отмечается появление высокой концентрации дефектов упаковки в слое AlAs (рис. 1 а)), что свидетельствует о гексагонализации материала. Такая перестройка в структуре приводит к характерным изменениям дифракционной картины (рис. 1 б)), в которой наблюдается засвечивание областей между основными рефлексами. Согласно теоретическим расчетам, описанным в работе [2], вюрцитная фаза AlAs должна обладать прямозонной структурой. Экспериментальные результаты и теоретические расчеты свидетельствуют о том, что для создания оптических приборов на подложке Si не обязательно выращивать сложные структуры с различными буферными слоями, а вполне достаточно добиться гексагонализации самого буферного слоя AlAs.

В рамках данной работы исследуемая гетероструктура представляла собой систему слоев InGaAs/GaAs (5 периодов) на буферных слоях

Исследование морфологии поверхности тонких плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ для фазовой памяти методом растровой электронной микроскопии

В.С. Парсегова, Ю.С. Зыбина, П.И. Лазаренко

«Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1

Халькогенидные сплавы на основе системы Ge-Sb-Te (GST) нашли широкое применение в ячейках энергонезависимой фазовой памяти [1]. Известно, что на поверхности тонких плёнок GST могут образовываться дефекты треугольной формы [2,3]. Поскольку структурное совершенство плёнок во многом определяет конечные свойства разрабатываемых устройств фазовой памяти, актуальными задачами являются исследование морфологии поверхности плёнок и поиск методов её анализа. Для решения этих задач широко применяется растровая электронная микроскопия.

В настоящей работе исследовались тонкие плёнки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, осаждённые методом вакуумно-термического испарения (ВТИ) и подвергнутые отжигу при 250°C в течение 15 минут. Микрофотографии получены на растровом электронном микроскопе Helios NanoLab 650 при ускоряющем напряжении 1 кВ и токе пучка 100 пА в иммерсионном режиме. На поверхности плёнок были обнаружены дефекты, представляющие собой выпуклые образования различной формы и ориентации, с латеральными размерами 0,3-1,4 мкм (рис. 1). В большинстве случаев данные структуры имели форму треугольных призм, однако наблюдались и более сложные многогранники (рис. 1б).

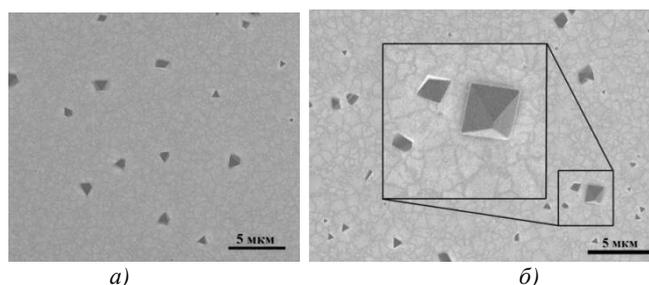


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности тонкой плёнки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, иллюстрирующие дефекты треугольной формы (а), а также более сложные многогранники – увеличенный фрагмент на (б)

Для нахождения площадей выявленных структур и доли занимаемой ими поверхности в среде MatLab проводилась цифровая обработка электронно-микроскопических изображений. На начальном этапе работы программы осуществлялась процедура бинаризации микрофотографий с помощью гистограммы распределения интенсивности, на основе анализа которой был выбран диапазон значений, соответствующих дефектам (рис. 2а). Следующий этап состоял в выделении границ на полученном бинарном изображении, после чего методом связных компонент с критерием связности по восьми соседям выделялись контуры отдельных дефектов. Для каждой связной области вычислялась площадь. Доля поверхности, занимаемой дефектами, составила порядка 1%. Средняя плотность дефектов, определённая их количеством на единицу площади, примерно равна $3 \cdot 10^{-2}$ 1/мкм². Также была построена гистограмма распределения площадей дефектов. С помощью метода наименьших квадратов установлено, что гистограмма хорошо аппроксимируется кривой экспоненциального распределения (рис. 2б).

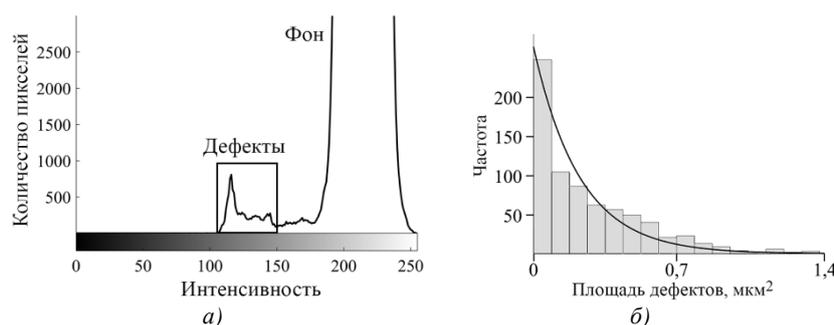


Рис. 2. а) Гистограмма распределения интенсивности; б) гистограмма распределения площадей дефектов

Таким образом, методом растровой электронной микроскопии исследованы тонкие плёнки системы GST, осаждённые методом ВТИ и прошедшие термообработку при 250 °С. На их поверхности выявлены неупорядоченные островковые образования различной формы. Предложенный в настоящей работе подход к обработке электронно-микроскопических изображений позволил оценить площадь и рассчитать плотность таких дефектов.

1. Козюхин С.А., Шерченков А.А., Новоторцев В.М., Тимошенко С.П. Российские нанотехнологии, 2011, 6, 50-58.

2. Sun Z., Zhou J., Ahuja R. Physical review letters, 2006, 96, 055507

3. Martin Schuck, Sally Rieß, Marcel Schreiber, Gregor Mussler, Detlev Grützmacher, HildeHardtdegen. Journal of Crystal Growth, 2015, 420, 37-41.

Электронно-микроскопическое исследование фазового состава и структуры ионно-плазменного конденсата PdCu в порах аморфной матрицы SiO₂

М.Ю. Пресняков¹, Д.А. Синецкая², Е.Ю. Канюков³, С.Е. Демьянов³, Е.К. Белоногов^{2,4}

¹ НИЦ "Курчатовский Институт", 123182, Москва, Россия

² Воронежский государственный университет, 394006, Воронеж, Россия

³ ИПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. Петруся Бровки, 17, Минск, Беларусь

⁴ Воронежский государственный технический университет, 394026, Воронеж, Россия

Пористую матрицу оксида кремния создавали облучением образцов Si/SiO₂ на линейном ускорителе UNILAS. Гетероструктура Si/SiO₂ характеризуется вертикальным расположением массива с латеральным распределением $\sim 4 \times 10^{12}$ м⁻² открытых пор в оксиде, все поры одинаковой формы - опрокинутый конус. Глубина пор 800 нм, диаметр от 100 до 300 нм. Слой PdCu наращивали при температуре подложки (T_n) ~ 670 К методом магнетронного распыления (МР) сплавной мишени состава Cu+47 ат.% Pd. Исследование зёрненной структуры и морфологии заполнения пор в SiO₂ твердым раствором PdCu, проводили методами ФИП (методика фокусированного пучка ионов галлия) и ПЭМ (Titan 80-300) совместно, для чего были подготовлены электронно-прозрачные, представляющие собой поперечный срез гетероструктуры SiO₂/PdCu, извлеченный из объема образца.

На рисунке 1 для сравнения кристаллической структуры и фазового состава ионно-плазменного конденсата PdCu приведены фрагменты электронограмм и ПЭМ изображения структуры поперечного ФИП среза кристаллитов в области фронта роста пленки над порой SiO₂ и внутри поры.

Из электронограммы (рис. 1а) следует, что при МР PdCu и конденсации в вакууме на подложки SiO₂ (T_n = 670 К) образуются двухфазные пленки: примитивная кубическая решетка (типа CsCl) упорядоченного твердого раствора (β фаза, a=0,298 нм) и неупорядоченного твердого раствора (ГЦК решетка, α фаза, a=0,379 нм). Рефлексы упорядоченной и неупорядоченной фазы свидетельствуют о параллельности системы плоскостей ГЦК решетки α фазы и примитивной кубической β фазы: $\{111\} \alpha \parallel \{110\} \beta$ - ориентационное соотношение эквивалентное соотношению Нишиямы - Вассермана. Двухфазный состав PdCu формируется в области всей пленки, исключая внутренние объемы пор SiO₂. Внутри пор, как следует из рис. 1б, ионно-плазменный конденсат монофазный - ГЦК решетка неупорядоченного твердого раствора.

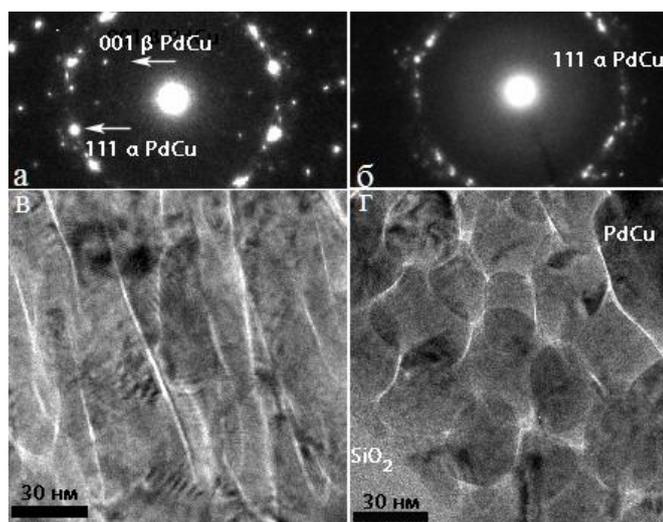


Рис. 1. Фрагменты электронограмм ДБЭ (а, б) и ПЭМ изображения структуры (в, г) поперечного ФИП среза кристаллитов PdCu в области удаленной от межфазной границы с SiO₂ (а, в) и внутри поры (б, г).

Кристаллическая структура внутри и вне поры, также имеет существенные отличия: за пределами поры (рис. 1в) идёт формирование вытянутых в направлении роста анизотропных зёрен α и β фаз с невысокой плотностью ($3 \times 10^{11} \text{ м}^{-2}$) двойников, муаровый контраст обусловлен наложением кристаллических решеток смежных зёрен; а внутри поры (рис. 1г) - изотропные, бездефектные зерна α фазы характеризуются высокой долей межкристаллитных границ и экстинкционным контрастом, поскольку их размеры меньше толщины ФИП среза.

Таким образом, рост ионно-плазменного конденсата вне поры отличаются существенной активацией процессов объемной диффузии и рекристаллизации, формированием компактной пленки с развитой четкой зернограничной структурой (в т. ч. границ двойников), организацией в направлении поступления материала градиентной столбчатой структуры (анизотропных кристаллитов с кристаллографической огранкой), упорядочением кристаллической решетки по типу CsCl. Внутри поры основная закономерность морфологии роста – высокодисперсная изотропная нанокристаллическая структура, формирование глобулярных кристаллитов α фазы и системы щелевидных, глобулярных нанопор.

Применение РЭМ для исследования ультратонких пленок золота на стадии зарождения в условиях многократного ионно-лучевого осаждения/распыления

С.С. Савин, А.В. Беспалов, О.Л. Голикова, А.А. Гераськин

Московский технологически университет (МИРЭА), г. Москва, Россия

В настоящее время уделяется повышенное внимание различным устройствам из областей магнитооптики, оптоэлектроники и спинтроники, в основе которых гетероструктуры с нанесенными на них наноразмерными пленками золота. Примером могут служить оптически прозрачные гетероструктуры на основе феррит-гранатов, с нанесенными на них ультратонкими, до 5 нм, пленками золота, предназначенными для защиты феррит-гранатов от внешних воздействий агрессивных сред или для создания оптически прозрачных контактов [1].

Химическая инертность золота на уровне адатомов, в первую очередь, обуславливает взаимодействие «золото-золото», а не «золото-подложка». Это приводит к плохой адгезии на начальной стадии образования пленки золота на подложке. Таким образом, образование связей «золото-золото» на поверхности препятствует равномерному распределению зародышевых центров и способствует кластеризации на первичной стадии роста пленки с последующим образованием гранул золота, а не однородной пленки. Во вторую очередь, химическая инертность золота препятствует взаимной диффузии или образованию химической связи с подложкой, что также приводит к гранулированию пленки.

Для решения задачи по повышению адгезии был предложен трехстадийный метод формирования однородных наноразмерных ультратонких пленок золота, основанный на распылении мишени золота (чистотой не хуже 99,98%) пучком ионов кислорода с энергией 1500–1600 эВ и плотностью пучка ионов от 0,1 до 0,25 мА/см² в вакууме не хуже 0,2 Па. На первой стадии на подложку наносят пленку золота толщиной от 2 до 4 нм, распыляя мишень золота пучком ионов кислорода с энергией более 1500 эВ и плотностью тока пучка ионов от 0,1 до 0,25 мА/см². На второй стадии удаляют поверхностный слой пленки золота при распылении пучком ионов кислорода с энергией менее 300 эВ и плотности тока пучка от 0,1 до 0,15 мА/см² до исчезновения металлической проводимости на поверхности подложки. На третьей стадии повторно наносят пленку золота, дублируя параметры нанесения из первой стадии.

Исследования морфологии ультратонких пленок золота, полученных трехстадийным методом, показали, что увеличение центров кластерообразования в приповерхностном слое подложки приводит к преобладанию латерального роста пленки по отношению к вертикальному росту и приводит к снижению островковой коалесценции (рис. 1).

Исследования проводились на образцах-свидетелях из кремния при помощи РЭМ Tescan MIRA-3 с полевой эмиссией на предельных параметрах увеличения (1 млн. крат). Постепенный рост пленки исследовался путем последовательного получения РЭМ-изображений от чистого кремния до сплошной пленке при различных условиях получения пленок (рис. 2).

В докладе показана разница последовательного роста пленок золота на стадии зарождения при различных условиях осаждения.

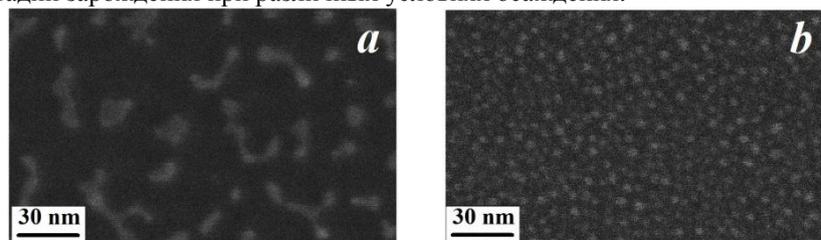


Рис. 1. РЭМ-изображения морфологии поверхности разных участков одного и того же образца-свидетеля (Si) на начальной стадии роста пленки Au, при первичном напылении золота 2 нм (коалесценция) (a) и при повторном напылении пленки Au 2 нм (увеличение центров кластерообразования) (b).

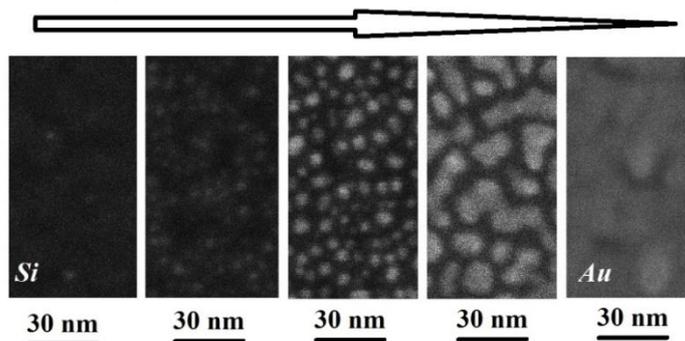


Рис. 2. Серия РЭМ-изображений, полученная на одном образце, на котором под углом нанесена пленка золота толщиной 3-4 нм трехстадийным методом в течение 1 минуты

1. Стогний А.И., Беспалов А.В., Новицкий Н.Н., Голикова О.Л., Ермаков В.А., Кецо В.А. Оптически прозрачная гетероструктура. Патент на изобретение №2572499

Зависимость свойств графеноподобных пленок от параметров предварительного экспонирования подложек электронами

Д.М. Седловец, М.А. Князев, О.В. Трофимов

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

Развитие методов электронной литографии привело к возрастанию интереса в области взаимодействия электронного пучка с диэлектрическими материалами, в особенности SiO₂/Si. В основном, в результате такого взаимодействия происходит физическая реструктуризация оксида или инжекция электрического заряда в диэлектрический слой [1]. Первое явление активно используют для селективного травления SiO₂ [2]. Второе может вызывать нежелательные явления пробоя или утечки тока, поэтому оно активно изучается научным сообществом [3,4], и прилагаются усилия по предотвращению или уменьшению аккумуляции заряда [5].

Недавно [6] мы показали возможность использовать избирательно облученный SiO₂/Si в качестве подложек для селективного синтеза графеноподобных пленок (ГПП). ГПП – это тонкие сплошные покрытия, состоящие из графеновых зерен, средний размер которых составляет несколько десятков нм. Высокое оптическое пропускание в сочетании с хорошей проводимостью обуславливает успешное применение таких материалов в качестве прозрачных электродов [7] и в фотовольтаике [8], Они также являются перспективными материалами для газовых сенсоров [9] и полевых транзисторов [10].

В настоящей работе оксид кремния различной толщины (200, 300 и 1000 нм) облучали электронным пучком, варьируя ускоряющее напряжение в пределах 5-30 кэВ, а дозу – от 500 до 2000 мкКл/см². Затем на облученных подложках проводили синтез ГПП методом пиролиза паров смеси вода-этанол (1:1). Осажденные пленки изучали методами спектроскопии комбинационного рассеяния и атомно-силовой микроскопии. Систематизация полученных данных позволила определить влияние параметров облучения на скорость роста и качество ГПП, синтезированных на оксиде кремния различной толщины.

- [1]. *Barnes J., Hoole A., Murrell M., Welland M., Broers A., Bourgoin J., Biebuyck H., Johnson M., Michel B.* Characterization of electron beam induced modification of thermally grown SiO₂ // *Applied Physics Letters* - 1995. - V. 67. - N. 11. - P. 1538-1540.

- [2]. *Allen P., Griffis D., Radzinski Z., Russell P.* Electron beam patterning of SiO₂ // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films - 1992. - V. 10. - N. 4. - P. 965-969.
- [3]. *Cazaux J.* Some considerations on the electric field induced in insulators by electron bombardment // Journal of Applied Physics - 1986. - V. 59. - N. 5. - P. 1418-1430.
- [4]. *Mizuhara Y., Kato J., Nagatomi T., Takai Y., Inoue M.* Quantitative measurement of surface potential and amount of charging on insulator surface under electron beam irradiation // Journal of Applied Physics - 2002. - V. 92. - N. 10. - P. 6128-6133.
- [5]. *Touzin M., Goerriot D., Guerret-Picourt C., Juve D., Troheux D., Fitting H.-J.* Electron beam charging of insulators: A self-consistent flight-drift model // Journal of Applied Physics - 2006. - V. 99. - N. 11. - P. 114110.
- [6]. *Knyazev M., Sedlovets D., Trofimov O., Redkin A.* The influence of the electron-beam exposure of SiO₂/Si and quartz substrates on the selective growth of graphene-like films // Materials Research Bulletin - 2017. - V. 86. - P. 322-326.
- [7]. *Kalita G., Wakita K., Umeno M.* Low temperature growth of graphene film by microwave assisted surface wave plasma CVD for transparent electrode application // RSC Advances - 2012. - V. 2. - N. 7. - P. 2815-2820.
- [8]. *Kalita G., Kayastha M.S., Uchida H., Wakita K., Umeno M.* Direct growth of nanographene films by surface wave plasma chemical vapor deposition and their application in photovoltaic devices // RSC Advances - 2012. - V. 2. - N. 8. - P. 3225-3230.
- [9]. *Samsonau S., Shvarkov S., Meinerzhagen F., Wieck A., Zaitsev A.* Growth of graphene-like films for NO₂ detection // Sensors and Actuators B: Chemical - 2013. - V. 182. - P. 66-70.
- [10]. *Chen J., Guo Y., Wen Y., Huang L., Xue Y., Geng D., Wu B., Luo B., Yu G., Liu Y.* Two-Stage Metal-Catalyst-Free Growth of High-Quality Polycrystalline Graphene Films on Silicon Nitride Substrates // Advanced Materials - 2013. - V. 25. - N. 7. - P. 992-997.

Диагностика кристаллических структур с метаморфными буферами методом ПЭМ

Л.А. Снигирев^{1,2}

1 Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая 26, Россия

2 СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 197376, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова 5, Россия

На сегодняшний день НЕМТ гетероструктуры с высоким содержанием индия типа $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, выращенные на подложках InP , позволяют изготовить быстродействующие СВЧ транзисторы [1]. Технология метаморфных буферных структур (МБС) позволяет выращивать модулированно-легированные гетероструктуры $\text{InGaAs}/\text{InAlAs}$ с высоким содержанием In на подложках GaAs , что является более экономически эффективным, при этом сохраняя концентрацию дефектов в активной области малой. Исследование генерации дефектов внутри МБС позволяет лучше понять их природу и, как следствие, предоставляет почву для развития СВЧ технологий.

Целью данной работы является исследование особенностей генерации дефектов упаковки (ДУ) в структурах с МБС.

Образцы выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложке GaAs (001), отожжённой в потоке Ga при $T = 450^\circ\text{C}$. На первом этапе роста (до 0,2 мкм) МБС температура с 375°C плавно снижалась до 330°C , после чего начинался второй этап и рост МБС происходил при $T = 330^\circ\text{C}$. Толщина выращенного МБС ≈ 1 мкм, скорость роста 0,6 МС/с, доля In менялась по корневой зависимости от 0,05 до 0,8-0,9. На поверхности МБС был выращен слой постоянного состава $\text{In}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{As}$ [2]. Исследования структуры проводились на просвечивающем электронном микроскопе Philips EM 420 (ускоряющее напряжение 100 кэВ) и Jeol JEM-2100F (ускоряющее напряжение 200 кэВ).

В данной серии образцов, в большинстве своём, напряжения снимаются путём образования дефектов внутри объёма МБС. Но было обнаружено, что на границе МБС– $\text{In}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{As}$ возникают ДУ. На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения трёх образцов из серии с различной концентрацией In . Образец А выделяется тем, что доля In в его составе самая большая, как и плотность ДУ вне МБС, что видно из рисунка. Это можно объяснить наибольшим рассогласованием решёток МБС и слоя постоянного состава. При этом ДУ присутствуют также и в других образцах, но с меньшей плотностью.

На рис. 1 (в, г) представлен участок активной области с небольшой частью МБС. Помимо этого, было произведено профилирование параметра решётки по глубине образца по методике, описанной в работе [3].

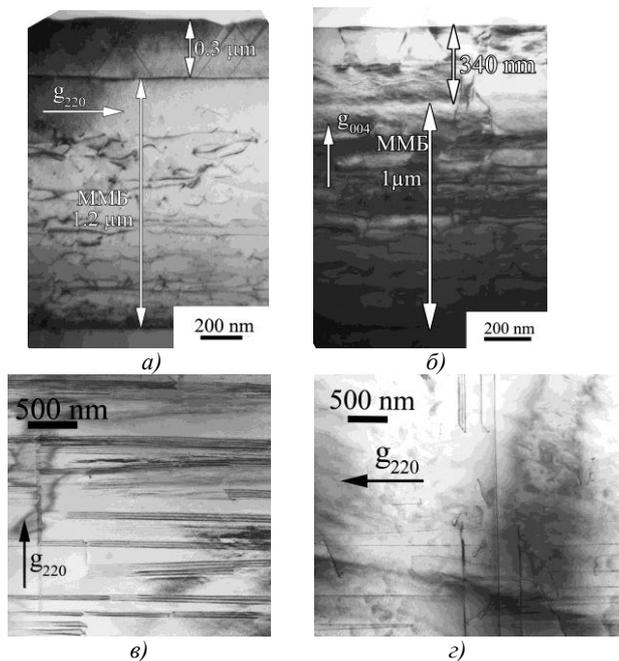


Рис. 1. Изображения ПЭМ (Philips EM 420): поперечные сечения образцов: а) А; б) С; планарные изображения образцов: в) А; г) В.

Выражаю благодарность С.В. Иванову (Лаборатория квантоворазмерных гетероструктур, Институт им. Иоффе) за предоставленные образцы. Исследования ПЭМ проводились с использованием оборудования ФЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» при поддержке Минобрнауки России (ID RFMEFI62117X0018).

1. *I. Thayne et al.* Thin Solid Films, 2007, 515, 4373–4377.
2. *В.А. Соловьев и др.* ФТП, 2018, 52, 5–10.
3. *М.В. Байдакова и др.* ФТП, 2016, 42, 40–48.

Гексагональная фаза AlAs на Ge/Si (112): исследование поперечного среза

А.А. Сушков¹, Д.А. Павлов¹, Н.В. Байдусь², А.В. Рыков², А.В. Новиков³,
Д.В. Юрасов³

¹ *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022, г. Нижний Новгород, Нижегородская обл., Россия*

² *Научно-исследовательский физико-технический институт, г. Нижний Новгород, Нижегородская обл., Россия*

³ *Институт физики микроструктур РАН, г. Нижний Новгород, Нижегородская обл., Россия*

Одной из актуальных проблем современной электроники является встраивание в интегральные микросхемы, создаваемые на основе Si-подложек, светодиодных и лазерных структур на основе полупроводников типа A³B⁵. В этой сфере уже достигнуты серьезные результаты. В частности, в работе [1] описывается лазерная структура на подложке Si(001) с буферным слоем Ge. При этом плотность дислокаций в таком буфере не превышала 10⁷ см⁻². Для уменьшения плотности прорастающих дефектов и подавления взаимной диффузии атомов Ga, As, Ge между GaAs и Ge использовались буферные слои AlAs/GaAs/AlAs. Созданный на такой структуре инжекционный гибридный лазер ближнего инфракрасного диапазона обладал выходной мощностью до 0.75 Вт при температуре 300 К и работал в импульсном режиме. Последующие исследования показали, что качество буферного слоя Ge может быть повышено, используя подложки Si ориентацией (112). Кроме этого, на изображениях высокого разрешения поперечного среза структуры на базе Si(112), полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ-изображения), отмечается появление высокой концентрации дефектов упаковки в слое AlAs (рис. 1 а)), что свидетельствует о гексагонализации материала. Такая перестройка в структуре приводит к характерным изменениям дифракционной картины (рис. 1 б)), в которой наблюдается засвечивание областей между основными рефлексами. Согласно теоретическим расчетам, описанным в работе [2], вюрцитная фаза AlAs должна обладать прямозонной структурой. Экспериментальные результаты и теоретические расчеты свидетельствуют о том, что для создания оптических приборов на подложке Si не обязательно выращивать сложные структуры с различными буферными слоями, а вполне достаточно добиться гексагонализации самого буферного слоя AlAs.

В рамках данной работы исследуемая гетероструктура представляла собой систему слоев InGaAs/GaAs (5 периодов) на буферных слоях

AlAs/GaAs/AlAs/Ge и подложке Si(112). Подложки Si(112) были вырезаны из цилиндрического слитка Si(111). Отклонение от истинной ориентации (112) было померено с помощью высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и составляло меньше 2° . Лицевая сторона подложки подвергалась механической шлифовке, полировке в алмазной пасте и на последней стадии химико-динамической полировке до 13 класса чистоты поверхности. Слой Ge был выращен методом МЛЭ с использованием двухстадийного роста, описание которого приведено в статье [1]. Далее для роста структуры на основе полупроводниковых материалов A^3B^5 применялась МОС ГФЭ. Подробное описание этого процесса изложено в статье [3]. Исследование поперечного среза такой структуры проводилось на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM-2100F (200 кВ).

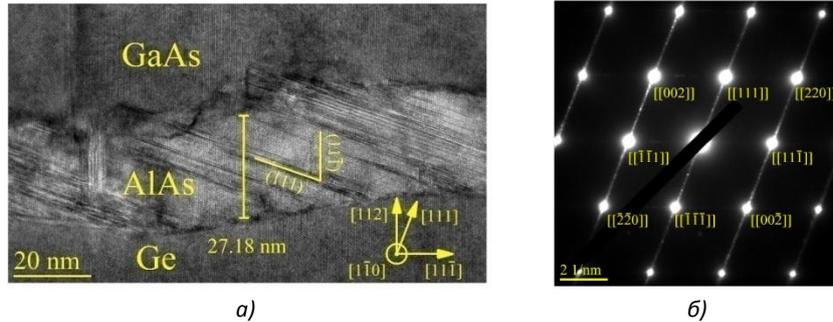


Рис. 1. а) ВРПЭМ-изображение поперечного среза структуры GaAs/AlAs/Ge; б) дифракционная картина области на рис. 1 а).

В статье [2] отмечается, что для образования вюрцитной фазы в нарастающем слое требуется поверхностная энергия исходного материала в определенном диапазоне значений. Поэтому предполагается, что реконструкция поверхности германия с ориентацией (112) имеет необходимую поверхностную энергию для образования гексагональной фазы AlAs.

Таким образом, на относительно дешевой и распространенной подложке Si(112) была получена гексагональная кристаллическая структура широкозонного полупроводника AlAs, которая согласно литературным данным является прямозонной и может быть использована для создания оптически активных элементов.

1. V.Y. Aleshkin, N.V. Baidus, A.A. Dubinov [et al]. Appl. Phys. Lett., 2016, 109, 061111.
2. A. De and C.E. Pryor. Physical Review, 2010, 81, 155210.
3. N.V. Baidus, V.Ya. Aleshkin, A.A. Dubinov [et al]. Semiconductors, 2017, 51, 1527-1530.

Секция 4.

Методы электронной микроскопии и микроанализа в исследовании предметов культурного наследия

Комплексное исследование стеклянного бисера XIX века методами колебательной спектроскопии и электронной микроскопии.

И.Ф. Кадикова¹, И.А. Григорьева², Е.А. Морозова^{1,3}, Т.В. Юрьева¹, И.Б. Афанасьев⁴, В.А. Юрьев⁵

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

2. ²Государственный Эрмитаж, 190000, г. Санкт-Петербург, Дворцовая наб., 34, Россия

3. ³Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017, г. Москва, Старомонетный пер., 35, Россия

4. ⁴Центр судебной экспертизы при Министерстве юстиции Российской Федерации, 109028, г. Москва, Хохловский пер., 13, стр. 2, Россия

5. ⁵Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38, Россия

Изделия из бисера были важной частью повседневной жизни человечества с древних времен, но только в середине XVIII века начался настоящий расцвет искусства бисероплетения. Хотя этот период был довольно коротким и продолжался только до конца XIX века, было создано множество уникальных произведений из бисера различного типа и состава. Поэтому большинство музеев Европы, Северной Америки и России хранят многочисленные экспонаты из бисера, например, украшения, сумки, разные предметы домашнего обихода и т.д. Однако в настоящее время проблема сохранения таких экспонатов в музейных коллекциях становится особенно актуальной из-за коррозии и разрушения определенных видов стеклянного бисера.

В данной работе представлены результаты исследования образцов голубого стеклянного бисера, в значительной мере подверженного коррозии по сравнению с другими видами стеклянного бисера. Образцы бисера на разных стадиях деградации были исследованы методами рентгенофлуоресцентного анализа, ИК- и КР-микроспектроскопии, а также электронной микроскопии. С помощью оптической и электронной микроскопии было выяснено, что в пределах одного и того же образца бисера есть области, различающиеся между собой по цвету, степени сохранности поверхности и однородности, наличию преципитатов и трещин, элементному составу. Исследование показало, что стеклообразующими элементами являются Si, Pb, K и Na, а в качестве технологических добавок выявлены Sb, Cu, Fe, Al, P, Mn, Zn, S, Ca и As. Для более разрушенных об-

ластей стекла характерно пониженное количество К и Na по сравнению с областями лучшей сохранности (Рис. 1).

Данные, полученные методами колебательной спектроскопии показали существенное упрощение структуры стекла (деполимеризацию). Согласно результатам деконволюции, основу стекла сильно деградировавшего бисера составляют структуры типа цепей и пар тетраэдров, причем полосы поглощения, относимые к колебаниям цепей ($\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$), доминируют в спектрах. Спектры бисера хорошей сохранности (желтого, зеленого, а также голубого) характеризуется более равномерным распределением компонент как по положению, так и по интенсивности (Рис. 2).

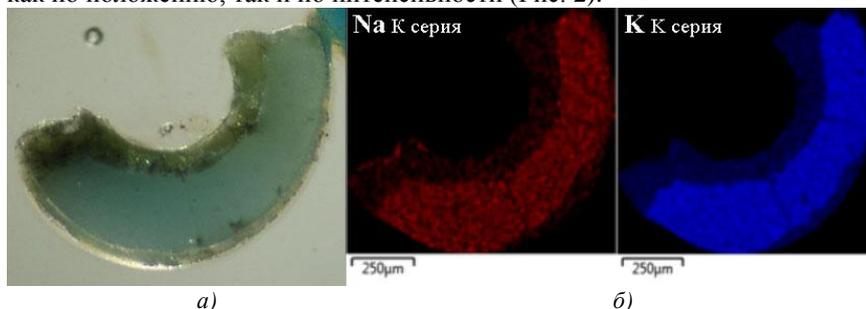


Рис. 1. Исследование разрушенного голубого бисера: а) микрофотография исследованного образца; б) распределение Na и K по площади образца: на более темных разрушенных участках их содержание снижено.

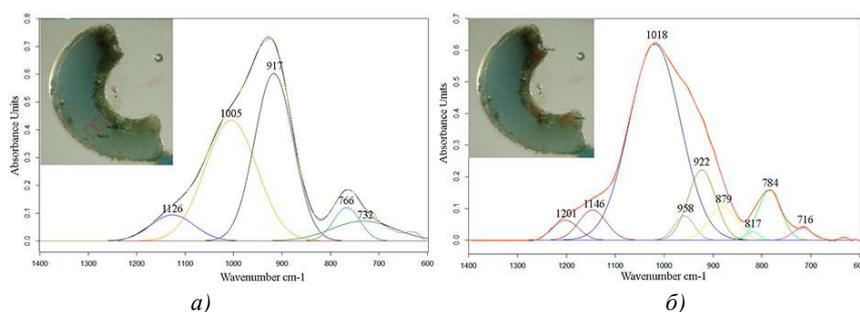


Рис. 2. Исследование разрушенного голубого бисера методом ИК-микроскопии: а) результаты деконволюции спектра, полученного с хорошо сохранившегося участка; б) результаты деконволюции спектра, полученного с корродировавшего участка. [Грант РФФИ № 16-18-10366.]

Структурный аспект электронно-микроскопических и рентгеновских исследований античной керамики п-ова Крым

А.В. Мандрыкина^{1,2}, Е.Ю. Терещенко^{1,3}, А.Л. Васильев^{1,3}

¹ НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова Физический факультет, г. Москва, Россия

³ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Россия

Керамические изделия античной эпохи являются основным источником информации о торговых и культурных связях древнегреческих центров Северного Причерноморья и Средиземноморья, а также основным датировочным материалом благодаря наличию штампов производителя (клейм). Однако, существуют керамические артефакты с утраченными клеймами. Для таких изделий разрабатываются методики определения места и времени производства посредством создания базы данных образцов керамики с известными местом и временем производства. Наиболее перспективными для решения такой задачи являются естественно-научные методы [1,2].

Целью настоящей работы является изучение состава и структурных особенностей пятнадцати образцов крымской керамики I-IV вв. до н.э. из музейных коллекций п-ва Крым электронно-микроскопическими методами (растровой электронной микроскопией – РЭМ с применением энергодисперсионного рентгеновского микроанализа – ЭРМ) и методом рентгенофазового анализа (РФА) для выявления характерных особенностей глиняной основы и примесей.

Для всех образцов методом РЭМ/ЭРМ были получены карты распределения элементов, которые позволили сделать выводы об элементном составе глиняной основы и включений. Для примера на рис.1 приведены результаты, полученные на одном из образцов – пробы от амфоры из Синопы, датированной III вв. до н.э.

Методом РФА был определен фазовый состав глиняной основы (рис.2).

Представленные в докладе результаты являются первым этапом работы по составлению общего атласа крымских керамик. Впоследствии предложенный подход можно применять для установления места производства керамических материалов.

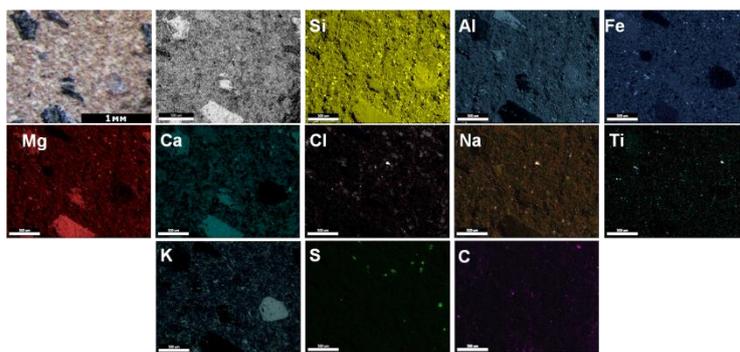


Рис.1 Карта распределения элементов на шлифе образца синопской амфоры.

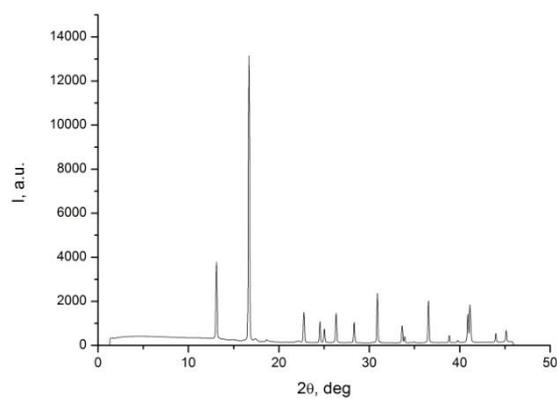


Рис.2 Дифрактограмма глиняной основы синопской амфоры.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ офи-м 17-29-04201.
Исследования выполнены на оборудовании НИЦ «Курчатовский институт»

Литература

1. Васильев А.Л. и др. Исследование объектов культурного наследия методами электронной микроскопии, Кристаллография, 2016, Т. 61, № 6, 845-857.
2. Ковальчук М.В. и др. Рентгеновские и синхротронные методы в исследованиях объектов культурного наследия, Кристаллография, 2016, Т. 61, № 5, 681-690.
3. Knappett, C., et al., Mineralogical analysis and provenancing of ancient ceramics using automated SEM-EDS, Journal of Archaeological Science, 2011, 38, 219-232.

Авторский указатель

- | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------------------------|
| A | O | Архарова Н.А. 35 |
| Aindow M. 22 | Orlova E. 60 | Афанасьев И.Б. 144 |
| B | P | Афонина Ж.А. 72,114 |
| Ben-Shem A. 113 | Papai G. 113 | Бухарасев А.А. 80 |
| Buffat P.A. 20 | S | Б |
| D | Schultz P. 113 | Базирувиха А.М. 119 |
| Dejaegere A. 113 | Sharov G. 113 | Байдусь Н.В. 129,141 |
| Durand A. 113 | V | Баймухаметов Т.Н. 72, 76, 79, 114 |
| G | Voltz K. 113 | Баклагина Ю.Г. 86 |
| Gambino L.V. 22 | Z | Белоногов Е.К.133 |
| H | Zhang L.C. 22 | Барабанова Е.В. 100 |
| Hu Y.L. 22 | A | Басу В.Г. 39 |
| K | Абдюханов И.М. 127 | Березовский В.С. 104 |
| Kolesnikova O. 113 | Абросимова Г.Е. 92 | Беспалов А.В. 135 |
| L | Аверьянов Д.В. 31 | Бойко К.М. 76 |
| Lebedev O. 118 | Алеев А.А. 110 | Бойцова К.Н. 100 |
| M | Алексеев М.В. 127 | Бокуняева А. О. 125 |
| Meshi L. 67 | Аронин А.С. 92 | Болдырев Ф.М. 104 |
| Myasnikov A.G. 113 | Артемов В.В. 94 | |

| | | |
|---|-----------------------|-------------------------|
| Бородина Т.Н. 90 | Григорян А.А. 104 | Зыбина Ю.С. 131 |
| Брунков П.Н. 106 | Гуляев А.И. 69 | К |
| Букреева Т.В. 90 | Гуткин А.А. 106 | Кадикова И.Ф. 144 |
| В | Д | Камышинский Р.А. 90 |
| Васильев А.Л. 33, 41, 72, 76, 79, 83, 88, 90, 108, 114, 116, 127, 146 | Данилова Я.А. 74 | Канюков Е.Ю. 133 |
| Вергелес П.С. 55 | Дегтяренко П.Н. 88 | Каратеев И.А. 127 |
| Веретенников Л.М. 125 | Демьянов С.Е. 133 | Касацкий П.С. 79 |
| Волков А.Е. 27 | Е | Кауль А.Р. 88 |
| Волков Д.А. 116 | Ежов А.А. 94 | Кашкаров П.К. 83 |
| Волков Р.Л. 50 | Ермаков И.А. 106 | Кирсанкин А.А. 123 |
| Волкова Е.Ф. 96 | Ерофеева В.О. 100 | Клечковская В.В. 35, 86 |
| Воротилов К. А. 119 | Ж | Князев М.А. 137 |
| Г | Жигалина О. М. 37, 39 | Ковальчук М.В. 76 |
| Гераськин А.А. 135 | З | Колобылина Н.Н. 83 |
| Голикова О.Л. 135 | Забродин А. В. 37 | Колосов В.Ю. 23, 125 |
| Горкунов М.В. 94 | Заводов А.В. 96, 121 | Коневега А.Л. 79 |
| Грешников Э.А. 8 | Зайцев Д.В. 69 | Конников С.Г. 106 |
| Григорьев Т.Е. 116 | Зиганшин М.А. 80 | Кононова С.В. 86 |
| Григорьева И.А. 144 | Зиганшина С.А. 80 | Косолобов С.С. 46 |
| | Зубкова Е.И. 123 | Кравцов Е.А. 41 |

| | | |
|---------------------|----------------------------|-----------------------|
| Крупянский Ю.Ф. 74 | Мишин В. В. 37 | Пономарев И.И. 39 |
| Крылова М.В. 127 | Моисеенко А.В. 74 | Пономарев Ив.И. 39 |
| Л | Морозова Е.А. 144 | Попов В.О. 76 |
| Лазаренко П.И. 131 | Мясников А.Г. 79, 114 | Прасолов Н.Д. 106 |
| Латышев А.В. 43, 46 | Н | Пресняков М.Ю. 33, 79 |
| Лашкова А.К. 102 | Новиков А.В. 129, 141 | Приходько А.С. 57 |
| Липкин А.В. 76 | О | Пруцков Г.В. 41 |
| Лисниченко И.А. 104 | Овчаров А.В. 88, 127 | Р |
| Лихачёв И.А. 41 | Орехов А.С. 35, 37, 86, 90 | Разницын О.А. 110 |
| Лобода А.Ю. 83 | П | Разорёнов Д.Ю. 39 |
| Лойко Н.Г. 74 | Павлов Д. 129, 141 | Рогило Д.И. 43, 46 |
| Лукина Е.А. 69, 121 | Парсегова В.С. 131 | Рогов О.Ю. 94 |
| Лукьянчук А.А. 110 | Парфенов О.Е. 31 | Родякина Е.Е. 43 |
| Лябин Д.Н. 72 | Пашаев Э.М. 29, 41 | Рогожкин С.В. 24, 110 |
| М | Першина Е.А. 92 | Рыков А.В. 129, 141 |
| Макарова И.П. 108 | Петренко Д.Е. 116 | С |
| Максимова Е.М. 79 | Петрова В.А. 86 | Савин С.С. 135 |
| Мандрыкина А.В. 146 | Пичкур Е.Б. 76, 79 | Сафиуллина А.С. 80 |
| Матвеев Д.В. 92 | Полесскова Е.В. 79 | Седловец Д.М. 137 |
| Михуткин А.А. 52 | | Селезнева Е.В. 108 |

- Семенов А. А. 37
 Серегин А. В. 37
 Серегин Д.С. 119
 Синецкая Д.А. 133
 Ситников С.В. 43, 46
 Скорик Ю.А. 86
 Скупов К.М. 39
 Снигирев Л.А. 139
 Соколов И.С. 31
 Соколова О.С. 62, 74
 Сорокин И.И. 72
 Станишнева-
 Коновалова Т. Б. 78
 Сторчак В.Г. 31
 Субботин И.А. 41
 Суворова Е.И. 48, 65
 Суфиянова А.Э. 39
 Сушков А.А. 129, 141
- Т**
 Талденков А.Н. 31
- Терешкина К.Б. 74
 Терещенко Е.Ю. 83, 146
 Тихонова Т.В. 76
 Токмачев А.М. 31
 Трофимов О.В. 137
 Трунькин И.Н. 33, 127
 Трушина Д.Б. 90
- У**
 Устинов В.В. 41
- Ф**
 Федина Л.И. 43
 Фигуровский Д.К. 127
 Филиппова А.В. 104
 Филонова Е.В. 69
- Х**
 Хмеленин Д. Н. 37
- Ц**
 Цаплева А.С. 127
- Ч**
 Чепиков В.Н. 88
- Чесноков Ю.М. 41, 72,
 76, 114
- Ш**
 Шведченко Д.О. 48
 Широков В.А. 72
 Шишлина Н.И. 83
 Шутов А.С. 110
- Щ**
 Щеглов Д.В. 43
- Ю**
 Юрасов Д.В. 129, 141
 Юрьев В.А. 144
 Юрьева Т.В. 144
 Юшков А. А. 125
- Я**
 Якимов Е.Б. 55
 Яцишина Е.Б. 83



crys.ras.ru/rcem