



We make it visible.

**МАТЕРИАЛЫ  
ВТОРОЙ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

**"ПРИОРИТЕТНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ НАНООБЪЕКТОВ ИСКУССТВЕННОГО И  
ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ"**

**"STATE-OF-THE-ART TRENDS OF SCIENTIFIC RESEARCHES  
OF ARTIFICIAL AND NATURAL NANOOBJECTS"**

**STRANN-2011**

**25-27 мая 2011 г.**

**Санкт-Петербург**

## **Организационный комитет**

### **Председатель**

Вывенко О.Ф., д.ф.-м.н., профессор,  
директор МРЦ «Нанотехнологии»  
СПбГУ

### **Члены организационного комитета**

Петров Ю.В., СПбГУ  
Убийвовк Е.В., СПбГУ  
Вознесенский М.А., СПбГУ  
Кутузова Е.В., ООО «ОПТЭК»  
Литвинова Н.С., ООО «ОПТЭК»

## **Программный комитет**

### **Председатель**

Горлинский И.А., Первый проректор  
по учебной и научной работе СПбГУ

### **Члены программного комитета**

Пикард Д., Национальный  
Университет Сингапура  
Фрушторфер П., Carl Zeiss NTS  
Вывенко О.Ф., СПбГУ  
Ульяненко А.Г., ООО «ОПТЭК»  
Мурин И.В., СПбГУ

## **Organizing committee**

### **Chairman**

Vyvenko O.F., St.Petersburg State  
University, Russia

### **Organizing committee members**

Petrov Yu.V., SPbSU, Russia  
Ubyivovk E.V., SPbSU, Russia  
Voznesensky M.A., SPbSU, Russia  
Kutuzova E.V., OPTEC LLC, Russia  
Litvinova N.S., OPTEC LLC, Russia

## **Program committee**

### **Chairman**

I.A. Gorlinsky, St.Petersburg State  
University, Russia

### **Program committee members**

Pickard D., National University of  
Singapore, Singapore  
Fruhstorfer P., Carl Zeiss NTS  
Vyvenko O.F., SPbSU, Russia  
Uljanenkov A.G., OPTEC LLC, Russia  
Murin I.V., SPbSU, Russia

## Оглавление

АДСОРБЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАВ А.Акентьев, П.Яжгур	11
THE ADSORBED FILMS ON THE SURFACE OF WATER DISPERSIONS OF SILICON NANOPARTICLES WITH SURFACTANTS A.Akentiey, P.Yazhgur	
PREPARATION AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF PALLADIUM NANOPARTICLES/POLY-3,4-ETHYLENEDIOXITHIO-PHENE FILM MODIFIED ELECTRODES Tatyana A. Babkova , Daria I. Shevaldysheva , Veniamin V. Kondratiev	12
ИЗУЧЕНИЕ БАКТЕРИЙ HOLOSPORA OBTUSA, ВНУТРИЯДЕРНЫХ СИМБИОНТОВ ИНФУЗОРИИ PARAMECIUM CAUDATUM, МЕТОДОМ АСМ Бенкен К. А. Сабанеева Е. В	13
BACTERIA HOLOSPORA OBTUSA, THE ENDONUCLEAR SYMBIONTS OF THE CILIATE PARAMECIUM CAUDATUM, STUDIED BY AFM. Benken K.A., Sabaneyeva E.V.	
DISLOCATION STRUCTURE, ELECTRICAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF HYDROPHILICALLY BONDED SILICON WAFER INTERFACE A. Bondarenko, O. Vyvenko, I. Isakov, V. Vdovin, and O. Kononchuk	14
ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ WC И ZrB <sub>2</sub> , ПОЛУЧЕННЫХ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕМ В ВЫСОКОЭНЕРГОНАПРЯЖЕННЫХ МЕЛЬНИЦАХ Г.Г. Черник, А.А. Ванин, Н. Gocmez, А.В. Гозиян, Р.М. Кучменов	15
SEM CHARACTERIZATION OF FINE POWDERS OF WC AND ZrB <sub>2</sub> PRODUCED BY HIGH-ENERGY MILLING G.G. Chernik, A.A. Vanin, H. Gocmez, A.V. Goziyan, R.M. Kuchmenov	
НИТЕВИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ III-V: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИЛОЖЕНИЯ В.Г. Дубровский	17
NANOWIRES OF III-V COMPOUND SEMICONDUCTORS: SYNTHESIS, PROPERTIES, AND APPLICATIONS V.G. Dubrovskii	
ФОТОАКТИВАЦИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ AlH <sub>3</sub> Д.И. Елец, М.А. Добротворский, И.Е. Габис	19
PHOTOACTIVATION OF ALUMINUM HYDRIDE AlH <sub>3</sub> DECOMPOSITION D. Elets, M. Dobrotvorsky, I. Gabis	

- МЕТОД МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ТРАЕКТОРИЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ  
КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРИДОВ 21  
Е.А. Евард, А.П. Войт  
“MORPHOLOGICAL TRAJECTORY” METHOD FOR STUDY HYDRIDE  
DECOMPOSITION KINETICS.  
E.A. Evard, A.P. Voyt.
- АЛГОРИТМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ  
ИССЛЕДУЕМОГО ОБРАЗЦА ПО ГОЛОГРАФИЧЕСКИМ ИЗОБРАЖЕНИЯМ. 23  
Н.В. Егоров, А.Г. Карпов, Л.И. Антонова, А.Г. Федоров, В.В. Трофимов.  
ALGORITHM FOR RECONSTRUCTION ATOMIC STRUCTURE SAMPLES OF  
HOLOGRAPHIC IMAGES.  
N.V. Egorov, A.G. Karpov, L.I. Antonova, A.G. Fedorov, V.V. Trofimov.
- HARD X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY AND HIGH-RESOLUTION  
TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY INVESTIGATION OF TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si  
AND Ti/SiO<sub>2</sub>/Si NANO-LAYERD SYSTEMS 24  
E.O.Filatova, A.A.Sokolov, E.V.Ubyivovk, M.Gorgoi, F.Schaefer
- ГИДРИД АЛЮМИНИЯ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ВОДОРОДНОЙ  
ЭНЕРГЕТИКИ 27  
И.Е.Габис, М.А.Добротворский, Д.И.Елец.  
ALUMINUM HYDRIDE: PROMISING MATERIAL OF HYDROGEN POWER  
ENGINEERING  
I.Gabis, M.Dobrotvorsky, D.Elets.
- НАНОСТРУКТУРЫ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА В ОДНОСТЕННЫХ  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ 28  
И. Ю. Готлиб, А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин, А. В. Петров, Р. М. Закалюкин  
NANOSTRUCTURES OF SILVER HALIDES IN SINGLE-WALL CARBON  
NANOTUBES: A COMPUTER SIMULATION  
I. Yu. Gotlib, A. K. Ivanov-Schitz, I. V. Murin, A. V. Petrov, R. M. Zakalyukin
- ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА  
ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН ПРИ  
ФОРМИРОВАНИИ ДИФРАКЦИОННОГО МИКРОРЕЛЬЕФА 29  
Колпаков В.А., Ивлиев Н.А.  
DETERMINING CONCENTRATION OF ORGANIC POLLUTION ON THE  
SURFACE OF SEMICONDUCTOR WAFERS AT DIFFRACTIVE MICRORELIEF  
FORMATION  
Kolpakov V.A., Ivliev N.A.



- CONTRAST MECHANISMS OF LOW LOSS-BSE ELECTRONS IN FE-SEM. NEW CHALLENGES FOR LIFE SCIENCE **31**  
 Н. Jaksch  
 МЕХАНИЗМ КОНТРАСТИРОВАНИЯ МАЛОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ОБРАТНО-РАССЕЯННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В АВТОЭМИССИОННОЙ СЭМ. РЕШЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЗАДАЧ В ОБЛАСТИ БИОЛОГИЧЕСКИХ НАУК  
 Хайнер Якш
- THE CONTRAST MECHANISMS OF LL-BSE ELECTRONS IN HIGH RESOLUTION FE-SEM IN MATERIAL SCIENCE **35**  
 Н. Jaksch  
 МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТРАСТА ОБРАТНО-РАССЕЯННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ С МАЛЫМИ ПОТЕРЯМИ В АВТОЭМИССИОННОМ СЭМ В НАУКАХ О МАТЕРИАЛАХ  
 Хайнер Якш
- ИЗМЕРЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ СВОБОДНОГО ГРАФЕНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ **38**  
 Кириленко Д.А., Дидейкин А.Т., Г. Ван Тенделоо
- ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕПТИДА A<sub>β</sub> И PRION PROTEIN В ДРОЖЖАХ *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*. **40**  
 Коржова В.В., Сайфитдинова А.Ф., Галкин А.П., Рубель А.А.  
 USING OF FLUORESCENCE MICROSCOPY METHODS FOR ANALYSIS OF THE INTERACTION BETWEEN A<sub>β</sub> PEPTIDE AND PRION PROTEIN IN YEAST *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*.  
 Korzhova V.V., Saifitdinova A.F., Galkin A.P., Rubel A.A.
- ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЕ СООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ И МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. **43**  
 Костюков А.Ю.  
 LASER-INDUCED DEPOSITION OF NICKEL AND COPPER FROM LIQUID ELECTROLYTES.  
 Kostyukov A.
- УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ **44**  
 О.А.Крохина, В.Н.Постнов  
 CARBON-MINERAL SORBENTS FOR THE CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF FULLERENES  
 O.Krokhina, V.Postnov
- МЕХАНИЗМЫ ПЕРВИЧНОГО СЕНСОРНОГО КОДИРОВАНИЯ В МЕМБРАНЕ НОЦИЦЕПТИВНОГО НЕЙРОНА: СОЗДАНИЕ НЕОПИОИДНОГО **46**

АНАЛЬГЕТИКА «АНОЦЕПТИН» И «ХОЛОДНОГО» ЛАЗЕРА  
ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА «КАМЕРТОН» ДЛЯ КУПИРОВАНИЯ БОЛИ  
Крылов Б.В.

MECHANISMS OF PRIMARY SENSORY CODING OF THE NOCICEPTIVE  
NEURON MEMBRANE: CREATION OF NON-OPIOID ANALGESIC  
“ANOCEPTIN” AND “COLD” INFRARED LASER “CAMERTONE” FOR PAIN  
RELIEF

Krylov B.V.

NANOSTRUCTURES ON LAYERED MATERIALS: FIB FABRICATION AND  
PROPERTIES

Yu.I. Latyshev

НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ: ПОЛУЧЕНИЕ  
С ПОМОЩЬЮ ФОКУСИРОВАННЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ И СВОЙСТВА  
Ю.И. Латышев

NEXT GENERATION IN LSM DETECTOR TECHNOLOGY IN COMBINATION  
WITH SUPERRESOLUTION

Jörg Lindenau

ПОСЛЕДНЕЕ ПОКОЛЕНИЕ СИСТЕМ ДЕТЕКЦИИ В ЛАЗЕРНЫХ  
СКАНИРУЮЩИХ МИКРОСКОПАХ И СИСТЕМА СВЕРХВЫСОКОГО  
РАЗРЕШЕНИЯ.

Jörg Lindenau

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ СИНАПСОВ НА СУБКЛЕТОЧНОМ УРОВНЕ ПРИ  
ПОМОЩИ ПЕРЕДОВЫХ ЭЛЕКТРОННО\_МИКРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ  
ИССЛЕДОВАНИЙ И СИСТЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ  
Йоахим Любке

ANALYSIS OF SYNAPTIC STRUCTURES AT THE SUBCELLULAR LEVEL  
USING HIGH-END ELECTRON MICROSCOPY AND MODELING

Joachim Lübke

ЛАЗЕРНАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ И  
СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ.

Логунов Л.С., Тумкин И.И., Сафонов С.В., Тверьянович Ю.С., Кочемировский  
В.А.

LASER METALLIZATION CERAMIC AND GLASS-CERAMIC SURFACES

Lev L. Logunov, Yury S. Tvery'anovcich, Ilya I. Tumkin, Vladimir A. Kochemirovskii

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ КОМПОЗИТА  
НАНОПОРИСТОЕ СТЕКЛО – НАФИОН

Н.А. Мельникова, В.Н. Постнов, О.В. Глумов, И.В. Мури

PROTON CONDUCTIVITY STUDIES OF NAFION – NANOPOROUS GLASS  
COMPOSITE

N.A. Melnikova, V.N. Postnov, O.V. Glumov, I.V. Murin

49

52

54

56

57

<p>НАНОДИСПЕРСНЫЕ КРЕМНЕЗЕМНЫЕ НОСИТЕЛИ ДЛЯ СИНТЕЗА И ИММОБИЛИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ. Постнов В. Н., Наумышева Е.Б., Литвинов А.С., Галагудза М. М., Королев Д. В</p> <p>NANOPARTICULATE SILICA AS A CARRIERS FOR SYNTHESIS AND IMMOBILIZATION OF BIOLOGICALLY-ACTIVE SUBSTANCES. Postnov V.N., Naumysheva E.B., Litvinov A.S., Galagudza M. M., Korolev D. V.</p>	58
<p>ПРОВЕДЕНИЕ НАТУРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ АДЕКВАТНОЙ МОДЕЛИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КАТОДНЫХ МИКРОУЗЛОВ ВАКУУМНОЙ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ К.А.Никифоров, Н.В.Егоров</p> <p>EXPERIMENT IMPLEMENTATION FOR DEVELOPMENT OF ADEQUATE THIN-FILM CATHODE MICROCELLS MODEL IN VACUUM NANO ELECTRONICS Nikiforov K. A., Egorov N. V.</p>	60
<p>СОСТАВ И НАНОКОМПОЗИТНАЯ СТРУКТУРА КОСТНОЙ ТКАНИ РЫБ Николаев А.М., Франк-Каменецкая О.В., Убыйовк Е.В, Вознесенский М.А.</p> <p>COMPOSITION AND NANOCOMPOSITE STRUCTURE OF BONE TISSUE OF FISHES Anton Nikolaev, Olga Frank-Kamenetskaya, Evgeny Ubyivovk, Michail Voznesensky</p>	62
<p>SECONDARY ELECTRONS ENERGY DISTRIBUTION IN HELIUM ION MICROSCOPE Y. V. Petrov, O. F. Vyvenko</p>	64
<p>APPLICATIONS OF THE HELIUM ION MICROSCOPE TO THE BIO- NANOTECHNOLOGIES D.S. Pickard, H.C. Park, C. Fang, F. Musthafa, S. Swarup, L. Yu, W.Y. Ong, L. Kenney, M. Sheetz, T. Venkatesan</p> <p>РЕШЕНИЕ ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ БИОНАНОТЕХНОЛОГИЙ МЕТОДАМИ ГЕЛИЕВО-ИОННОЙ МИКРОСКОПИИ Д. Пикард, Х. Парк, С. Фэнг, Ф. Мустафа, С. Сваруп, Л. Ю,В. Онг, Л. Линей, М.Шитц, Т. Венкатесан</p>	66
<p>NANOSCALE PATTERNING WITH THE HELIUM ION MICROSCOPE D.S. Pickard, V.Viswanathan, S. Mathew, X.Xu, Z.K. Ai, K. Zhang, X. Zhao, B. Oezyilmaz, J. Thong, T.Venkatesan</p> <p>ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕТНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ МЕТОДАМИ ГЕЛИЕВО-ИОННОЙ МИКРОСКОПИИ Д. Пикард, В. Висванатан, С. Матью, И. Ксу, З. Ай, К.Жанг, И. Жао, В. Ойзильмас, Ж. Тонг, Т. Венкатесан</p>	67

<p>ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ВО ВНЕЭЛЕКТРОДНОЙ ПЛАЗМЕ Колпаков В.А., Подлипнов В.В.</p> <p>FORMATION OF ORDERED STRUCTURE OF POROUS SILICON IN OFF- ELECTROD PLASMA Kolpakov V.A., Podlipnov V.V.</p>	68
<p>LASER-ASSISTED Au-Cu AND Au-Ag DEPOSITION FROM LIQUID METALLOORGANIC COMPLEXES. Anastasia V. Povolotskaya, Margarita A. Lesik, Alexey V. Povolotskiy, Alina A. Manshina</p>	72
<p>СОЗДАНИЕ ДНК-ШАБЛОННЫХ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОПРОВОЛОК Пучкова А. О., Соколов П. А., Касьяненко Н. А.</p> <p>CREATION OF DNA-TEMPLATED SILVER NANOWIRES Puchkova A. O., Sokolov P. A., Kasyanenko N. A.</p>	73
<p>ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА НАНООБЪЕКТОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ Н. Б. Рубцов</p>	75
<p>ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ: УСТОЙЧИВОСТЬ, СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Е.А. Сафонова, А.С. Конева, Н.А. Смирнова</p> <p>AQUEOUS DISPERSIONS OF CARBON NANOTUBES IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS: STABILITY, STRUCTURE, PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES E.A. Safonova, A.S. Koneva, N.A. Smirnova</p>	76
<p>СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ФЕРРИМАГНЕТИКОВ, ФОРМИРУЮЩИЕ СПЕЦИФИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД Сапожников А.В., Сергиенко Е.С., Смирнова Р.В., Драбкина Е.А., Проневич А.Б.</p> <p>STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF NATURAL FERRIMAGNETICS FORMING SPECIFIC MAGNETIC STATE OF ROCKS Sapozhnikov A.V., Sergienko E.S., Smirnova R.V., Drabkina E.A., Pronevich A.B.</p>	77
<p>НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ АНАТАЗА Д.С. Штарев, К.С. Макаревич, Н.Ф. Карпович</p> <p>THE LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF THE ANATASE ELLIPTICAL NANOPARTICLES D.S. Shtarev, K.S. Makarevich, N.F. Karpovich</p>	79

PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF GaAs NANOWIRE ENSEMBLES WITH ZINCBLLENDE AND WURTZITE CRYSTAL STRUCTURE	82
B.V. Novikov, S.Yu. Serov, N.G. Filosofov, I.V. Shtrom, V.G. Talalaev, O.F. Vyvenko, E.V. Ubyivovk, Yu.B. Samsonenko, A.D. Bouravleuv, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, and V.G. Dubrovskii	
ОСОБЕННОСТИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	84
Монин А.В., Земцова Е.Г., Швейкина Н.Б., Смирнов В.М.	
FEATURES OF SOL-GEL METHOD SYNTHESIS OF NANO-SIZED ALUMINUM OXIDE	
Monin A., Zemtsova E., Shveikina N., Smirnov V.	
ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ДИАГНОСТИКИ ЗЕЛЕННЫХ ПОДЕЛОЧНЫХ КАМНЕЙ	86
Сумник К. С., Янсон С.Ю.	
КАТОДО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЛОЕВ SiO <sub>2</sub> НА КРЕМНИИ	88
Тимофеева К.А., Барабан А.П., Петров Ю.В.	
CATHODOLUMINESCENCE AND ELECTROLUMINESCENCE OF SiO <sub>2</sub> LAYERS ON SILICON	
Timofeeva K., Varaban A., Petrov Y.	
МИКРО- И НАНОТРУБКИ As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> И AgAsS <sub>2</sub> , СИНТЕЗИРУЕМЫЕ В УСЛОВИЯХ “МЯГКОЙ” ХИМИИ	91
Л.Б. Гулина, В.П. Толстой	
MICRO- AND NANOTUBULES OF As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> AND AgAsS <sub>2</sub> SYNTHESIZED IN “SOFT” CHEMISTRY CONDITIONS	
L. Gulina, V. Tolstoy	
НИТЕВИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ (1-x)In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – xSeO <sub>2</sub>	92
Томаев В.В., Петров Ю.В.	
NANOWHISKERS (1-x) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - xSeO <sub>2</sub>	
Томаев V.V., Petrov Yu.V.	
МЕХАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОФРАГМЕНТОВ AgI	94
В.В. Томаев, Ю.С. Тверьянович, М.Д. Бальмаков	
MECHANO-MODIFICATION OF THE AgI NANOFRAGMENTS	
Томаев V.V. , Tveryanovich Y.S. , Bal'makov M.D.	
СОВРЕМЕННЫЕ И ТРАДИЦИОННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОДГОТОВКИ ОБРАЗОВ ДЛЯ ВРПЭМ, ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ.	97
Убийвовк Е. В.	

<p>РАЗРАБОТКА (U-Th)/He МЕТОДА ПРЯМОГО ИЗОТОПНОГО ДАТИРОВАНИЯ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА Якубович О.В., Иванов Д.В. и Шуколюков Ю.А. DIRECT ISOTOPE (U-Th)/He DATING OF NATIVE GOLD Yakubovich O.V., Ivanov D.V., Shukolyokov Yu.A.</p>	<b>98</b>
<p>КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР III-N ЛОКАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ Я.В. Кузнецова, М.В. Байдакова, А.А. Ситникова, М.В. Заморянская.</p>	<b>100</b>
<p>ИССЛЕДОВАНИЕ «ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ МИЦЕЛЛ» ПОЛИАКРИЛОИЛАМИНОУДЕКАНОАТА НАТРИЯ МЕТОДАМИ КРИО-ПЭМ И АСМ П. Власов, И. Зорин, И. Макаров, S. Butcher, V. Aseyev, А. Билибин CRYO-TEM AND AFM INVESTIGATIONS OF SODIUM POLYACRYLOYLAMINOUNDECANOATE 'POLYMERIZED MICELLES' P. Vlasov, I. Zorin, I. Makarov, S. Butcher, V. Aseyev, A. Bilibin</p>	<b>101</b>
<p>ДИЗАЙН НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ И.А.Зверева, И.А.Родионов, О.И.Силуков, М.В.Числов, Л.М.Иванюха, Ю.В.Петров DESIGN OF NANOSTRUCTURED CATALYTIC SYSTEMS FOR PHOTOINDUCED PROCESSES I.A. Zvereva, I.A. Rodionov, O.I. Silyukov, M.V. Chislov, L.M. Ivanyukha, Y.V. Petrov</p>	<b>103</b>

# **АДСОРБЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАВ**

А.Акентьев, П.Яжгур

*Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет*

Микро– и наночастицы в присутствии ПАВ в последнее время часто применяются для стабилизации пен и эмульсий. По этой причине изучение структуры поверхностных слоев растворов смеси частиц и низкомолекулярных ПАВ приобретает все большее фундаментальное и практическое значение. Одним из основных параметров, определяющих динамику жидкофазных дисперсных систем, служит динамическая поверхностная упругость. Однако, для систем, содержащих смеси наночастиц с низкомолекулярными ПАВ, исследований динамической поверхностной упругости практически не проводилось. Между тем, измерение поверхностных дилатационных реологических свойств сложных жидкостей позволяет получить информацию о взаимодействии между компонентами в поверхностном слое и структуре поверхности. Данная работа представляет исследование динамических поверхностных свойств растворов смеси низкомолекулярного ПАВ бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и наночастиц SiO<sub>2</sub>.

В работе с помощью методов висящей капли и осциллирующего барьера измерялись дилатационная динамическая поверхностная упругость и поверхностное натяжение растворов смеси частиц SiO<sub>2</sub> и ЦТАБ.

Поверхностное натяжение и динамическая поверхностная упругость растворов смеси частиц SiO<sub>2</sub> и ЦТАБ в широкой области концентраций (концентрация частиц SiO<sub>2</sub> – 0,01÷0,2 % масс.; концентрация ЦТАБ –  $5 \cdot 10^{-6} \div 2 \cdot 10^{-3}$  М) медленно меняются с возрастом поверхности и достигают равновесных значений лишь в течение нескольких часов после начала эксперимента. Равновесные поверхностные свойства исследованной системы заметно отличаются от значений для растворов ПАВ без добавления частиц оксида кремния. На концентрационной зависимости динамической поверхностной упругости наблюдается локальный максимум, указывающий на изменение структуры поверхностного слоя при увеличении концентрации ПАВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Национального совета по науке Тайваня (совместный проект РФФИ-ННС № 09-03-92002-ННС-а и проект № 11-03-00801-а).

## **THE ADSORBED FILMS ON THE SURFACE OF WATER DISPERSIONS OF SILICON NANOPARTICLES WITH SURFACTANTS**

A.Akentiey, P.Yazhgur

Dynamic surface properties of nanoparticle/surfactant solutions have been measured in a broad concentration range. The system is characterized by a long equilibration time. The surface properties do not reach equilibrium values in five hours after the surface formation. The dynamic surface elasticity as a function of the surfactant concentration has a local maximum indicating strong changes of the surface layer structure.

# PREPARATION AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF PALLADIUM NANOPARTICLES/POLY-3,4-ETHYLENEDIOXITHIOPHENE FILM MODIFIED ELECTRODES

Tatyana A. Babkova , Daria I. Shevaldysheva , Veniamin V. Kondratiev

*Department of Chemistry, St. Petersburg University, Petrodvoretz, 198504, Russia*

*e-mail: vkondratiev@mail.ru*

The study of metal-polymer nanocomposites has received much attention due to both to fundamental problems of structure and properties of composites and to their potential applications. Composites of conducting polymers with inclusion of noble metal nanoparticles can be used as a catalysts of different electrochemical processes, in particular, for elaboration of new fuel cells and sensors. The development of such nanocomposite materials also lead to decrease the need for expensive noble metals. The large active metal surface area is achieved in this case by well dispersed metal nanoparticles in polymer matrix. One of the simple ways to produce nanocomposite materials with inclusions of metal nanoparticles is the electroless or electrochemical deposition of metals into conducting polymers, in particular, into poly-3,4-ethylenedioxythiophene PEDOT. Among different application of PEDOT-Pd materials the catalytic reduction of hydrogen peroxide or oxidation of hydrazine seem especially important in view of developing catalysts for fuel cells and nanoarray electrodes for voltammetrical sensors.

PEDOT-Pd composite films were obtained by electroless deposition of highly dispersed palladium particles from solutions of palladium chloride into preliminarily reduced poly-3,4-ethylenedioxythiophene films. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data confirmed the presence of metallic palladium into polymer. Morphology of the pristine and composite films, as well as the size of Pd-nanoparticles and their distribution were characterized by using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). From SEM images it was found that Pd particles decorate PEDOT globular structure as a quasi-spherical particles and their mean size is dependent on synthesis conditions. The comparison between TEM images of composite films PEDOT/Pd, obtained for different time of metal loading was made. A remarkable effect of the loading time on the size of Pd particles has been established: the mean size of dominated palladium particles was close to 6-10 nm for 30 s of metal deposition and it was getting larger with deposition time (close to 15-30 nm for 120 s). It is most likely that with the increase of synthesis time the further deposition of palladium predominantly proceeds on initially deposited palladium clusters, resulting in extensive rise of their size.

The systematic study of test electrode processes (reduction of hydrogen peroxide and oxidation of hydrazine) on Pd-PEDOT electrodes has been performed. It was shown that proposed approach offer the possibility to synthesize thin film composite layer with reactive three-dimensionally distributed palladium nanoparticles. The possibility of use such composites for amperometric determination of hydrazine and hydrogen peroxides was demonstrated.

The authors are thankful to Drs. Anton Bondarenko, Evgeny Ubyivovk and Prof. Oleg Vyvenko for the help with common SEM and TEM measurements. We also thank the Russian Foundation for Basic Research (grant 10-03-00793) and the research grant St.Petersburg State University (grant №12.38.15.2011) for financial support of this work.



# ИЗУЧЕНИЕ БАКТЕРИЙ HOLOSPORA OBTUSA, ВНУТРИЯДЕРНЫХ СИМБИОНТОВ ИНFUЗОРИИ PARAMECIUM CAUDATUM, МЕТОДОМ АСМ

Бенкен К. А. Сабанеева Е. В.

Санкт-Петербургский государственный университет, биолого-почвенный факультет, кафедра цитологии и гистологии

В ядрах инфузорий встречаются симбиотические бактерии рода *Holospora*. Для этих бактерий характерна видоспецифичность и специфичность компартмента обитания. В зависимости от вида бактерии поддержание инфекции возможно либо только в транскрипционно активном ядре (макронуклеусе), либо только в генеративном (микронуклеусе). Интерес к изучению этого рода бактерий обусловлен тем, что подобная система является удобной моделью для изучения взаимоотношений внутриклеточного эндобионта и клетки-хозяина как на ранних этапах проникновения бактерии в клетку, так и на стадии поддержания симбиотической системы. Интересно, что способ передвижения бактерии по цитоплазме инфузории подобен механизму транспорта патогенных для человека бактерий рода *Listeria* в зараженных клетках. Одной из наиболее интенсивно изучаемых моделей является система инфузория *Paramecium caudatum*/бактерия *Holospora obtusa*, в которой последняя выступает в качестве облигатного эндобионта макронуклеуса. В зависимости от стадии жизненного цикла внутри ядра бактерия может быть представлена двумя формами: вегетативной и генеративной.

Традиционно изучение структур макронуклеуса и нуклеобионтов проводили методом трансмиссионной электронной микроскопии. Этот метод позволяет получить высокое разрешение, однако трехмерная реконструкция бактерии и связанного с ней хроматина не была сделана. Срезы для ТЭМ не давали полной информации о форме бактерии.

Исследование проводили на давленных препаратах стабильно инфицированных инфузорий и клетках после недавнего экспериментального заражения симбионтами. Давленные клетки высушивали и отмывали в дистиллированной воде. Сканирование выполняли на АСМ Integra Aura в полуконтактном режиме. Кроме полной трехмерной топографии инфекционной и репродуктивной форм бактерии, мы получили визуальное подтверждение тесного контакта репродуктивных и дифференцирующихся в инфекционные формы бактерий с хроматином макронуклеуса.

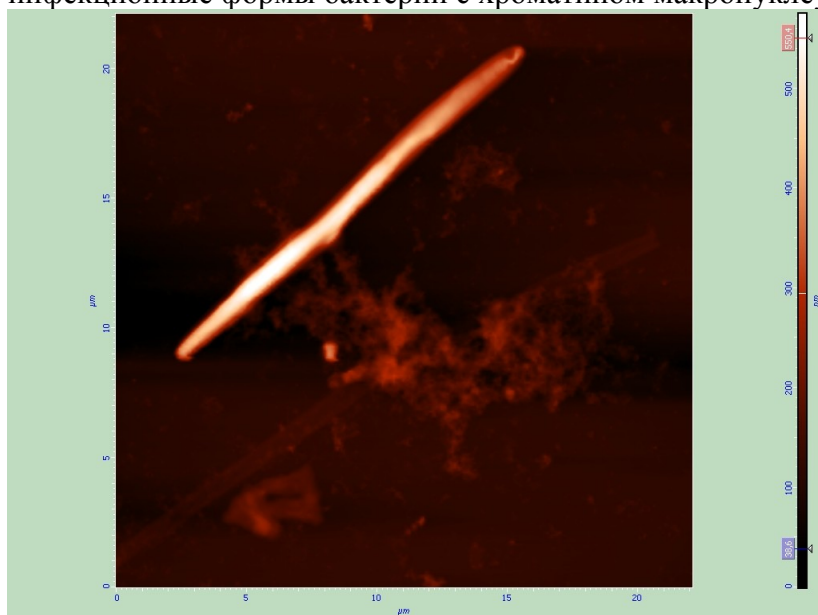


Рис 1. АСМ. Инфекционная форма бактерии *Holospora obtusa*.

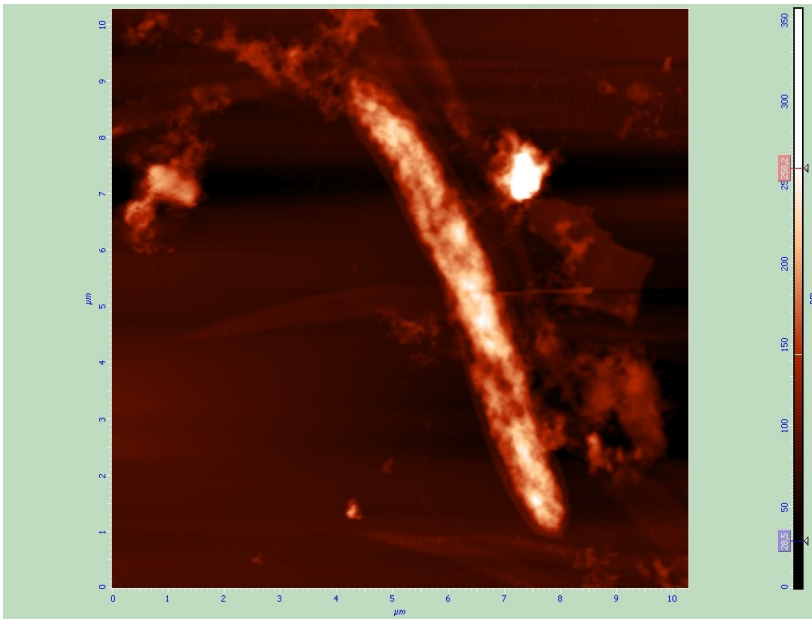


Рис 2. АСМ. Дифференцирующаяся вегетативная форма бактерии *Holospora obtusa*. Видна связь с хроматином.

## **BACTERIA HOLOSPORA OBTUSA, THE ENDONUCLEAR SYMBIONTS OF THE CILIATE PARAMECIUM CAUDATUM, STUDIED BY AFM.**

Benken K.A., Sabaneyeva E.V.

Bacterium *Holospora obtusa* is an obligate endobiont of the transcriptionally active nucleus of the ciliate *Paramecium caudatum*. This system is a good model for investigation of the host cell-endobiont interactions. An infective and a reproductive form can be distinguished in the bacterium cell cycle.

Analysis of bacteria was performed using the AFM Integra Aura in the semicontact mode. Besides the full 3D reconstruction of infective and reproductive forms of bacteria we confirm the close contact between bacterium and chromatin of macronucleus.

## **DISLOCATION STRUCTURE, ELECTRICAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF HYDROPHILICALLY BONDED SILICON WAFER INTERFACE**

A. Bondarenko<sup>1</sup>, O. Vyvenko<sup>1</sup>, I. Isakov<sup>1</sup>, V. Vdovin<sup>1</sup>, and O. Kononchuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup> V.A. Fok Institute of Physics, St. Petersburg State University, 198504 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> SOITEC, Parc des Fontaines, F-38560, Bernin, France

Dislocation networks (DN) at grain-boundaries have the particular significance in modern multicrystalline-silicon solar cells industry since their electrical activity dramatically influences the solar cells performance. From the other hand, there is a constantly growing practical interest to DN due to a number of applications for microelectronics, which caused the rapid development of silicon direct wafer bonding technology. Directly bonded wafers are perfect artificial grain boundaries as they give precisely controllable and uniform over large area

DN at a defined depth and parallel to the wafer surface. The common approach widely used for estimation of electrical activity of DN and for solar cells express quality control is to measure the photoluminescence intensity in the range 0.7 – 0.9 eV there the characteristics D-bands of dislocation-related luminescence (DRL) are observed, despite the mechanism of DRL is not completely determined.

We have reported in [1] that D1-CL intensity and spectrum from DN close to the surface is very sensitive to the surface potential (band bending). That is why well defined surface potential conditions are needed to obtain the reliable data on luminescence properties that can be compared with the data of electrical and structural characterization like DLTS and TEM. Moreover it was shown that refilling of the traps with electrical pulses used conventionally in DLTS experiments when applied for CL-measurements (Pulsed-CL) can provide direct information about the electrical levels responsible for DRL.

In present work we investigated p-type and n-type bonded samples with twist misorientation angle ranging from 1 to 6 degrees by means of DLTS, MCTS, EBIC, and Pulsed-CL spectroscopy, surface potential was set by biasing the Schottky diode prepared on top surface of all samples. According to TEM results samples were divided in two groups: in first group 60 dislocations are parallel to one set of screw dislocations and in second group 60 dislocations are 45 degree angled to screw dislocations.

We established and characterized levels in both upper and lower parts of the band gap responsible for DRL for both groups of samples from Pulsed-CL investigations. We obtained dependences on screw dislocation density for DLTS and CL. We found noticeable difference between the shapes of both DLTS and CL spectra of these two groups and proposed the dislocation conductivity model which explains that difference.

- [1] M. Kittler, X. Yu, T. Mchedlidze, T. Arguirov, O. F. Vyvenko, W. Seifert, M. Reiche, T. Wilhelm, M. Seibt, O. Voß, A. Wolff and W. Fritzsche, *Small* **3**, 964 (2007)
- [2] T. Trupke, R. A. Bardos, M. C. Schubert and W. Warta, *Applied Physics Letters* **89**, 044107 (2006)
- [3] A. Bondarenko, O. Vyvenko, N. Bazlov and O. Kononchuk, *Phys. B: Cond. Matter* **404**, 4608 (2009)
- [4] A. Bondarenko, O. Vyvenko, I. Isakov and O. Kononchuk, *Phys. Stat. Sol. (c)* **8**, 1273 (2011)

## **ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ WC И ZrV<sub>2</sub>, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕМ В ВЫСОКОЭНЕРГОНАПРЯЖЕННЫХ МЕЛЬНИЦАХ**

Г.Г. Черник<sup>1</sup>, А.А. Ванин<sup>1</sup>, Н. Gostez<sup>2</sup>, А.В. Гозиян<sup>3</sup>, Р.М. Кучменов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет; <sup>2</sup> *Dumlupinar University, Turkey*; <sup>3</sup> ЗАО Техмаш, Москва

Во многих методах синтеза материалов для производства керамики (СВС, золь-гель методы) получают порошки, содержащие частицы микронных размеров и агрегаты субмикронных частиц. Для получения керамики высокого качества необходимо проведение измельчения и деагломерации порошков, поскольку размеры, форма и микроструктура частиц существенно влияют на технологические свойства порошка, а также плотность, прочность и однородность керамических изделий из него. В данной работе процессы деагломерации, измельчения и механической активации изучались в применении к керамическим материалам – карбиду вольфрама и дибориду циркония. Известно, что наиболее эффективным измельчительным оборудованием

являются высокоэнергонапряженные планетарные мельницы, использующие высокие ускорения (например, 20-28 g).

Карбид вольфрама (WC) является основным компонентом твердых сплавов и широко применяется для изготовления твердосплавных инструментов. Механические свойства твердосплавного материала зависят от размера зерен WC, и рядом исследователей предпринимаются попытки получить твердосплавный материал с наименьшим возможным размером зерен карбида вольфрама. Степень измельчения и механической активации порошков влияют и на их температуру спекания, что важно для снижения энергозатрат производства.

В исходных порошках, полученных методами СВС и золь-гель технологий, наблюдались «жесткие» агломераты частиц размерами до 5 мкм для карбида вольфрама и до 20 мкм для диборида циркония. Эти агломераты удалось успешно разбить путем жесткой механической обработки в планетарных мельницах с применением высоких ускорений.

Проведены исследования кинетики диспергирования. Измельченные порошки охарактеризованы методами физико-химического анализа. Выбраны условия механической обработки, обеспечивающие механическую активацию порошков и значительное уменьшение среднего размера частиц. Удельную площадь поверхности удалось повысить с 0,8 до 3-4 кв. м/г для порошков WC и с 2 до 28 кв. м/г для ZrB<sub>2</sub>, что соответствует уменьшению среднего размера частиц до 94-130 нм для WC и 35 нм для ZrB<sub>2</sub>. Размеры областей когерентного рассеяния уменьшились от 180 нм до 100 нм для WC и от 480 нм до 20 нм для ZrB<sub>2</sub>.

Для определения размеров, формы и микроструктуры частиц порошков, обработанных в планетарных мельницах, в работе были также проведены микроскопические исследования образцов. Исследования проводились методами оптической, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Использовался многофункциональный аналитический растровый электронный микроскоп Supra 40VP (Carl Zeiss NTS GmbH, Германия). Данные электронной микроскопии хорошо согласуются с результатами других методов и свидетельствуют о достижении деагломерации агрегатов и значительном уменьшении размера частиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках российско-турецкого проекта (грант 10-08-91221-СТ\_a).

## **SEM CHARACTERIZATION OF FINE POWDERS OF WC AND ZrB<sub>2</sub> PRODUCED BY HIGH-ENERGY MILLING**

G.G. Chernik<sup>1</sup>, A.A. Vanin<sup>1</sup>, H. Gocmez<sup>2</sup>, A.V. Goziyan<sup>3</sup>, R.M. Kuchmenov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> St.Petersburg State University, Dept. of Chemistry, <sup>2</sup>Dumlupinar University, <sup>3</sup>TechMash, Moscow

Many techniques of the nanopowders production encounter a problem of the strong tendency of nanoparticles to agglomerate due to their large surface area and high reactivity. The present work is devoted to the study of deagglomeration of WC and ZrB<sub>2</sub> powders. High-energy ball milling in planetary mills of high accelerations was employed. Electron microscopy, BET and X-ray diffraction techniques data indicated that comminution down to nanoscale size of particles was attained.

# НИТЕВИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ III-V: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИЛОЖЕНИЯ

В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский академический университет

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

В докладе будет сделан обзор методов эпитаксиального синтеза, механизмов роста, физических свойств и наиболее перспективных приложений нитевидных нанокристаллов (ННК) полупроводниковых соединений III-V. Первая часть доклада посвящена обзору методов эпитаксиального роста ННК по механизму «пар-жидкость-кристалл» (ПЖК) [1] на поверхностях, активированных каплями металлического катализатора роста. Рассматриваются основные схемы эпитаксиального синтеза III-V ННК, в частности, с использованием Au и металлов III группы (так называемый автокаталитический рост). Будут изложены некоторые теоретические модели роста ННК, типовые зависимости длины ННК от радиуса, температуры поверхности и других характеристик эпитаксиального роста, а также роль двумерной нуклеации в формировании ННК по механизму ПЖК [2-4]. Будут рассмотрены упорядоченные массивы ННК, получаемые за счет предварительной организации Au капель с помощью различных литографических методов обработки поверхности (Рис. 1). Затем будут изложены физические свойства GaAs и других III-V ННК и, в частности, удивительный эффект формирования III-V ННК в гексагональной вюрцитной фазе (Рис.2) [3-7]. Будут рассмотрены оптические свойства GaAs ННК с различной кристаллической фазой. Будет обсуждена теоретическая модель кристаллографических фазовых переходов между кубической и гексагональной фазой и условие на поверхностные энергии границ раздела различных фаз, при которых происходит так называемая нуклеация на тройной линии [3,4].

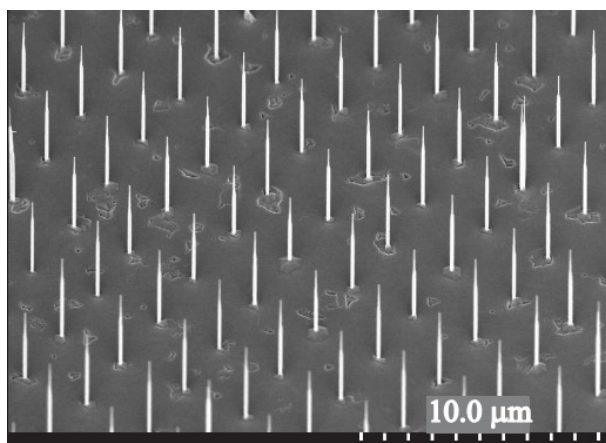


Рис. 1. Регулярный массив GaAs ННК, выращенных на упорядоченных каплях Au, созданных с помощью метода электронной литографии.

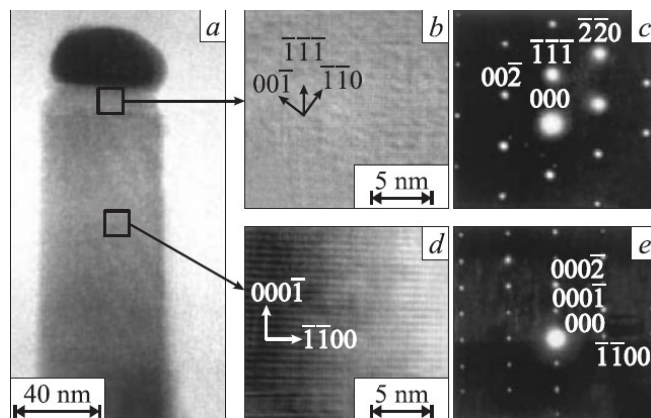


Рис. 2. Изображение GaAs ННК (a) и ПЭМ высокого разрешения с электронными дифрактограммами от вершины с кубической структурой (b,c) и тела с гексагональной структурой (d,e).

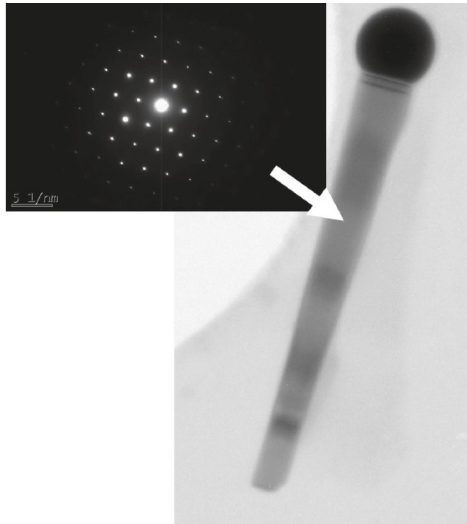


Рис. 3. ПЭМ изображение GaAs ННК, выращенного с Ga катализатором, и соответствующая картина электронной дифракции, демонстрирующие чисто кубическую фазу ННК [7].

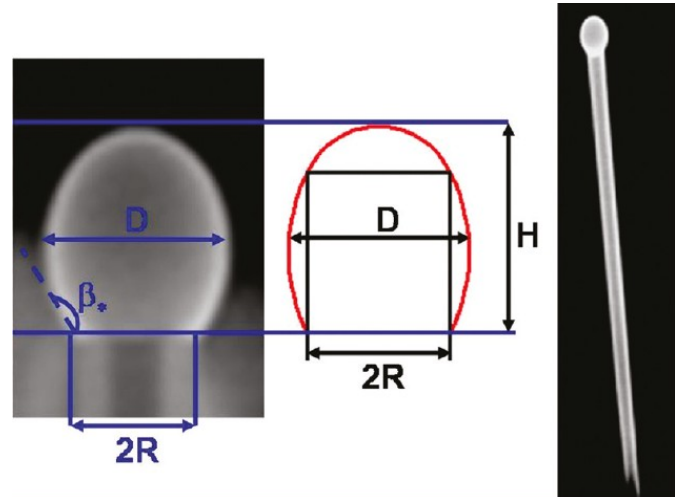


Рис. 4. СЭМ изображения и теоретическая модель, демонстрирующие вытянутую форму капли, окружающей вершину ННК, при Ga-каталитическом росте методом молекулярно-пучковой эпитаксии [7].

Будет показано, что понижение поверхностной энергии капли (например, использование Ga вместо Au при росте GaAs ННК) приводит к энергетическому запрету нуклеации на тройной линии и, как следствие, к формированию GaAs ННК в объемной кубической фазе [7] (Рис. 3). При этом капля имеет вытянутую форму, обволакивая вершину ННК (Рис. 4). Будет обсуждаться релаксация упругих напряжений при росте III-V ННК на подложках Si и новые возможности монолитной интеграции полупроводниковых материалов с различными постоянными решетки. В заключении будут рассмотрены приложения III-V и других полупроводниковых ННК в нанoeлектронике (транзисторы, туннельные диоды), нанофотонике (светодиоды, солнечные элементы) и нанобиотехнологиях (высокочувствительные сенсоры) [6].

[1] Wagner, R.S.; Ellis, W.C. Appl. Phys. Lett. 1964, 4, 89.

[2] Dubrovskii, V.G.; Cirilin, G.E.; Soshnikov, I.P.; Tonkikh, A.A.; Sibirev, N.V.; Samsonenko, Yu.B.; Ustinov, V.M. Phys. Rev. B 2005, 71, 205325.

[3] Glas, F.; Harmand, J.C.; Patriarche, G. Phys. Rev. Lett. 2007, 99, 146101.

[4] Dubrovskii, V.G.; Sibirev, N.V.; Harmand J.C.; Glas, F. Phys. Rev. B 2008, 78, 235301.

[5] Dick, K.A.; Caroff, P.; Bolinsson, J.; Messing, M.E.; Johansson, J.; Deppert, K.; Wallenberg, R.L.; Samuelson, L. Semicond. Sci. Technol. 2010, 25, 024009.

[6] Дубровский, В.Г.; Цырлин, Г.Э.; Устинов, В.М. ФТП 2009, 43, 1585.

[7] Dubrovskii, V.G. Cirilin, G.E., Sibirev, N.V., Jabeen, F., Harmand, J.C., Werner, P. Nano Lett. 2011, 11, 1247.

## NANOWIRES OF III-V COMPOUND SEMICONDUCTORS: SYNTHESIS, PROPERTIES, AND APPLICATIONS

V.G. Dubrovskii

Saint Petersburg Academic University & Ioffe Physical Technical Institute RAS

We present an overview of recent achievements in the field of epitaxial growth, modeling, studying basic physical properties and applications of III-V semiconductor nanowires (NWs). In particular, we discuss the vapor-liquid-solid growth of NWs by different epitaxy techniques, wurtzite phase formation in III-V NWs, Au and Ga catalyzed growth of GaAs NWs by MBE.



## **ФОТОАКТИВАЦИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ $\text{AlH}_3$**

Д.И. Елец, М.А. Добротворский, И.Е. Габис

*Физический факультет СПбГУ.*

Один из наиболее привлекательных материалов для нужд водородного транспорта - гидрид алюминия (алан), отличающийся высоким массовым – 10 масс.% и объемным – 148г/л содержанием водорода. Ключевой недостаток материала – медленная кинетика дегидрирования при низких температурах. Удовлетворительная скорость дегидрирования наблюдаются только при температурах  $120 \div 150^\circ\text{C}$  и выше. Для создания эффективного топливного бака на гидриде алюминия эту температуру необходимо снизить до  $90 \div 100^\circ\text{C}$ , для чего в данный момент разрабатываются различные способы активации алана.

Проведенные нами исследования показали, что начало десорбции водорода лимитируется появлением зародышей металлической фазы. Диффузия водорода через металлическую фазу алюминия на порядки выше, чем через неметаллический гидрид. Таким образом, металлические зародыши на поверхности частиц гидрида являются облегченным каналом дегидрирования. Модель роста зародыша с поверхности внутрь частицы хорошо согласуется с экспериментом. При этом ростом зародышей, образующихся внутри частицы и не выходящих на поверхность можно пренебречь. Однако, при недостаточно высоких температурах появление зародыша вблизи поверхности – долгий стохастический процесс, ввиду чего перед активной фазой десорбции имеет место продолжительная инкубация, при которой водород не выделяется. Характерные времена инкубации при температурах  $120^\circ$ ,  $100^\circ$  и  $90^\circ\text{C}$  -  $4 \cdot 10^3$  сек.,  $1,5 \cdot 10^4$ сек. и  $5 \cdot 10^4$ сек., соответственно. Данные времена слишком велики для эффективного использования алана в мобильных приложениях.

Исследование процессов, происходящих при инкубации, и понимание механизмов, способствующих образованию металлической фазы – ключ к улучшению кинетических свойств гидрида алюминия и снижению температуры эффективного дегидрирования.

Анализ электронной структуры алана, а также процессов электронного заброса и дефектообразования, происходящих при облучении его ультрафиолетом с длиной волны, сравнимой с шириной запрещенной зоны, показал, что наиболее вероятным механизмом образования металлических зародышей является агломерация водородных вакансий. Нами выдвинуто и подтверждено предположение, что искусственное создание металлических зародышей термически, или создание водородных вакансий при фотолизе может сократить время инкубации и снизить температуру эффективного дегидрирования.

Были проведены эксперименты, в которых исследовалась кинетика дегидрирования образцов, подвергнутых *in situ* термической или фотоактивации. Термоактивация заключалась в предварительном прогреве алана в течение времен, сравнимых с временем инкубации. Фотоактивация проводилась облучением ультрафиолетом (лампа ДРТ-220) в течение 30 либо 60 минут с последующей выдержкой в темноте от 1 минуты до 4 суток. Активированный подобным образом гидрид алюминия затем быстро нагревался до заданной температуры и изотермически разлагался. При этом регистрировались количество и скорость выделения водорода. Кинетические кривые и времена инкубации для неактивированного, термоактивированного и фотоактивированного гидрида алюминия приведены на рис.1.

По результатам данных исследований предложены модели и методы термо- и фотоактивации дегидрирования алана, сокращающие времена инкубации в  $1,5 \div 2$  раза по сравнению с исходным образцом (при температуре  $120^\circ\text{C}$ ). По предварительным оценкам, улучшение методики, по которой проводилась фотоактивация, приведет к достижению эффективного быстрого дегидрирования уже при  $90 \div 100^\circ\text{C}$ .

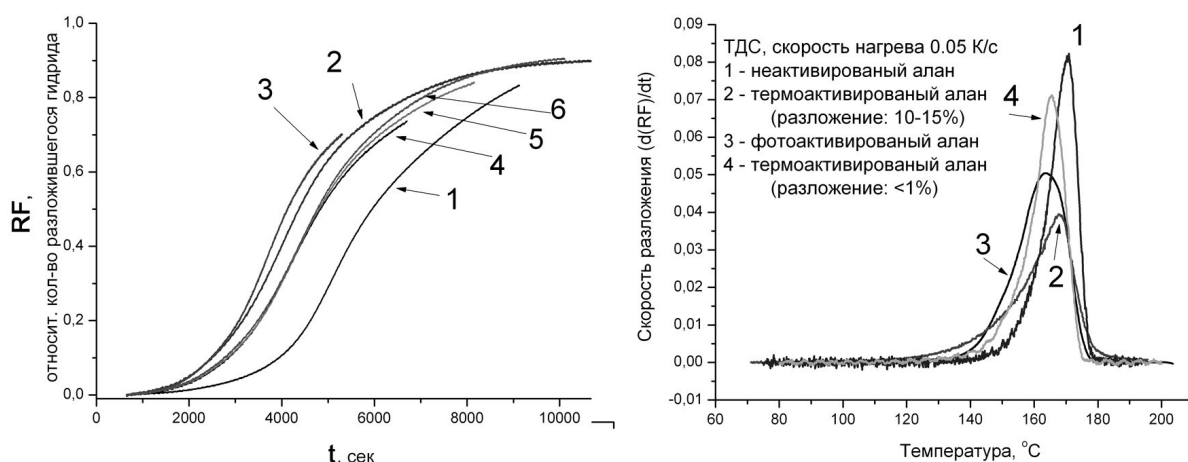


Рис. 1. а) кривые выделения водорода для фотоактивированного и неактивированного гидрида алюминия, изотермическое разложение при 120°C:

1 – неактивированный (темновое разложение); 2 – облученный в течение 30 мин, без выдержки перед нагревом; 3 – облученный 30 мин., выдержка 2 мин; 4 – облученный 30 мин., выдержка 10 мин., 5 – облученный 30 мин., выдержка 30 мин, 6 – облученный 30 мин., выдержка 60 мин.

RF – reacted fraction, кол-во разложившегося гидрида, 1 = 100%.

б) спектры термодесорбции для фото-, термо- и неактивированного гидрида алюминия.

Морфология образцов исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии в МРЦ-НТ СПбГУ (<http://nano.spbu.ru>). Исследования поддержаны грантом РФФИ 09-03-00947-А.

## PHOTOACTIVATION OF ALUMINUM HYDRIDE $\text{AlH}_3$ DECOMPOSITION

D. Elets, M. Dobrotvorsky, I. Gabis

Saint-Petersburg State University, Department of Physics

Aluminum hydride -  $\text{AlH}_3$  (alane) is a promising material for hydrogen transport and hydrogen power engineering due to its high hydrogen capacity (10%mass., 148g/L). In our researches we showed, that desorption of hydrogen is limited by metal phase nucleation on a surface of a hydride particle. This limitation results in long incubation time ( $\sim 10^4$ sec. at  $90\div 120^\circ\text{C}$ ) during which hydrogen does not release from alane. Such incubation times are unsatisfactory for technical applications. To realize how it is possible to activate, i.e. enhance kinetics of aluminum hydride, we have to investigate the processes that take place before and during incubation of dehydrogenation of  $\text{AlH}_3$ .

In this work activation mechanisms of aluminum hydride are studied: thermoactivation and photoactivation in different regimes. Appropriate models and methods of alane activation are proposed. In comparison with the initial hydride a 1,5-2-fold reduction of incubation time was observed (at  $120^\circ\text{C}$ ).

Research is supported by IRC-NT (<http://nano.spbu.ru>) and RFBR grant № 09-03-00947-А.



# МЕТОД МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ТРАЕКТОРИЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРИДОВ

Е.А. Евард, А.П. Войт

*Физический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет*

Разработка систем хранения водорода на основе металлгидридов, требует адекватного количественного описания реакций гидрирования-дегидрирования. Оценки кинетических параметров обычно получают в результате матобработки экспериментальных результатов, основываясь на физической модели процессов.

Существующее к настоящему времени множество подходов для моделирования кинетики процессов в металл-гидридных системах [1] можно разделить в две группы, в которых происходит либо максимальное упрощение всех процессов, либо чрезмерная детализация. Наиболее простым в применении и популярным в первой группе является подход Аврамы-Ерофеева (ЖМАЕ) [2], который, однако, в силу своей обобщенности предполагает наличие единственной лимитирующей реакции и в некоторых случаях не позволяет ее однозначно идентифицировать. Методы второй группы рассматривают множество одновременных реакций: Н-десорбцию с поверхности, Н-диффузию в металле и гидриде, нуклеацию и рост новой фазы и т.д. Однако моделирование и многопараметрическая подгонка для произвольной формы частиц и интерфейсов затруднено. На практике вводятся упрощения, приводящие к моделям типа «сжимающееся ядро» [2].

Целью нашей работы являлась разработка метода анализа кинетики, удовлетворяющего нескольким требованиям: возможность учета нескольких одновременных реакций; независимость от формы частиц; практическая возможность матобработки данных с приемлемыми вычислительными затратами.

Во многих случаях разложение гидрида ( $\beta \rightarrow \alpha$  реакция) описывается как образование на поверхности и рост в объем зародышей новой фазы. Но аналитическое решение, учитывающее десорбцию и/или реакцию на интерфейсе, возможно построить в очень ограниченных случаях.

В нашей работе эта проблема решается в рамках рассмотрения морфологии роста новой фазы в терминах удельных величин объема новой фазы ( $\tilde{V}_\alpha = V_\alpha / V_0$ ), внешней поверхности, занятой новой фазой ( $\tilde{S}_\alpha^{out} = S_\alpha^{out} / S_0$ ), поверхности интерфейса ( $\tilde{S}_\alpha^{int} = S_\alpha^{int} / S_0$ ) и их соотношений («морфологических траекторий»). Здесь  $V_0$  и  $S_0$  объем и внешняя поверхность частицы. Точная форма кривых зависит от кинетических параметров включенных в рассмотрение реакций. Но все разнообразие зависимостей может быть сведено к классу функций

$$\begin{cases} \tilde{S}_\alpha^{out} = f(\tilde{V}_\alpha), \tilde{S}_\alpha^{out}(0) = 0, \tilde{S}_\alpha^{out}(1) = 1 \\ \tilde{S}_\alpha^{int} = g(\tilde{V}_\alpha), \tilde{S}_\alpha^{int}(0) = 0, \tilde{S}_\alpha^{int}(1) = 0 \end{cases}$$

И это верно для любой формы частиц, зародышей, любой скорости зародышеобразования и для широкого круга экспериментов: изотермическое разложение, ТДС, барометрия и т.д.

Для установления взаимосвязи удельных объемов и поверхностей было проведено компьютерное моделирование для различных форм частиц и интерфейсов, а также различных скоростей зародышеобразования и движения интерфейса. Часть из рассмотренных конфигураций представлена на Рис.1, а-е. После обработки всего массива данных были предложены простые аналитические функции  $\tilde{S}_\alpha^{out} = f(\tilde{V}_\alpha)$ ,  $\tilde{S}_\alpha^{int} = g(\tilde{V}_\alpha)$ , зависящие от нескольких параметров и удовлетворительно описывающие все рассмотренные случаи. Параметры этих функций отражают соотношение скоростей зародышеобразования и движения интерфейса.

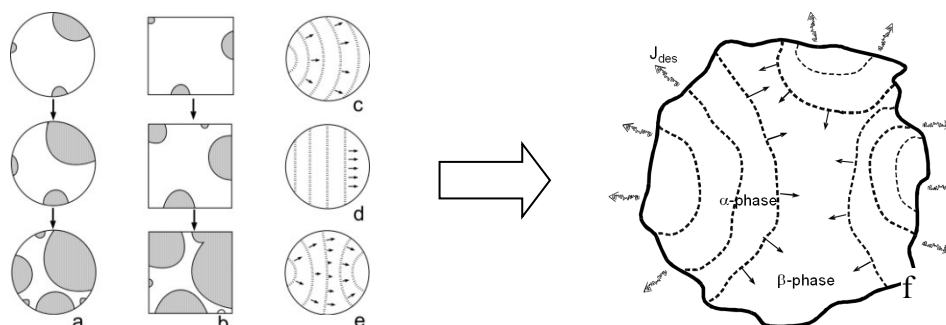


Рис.1. Смоделированные схемы превращения: а) сферические зародыши в сферической частице, б) то же в кубической частице, с) сферический интерфейс, d) плоский интерфейс, е) выпукло-вогнутый интерфейс, f) общая форма превращения для произвольной формы частиц и интерфейсов, описываемая «морфологической траекторией».

Кинетические уравнения могут быть записаны как для общего случая одновременно протекающих и конкурирующих десорбции и реакции на интерфейсе, так и для предельных случаев лимитирования десорбцией или интерфейсом.

#### Применение

Метод применили для исследования алана ( $\text{AlH}_3$ ) в условиях изотермического разложения (353 – 423 К) и ТДС (скорости нагрева 0.01 – 0.2 К/с; температуры разложения 390 – 470 К). SEM исследование показало узкое распределение порошка по размерам (Рис.2). Это позволило применить одночастичный подход и описать разложение алана одной «морфологической траекторией». Лимитирующей стадией является реакция на интерфейсе. Морфология превращения зависит от условий эксперимента: чем выше температура реакции, тем меньше число зародышей новой фазы. Полученные параметры применимы и к термически активированному, и молотому алану [3].

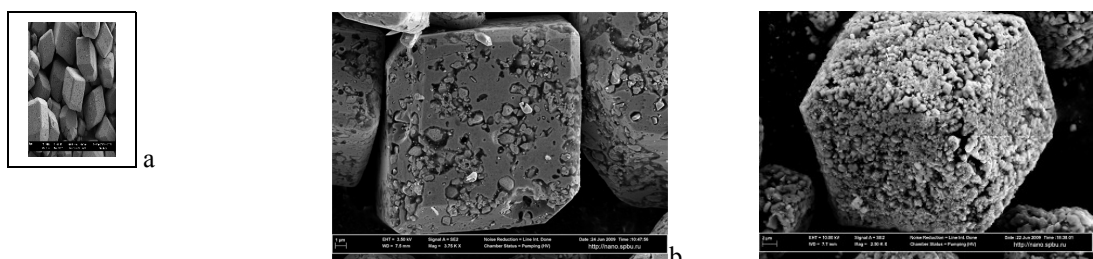


Рис.2. а) Исходный  $\text{AlH}_3$ , б) Алан после 20% десорбции, с) Полностью дегазированный алан.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-03-00947-а). SEM исследования порошков алана проведены в МРЦ «Нанотехнологии», СПбГУ.

#### Литература

1. M.E.Brown, D.Dollimore, A.K.Galwey, Reactions in the solid state, in: C.H.Bamford, C.F.H. Tipper (Eds.), Comprehensive chemical kinetics, Vol. 22, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New-York, 1980.
2. Avrami M., J. Chem. Phys., 7,1103 (1939); 8, 212 (1940); 9, 177 (1941).
3. E.A.Evard, A.P.Voyt, J. Alloys Compd. (2011), doi:10.1016/j.jallcom.2010.11.194.

### **“MORPHOLOGICAL TRAJECTORY” METHOD FOR STUDY HYDRIDE DECOMPOSITION KINETICS.**

E.A. Evard, A.P.Voyt.

Hydride decomposition kinetics has been analyzed in terms of integral morphological parameters as well as kinetic parameters of possible rate-limiting reactions. Morphology of new phase growth in powder particle is described in terms of specific values of new phase volume,

outer surface occupied by new phase, interface area and their interrelations (“morphological trajectories”). The approach describes H-release kinetics for free-form shape of particles and growing nuclei.

## АЛГОРИТМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ИССЛЕДУЕМОГО ОБРАЗЦА ПО ГОЛОГРАФИЧЕСКИМ ИЗОБРАЖЕНИЯМ.

Н.В. Егоров, А.Г. Карпов, Л.И. Антонова, А.Г. Федоров, В.В. Трофимов.  
СПбГУ, Факультет Прикладной математики – процессов управления.

За последние десятилетия наука сделала огромный шаг практически во всех областях науки, развитие затронуло и электронную микроскопию (ЭМ) при изучении различных объектов с микро- и нано- размерами. Новые микроскопы с большей разрешающей способностью, новые программные обеспечения для расчета полученных результатов. Одним из областей ЭМ является просвечивающий электронный микроскоп с низкими энергиями электронов (ПЭМНЭЭ). Это установка, в которой изображение от ультратонкого объекта (толщиной порядка 0,1 мкм) формируется в результате взаимодействия пучка электронов с веществом образца с последующим увеличением только за счет геометрических проекций и регистрацией на флуоресцентном экране. Одним из главных задач ПЭМНЭЭ является обработка полученных результатов, т.е. восстановления трехмерной структуры исследуемого образца по голографическим изображениям. Разработана методика, позволяющая восстановить голографическое изображение с достаточным разрешением (200-600 dpi).

Реализован метод быстрой и точной численной реконструкции большой голограммы, достаточно большой для получения максимального разрешения – порядка длины волны первичного излучения. Это достигается с помощью нелинейного координатного преобразования формулы Кирхгоффа-Гельмгольца:

$$K(\vec{r}) = \int_s I(\vec{\xi}) \exp(ik\vec{\xi} \frac{\vec{r}}{\xi}) d^2\xi, \quad (1)$$

где  $I(\vec{\xi})$  - интенсивность изображения,  $\vec{\xi}(X, Y, D)$  - радиус-вектор от источника до точки на экране,  $X, Y$  – горизонтальные и вертикальные координаты экрана,  $D$  – расстояние от источника до экрана,  $\vec{r}(x, y, z)$  - радиус вектор.

Алгоритм численной реконструкции состоит из следующих частей:

- Получение исходного изображения;
- Преобразование системы координат изображения;
- Численная реализация формулы Кирхгоффа-Гельмгольца;
- Пространственное выравнивание изображения;
- Реализация вычислений по формуле Кирхгофа-Гельмгольца методом быстрого преобразования Фурье;
- Отображение реконструированного изображения.

Основной идеей, предложенного метода по восстановлению образца, является преобразование системы координат:

$$X' = \frac{XD}{R}, \quad Y' = \frac{YD}{R}, \quad R = \sqrt{D^2 + X^2 + Y^2}. \quad (2)$$

Но такое преобразование влечет проблему, результатом которого является не возможность использования метода Быстрого Преобразования Фурье. Пространственное выравнивание:

$$\Delta'_x = \frac{D[X_0 + (N-1)\Delta_x]}{N(D^2 + [X_0 + (N-1)\Delta_x]^2)^{1/2}} - \frac{DX_0}{N(D^2 + X_0^2)^{1/2}} \quad (3)$$

$$\Delta'_y = \frac{D[Y_0 + (N-1)\Delta_y]}{N(D^2 + [Y_0 + (N-1)\Delta_y]^2)^{1/2}} - \frac{DY_0}{N(D^2 + Y_0^2)^{1/2}} \quad (3')$$

Дает возможность обхода данной проблемы. Где  $X_0, Y_0$  – координаты центра изображения,  $\Delta_x, \Delta_y$  – интервал между узлами решеток исходного изображения.

Наиболее важные требования к программному комплексу, которое учитывалось в задаче восстановления объектов по экспериментальным изображениям, следующие:

4. обеспечение возможности параллельных и распределенных вычислений;
5. кросс-платформенность;
6. модульность;
7. расширяемость;
8. возможность реализации стандартных алгоритмов обработки изображений;
9. поддержка разнообразных форматов представления изображений;
10. простота программного интерфейса и интерфейса пользователя.

## ALGORITHM FOR RECONSTRUCTION ATOMIC STRUCTURE SAMPLES OF HOLOGRAPHIC IMAGES.

N.V. Egorov, A.G. Karpov, L.I. Antonova, A.G. Fedorov, V.V. Trofimov.

A holography microscope is developed for research and visualization of nanoscale objects like thin metal films or macromolecules. In this paper we consider the algorithm by which is possible to recover the sample.

The software for processing the interference patterns to produce a holographic image of nano-objects.

## HARD X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY AND HIGH-RESOLUTION TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY INVESTIGATION OF TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si AND Ti/SiO<sub>2</sub>/Si NANO-LAYERD SYSTEMS

E.O.Filatova<sup>1</sup>, A.A.Sokolov<sup>1</sup>, E.V.Ubyivovk<sup>1</sup>, M.Gorgoi<sup>2</sup>, F.Schaefer<sup>2</sup>

<sup>1</sup>St. Petersburg State University, St. Petersburg, 198504, Russia

<sup>2</sup>Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB-BESSY II), Albert-Einstein-Strasse 15, 12489 Berlin, Germany

X-ray photoelectron spectroscopy is a technique commonly used nowadays for surface analysis. By measuring the electron kinetic energy it is possible to measure the binding energies of various core electrons as well as those of the valence electrons involved in chemical bonding. The analysis of the both the photoelectron energies and the intensity of each peak allows to carry

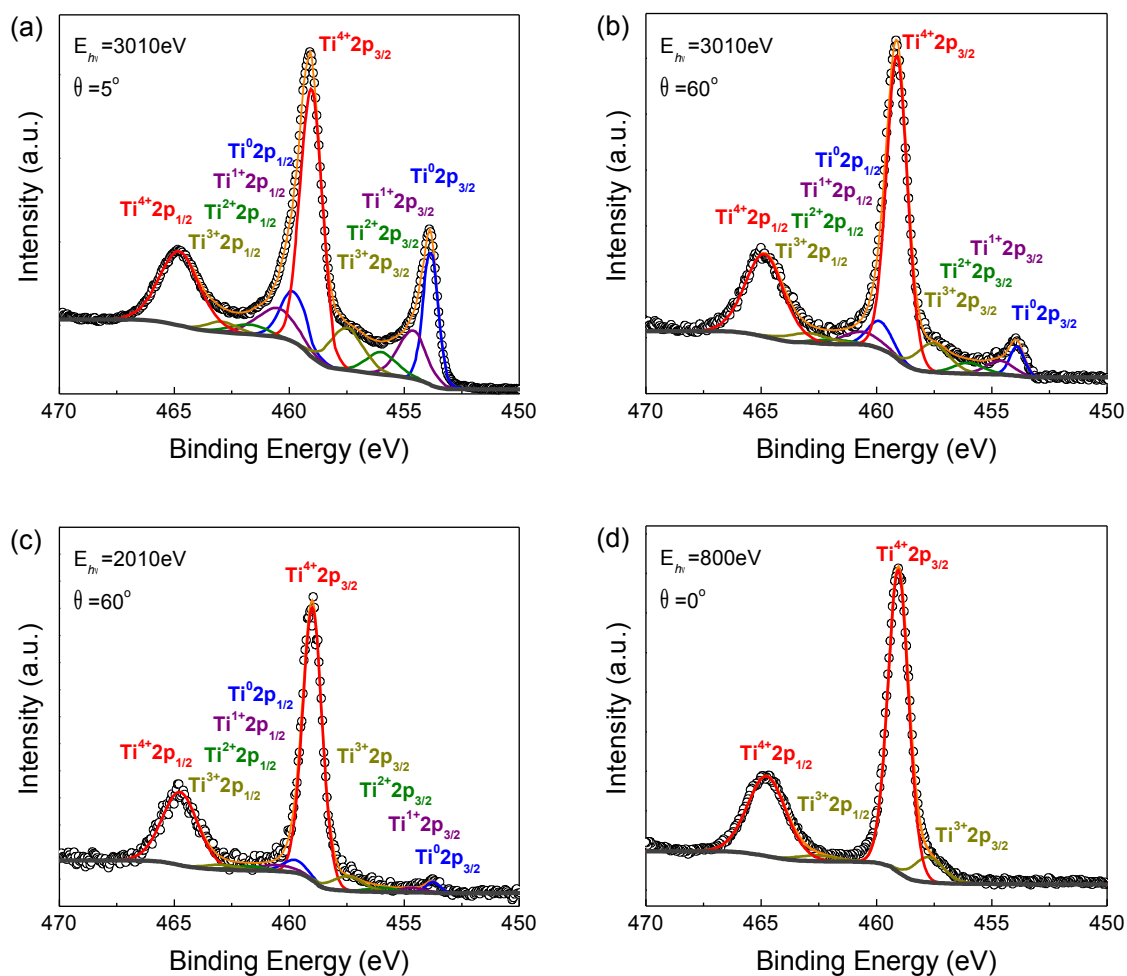
out a quantitative chemical analysis of the sample. X-ray photoelectron spectroscopy of high kinetic energies (HAXPES) has an additional bonus of extended probing depth given by the large value of the photoelectron inelastic mean free path (IMPF),  $\lambda_i$  obtained by using hard x-rays as excitation energies. Thus HAXPES is a non destructive depth sensitive method where the bulk/interface electronic properties can be accessed by systematically changing the photoelectron's emission angle or/and its kinetic energy. HAXPES experiments were performed using the HIKE station at the KMC-1 beamline at the BESSY II synchrotron light source of the Helmholtz-Zentrum Berlin. The in-depth chemical analysis of the samples by HAXPES was realized through the variation of photoelectron emission angle at the fixed photon energy allowing systematic modification of the probing depth. As an example the Ti2p photoelectron spectra from Ti/SiO<sub>2</sub>/Si system recorded at different excitation energies and different emission angles are shown in the Fig.1. The analysis of all titanium core level spectra shows that due to the strong oxidation of metallic titanium a thick TiO<sub>2</sub> film is created on top of the Ti. As a result the sample can be presented as TiO<sub>2</sub>{TiO<sub>x</sub>}Ti/SiO<sub>2</sub>/Si.

A mathematical model taking into account the peak areas of all investigated core levels was suggested to determine the individual thickness of both layer stacks. In the framework of this model the recursion formula for the intensity of an HAXPES peak from an  $n$ -th layer was derived and can be written as:

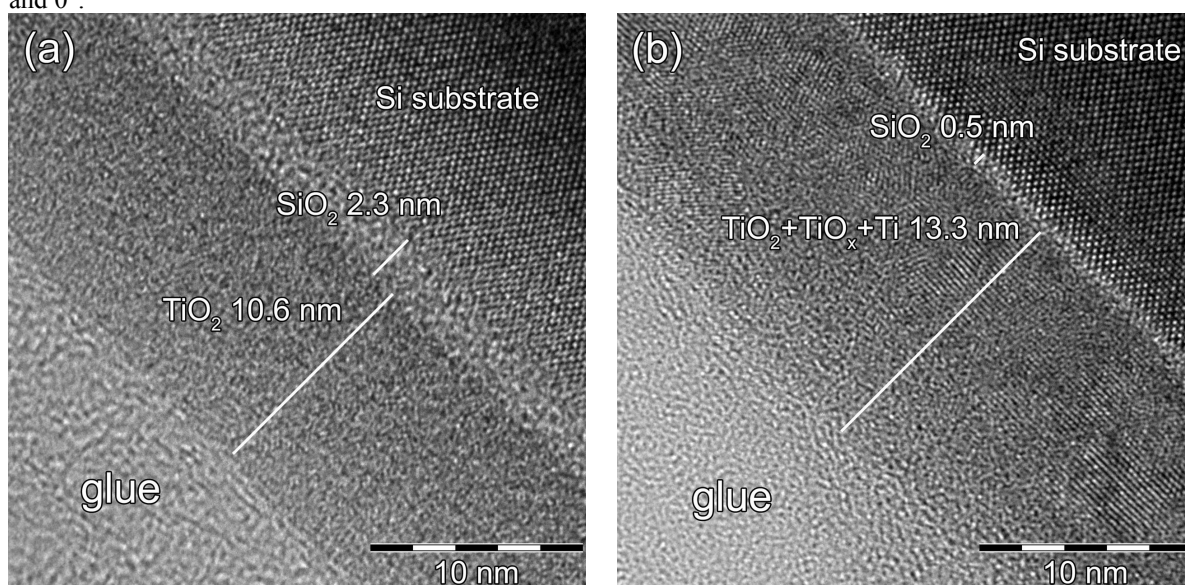
$$F_n(\theta) = A_{\text{exp}}(\theta) \sigma_n c_n \lambda_n \gamma_n (1 - e^{-\frac{d_n}{\lambda_n \cos \theta}}) \prod_{i=1}^{n-1} e^{-\frac{d_i}{\lambda_i \cos \theta}}$$

where  $n$  denotes the layer number (where  $n=1$  corresponds to upper layer);  $\sigma_n$  is the photoelectric cross-section of the material of the  $n$ -th layer;  $\lambda_n$  is inelastic mean free path in the  $n$ -th layer;  $\gamma_n$  is an orbital angular symmetry factor of the  $n$ -th layer;  $c_n$  is the atomic concentration on volume unit for the  $n$ -th layer,  $c(z)=\text{const}$  for each layer;  $d_n$  is the thickness of the  $n$ -th layer;  $A_{\text{exp}}(\theta)=TA \cos \theta$ ;  $T$  is a geometrical function defined by the parameters of the experimental equipment;  $A$  is the analyzed part of a sample. Using developed model was established that the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si sample can be represented as the layer stack TiO<sub>2</sub>(10.1nm)/SiO<sub>2</sub>(2.3nm)/Si. The Ti/SiO<sub>2</sub>/Si sample in framework of three layer model can be denoted as the layer stack TiO<sub>x</sub>(13.3nm)/SiO<sub>2</sub>(0.5nm)/Si and in a five layer model as {TiO<sub>2</sub>(3.6nm)/TiO<sub>x</sub>(4.4nm)/Ti(5.8nm)}(13.8nm)/SiO<sub>2</sub>(0.5nm)/Si.

The individual thickness of the sample was also determined using the high resolution TEM (HRTEM) technique. The measurements were carried out with the Carl Zeiss Libra 200 FE 200keV equipment of Interdisciplinary Resource Center for Nanotechnology at St.-Petersburg State University, Russia (<http://nano.spbu.ru>). Figure 2 demonstrates a high resolution TEM (HRTEM) results. To reduce the possible errors associated with width gradients, the microscopic and spectral measurements were conducted at the same point on the sample. One can see that the sample parameters extracted from HAXPES correlate well with the HRTEM images.



**Figure 1.** Measured and fitted Ti 2p photoelectron spectra from Ti/SiO<sub>2</sub>/Si recorded at different excitation energies and different emission angles. (a) E=3010eV and 5°; (b) E=3010eV and 60°; (c) E=2010eV and 60°; (d) E=800eV and 0°.



**Figure 2.** HRTEM of the samples TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (a) and Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (b).

### **Acknowledgements**

The authors gratefully acknowledge the assistance from the Helmholtz Zentrum Berlin (HZB). Research supported by ISTC (project No. 3963). The Interdisciplinary Resource Center for Nanotechnology at St. Petersburg State University, Russia is acknowledged for the TEM experiments.

## **ГИДРИД АЛЮМИНИЯ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

И.Е.Габис, М.А.Добротворский, Д.И.Елец.

*Физический факультет СПбГУ.*

Проблема хранения водорода и его транспортировка в баках автотранспортных средств является узким местом для широкомасштабного появления водородных автомобилей на мировом рынке. Гидриды легких металлов являются весьма вероятными кандидатами для ее решения, и, прежде всего, гидрид алюминия (алан), привлекательность которого определяется высоким массовым содержанием водорода – около 10 вес%. Одним из недостатков материала является слишком высокая температура дегидрирования, которую необходимо снизить на несколько десятков градусов.

Исследования, проведенные с гидридом алюминия, показали, что начало десорбции лимитируется формированием зародышей металлической фазы. Металлические зародыши на поверхности частиц гидрида служат облегченными каналами выделения водорода, которые расширяются по мере его выделения. Мы определили кинетические параметры выделения водорода, а также исследовали физические процессы, происходящие во время инкубации дегидрирования  $\text{AlH}_3$ . На основании анализа плотности электронных состояний алана, и используя воздействие ультрафиолетового облучения, показано, что наиболее вероятным механизмом образования металлических зародышей является агрегация водородных вакансий. Предложены методы термо- и фотоактивации дегидрирования алана, снижающие температуру выделения водорода.

Морфология фазовых переходов гидрида алюминия определялась с помощью сканирующей электронной микроскопии в МРЦ-НТ. Исследования поддержаны грантом РФФИ 09-03-00947-А.

## **ALUMINUM HYDRIDE: PROMISING MATERIAL OF HYDROGEN POWER ENGINEERING**

I.Gabis, M.Dobrotvorsky, D.Elets.

Studying of aluminum hydride showed that start of desorption is limited by nucleation of the metal phase. Metal nuclei at the surface facilitate desorption. We have evaluated the kinetic parameters of hydrogen desorption and studied the physical processes that take place during incubation of dehydrogenation of  $\text{AlH}_3$ . Using this, we have developed methods of thermal and photoactivation of dehydrogenation.

# НАНОСТРУКТУРЫ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА В ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

И. Ю. Готлиб<sup>1</sup>, А. К. Иванов-Шиц<sup>2</sup>, И. В. Мурин<sup>1</sup>, А. В. Петров<sup>1</sup>,  
Р. М. Закалюкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет

<sup>2</sup> Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук, Москва

Методом молекулярной динамики изучены нанокристаллические структуры, образующиеся при заполнении иодидом и бромидом серебра углеродных одностенных нанотрубок (ОСНТ) различного диаметра (от 11.5 Å до 17.6 Å). Основу полученных структур Ag(I,Br)@ОСНТ, как правило, образуют свернутые двумерные тетрагональные или гексагональные кристаллические сетки, причем различие между структурными предпочтениями AgBr и AgI, обусловленное разностью радиусов анионов Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup>, в трубках проявляется намного слабее, чем в объемной фазе: если для бромида серебра при обычных давлениях термодинамически стабильная кристаллическая фаза имеет структуру NaCl (кубическую), а для иодида серебра – структуру вюрцита (гексагональную) до 420 К и рыхлую структуру с объемноцентрированной кубической решеткой и суперионной проводимостью по ионам серебра при более высоких температурах, то внутри изолированных углеродных ОСНТ оба вещества в большей степени склонны к формированию нанотубулярных структур на основе гексагональной сетки. В то же время при моделировании заполнения углеродных ОСНТ бромидом серебра в застывающем расплаве наблюдается заметно бóльшая деформация трубок, чем в случае иодида серебра, и в деформированных трубках AgBr чаще образует «тетрагональные» структуры (нанотрубки на основе тетрагональной сетки или фрагменты объемной структуры типа NaCl).

В нанотрубках достаточного диаметра (>14.2 Å для AgI@ОСНТ, >13.5 Å для AgBr@ОСНТ) внутренние нанотубулярные структуры галогенидов серебра перестают быть одностенными, поскольку появляются дополнительные ионы серебра и галогена внутри трубки.

Результаты МД-моделирования согласуются с экспериментальными данными, подтверждающими возможность образования гексагональных нанокристаллических структур как AgI, так и AgBr внутри углеродных нанотрубок.

Моделирование показывает, что в нанотубулярных структурах Ag(I,Br)@ОСНТ возможна высокая подвижность ионов серебра во внутреннем «канале», поэтому данные системы заслуживают более пристального изучения в качестве возможных суперионных нанофаз.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 08-03-01039 и 11-03-0875) и Санкт-Петербургского государственного университета (НИР 12.37.135.2011 «Наноструктурирование материалов ионика твердого тела как основа для создания твердых электролитов нового поколения»).



## **NANOSTRUCTURES OF SILVER HALIDES IN SINGLE-WALL CARBON NANOTUBES: A COMPUTER SIMULATION**

I. Yu. Gotlib<sup>1</sup>, A. K. Ivanov-Schitz<sup>2</sup>, I. V. Murin<sup>1</sup>, A. V. Petrov<sup>1</sup>, R. M. Zakalyukin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Saint Petersburg State University

<sup>2</sup> A. V. Shubnikov Crystallography Institute of the Russian Academy of Science

Ag(I,Br) nanostructures in carbon single-wall nanotubes (SWNTs) are studied by molecular dynamics. In most cases, when a carbon SWNT is filled in the silver halide melt, a nanotubular structure based on folded Ag(I,Br) hexagonal or square net is formed. In the melt, the tube deformation tends to be stronger in AgBr, and silver bromide forms “tetragonal” structures more readily than iodide; however, in isolated tubes, both AgI and AgBr form mostly “hexagonal” nanotubular structures. Nanotubular Ag(I,Br)@SWNT formations can have high silver ion mobility.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ДИФРАКЦИОННОГО МИКРОРЕЛЬЕФА**

Колпаков В.А., Ивлиев Н.А.

*Институт систем обработки изображений РАН*

*Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)*

Дифракционные оптические элементы (ДОЭ) широко применяются в космической и авиационной промышленности. Их применение требует резкого повышения качества формируемого дифракционного микрорельефа. Одним из множества технологических процессов повышения качества микрорельефа ДОЭ, изготавливаемого вакуумно-плазменными методами и методами литографии, является контроль концентрации органических загрязнений на поверхности материалов [1].

Показано, что основным источником загрязнений поверхности пластин, прошедших стандартную химическую очистку и помещенных в рабочую камеру вакуумной установки, являются откачные средства. В процессе работы откачных средств происходит выделение загрязнений органической и неорганической природы и осаждение их на поверхности подложек [2].

В работе [1] предложен способ экспресс-контроля чистоты поверхности на основе трибометрического взаимодействия подложек. Способ предусматривает возможность определения коэффициента трения скольжения для оценки величины концентрации поверхностного загрязнения в диапазоне  $10^{-7}$  -  $10^{-10}$  г/см<sup>2</sup>, что соответствует технологически чистым поверхностям, используемым при изготовлении оптического микрорельефа.

Подложку, на поверхности которой необходимо измерить степень загрязнения, размещают под углом к горизонту ( $\alpha$ ), а подложку-зонд под углом к исследуемой подложке ( $\beta$ ), формируя тем самым движущую силу и точечный контакт с определенными характеристиками.

Использование в качестве движущей силы - силы тяжести, для измерения коэффициента трения скольжения, позволяет упростить прибор, описанный в [3] и

устранить погрешности механических узлов, задающих сдвиговое воздействие. Недостатком способа экспресс-контроля, описанного в [1], является отсутствие физико-математической модели количественного определения концентрации адсорбата.

В настоящей работе определена аналитическая зависимость коэффициента трения скольжения от числа адсорбированных атомов, обусловленная наличием оборванных связей на поверхности подложки. Если в одной точке пространства контакта полупроводников окажутся два акцепторных поверхностных электронных состояния (ПЭС), то возможно образование устойчивых химических связей [4]. С позиции теории реакции первого порядка скорость образования химических связей в зависимости от числа атомов, вступивших во взаимодействие, равна [5]:

$$\frac{dN_{ce}}{dt} = fN_aW, \quad (1)$$

где  $f$  – частота колебания атомов;  $N_a$  – количество атомов, вступивших во взаимодействие,  $W$  – вероятность образования химической связи.

Исходя из теории адгезионного трения [6], величина коэффициента трения скольжения определяется из соотношения:

$$\mu = \frac{N_{ce}E_{ce}}{Nd}, \quad (2)$$

где  $E_{ce}$  – энергия адгезии;  $d$  – длина элементарного акта скольжения;  $N$  – сила реакции опоры.

Таким образом, экспериментальное определение значений коэффициента трения скольжения на элементарных актах перемещения, позволяет по количеству образованных связей определить количество атомов нейтрализующих активные центры ПЭС, и предотвращающих образование ковалентных связей между матричными атомами поверхностей.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых – докторов наук № МД-1041.2011.2 и гранта Carl Zeiss № СПбГУ 7/11 КЦ

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

11. Казанский Н.Л., Колпаков В.А., Колпаков А.И., Кричевский С.В., Ивлиев Н.А. Исследование особенностей трибометрического взаимодействия диэлектрических подложек при экспресс-контроле степени чистоты их поверхности // Компьютерная оптика. – 2007. – Т. 31. – № 1. – С. 42-46.
12. Казанский Н.Л., Колпаков В.А., Кричевский С.В. Моделирование процесса очистки поверхности диэлектрических подложек в плазме газового разряда высоковольтного типа // Компьютерная оптика. – 2005. – № 28. – С. 80-86.
13. Полтавцев Ю.Г., Князев А.С. Технология обработки поверхности в микроэлектронике. – Киев: Тэхника, 1990. – 192 с.
14. Маслова Н.С., Панов В.И. Сканирующая туннельная микроскопия атомной структуры, электронных свойств и поверхностных химических реакций// УФН. – 1989. –Т.157. –В.1 – С. 185-195.
15. Колпаков, В.А. Механизм адгезии в структурах металл-диэлектрик после бомбардировки потоком заряженных частиц // Физика и химия обработки материалов. – 2006, – №5. – С.13–19.
16. Детков, Г.В. Адгезионный механизм трения в нанотрибоконтактах // Письма в ЖТФ. - 1998. – Т.24. – №19. – С. 44-50.

## **DETERMINING CONCENTRATION OF ORGANIC POLLUTION ON THE SURFACE OF SEMICONDUCTOR WAFERS AT DIFFRACTIVE MICRORELIEF FORMATION**

Kolpakov V.A., Ivliev N.A.

Image Processing Systems Institute

*Samara State Aerospace University (national research university)*

In this paper describes the method for rapid assessment of surface cleanliness of semiconductor substrates. Shown, that the most convenient for the rapid assessment of surface cleanliness is a device based on the method by measuring tribometer sliding friction coefficient. As well as we established an analytical relationship between friction coefficient and the number of adsorbed atoms.

## **CONTRAST MECHANISMS OF LOW LOSS-BSE ELECTRONS IN FE-SEM.**

### **NEW CHALLENGES FOR LIFE SCIENCE**

H. Jaksch

*Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany*

The extreme non linear behavior of BSE coefficients below 5 kV (Fig.: A<sup>1</sup>) draw attention to the author to

understand the contrast mechanisms of low voltage BSE interaction with the matter. Below a landing energies of 5 kV, the backscatter coefficient becomes non linear and drops with increasing atomic number stronger than that from elements with low atomic numbers. Confusion is generated when scientist rely on linear increasing Atomic number contrast, because at certain landing energies lower Z-number elements are brighter than higher Z-number elements (Fig. A). In this graphical plot it is demonstrated that Chromium is brighter in contrast than Gold at landing energies lower than 1kV. At a certain landing energy and element combination, we see equilibrium of backscatter yield (Fig.: B) and no contrast. Electron interaction with shell electrons and nucleus charge have identical contribution and hence we see no contrast. Due to these facts and the problem, that the mean free path length of BSE electrons from low-density materials, such as proteins or polymers becomes extremely small, new technologies were introduced to visualize these low intensity signals coming from electrons with very small energy loss. These here called low loss BSE electrons are now introduced in SEM and can be used for the characterization of all kinds of materials in life science and material science.

To understand the new contrast mechanisms experiments with hybrids, polymers and all kinds of different oxidization states of elements were made and will be shown and discussed. Essential for the contrast at low landing energies is not any more the atomic number or density as contrast mechanism, but only the *bonding structure of the outer shell electrons*. To get the information from these electrons a double stage filtering is necessary to eliminate all secondary effects. In the presented examples the obtained results are explained with the hybridization of carbon as sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup> hybrids. These hybrids with their different electron configuration are responsible for the contrast in all polymer and protein and the technology is capable to differentiate all these different materials. Unusual strong contrast is seen from materials with hybridization as sp<sup>2</sup> or with band gaps or fluorescent materials. Their electron configuration is responsible for extreme strong contrast due to the fact, that the primary electrons can easily replace band gap electrons or electrons with very low bonding energy such as sp<sup>2</sup> electrons. This explains the strong signals we

see from such materials or proteins (Fig. D, E). Graphite as  $sp^2$  hybrid is always very bright in contrast due to the delocalized  $\pi$ -bonding causing very small energy loss and hence a very strong signal in the detector. This type of bonding ( $sp^2$  &  $sp^3$ ) is important for the characterization of polymer and protein. Several examples of polymer differentiation will be shown in the lecture. So peptides, lipides, all kinds of (unstained) protein (Keratin, Chitin, Melanin etc.) co-polymers down to 5-20nm structural size can be identified by contrast. In many demonstrated images we can see that the molecular weight, density or the nucleus charge is not responsible for the contrast. It is the outer electron configuration and the bonding structure of outer shell electrons. The inner electrons do not contribute any contrast information. In the shown examples it will be proven that density rules, molecular weight or z-number contrast fail in explaining the observed contrast. Monte Carlo simulations also are unable to model the fine contrast mechanisms. Furthermore the STEM detection in an FE-SEM can be a challenge for classical imaging of this

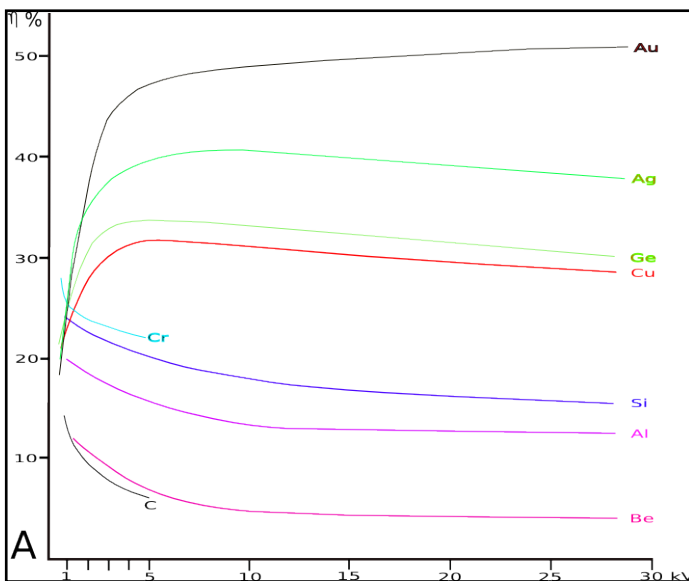


Fig. A: Non linear behaviour and contrast reversal of backscatter coefficients below 5kV landing energy.

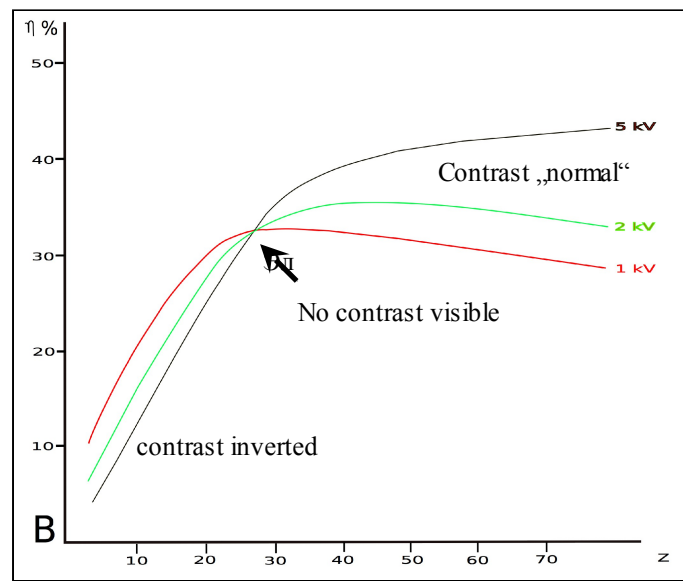


Fig. B: Contrast reversal of backscatter coefficients below 5kV landing energy plotted for the elements Cu and Zn.

sections. Due to the „low“ energy of 15-30 kV we have a big advantage coming from the scattering angles of elastic and inelastic electrons. These angles are much larger than in TEM and hence we have with the bigger acceptance angle a much higher contrast even from unstained samples. So staining with all these „healthy“ elements (OsO<sub>4</sub>, Pb-acetate, etc) is not necessary. Fig. F gives an example of unstained nerve junctions.

As an outlook the described technologies here will be a big step forward in the future for the characterization of anything in life science and material science and especially in nano structured materials.

1. Reimer L.:Low voltage SEM, Springer Verlag, 1994
2. Jaksch H.:Contrast mechanisms of low loss BSE electrons in a field emission SEM, EMAS conference proceedings, May 2011
3. Jaksch H.:Strain related contrast in crystalline materials. EMC 2008 Aachen, Poster, in conference proceedings.



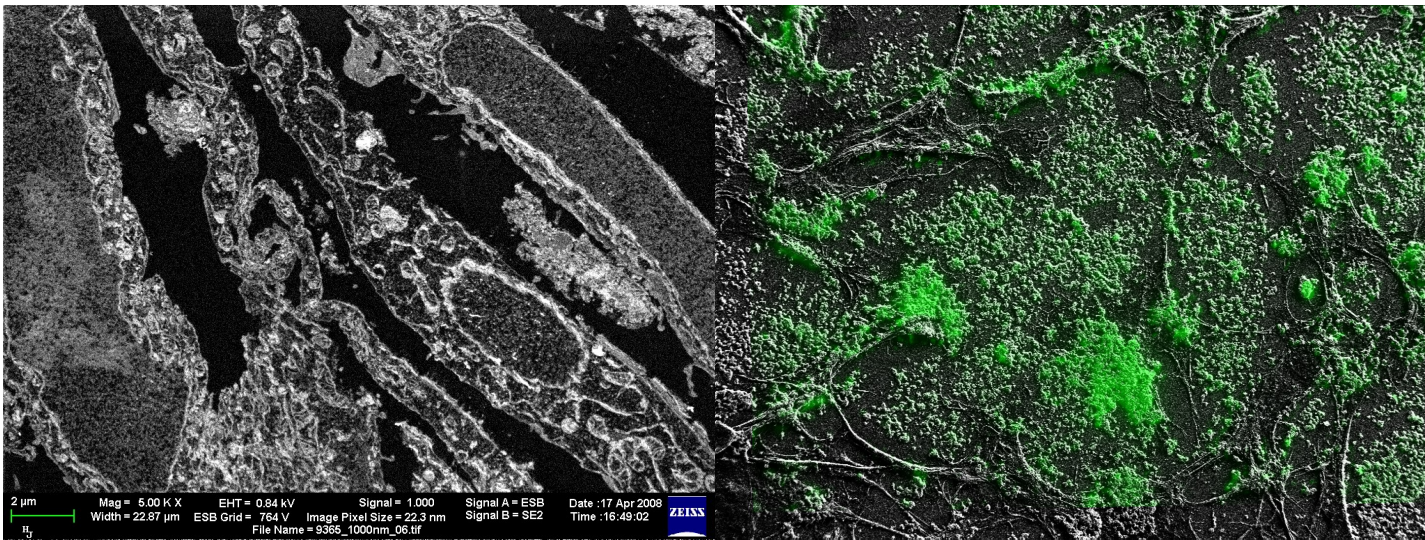


Fig. C: Unstained cells in resin at 840 eV landing energy. Fig. D: Super imposed image from GFP marked sample At 200 eV energy loss, we see nice contrast of peptides and lipids from a fluorescent microscope and SEM via correlative technology

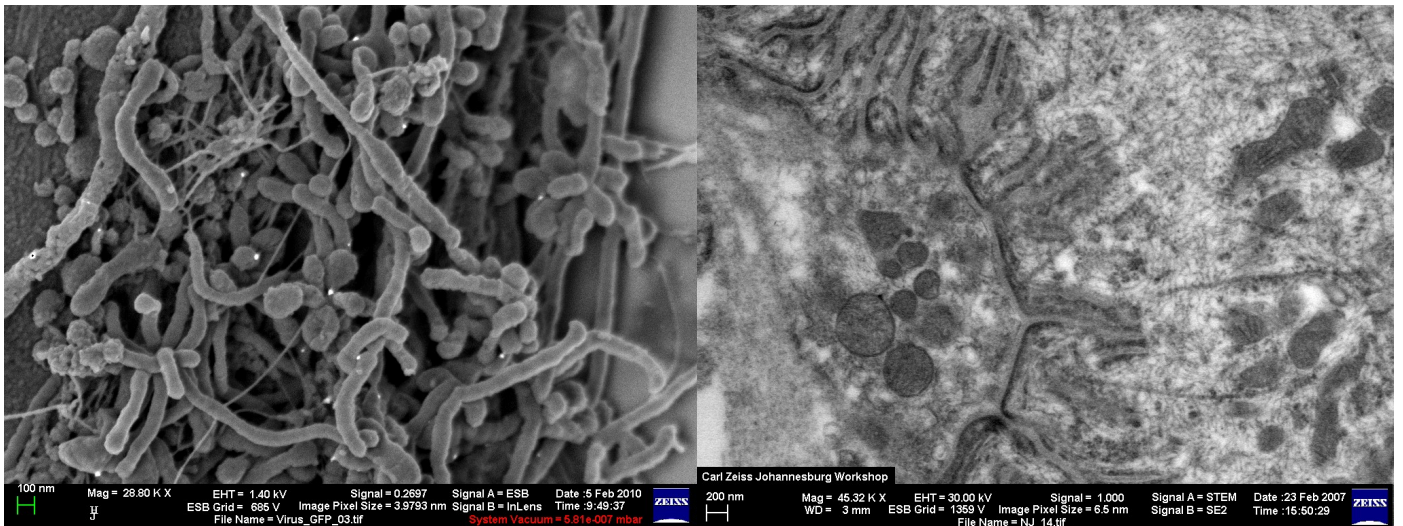


Fig. E: Combined image of Inlens SE and low loss BSE electrons of Cytomegalie virus and actin skeleton, showing nicely the positions of GFP proteins in the virus. This is not Gold !

# МЕХАНИЗМ КОНТРАСТИРОВАНИЯ МАЛОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ОБРАТНО-РАССЕЯННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В АВТОЭМИССИОННОЙ СЭМ. РЕШЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЗАДАЧ В ОБЛАСТИ БИОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

Хайнер Якш

*Carl Zeiss NTS GmbH, Германия*

Критически нелинейное поведение коэффициента обратного рассеяния электронов при напряжении ниже 5 кВ (рис.: А) привлекло внимание автора и повлекло изучения механизмов контрастирования обратно-рассеянных электронов в области низких напряжений. Когда энергия пучка ниже 5 кВ коэффициент обратного рассеяния становится нелинейным и снижается с увеличением атомного номера сильнее, чем у элементов с низким атомным номером. Неопределенность возникает, когда ученый полагается на линейный возрастающий контраст по атомному номеру, потому что при определенных энергиях пучка элементы с низким атомным номером ярче, чем элементы с высоким атомным номером (рис.А). На графической диаграмме показано, что хром контрастнее, чем золото при энергии пучка меньше, чем 1 кВ. При определенной энергии пучка и комбинации элементов мы видим равновесие обратно-рассеянного излучения (рис. В) и отсутствие контраста. Взаимодействия электрона с электронами оболочки и зарядом ядра имеют одинаковое влияние и, следовательно, мы не видим контраста. В связи с этими фактами и проблемой, что средняя длина свободного пробега обратно-рассеянных электронов из низкой плотности материалов, таких как белки или полимеров крайне мала, были внедрены новые технологии для визуализации сигналов низкой интенсивности, исходящих от электронов с малыми потерями энергии. Обратно-рассеянные электроны с малыми потерями в настоящее время введены в сканирующую микроскопию и могут быть использовано для характеристики всех видов материалов в области наук о жизни и материаловедении.

Для того чтобы понять новые механизмы контрастирования были проведены эксперименты с гибридами, полимерами и всеми видами различных оксидов элементов. Атомный номер или плотность больше не являются необходимым для контраста при низких энергиях пучка в отличие от структуры связей внешних электронных оболочек. Чтобы получить информацию от этих электронов необходим двухступенчатый фильтр для устранения всех вторичных эффектов. В представленных примерах полученные результаты объясняются с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизацией углерода. Эти гибриды различной конфигурации отвечают за контраст во всех полимерах и белках и технология способна различать все эти составные части. Необычно сильный контраст дают материалы с гибридизацией как  $sp^2$ - или с широкой запрещенной зоны, люминесцентные материалы. Их конфигурация электронов дает крайне сильный контраст в связи с тем, что первичные электроны могут легко заменить электроны запрещенной зоны ли электроны с очень низкой энергией связи, таких как  $sp^2$  электроны. Это объясняет сильные сигналы на детекторе, которые мы видим от таких материалов или от белков (рис. D, E). Графит всегда дает высокую контрастность, что связано с делокализованными  $\pi$ -связями, вызывающими очень малые потери энергии и, следовательно, очень сильный сигнал в детекторе. Этот тип связи ( $sp^2$  и  $sp^3$ ) имеет важное значение для получения характеристик полимера. Несколько примеров дифференциации полимеров будет показано на лекции. Пептиды, липиды, все виды (неокрашенных) белков (кератин, хитин, меланин и т.д.), сополимеры с размерами до 5-20нм могут быть распознаны по контрасту. В примерах показано, что плотность, молекулярный вес или атомный номер вносят ошибку при

объяснении наблюдаемого контраста. Моделирование методом Монте-Карло также не дает хороших результатов при моделировании механизмов контраста.

Кроме того детектирование в режиме растровой просвечивающей электронной микроскопии в автоэмиссионном СЭМ может быть сложной задачей в классическом исполнении. В связи с "низким" энергия 15-30 кВ мы имеем большое преимущество, получая информацию, основанную на углах рассеивания упругих и неупругих электронов. Эти углы гораздо больше, чем в просвечивающем электронном микроскопе и, следовательно, мы с большей достоверностью получаем более высокую контрастность даже от неокрашенных образцов. Получается, что окрашивания всех этих "здоровых" элементов (OsO<sub>4</sub>, Pb-ацетата и т.д.) не является необходимым. На рис. F показан неокрашенный нервный синапс. Описанная технология - это большой шаг вперед в решения любых задач в биологии, науках о материалах и, особенно, в области наноструктурных материалов.

## **THE CONTRAST MECHANISMS OF LL-BSE ELECTRONS IN HIGH RESOLUTION FE-SEM IN MATERIAL SCIENCE**

**H. Jaksch**

*Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany*

The extreme non linear behavior of BSE coefficients below 5 kV (Fig.: A<sup>1</sup>) draw attention to the author to understand the contrast mechanisms of low voltage BSE interaction with the matter. Below a landing energies of 5 kV, the backscatter coefficient becomes non linear and drops with increasing atomic number stronger than that from elements with low atomic numbers. Confusion is generated when scientist rely on linear increasing Atomic number contrast, because at certain landing energies lower Z-number elements are brighter than higher Z-number elements (Fig. A). In this graphical plot it is demonstrated that Chromium is brighter in contrast than Gold at landing energies lower than 1kV. At a certain landing energy and element combination we see equilibrium of backscatter yield (Fig.: B) and no contrast. Electron interaction with shell electrons and nucleus charge have identical contribution and hence we see no contrast. Due to these facts and the problem, that the mean free path length of BSE electrons from low-density materials, such as proteins or polymers becomes extremely small, new technologies were introduced to visualize these low intensity signals coming from electrons with very small energy loss. These here called low loss BSE electrons are now introduced in SEM and can be used for the characterization of all kinds of materials in life science and material science.

To understand the new contrast mechanisms experiments with hybrids, polymers and all kinds of different oxidization states of elements were made and will be shown and discussed. Essential for the contrast at low landing energies is not any more the atomic number or density as contrast mechanism, but only the *bonding structure of the outer shell electrons*. To get the information from these electrons a double stage filtering is necessary to eliminate all secondary effects. In the presented examples the obtained results are explained with the hybridization of carbon as sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup> hybrids. These hybrids with their different electron configuration are responsible for the contrast in all polymer and protein and the technology is capable to differentiate all these different materials. So peptides, lipides, all kinds of (unstained) protein (Keratin, Chitin, Melanin etc.)co-polymers down to 5-20nm structural size can be identified by contrast. Semiconductors helped to understand and explain the contrast mechanisms due to the clear defined structures. A complicated chemical verification of these samples is not necessary

and Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiHN clearly can be differentiated by contrast (Fig. C). Due to the demonstrated facts that the compositions of the metal-oxides or metal-nitrides are always darker than the pure metal, we have to consider the bonding energy and the configuration of the outer shell electrons as source of the contrast and not the nucleus charge. The inner electrons do not contribute any contrast information in different oxidation states of metals. In the shown examples it will be proven that density rules, molecular weight or z-number contrast fail in explaining the observed contrast. Monte Carlo simulations also are unable to model the fine contrast mechanisms.

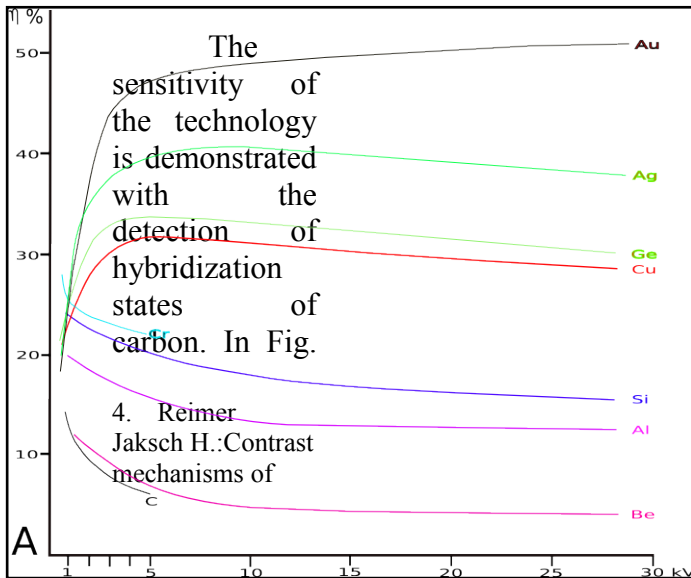


Fig. A: Non linear behaviour and contrast reversal of backscatter coefficients below 5kV landing energy.

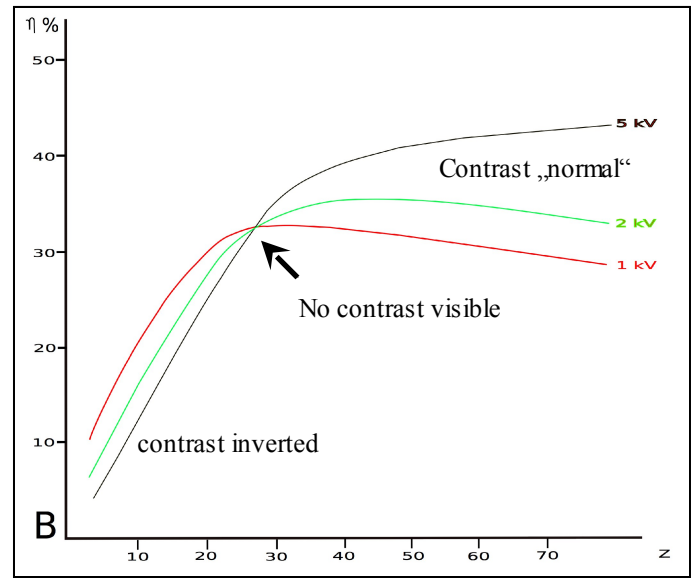


Fig. B: Contrast reversal of backscatter coefficients below 5kV landing energy plotted for the elements Cu and Zn.



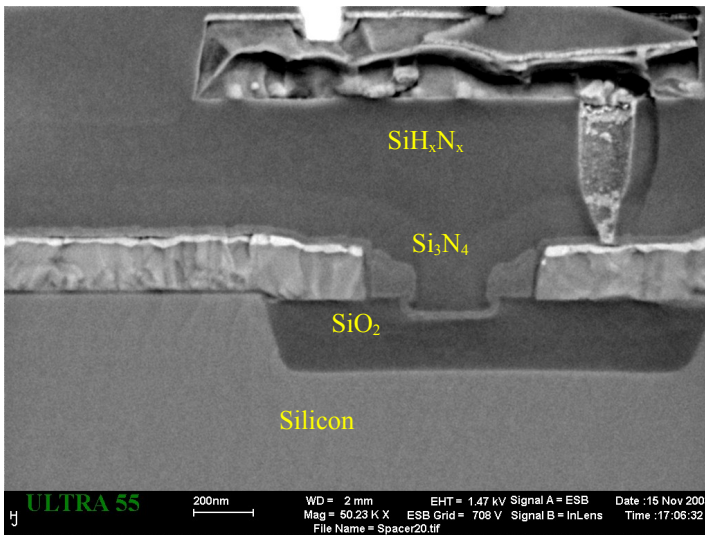


Fig. C: Different composition of Silicon as oxide and nitride in cross section. Different hydrogen pressure causes change in contrast in furnace process.

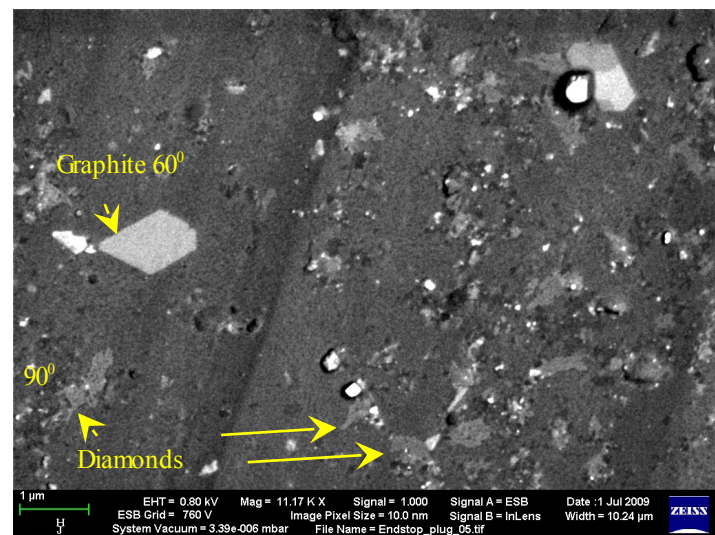


Fig. D: Hybridization states of Carbon:  $sp_2$  &  $sp_3$ . Clearly visible  $60^\circ$  and  $90^\circ$  angles. Diamond is darker due to stronger s-bonding.

## МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТРАСТА ОБРАТНО-РАСSEЯННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ С МАЛЫМИ ПОТЕРЯМИ В АВТОЭМИССИОННОМ СЭМ В НАУКАХ О МАТЕРИАЛАХ

Хайнер Якш

*Carl Zeiss NTS GmbH, Германия*

Критически нелинейное поведение коэффициента обратного рассеяния электронов при напряжении ниже 5 кВ (рис.: А) привлекло внимание автора и повлекло изучения механизмов контрастирования обратно-рассеянных электронов в области низких напряжений. Когда энергия пучка ниже 5 кВ коэффициент обратного рассеяния становится нелинейным и снижается с увеличением атомного номера сильнее, чем у элементов с низким атомным номером. Неопределенность возникает, когда ученый полагается на линейный возрастающий контраст по атомному номеру, потому что при определенных энергиях пучка элементы с низким атомным номером ярче, чем элементы с высоким атомным номером (рис.А). На графической диаграмме показано, что хром контрастнее, чем золото при энергии пучка меньше, чем 1 кВ. При определенной энергии пучка и комбинации элементов мы видим равновесие обратно-рассеянного излучения (рис. В) и отсутствие контраста. Взаимодействия электрона с электронами оболочки и зарядом ядра имеют одинаковое влияние и, следовательно, мы не видим контраста. В связи с этими фактами и проблемой, что средняя длина свободного пробега обратно-рассеянных электронов из низкой плотности материалов, таких как белки или полимеров крайне мала, были внедрены новые технологии для визуализации сигналов низкой интенсивности, исходящих от электронов с малыми потерями энергии. Обратно-рассеянные электроны с малыми потерями в настоящее время введены в сканирующую микроскопию и могут быть использовано для характеристики всех видов материалов в области наук о жизни и материаловедении.

Для того чтобы понять новые механизмы контрастирования были проведены эксперименты с гибридами, полимерами и всеми видами различных оксидов элементов. Атомный номер или плотность больше не являются необходимым для контраста при низких энергиях пучка в отличие от структуры связей внешних электронных оболочек. Чтобы получить информацию от этих электронов необходим двухступенчатый фильтр для устранения всех вторичных эффектов. В представленных примерах полученные результаты объясняются с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизацией углерода. Эти гибриды различной конфигурации отвечают за контраст во всех полимерах и белках и технология способна различать все эти составные части. Пептиды, липиды, все виды (неокрашенных) белков (кератин, хитин, меланин и т.д.), сополимеры с размерами до 5-20нм могут быть распознаны по контрасту. Полупроводники, обладая четко определенными структурами, помогли понять и объяснить механизмы контрастирования. Сложная химическая проверка этих образцов не является необходимой и Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiH<sub>n</sub> могут быть четко дифференцированы по контрасту (рис. С). Согласно показанным результатам, смесь металл-оксиды или металл-нитридов всегда темнее, чем чистый металл и мы должны учитывать энергии связи и конфигурацией внешних электронных оболочек, а не заряд ядра, в качестве источника контраста. Внутренние электроны не несут какой либо информации о контрасте в различных состояниях окисления металлов. В примерах показано, что плотность, молекулярный вес или атомный номер вносят ошибку при объяснении наблюдаемого контраста. Моделирование методом Монте-Карло также не дает хороших результатов при моделировании механизмов контраста.

Чувствительность технологии продемонстрирована с помощью различных состояний гибридизации углерода. На рис. D мы видим состояния  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации на одном изображении, и они могут быть идентифицированы по углам. Все серые частицы на рисунке - это алмазы. Графит всегда дает высокую контрастность, что связано с делокализованными  $\pi$ -связями, вызывающими очень малые потери энергии и, следовательно, очень сильный сигнал в детекторе. Этот тип связи ( $sp^2$  и  $sp^3$ ) имеет важное значение для получения характеристик полимера. Несколько примеров дифференциации полимеров будет показано на лекции. Описанная технология - это большой шаг вперед в решения любых задач в биологии, науках о материалах и, особенно, в области наноструктурных материалов.

## **ИЗМЕРЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ СВОБОДНОГО ГРАФЕНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ**

Кириленко Д.А.<sup>1,2</sup>, Дидейкин А.Т.<sup>1</sup>, Г. Ван Тенделоо<sup>2</sup>

1. ФТИ им. А.Ф.Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26

2. EMAT, Universiteit Antwerpen, Groenenborgerlaan 171, BE-2020, Antwerpen, Belgium

Графен, как известно, двумерный кристалл. Однако он не является идеально плоским, в основном, из-за поперечных тепловых колебаний атомов, которые могут достигать сравнительно больших амплитуд (порядка нескольких межатомных расстояний) в силу низкоразмерности кристалла. Шероховатость графена впервые была подтверждена методом электронной дифракции [1]. Теоретические расчёты показали, что шероховатость существенно ограничивает подвижность носителей заряда [2], поперечные колебания играют определяющую роль в теплопередаче [3], а также могут быть причиной отрицательного коэффициента температурного расширения [4]. В то же время, чёткое

представление о физике шероховатости ещё не сложилось, что может быть проиллюстрировано разнообразием существенно отличных друг от друга моделей, представленных в литературе, например [5-7]. Построение теоретической модели, описывающей топологию графена, затруднительно из-за значительной нелинейности динамики колебаний атомов решётки и из-за взаимодействия искривлений поверхности с флуктуациями зарядовой плотности. Решение этой задачи невозможно без экспериментального метода измерения топологии графена.

Зондовые методы, такие как атомно-силовая и сканирующая-туннельная микроскопии, позволяют непосредственно измерять топологию графена [8], но только, если он расположен на некоторой подложке, и поперечные колебания заморожены взаимодействием с ней. В этом случае отсутствует возможность наблюдать изменение шероховатости при, например, изменении температуры. Более того, шероховатость в той или иной степени воспроизводит рельеф подложки, то есть не является в полном смысле слова «собственной» характеристикой графена. В то время как, просвечивающая электронная микроскопия и дифракция применимы для исследования топологии свободного графена, что, в свою очередь, также позволяет измерять зависимость различных характеристик топологии от температуры, сжатия/растяжения и т.д.

Картина электронной дифракции является по сути изображением некоторого среза обратного пространства исследуемого кристалла. На Рис. 1а приведено схематичное изображение идеально плоского двумерного кристалла в обратном пространстве, а на Рис. 1б – волнистого двумерного кристалла.

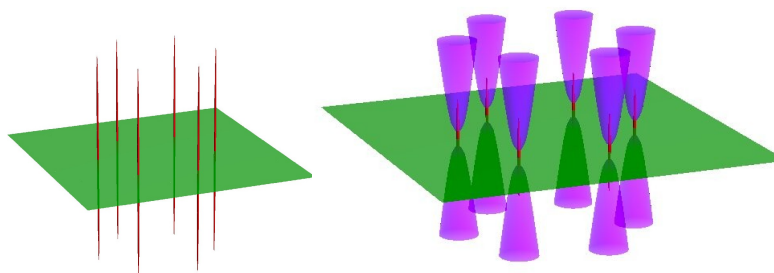


Рис1. а – идеально плоский графен в обратном пространстве, б – волнистый графен

Картина электронной дифракции идеального кристалла состоит из точечных пятен – рефлексов. В случае неидеального кристалла рефлексы окружены диффузным гало, и, более того, при достаточно больших углах наклона рефлексы исчезают и остаётся только диск, который постепенно уширяется при увеличении угла. Отсняв картины электронной дифракции при различных углах наклона образца, мы получаем набор сечений обратного пространства, по которым мы можем восстановить структуру кристалла.

Рис. 2 иллюстрирует схему получаемых сечений и эволюцию дифракционного пятна при сканировании обратного пространства. Теоретический анализ показал, что при промежуточных углах наклона, дифракционное пятно состоит из яркого рефлекса, окружённого изображением спектра шероховатости. Интенсивность изображения спектра изменяется с углом наклона, и определить его истинную амплитуду можно по изменению интенсивности центрального рефлекса. А среднеквадратичный волновой вектор шероховатости можно более точно измерить по уширению пятна.

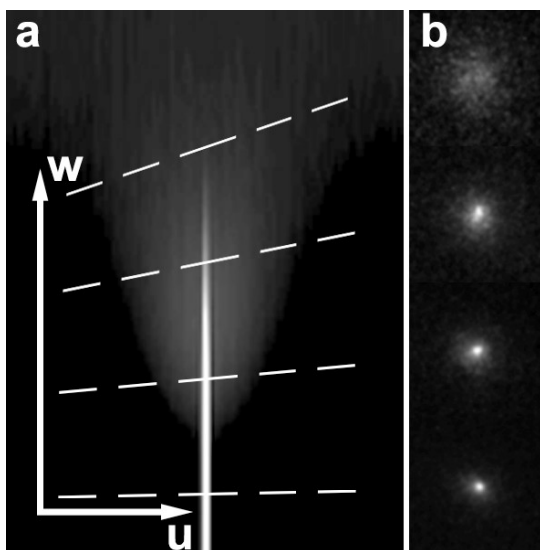


Рис.2 а – сечения обратного пространства, б – соответствующие дифракционные пятна

Таким образом предложен метод измерения спектральных характеристик шероховатости свободного графена, позволяющий проводить исследования *in-situ* при изменяющихся внешних условиях. Таким образом была определена температурная зависимость спектра поперечных колебаний. Полученные результаты имеют важное значение для понимания физики формирования топологии графена.

- J. C. Meyer *et al.*, Nature **446** (2007), p. 60
- E.V. Castro *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105** (2010), 266601
- D.L. Nika *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94** (2009), 203103
- K.V. Zakharchenko *et.al.* Phys. Rev. Lett. **102** (2010), 046808
- D. R. Nelson and L. Peliti, J. Physique **48** (1987), p. 1085
- A. Fasolino *et al.*, Nature Materials **6** (2007), p. 858
- D. Gazit, Phys. Rev. B **80** (2009), 161406(R)
- M. J. Ishigami *et. al.*, Nano Lett. **7**, (2007). 1643

Measurement technique of free-standing graphene roughness is proposed. The technique allows carrying out *in-situ* experiment under varying conditions. That provides fruitful information on graphene ripples dynamics. Since ripples affect all the graphene's properties, the technique might be very useful for graphene studies.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕПТИДА A<sub>β</sub> И PRION PROTEIN В ДРОЖЖАХ *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*.

Коржова В.В.<sup>1</sup>, Сайфитдинова А.Ф.<sup>1</sup>, Галкин А.П.<sup>1,2</sup>, Рубель А.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> - Санкт-Петербургский государственный университет,

<sup>2</sup> - Санкт-Петербургский филиал Учреждения Российской академии наук Института общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН

Более 20 неизлечимых болезней человека, называемых амилоидозами, связаны с аномальной укладкой и агрегацией белков, в норме являющихся растворимыми. Наиболее

известными амилоидозами являются болезнь Альцгеймера (БА) и прионные заболевания [1]. БА связана с накоплением в тканях головного мозга агрегатов пептида амилоид-бета ( $A\beta$ ) [2-3], прионные заболевания связаны с образованием агрегатов белка PrP (от Prion Protein) [4]. Интересной особенностью белков  $A\beta$  и PrP является их способность к взаимодействию: мономерный PrP ( $PrP^C$ ) является рецептором для олигомеров  $A\beta$  [5], это взаимодействие обеспечивает проведение сигнала в клетке и увеличение количества  $PrP^C$  на клеточной мембране [6]. Недавние исследования также показали, что  $A\beta$  может связываться с нерастворимой формой белка PrP в мозгу больных БА [7], а процессы, приводящие к неправильной укладке одного из этих белков, являются серьезным фактором риска для агрегации другого [8]. Однако влияние этих явлений на развитие амилоидозов остается спорным вопросом. Поэтому интересным представляется более детальное изучение взаимодействия и взаимного влияния агрегатов PrP и  $A\beta$ .

В настоящее время разработан ряд методов конфокальной микроскопии, позволяющих проводить исследования на нанообъектах, которыми являются амилоидные агрегаты. Одним из таких методов является метод FRET (fluorescence resonance energy transfer), позволяющий изучать взаимодействие белков *in vivo*. FRET – это физическое явление, обусловленное передачей энергии между двумя хромофорами на расстоянии менее 10 нм. Для проведения исследований получают конструкции, в которых изучаемые белки слиты один – с донором, а другой – с акцептором. В качестве донора и акцептора используются флуоресцирующие белки, наиболее распространенная пара донор-акцептор – CFP и YFP. Если исследуемые белки тесно взаимодействуют, между хромофорами CFP и YFP происходит передача энергии, эффективность которой может быть оценена при сравнении интенсивности флуоресценции донора в присутствии и в отсутствии акцептора [9-11]. Большое количество работ убедительно доказывает, что дрожжи являются адекватной моделью для исследования амилоидных белков млекопитающих [12]. При этом в такой модели возможно использование химерных конструкций, в которых изучаемый белок слит с флуоресцирующим белком [13], необходимых для метода FRET.

Целью нашей работы является анализ взаимодействия белка PrP и пептида амилоид-бета в дрожжах *Saccharomyces cerevisiae*. Мы получили дрожжевые штаммы, продуцирующие белок PrP или пептид  $A\beta$ , слитые с разными флуоресцирующими белками – GFP, CFP и YFP. Методом флуоресцентной микроскопии мы показали, что продукция белков  $A\beta$ -GFP и PrP-GFP приводит к формированию в дрожжевых клетках флуоресцирующих агрегатов, которые имеют цитоплазматическую локализацию, не колокализуются с клеточными компартментами и окрашиваются специфическим красителем, выявляющим амилоидные агрегаты – тиофлавином S. Мы провели биохимический анализ белков PrP-GFP и  $A\beta$ -GFP. С помощью методов дифференциального центрифугирования и полуденатурирующего электрофореза в агарозном геле было показано, что белки PrP-GFP и  $A\beta$ -GFP формируют в клетках дрожжей крупные агрегаты, устойчивые к действию 2% SDS. Агрегатов PrP-GFP и  $A\beta$ -GFP также являются устойчивыми к действию протеиназы K даже в концентрации 40 мкг/мл. Сходной устойчивостью к протеиназе K и детергентам обладают агрегаты амилоидных белков из мозга больных млекопитающих. Таким образом, микроскопический и биохимический анализ подтверждает, что белки PrP-GFP и  $A\beta$ -GFP формируют в дрожжевых клетках агрегаты, проявляющие свойства амилоидных белков.

Мы показали, что в дрожжевых клетках наблюдается колокализация агрегатов белков  $A\beta$  и PrP, слитых с белками CFP и YFP. Возможность взаимодействия этих гибридных белков была исследована с помощью метода FRET. Эффективность взаимодействия гибридных белков в паре  $A\beta$  и PrP составила 5-30% и достоверно отличалась от контроля. Эти данные свидетельствуют в пользу того, что белки  $A\beta$  и PrP взаимодействуют в нашей модельной системе. Большой разброс значений эффективности

FRET, вероятно, связан со значительным разнообразием типов агрегатов, формируемых этими белками в клетках дрожжей. Для более убедительного доказательства взаимодействия  $A_{\beta}$  и PrP необходимо привлечение дополнительных методов анализа. Кроме того, в дальнейшей работе планируется изучение специфичности данного взаимодействия. Этот вопрос в настоящий момент является очень актуальным, так как результаты одной из групп исследователей свидетельствуют в пользу возможности взаимодействия PrP<sup>C</sup> с разными типами белков, обогащенных  $\beta$ -листами [14].

Результаты проведенных нами исследований помогут изучить не только взаимодействия агрегатов белков  $A_{\beta}$  и PrP, но и возможность их влияния на агрегацию друг друга в живых клетках, а также патогенез вызываемых ими заболеваний. Полученные данные расширят возможности для поиска терапевтических подходов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Госконтракт №П11067), а также за счет средств тематического плана НИР СПбГУ.

#### Литература

1. Soto C. *FEBS Lett.* 2001. Vol. 498. P. 204-207.
2. Morishima-Kawashima M., Inara Y. *J of Neuroscience Research.* 2002. Vol. 70. P. 392-401.
3. Bayer T., Wirths O. P. *Frontiers in Aging Neuroscience.* 2010. Vol. 2. P. 1-10.
4. Prusiner S. B. *Cell.* 2004. Vol. 116. P. 109.
5. Gunther E. C., Strittmatter S.M. *J Mol Med.* 2009. Vol. 88(4). P. 331-338.
6. Caetano F. A., Beraldo F. H., Hajj G. N., Guimaraes A. L., Jürgensen S., Wasilewska-Sampaio A. P., Hirata P. H., Souza I., Machado C. F., Wong D. Y., De Felice F. G., Ferreira S. T., Prado V. F., Rylett R. J., Martins V. R., Prado M. A. *J Neurochem.* 2011. Vol. 117(3). P. 538-553.
7. Zou W.-Q., Xiao X., Yuan J., Puoti G., Fujioka H., Wang X., Richardson S., Zhou X., Zou R., Li S., Zhu X., McGeer P. L., McGeehan J., Kneale G., Rincon-Limas D. E., Fernandez-Funez P., Lee H., Smith M. A., Petersen R. B., Guo J.-P. *J Biol Chem.* 2011. jbc.M110.199356. [Epub ahead of print]
8. Morales R., Estrada L.D., Diaz-Espinoza R., Morales-Scheihing D., Jara M.C., Castilla J., Soto C. *J of Neuroscience Research.* 2010. Vol. 30. P. 4528-4535.
9. You X., Nguyen A.W., Jabaiah A., Sheff M.A., Thorn K.S., Daugherty P.S. *PNAS.* 2006. Vol. 103. P. 18458–18463.
10. Raicu V., Jansma D.B., Miller R.J.D., Friesen J.D. *Biochem J.* 2005. Vol. 385. P. 265-277.
11. Mallik S., Yang W., Norstrom E.M., Mastrianni J.A. *J Biol Chem.* 2010. Vol. 285(12). P. 8967-8975.
12. Галкин А. П., Миронова Л.Н., Журавлева Г.А., Инге-Вечтомов С.Г. *Генетика.* 2006. Vol. 42. P. 1-13.
13. Green L. E., Park Y., Masison D., Eisenberg E. *Protein Pept Lett.* 2009. Vol. 16(6). P. 635-641.
14. Resenberger U. K., Harmeier A., Woerner A. C., Goodman J. L., Muller V., Krishnan R., Vabulas R. M., Kretzschmar H. A., Lindquist S., Hartl F. U., Multhaup G., Winklhofer K. F., Tatzelt J. *EMBO J.* 2011. [Epub ahead of print]

#### **USING OF FLUORESCENCE MICROSCOPY METHODS FOR ANALYSIS OF THE INTERACTION BETWEEN $A_{\beta}$ PEPTIDE AND PRION PROTEIN IN YEAST *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*.**

Korzhova V.V., Saifitdinova A.F., Galkin A.P., Rubel A.A.

The present research considers protein misfolding leadind to pathogenesis in amyloidoses and their possible influence on each other in Alzheimer and prion diseases. The experimental system that allows to investigate the direct interactions between  $A_{\beta}$  peptide and Prion Protein is described.

## ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЕ СООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ И МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

Костюков А.Ю.

*студент, химический факультет, кафедра лазерной химии и лазерного материаловедения,*

*к.ф.-м.н Маньшина А.А.*

В настоящее время разработано достаточно большое количество методов нанесения локальных металлических покрытий на разные материалы. Наиболее перспективным из существующих способов считается метод лазерно-индуцированной металлизации, позволяющий создавать непрерывные токопроводящие дорожки сложной архитектуры на поверхности диэлектрика.

Данный метод основан, на восстановлении металла из раствора электролита под действием сфокусированного лазерного излучения. В результате лазерного воздействия на границу раздела подложка – электролит происходит образование каталитических центров на поверхности подложки и инициация химической реакции восстановления металла. Результатом такого процесса является формирование локальных металлических структур шириной 10-50 мкм, что определяется условиями лазерного воздействия.

К настоящему времени продемонстрирована возможность осаждения таких металлов как никель, медь, золото на поверхность различных материалов в том числе, на пластмассу, полиуретан, дерево, мрамор, гипс. При этом попыток соосадить два металла методом лазерно-индуцированной металлизации ещё не проводилось. В данной работе представлены результаты по совместному соосаждению никеля и меди. Для проведения экспериментов по лазерно-индуцированному соосаждению меди и никеля были подготовлены 2 типа растворов содержащие в своём составе аммиачные или тартратные комплексы металлов. Составы растворов приведены в таблице:

	Соли металла	Комплексообразователь	Восстановитель	Щелочь
Состав №1	CuSO <sub>4</sub> ; NiSO <sub>4</sub>	KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	СНОН	NaOH
Состав №2	CuSO <sub>4</sub> ; NiSO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub> *H <sub>2</sub> O	СНОН	-

В качестве источника лазерного излучения использовался непрерывный Ar<sup>+</sup> лазер, генерирующий излучение на длинах волн 457.9, 476.5, 488.0, 496.5, 514.5 нм. Осаждение из раствора проводилось при мощностях 300-700мВ, скоростях сканирования 0,01, 0,02, 0,05 мм/с в одно- и двукратном режиме сканирования.

В результате были получены качественные однородные структуры, содержащие в своём составе и никель, и медь, что подтверждено данными SEM, EDX полученными на Zeiss SUPRA 40VP.

## LASER-INDUCED DEPOSITION OF NICKEL AND COPPER FROM LIQUID ELECTROLYTES.

*Kostyukov A.*

Laser-induced chemical liquid phase deposition (LCLD) is one of the methods for the precipitation of the metal structures on the surface of materials. The most widespread metals to be deposited by LCLD are copper, nickel, palladium and silver.

In this work essentially new problem of nickel and copper coprecipitation is considered. Ni and Cu precipitation by the LCLD method was realized with CW Ar + laser on chemically cleaned

SiO<sub>2</sub> microscope cover glasses. EDX analysis of the precipitated structures demonstrated that depending on chemical composition of the electrolyte solution the deposits consist of Cu or Ni, or Cu-Ni.

## **УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ**

О.А.Крохина, В.Н.Постнов

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, химический факультет, Санкт-Петербург, Россия*

В настоящее время фуллерены являются одним из востребованных продуктов углеродных нанотехнологий. Они используются для создания композитных материалов, алмазных пленок, полимерных покрытий, а также в биологии, в медицине, в фармации [1].

Широкое практическое использование фуллеренов ограничивается их стоимостью, которая обусловлена особенностями технологии их синтеза, разделения и очистки. Разделение фуллеренов проводят методом жидкостной хроматографии, где в качестве сорбентов, используются кремнеземы, химически модифицированные различными органическими группами (пентабромбензильными [2], пиренильными и фенильными [3] и др.). Следует отметить, что эти сорбенты имеют довольно высокую стоимость, обусловленную сложностью их приготовления и затратами на синтез используемых модификаторов. Поэтому актуальным является разработка новых более технологичных методов получения сорбентов, которые не уступают по хроматографическим свойствам сорбентам известных производителей.

Поскольку углерод - минеральные сорбенты, сочетают в себе пористую структуру неорганических матриц с химической природой поверхности углеродных материалов, их целесообразно использовать как хроматографический материал для разделения фуллеренов.

Для синтеза углерод - минеральных сорбентов используют автоклавный метод [4], высокотемпературный пиролиз бензола [5], многостадийную обработку поверхности носителя хлорсодержащими соединениями и метаном [6,7]. Также применяют введение на поверхность носителя металлов, катализирующих образование пироуглерода [8] и нанесение элементоксидных слоев (Ti, Zr и др.) методом молекулярного наслаивания на поверхность силикагеля с последующим пиролизом углеводородов [9].

Авторами разработана методика синтеза углерод - минеральных сорбентов с использованием метода химического осаждения из газовой фазы (CVD- метод) [10].

В качестве основы наноструктурированных углерод - минеральных сорбентов использовали макропористый кремнезем - силохром С-120. Синтез проводили на установке, с кипящим слоем при 800°C, а в качестве субстратов использовали пропаргиловый и бензиловый спирты. Образцы с различным содержанием углерода были получены путем варьирования времени синтеза (5,46 - 40 масс.% углерода).

Полученные образцы сорбентов были исследованы в процессе хроматографии смеси фуллеренов C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> на колонках проточного типа, объемом 30 мл (H:D = 30:1). В качестве элюента использовали толуол. Хроматографию проводили в гравитационном режиме. Выходящие из колонны растворы анализировались на содержание фуллеренов на жидкостном хроматографе марки «Люмахром» с спектрофотометрическим детектированием.



Полученные углерод - минеральные сорбенты были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии в МРЦ по направлению "Нанотехнологии" на Zeiss Supra 40VP - сканирующем электронном микроскопе с полевым (Field Emission) катодом, колонной электронной оптики GEMINI и полностью безмаслянной вакуумной системой с режимом работы на низком вакууме (VP) (рис.1, рис.2, рис.3, рис.4).

При нанесении углерода на поверхность кремнезема методом химического осаждения из газовой фазы на образцах с низким содержанием углерода наблюдается структура исходной матрицы (Рис.1, Рис.2). При увеличении содержания углерода (более 10 % масс.) образуются микрокристаллы (Рис. 3, Рис.4).

Рис.1. Исходный силочром

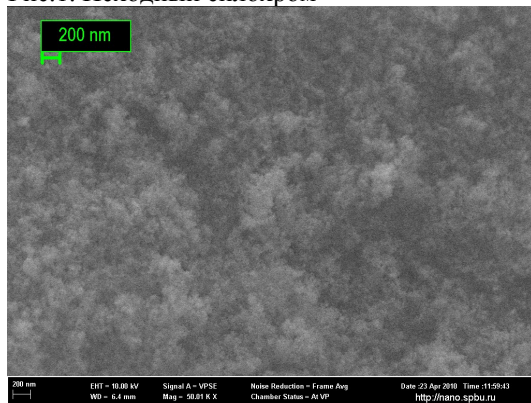


Рис.2. Сорбент, 5,46% углерода, пропаргиловый спирт

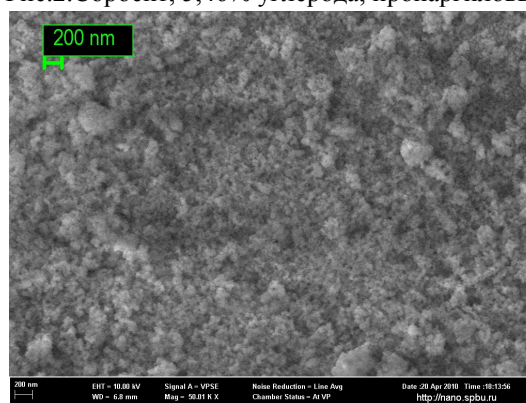


Рис.3. Сорбент, 14% углерода, бензиловый спирт

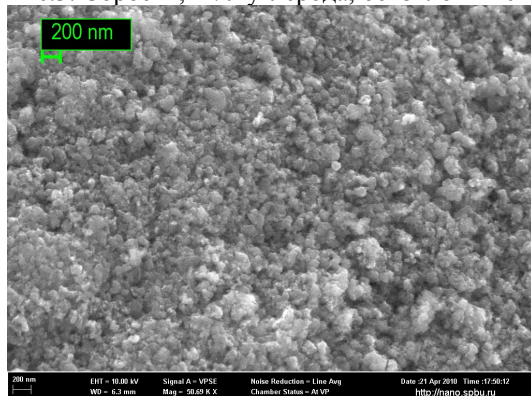
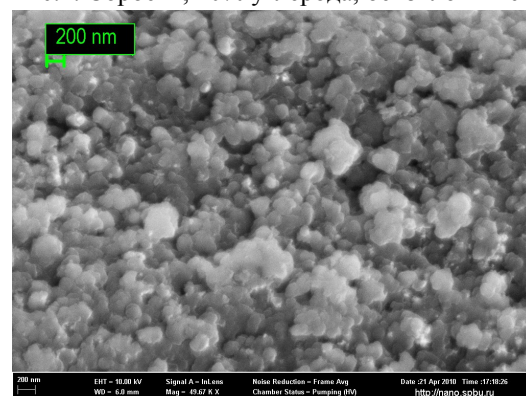


Рис.4. Сорбент, 40% углерода, бензиловый спирт



Химическое осаждение из газовой фазы дает возможность получать сорбенты для хроматографического разделения фуллеренов, с выходом  $C_{70}$  с чистотой 98 % в отдельную фракцию до 76 % (сорбент с  $\approx 8\%$  углерода). При этом, при увеличении содержания углерода выше 10 % наблюдается снижение выхода чистого  $C_{70}$  в отдельную фракцию, вероятно, связанное с образованием микрокристаллических структур на поверхности кремнезема, которые способствуют сильному удерживанию фуллерена  $C_{70}$  и снижению суммарного выхода чистого фуллерена  $C_{70}$ .

Достоинством метода синтеза химического осаждения из газовой фазы является сравнительно небольшие затраты времени (2 часа), что делает его привлекательным в технологическом плане.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-03-00350-а)

#### Литература

- Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская и др. Фуллерены – М.: Изд. "Экзамен", 2005.- с.22-24, 96-103, 651-656.
- K.Kimata, T.Hirose, K.Kimata, T.Hirose, K.Moriuchi et al.. Anal. Chem.. – v.67/15. – 1995, p.2556 – 2561
- E.Kibbey, M.R.Savina, B.K.Parseghian, A.H.Francis et al.Anal. Chem.-, v.65/24.-1993 p. 3717 - 3719.

- A. Gierak, R. Leboda. *Chemia Analytyczna*, 33 (1988), pp. 735-742
- N.K. Bebris, Yu.S. Nikitin, A.A. Pyatygin, N.K. Shonia. *J. of Chromatography*, 364 (1986), pp. 409-424.
- С. И. Кольцов, Е.П.Смирнов, В.Б. Копылов, В.Б. Алесковский // Тр. IV Всесоюз. Совещ. по адсорбентам. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л. 1987. с. 56-60.;
- В.Я.Давыдов, Г.И. Филатова // *Вестн. МГУ, сер.2. Химия*, 1996, т.37, №4. с.357-360.
- A. Gierak, R. Leboda. *Journal of Chromatography*, 483 (1989), pp. 197-207.
- В.Н. Постнов, А.Г.Новиков, А.Г. Бычков, //Сб. «Химия твердого тела. Химические проблемы создания новых материалов»/ под.ред. И.В.Мурина – СПб. СПбГУ, 2003 , с. 289-298
- Патент РФ № 2373992, Постнов В.Н., Блохин А.А., Кескинов В.А., Крохина О.А., 2008.

## **CARBON-MINERAL SORBENTS FOR THE CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF FULLERENES**

O.Krokhina, V.Postnov

*Saint-Petersburg State University Chemical Faculty, Saint-Petersburg, Russia*

The ability of using the nanostructural carbon-mineral sorbent as the sorbent for separation mix of fullerenes C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> are shown. This sorbents combine porous structure of inorganic matrixes (silica) with the chemical nature of a surface of carbon materials. Some methods of drawing of carbon on a surface matrix were investigated.

In the course of separation of fullerenes by liquid chromatography, with carbon-mineral sorbents as a stationary phase, the fractions have been obtained: fullerene C<sub>60</sub> with purity of 99 %; C<sub>70</sub> - 98 %.

## **МЕХАНИЗМЫ ПЕРВИЧНОГО СЕНСОРНОГО КОДИРОВАНИЯ В МЕМБРАНЕ НОЦИЦЕПТИВНОГО НЕЙРОНА: СОЗДАНИЕ НЕОПИОИДНОГО АНАЛЬГЕТИКА «АНОЦЕПТИН» И «ХОЛОДНОГО» ЛАЗЕРА ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА «КАМЕРТОН» ДЛЯ КУПИРОВАНИЯ БОЛИ**

Крылов Б.В.

*Институт физиологии им. И.П.Павлова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

Каждый ионный канал выполняет свою функцию в процессе первичного сенсорного кодирования [Somjen, 1972; Krylov, Makovsky, 1978; Akoev et al., 1988; Krylov, 2002]. В отношении мембраны ноцицептивного нейрона суть нашего исследования заключается в том, что ряд агентов, примененных в чрезвычайно низких концентрациях (или энергиях) способен модулировать потенциалочувствительность медленных натриевых каналов. Эти механизмы обнаружены благодаря модификации метода локальной фиксации потенциала, чувствительность которого, как известно, очень высока [Крылов и др., 1999]. Нами также была осуществлена удачная попытка выяснения роли той молекулярной структуры, которая участвует в трансдукции сигнала в мембране ноцицептивного нейрона. Обычно эту функцию выполняют G-белки. В исследуемом сенсорном нейроне функцию трансдуктора сигнала, т.е. структуры, передающей и усиливающей сигнал мембранных рецепторов, может выполнять одна из изоформ Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-АТФазы [Крылов и др.,1999]. Ранее были рассмотрены подходы к выяснению роли мембранных ионных каналов в процессе первичного сенсорного кодирования [Krylov,

2002]. При этом было отмечено, что особую функцию в этом процессе должно выполнять взаимодействие мембранных рецепторов и мембранных ионных каналов. В отношении ноцицептивной системы удалось обнаружить рецептор-опосредованный и трансдуктор-опосредованный механизмы модуляции возбудимости мембраны сенсорного нейрона. Известно, что медленные натриевые каналы (Nav1.8) ответственны за возникновение болевого ощущения на системном уровне [Gold et al., 1996]. Благодаря разработанному нами методу оценки эффективного заряда активационного воротного устройства медленных натриевых каналов был выяснен механизм влияния мембранных рецепторов на процесс импульсного кодирования ноцицептивной информации. Нами была обнаружена связь между медленными натриевыми каналами и опиоидоподобными мембранными рецепторами, причем отличительной особенностью этого мембранного механизма явилось выполнение  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ -АТФазой функции трансдуктора сигнала. Эта новая трансдукторная функция натриевого насоса была обнаружена также и в мембране кардиомиоцитов [Xie, 2001]. В результате сложилось новое направление исследований. Передача сигнала от трансдуктора на геном благодаря активации MAP-киназной системы заставляет исследовать физиологические последствия активации указанного каскадного процесса для клеток различных тканей, а не только в отношении нервных клеток или кардиомиоцитов. С помощью метода органотипической культуры ткани исследуется именно эта трансдукторная функция различных изоформ  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ -АТФазы ряда тканей [Лопатина и др., 2008; Пеннийнен и др., 2008]. Оказалось, что активация трансдукторной функции натриевого насоса приводит к модуляции процессов пролиферации и роста эмбриональных клеток различных тканей. Таким образом, разработанные нами подходы, основанные главным образом на методах локальной фиксации потенциала и органотипического культивирования, позволяют по-новому подойти к проблеме кодирования ноцицептивных сигналов. Уменьшение потенциалочувствительности медленных натриевых каналов вследствие активации мембранных рецепторов снижает частоту повторных ответов ноцицептивного нейрона. Это, в свою очередь, приводит к купированию болевого синдрома различной этиологии [Карымова и др., 2008]. На этом механизме основано действие разработанного нами неопиоидного анальгетика «Аноцептин», успешно прошедшего первую фазу клинических исследований с разрешения Федеральной службы по надзору в сфере здравоохранения и социального развития N 185 от 03.05.2007 года. Содержащаяся в нем коеновая кислота, субстанция непептидной природы, активируя соответствующий мембранный рецептор, запускает механизм снижения потенциалочувствительности медленных натриевых каналов. Этот механизм может быть запущен и другим способом, благодаря активации трансдукторной функции  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ -АТФазы низкоинтенсивным (не изменяющим температуру мембраны) инфракрасным (ИК) лазерным излучением. Методом локальной фиксации потенциала нами было исследовано взаимодействие низкоинтенсивного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера с мембраной культивируемых диссоциированных ноцицептивных нейронов спинальных ганглиев крысы. Установлено, что низкоинтенсивное ИК-излучение уменьшает потенциалочувствительность активационного воротного устройства медленных натриевых каналов (Nav1.8), причем убаин, блокатор как насосной, так и трансдукторной функции  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ -АТФазы, устраняет действие излучения. Молекулярный механизм взаимодействия излучения  $\text{CO}_2$ -лазера с мембраной этого сенсорного нейрона, запускается поглощением ИК-излучения молекулами АТФ. Взаимодействие колебательно-возбужденных молекул АТФ с  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ -АТФазой, сопровождаемое гидролизом молекул АТФ, приводит к активации трансдукторной функции  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ -АТФазы, что, в свою очередь, является причиной снижения потенциалочувствительности медленных натриевых каналов. Этот механизм, отличающийся высочайшей чувствительностью, позволяет объяснить «нетепловое» взаимодействие

низкоинтенсивного ИК-излучения с мембраной сенсорного нейрона. Согласно полученным данным, антиноцицептивная реакция мембраны сенсорного нейрона возможна лишь в относительно узкой области энергии падающего на мембрану излучения CO<sub>2</sub>-лазера, которая в наших экспериментальных условиях соответствует диапазону от  $3.05 \times 10^{-18}$  Дж (163 фотона) до  $3.41 \times 10^{-17}$  Дж (1824 фотона). Эти данные указывают на то, что существуют два пороговых ограничения характеристик медицинского изделия, которое может быть применено в физиотерапии для купирования хронической боли [Горобец и др., 2010]. Одно ограничение определяется пороговой чувствительностью мембраны нейрона к действию ИК-излучения, а другое – температурой его мембраны, при которой наблюдается усиление ноцицептивного ответа. Эти особенности были учтены нами при создании медицинского лазерного прибора «Камертон», который обеспечивает анальгетический эффект при физиотерапевтическом лечении ряда патологий, сопровождающихся хронической болью.

#### Литература

1. Горобец В.А., Петухов В.О., Ячев И.Л., Пеннийнен В.А., Лопатина Е.В., Подзорова С.А., Крылов Б.В. Журнал прикладной спектроскопии. 2010. Т. 77, вып. 3. С. 445-450.
2. Карымова Е. А., Катина И. Е., Плахова В. Б., Подзорова С. А., Кулов М. А., Иванов В. К., Крылов Б. В. // Сенсорные системы. 2008. Т. 22. № 3. С. 257-270.
3. Крылов Б. В. и др. // Российский Физиол. журнал им. И.М. Сеченова. 1999. Т. 85. №2. С. 225-236.
4. Лопатина Е.В., Пеннийнен В.А., Рогачевский И.В., Крылов Б.В. //Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 2008. Т.145. №10. С. 416-418.
5. Пеннийнен В.А., Лопатина Е.В., Цырлин В.А., Крылов Б.В. //Российский Физиологический журнал им. И.М. Сеченова. 2008. Т.94. №3. С. 326-330.
6. Akoev G.N., Alekseev N.P., Krylov B.V. Mechanoreceptors: Their functional organization. Springer -Verlag. London, Heidelberg, N.-Y. 1988. 197 p.
7. Gold M.S., Reichling D.B., Shuster M.J., Levine J.D. //Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1996. V.96. P.1108-1112.
8. Krylov B.V. Ionic channels of the excitable membrane. Encyclopedia UNESCO. www.eolss.net 2002.
9. Krylov B.V., Makovsky V.S. // Nature. 1978. V. 275. N 5680. P. 549-551.
10. Somjen G. Sensory coding in the mammalian nervous system. Appleton-Century –Crofts, New York, 1972.
11. Xie Z.// Cell and Molecular Biology. 2001. V. 47. N 2. P. 383-390.

### **MECHANISMS OF PRIMARY SENSORY CODING OF THE NOCICEPTIVE NEURON MEMBRANE: CREATION OF NON-OPIOID ANALGESIC “ANOCEPTIN” AND “COLD” INFRARED LASER “CAMERTONE” FOR PAIN RELIEF**

Krylov B.V.

*I.P.Pavlov Institute of Physiology, Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg, Russia*

Slow sodium channels (Na<sub>v</sub>1.8) play crucial role in regulating the excitability of nociceptive neurons and, consequently, behavior of nociceptive sensory system. We report here that voltage sensitivity of these channels resulting in the changes of effective charge transfer of their activation gating system is under the control of newly found opioid-like receptors. It is well-known that opioids act via receptors associated with G-proteins. Our data led to the alternative hypothesis that there is an interaction between new opioid-like receptors, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATPase which (but not G-proteins) is involved in this process as a signal transducer, and the activation gating machine of the Na<sub>v</sub>1.8 channels. We demonstrate that comenic acid is a potent and highly selective modulator of this signaling system due to its ligand-receptor interaction with an opioid-like receptor. Ionic mechanism of ceasing of impulse firing of nociceptive neuron membrane is based on the decrease of the value of effective charge transfer of Na<sub>v</sub>1.8 channels. The pre-clinic tests of comenic acid as a pharmacological substance of the new non-opioid analgesic “Anoceptin” and tests of low-power infrared laser “Camerton” were very effective in clinics for chronic pain relief without negative side effects.

# NANOSTRUCTURES ON LAYERED MATERIALS: FIB FABRICATION AND PROPERTIES

Yu.I. Latyshev

*Kotelnikov Institute of Radio-Engineering and Electronic RAS, 125009 Moscow, Mokhovaya 11-7, Russia*

Many highly anisotropic conducting materials can be considered as a vertical stack of atomically thin metallic layers separated by insulating layers. They have metallic in-plane conductivity and tunneling type of the out-of-plane conductivity. At relatively high temperatures some of them can undergo phase transitions to superconducting or charge density wave ground state with long range order coherence, others, like thin graphite accumulate some features of graphene single layers with massless carriers of extremely high mobility. Those layered materials are considered as a basic for a new generation of nanoelectronic devices.

Last years we developed FIB technique for a fabrication of nanostructures to study quantum coherence in those materials. The first type of structures, so-called mesas, has been used for interlayer tunneling spectroscopy of the energy gap and the subgap excitations in the condensed states of these materials. They became also the basic structures for the exploration of intrinsic Josephson effects in layered high temperature superconductors. We describe different methods for mesas fabrication using FIB as well as demonstrate their unusual transport properties.

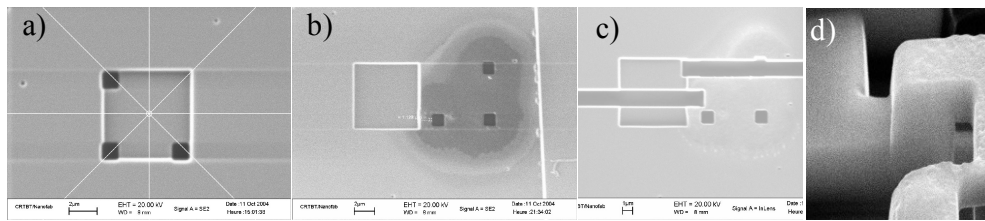


Fig.1. The stages of double sided FIB processing technique for fabrication of mesa type structure on thin single crystal of  $\text{Bi}_{1+x}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (a, b, c) [1]. SEM picture of mesa structure (d).

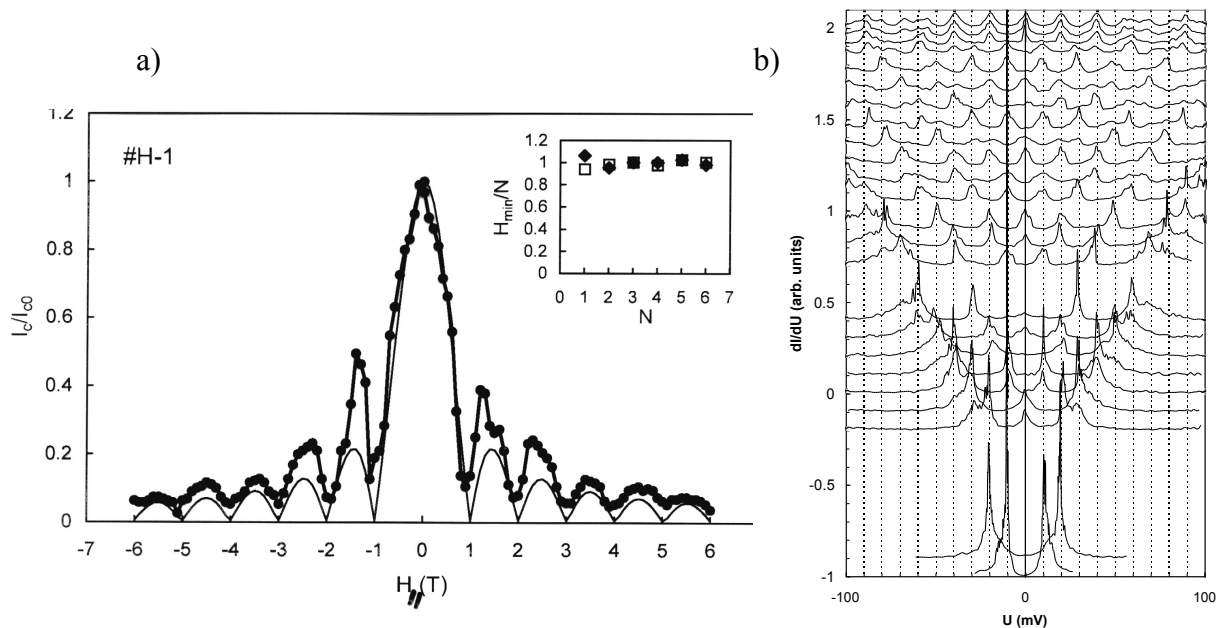


Fig. 2. Demonstration of DC (a) [1] and AC (b) [2] intrinsic Josephson effects on  $\text{Bi}_{1+x}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  mesa-type structures. (a): Fraunhofer type dependence of the mesa critical current on parallel magnetic field corresponds to periodicity of flux quantum per elementary Josephson junction, (b): peaks on the differential IV-characteristics of



the mesa under microwave irradiation  $f=100$  GHz correspond to modified Josephson relation  $V=Nnhf/(2e)$  with  $N$  the number of the intrinsic junctions in the mesa.

Another type of nanostructures containing nanoholes has been developed for studies of the quantum interference effects of Aharonov-Bohm type in the ultrathin  $\text{NbSe}_3$  and graphite. The nanoholes have been produced by irradiation with heavy ions or by using FIB technique.

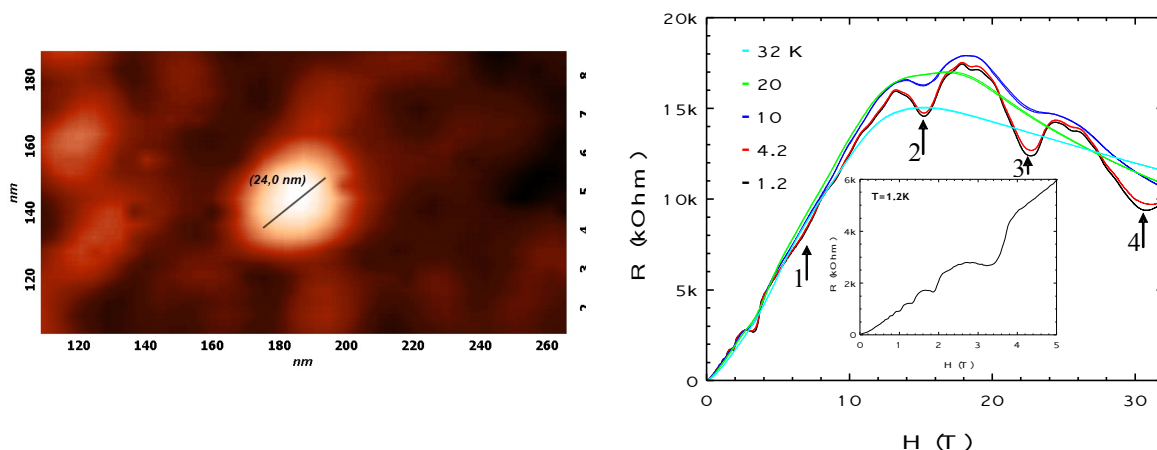


Fig. 3. Nanohole with diameter 24 nm fabricated on nanocrystal single crystals of graphite by heavy ions irradiation (left panel). Aharonov-Bohm-type oscillations of magnetoresistance on nanocrystal graphite samples with nanoholes [3]. The period of oscillations corresponds to flux quantum  $hc/e$  per nanohole (right panel).

The work have been supported by RFBR grant No 11-02-01379-a, program for fundamental researches of presidium RAN No 21 and the state contract No 16.740.11.0146.

[1] Yu.I. Latyshev, "Interlayer tunneling in stacked junctions of high temperature superconductors, CDW materials and graphite", In a book *Electron Transport in Nanosystems*, ed. by J. Bonca and S. Kruchinin, Springer, 2008, pp. 155-177.

[2] V.N. Pavlenko, Yu.I. Latyshev, J. Chen, M.B. Gaifullin, A.V. Irzhak, S.-J. Kim, P.H. Wu, "Collective responses of Bi-2212 stacked junction to 100 GHz microwave radiation under magnetic field oriented along the c-axis", *JETP letters*, v.89, p.291-294 (2009).

[3] Yu.I. Latyshev, A.Yu. Latyshev, A.P. Orlov, A.A. Schekin, V.A. Bykov, P. Monceau, C. van der Beek, M. Konczykowski, I. Monnet, "Field-periodic magnetoresistance oscillations in thin graphite single crystals with columnar defects", *JETP Lett.*, 90, 480-484 (2009).

## НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ: ПОЛУЧЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ ФОКУСИРОВАННЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ И СВОЙСТВА

Ю.И. Латышев

*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Моховая 11-7, 125009 Москва, Россия*

Многие сильно анизотропные проводящие материалы представляют последовательность чередующихся атомно-тонких металлических и изолирующих слоев. Они имеют металлическую проводимость в плоскости слоев и туннельную - поперек слоев. При достаточно высоких температурах некоторые из них претерпевают фазовые переходы в сверхпроводящее состояние или состояние с волной зарядовой плотности, другие, как, например, тонкий графит, проявляют свойства графена, обладающего

безмассовыми носителями с очень высокой подвижностью. Эти материалы рассматриваются как одни из основных для создания приборов нанoeлектроники нового поколения.

В последнее время нами развивалась технология получения наноструктур с использованием фокусированных ионных пучков (FIB) для исследования квантовой когерентности этих материалов. Структуры типа «мезы» использовались для межслоевой туннельной спектроскопии конденсированного состояния в этих материалах. Эти структуры стали также базовыми для исследования внутренних эффектов Джозефсона в слоистых высокотемпературных сверхпроводниках. Мы опишем несколько способов получения мез с использованием FIB и проиллюстрируем их необычные свойства.

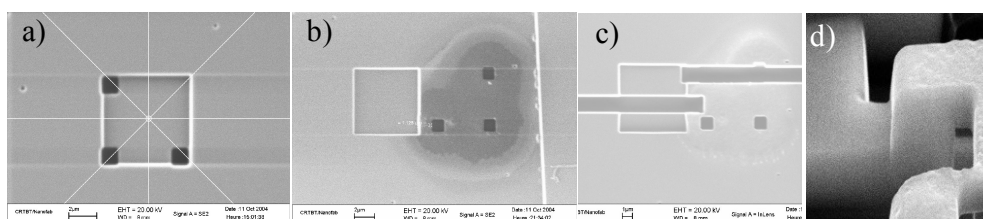


Рис. 1. Стадии получения мезы на тонком кристалле  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  с помощью двустороннего травления с использованием FIB (a, b, c) [1]. SEM-изображение мезы (d).

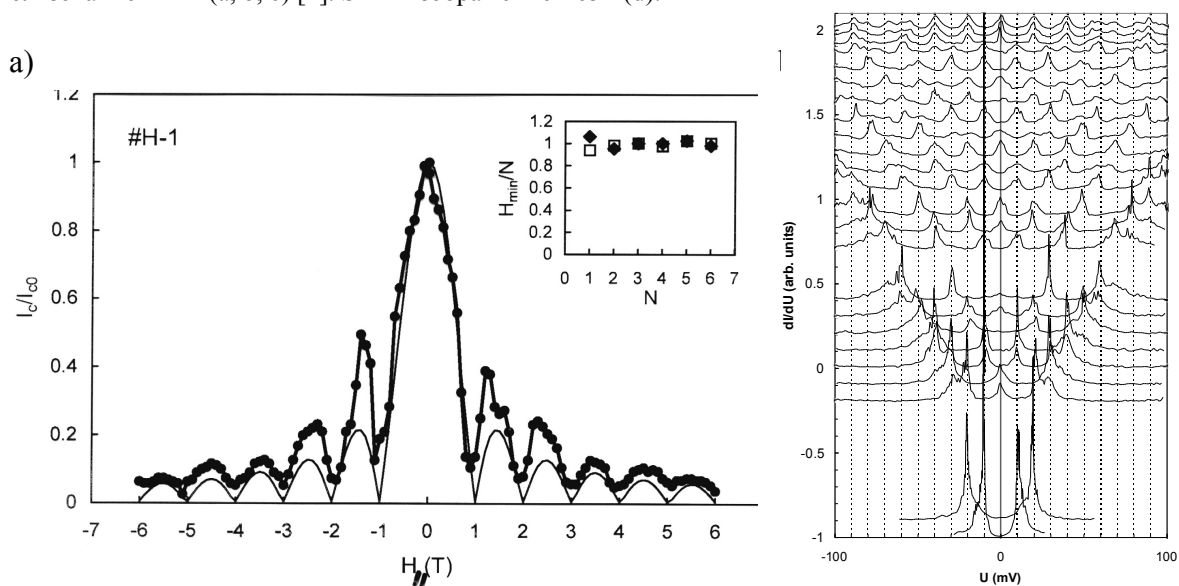


Рис. 2. Демонстрация стационарного (a) [1] и нестационарного (b) [2] эффектов Джозефсона на мезе из  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ . (a): Фраунгоферская зависимость критического тока мезы от параллельного магнитного поля с периодом, соответствующим кванту магнитного потока на элементарный джозефсоновский переход. (b): Пики на дифференциальной вольт-амперной характеристике мезы при воздействии СВЧ-излучения частотой  $f=100$  ГГц. Положение пиков по  $V$  соответствует модифицированному соотношению Джозефсона  $V=Nnhf/(2e)$ , где  $N$  число элементарных переходов в мезе.

Другой тип наноструктур, структуры с наноотверстиями, был разработан для исследований эффектов квантовой интерференции типа эффекта Ааронова-Бома на ультратонких кристаллах  $\text{NbSe}_3$  и графита. Наноотверстия получались с помощью облучения тяжелыми ионами или с использованием FIB.

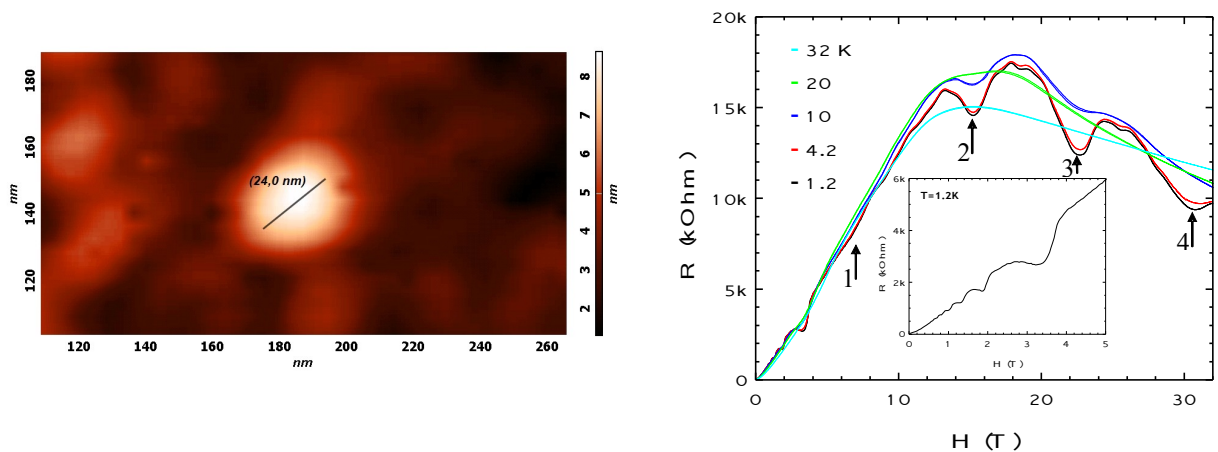


Рис. 3. AFM-изображение наноотверстия с диаметром 24 nm на тонком графите, полученного облучением тяжелыми ионами (левая панель). Осцилляции магнетосопротивления типа Ааронова-Бома на тонких монокристаллах графита, содержащих наноотверстия [3]. Период осцилляций соответствует кванту магнитного потока на  $hc/e$  на площадь отверстия (правая панель).

Работа поддержана грантом РФФИ № 11-02-01379-а, программой фундаментальных исследований Президиума РАН № 21 и гос. контрактом № 16.740.11.0146.

- [1] Yu.I. Latyshev, "Interlayer tunneling in stacked junctions of high temperature superconductors, CDW materials and graphite", In a book *Electron Transport in Nanosystems*, ed. by J. Bonca and S. Kruchinin, Springer, 2008, pp. 155-177.
- [2] V.N. Pavlenko, Yu.I. Latyshev, J. Chen, M.B. Gaifullin, A.V. Irzhak, S.-J. Kim, P.H. Wu, "Collective responses of Bi-2212 stacked junction to 100 GHz microwave radiation under magnetic field oriented along the c-axis", *JETP letters*, v.89, p.291-294 (2009).
- [3] Yu.I. Latyshev, A.Yu. Latyshev, A.P. Orlov, A.A. Schekin, V.A. Bykov, P. Monceau, C. van der Beek, M. Konczykowski, I. Monnet, "Field-periodic magnetoresistance oscillations in thin graphite single crystals with columnar defects", *JETP Lett.*, 90, 480-484 (2009).

## NEXT GENERATION IN LSM DETECTOR TECHNOLOGY IN COMBINATION WITH SUPERRESOLUTION

Jörg Lindenau

*Carl Zeiss MicroImaging GmbH, Carl-Zeiss-Promenade 10, 07745 Jena, lindenau@zeiss.de*

The LSM 780 is designed to combine an innovative light efficient beam path with a confocal detector of the next generation, providing ultimate sensitivity. The heart of LSM 780 is the new GaAsP spectral array detector with Peltier cooling. Considering that the sensitivity of standard a PMT drops from the green to the red part of the spectrum, the GaAsP detector fills this gap perfectly by offering double the quantum efficiency in the green/orange range of the spectrum. At the red end of the spectrum a Peltier cooled PMT provides an improved performance as well. In conclusion the Quasar detection unit of the LSM 780 is designed in such a way that each part of the visible spectrum (371-758 nm) is covered by the most sensitive detector. For the blue part of the spectrum a conventional PMT provides the best quantum efficiency. The green/orange



range is covered by the cooled GaAsP array detector. Finally the red part of the spectrum is covered by cooled PMT.

Elyra SP 1 is a superresolution microscopy system, combining structured illumination microscopy (SR-SIM) with single molecule localisation microscopy techniques (PAL-M and dSTORM). For SIM, a periodic pattern is projected into the specimen plane leading to moiré fringes and therefore improving

resolution by capturing high-frequency information of the sample. SIM allows a resolution of 100 nm (xy) and 250 (z). PAL-M and dSTORM rely on the localization of single fluorescent molecules per time. To obtain spatially resolved images, cycles of illumination-detection-bleaching are used. Here, resolution is only limited by statistical significance and values below 20 nm are possible. Combined on one microscope stand the LSM 780 and the Elyra SP 1 the system provides a most flexible system, offering superresolution and utmost sensitivity.

## **ПОСЛЕДНЕЕ ПОКОЛЕНИЕ СИСТЕМ ДЕТЕКЦИИ В ЛАЗЕРНЫХ СКАНИРУЮЩИХ МИКРОСКОПАХ И СИСТЕМА СВЕРХВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ.**

Jörg Lindenau

*Carl Zeiss MicroImaging GmbH, Carl-Zeiss-Promenade 10, 07745 Jena, lindenau@zeiss.de*

В лазерном сканирующем микроскопе LSM780 сочетаются усовершенствованная оптическая система и конфокальный детектор последнего поколения, обеспечивающий непревзойденную чувствительность. Ключевая деталь микроскопа – новый GaAsP-спектральный детектор с системой охлаждения Пельте. Как известно, чувствительность стандартных фотоумножителей снижается по мере увеличения длины волны от зеленой к красной частям спектра. GaAsP детектор, обладая вдвое большей чувствительностью в диапазоне длинных волн, устраняет этот недостаток.

. Блок детекторов сконструирован таким образом, что каждая часть видимого спектра (371-758 нм) анализируется наиболее чувствительным именно в этом диапазоне типом датчика. В синей части спектра наибольшей чувствительностью обладают обычные фотоумножители. Зеленая и оранжевая части анализируются массивом GaAsP- датчиков, а красная – охлаждаемыми фотоумножителями.

Elyra SP 1 – система сверхвысокого разрешения в микроскопии, сочетающая принцип структурированного освещения (SR-SIM) с технологией визуализации единичных молекул (PAL-M и dSTORM). Принцип системы структурированного освещения состоит в проекции изображения определенного шаблона в плоскость образца, что вызывает появление интерференционных полос и улучшает разрешение за счет получения большего количества информации из образца. Структурированное освещение позволяет получить изображения с латеральным разрешением до 100 нм и до 250 нм по оси Z.

Методики PAL-M и dSTORM основаны на определении локализации единичных флюоресцирующих молекул во времени. Для получения изображения с большим латеральным разрешением используются циклы «освещение- детекция- фотоотбеливание». В этом случае разрешение ограничено только статистической достоверностью и достигает 20 нм.

Сочетание в одной системе лазерного сканирующего микроскопа LSM 780 и системы сверхвысокого разрешения Elyra SP 1 позволяет реализовать широкий спектр исследований с непревзойденным разрешением и чувствительностью.

## **АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ СИНАПСОВ НА СУБКЛЕТОЧНОМ УРОВНЕ ПРИ ПОМОЩИ ПЕРЕДОВЫХ ЭЛЕКТРОННО\_МИКРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ И СИСТЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Йоахим Любке

*Исследовательский центр Юлиха, Институт Нейробиологии и Медицины, Германия*

Группа "Структура кортикальных микросхем" исследует структурные и функциональные аспекты синаптической передачи и пластичности в нормальных и патологически измененных тканях мозга, начиная с уровня нейронной сети и заканчивая рецепторным уровнем. С помощью электронно-микроскопических методов высокого класса и последующего компьютерного количественного анализа мы изучаем ключевые элементы в трансдукции и модуляции сигналов от синапсов в различных отделах мозга.

Единственным методом анализа и количественной оценки структуры синапсов является подробная 3D-реконструкция структуры на основе цифровых электронно-микроскопических изображений серии ультратонких срезов. В частности, уделяется большое внимание параметрам, характеризующим структурную корреляцию синаптической передачи и пластичности, таким как количество, размер и распределение активных зон, размер и организация различных пулов синаптических пузырьков (непосредственно реализуемый пул, пул рециклинга и резервный пул). Создание реальной модели с адекватной передачей структурных и количественных данных, которая может быть использована для численного моделирования различных параметров синаптической передачи и пластичности - это единственный способ описать синапсы в таких деталях, которые раньше были недоступны экспериментально.

Кроме того, была использована подготовка образцов методом "Freeze Fracture Replica" в сочетании с высокочувствительным однократным или многократным иммунным окрашиванием золотом для исследования и численного получения относительного содержания, плотности и возможных мест совместной локализации глутамата и ГАМК-рецепторов и их субъединиц в зонах активных синапсов. Эти рецепторы, совместно со структурными параметрами, такими как размер, количество и распределение активных зон, размер и организация пулов синаптических пузырьков являются решающими факторами не только для возбуждения, но также для обеспечения синаптической передачи и пластичности в тканях мозга.

Количественные 3D-реконструкции и "отпечатки рецепторов" синапсов позволяют напрямую сравнить структурных функциональных аспектов синаптической передачи и пластичности, что ведет к гораздо более глубокому пониманию функций нейронных сетей в нормальных и патологически измененных тканях мозга.

## **ANALYSIS OF SYNAPTIC STRUCTURES AT THE SUBCELLULAR LEVEL USING HIGH-END ELECTRON MICROSCOPY AND MODELING**

Joachim Lübke

*Institute of Neuroscience and Medicine INM-2, Research Centre Jülich GmbH*

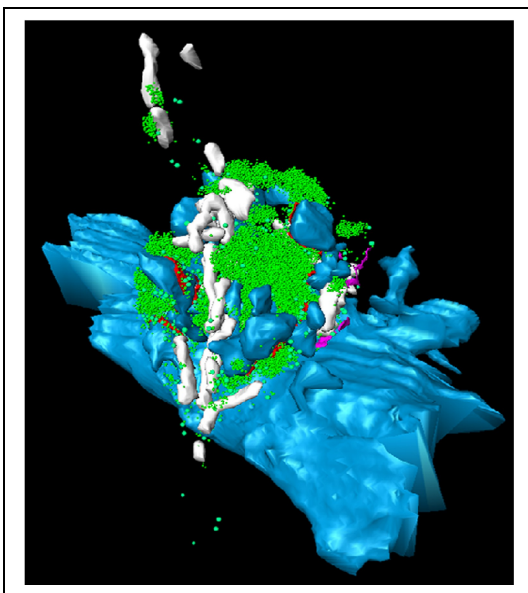
The group "Structure of cortical microcircuits" is interested in structural and functional aspects of synaptic transmission and plasticity in the normal and pathologically altered brain from the network down to the receptor level. Using high-end electron microscopic techniques and

subsequent computer-assisted quantitative analysis we investigate the key elements in the transduction and modulations of signals from the sensory periphery, structures called “Synapses” in different regions of the brain.

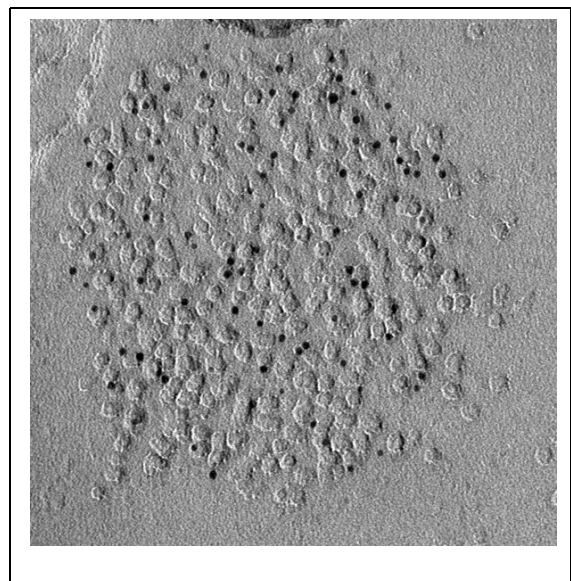
To describe synapses in sufficient detail 3D-reconstructions based on serial ultrathin sections and digital electron microscopic images is the only way to analyze and quantify these structures. We particularly focus on parameters representing structural correlates of synaptic transmission and plasticity such as the number, size and distribution of active zones (transmitter release sites) and the size and organization of the different pools of synaptic vesicles (readily releasable, recycling and reserve pool). This is the only way to describe synapses in such details to provide adequate structural and quantitative data for realistic structural models that can be used for numerical simulations of various parameters of synaptic transmission and plasticity still inaccessible to experiments.

Furthermore, we use “Freeze Fracture Replica” preparations combined with high-sensitive single or multiple postimmunogold-labeling to investigate and quantify the abundance, density and possible co-localization of glutamate and GABA-receptors and their subunits at active zones of synapses. These receptors, together with the structural parameters such as the size, number and distribution of active zones and the size and organization of the pools of synaptic vesicles are critical factors not only for the induction but also for the maintenance of synaptic transmission and plasticity in the brain.

The quantitative 3D-reconstructions and “receptor fingerprints” of synapses will allow to directly compare structural with functional aspects of synaptic transmission and plasticity thus leading to a much better understanding of the function of cortical networks in the normal and pathologically altered brain.



**Left figure:** 3D-reconstruction of a Mossy Fiber Bouton in the Hippocampus. The postsynaptic target dendrite and spines are highlighted in blue, active zones in red, mitochondria in white and the pool of synaptic vesicles in green.



**Right figure:** Postsynaptic density showing the distribution of the AMPA receptor (visualized by postembedding immuno-histochemistry as black gold grains) at the active zone of a cortical synapse.

## ЛАЗЕРНАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ И СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ.

Логунов Л.С., Тумкин И.И., Сафонов С.В., Тверьянович Ю.С.,  
Кочемировский В.А.

*Химический факультет*

*СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*

Разработка одностадийных методов металлизации, таких как лазерное осаждение металла из раствора является перспективным способом получения устройств микроэлектроники 5 и более высоких классов точности.

В основе метода лежит реакция, протекающая при нагревании локальной области раствора сфокусированным лазерным лучом [1,2]:

$CuL^{(n-2)-} + 2HCHO + 4OH^- \rightarrow Cu^0 + L^{n-} + H_2 + 2HCOO^- + 2H_2O$  L-обозначение одного или нескольких лигандов комплексообразователя

Целью данной работы было исследование медных дорожек на поверхности керамик Поликор ВК-96, поликор ВК-100 и стеклокерамики ситалл СТ-50-1, представляющих собой поликристаллические и стеклокристаллические материалы на основе  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ .

Структура медных дорожек на поверхности стеклокерамики исследована на электронном микроскопе с приставкой для EDX, а также измерением сопротивления на переменном токе на измерителе импеданса z-2000 в диапазоне частот 20 Гц-2 МГц. Электронно-микроскопическое исследование показало возможность получения осадков с удовлетворительной топологией.

Получение непрерывных дорожек, обладающих электрической проводимостью, возможно на диэлектрических поверхностях ситалла СТ-50-1 при скорости сканирования 0,001 мм/с и концентрации медного комплекса 0,01М. Ранее аналогичный результат был получен на полимерных поверхностях на основе стеклотекстолита FR-4.

При этом форма годографов импеданса дорожек меди на стеклокерамике соответствует последовательному соединению емкостной и активной составляющей, в то время как на полимерном материале она соответствовала параллельному соединению. Величины удельного электрического сопротивления дорожек значительно превышают сопротивление чистой меди.

По результатам работы обоснована целесообразность предварительной активации диэлектрических поверхностей перед лазерным осаждением.

### Литература:

[1] A. Manshina, A. Povolotskiy, T. Ivanova, A. Kurochkin, Yu.Tver'yanovich, D. Kim, M. Kim, and S.C. Kwon *Glass Physics and Chemistry*, **33**, №.3, 209–213 (2007)

[2] Л.С.Логунов, И.И.Тумкин, С.В.Сафонов, Ю.С.Тверьянович, В.А.Кочемировский. Разработка и оптимизация методов лазерного осаждения медных структур на керамические и стеклокерамические подложки. *Тезисы докладов Пятой студенческой конференции «Химия, физика и механика материалов»*, СПбГУ, Санкт-Петербург, 2010.

## LASER METALLIZATION CERAMIC AND GLASS-CERAMIC SURFACES

Lev L. Logunov, Yury S. Tvery'anovcich, Ilya I.Tumkin, Vladimir A. Kochemirovskii

We proved the possibility of obtaining continuous conductive tracks on the surface of the glass-ceramic. The structure of the copper traces was investigated by electron microscope with an attachment EDX and measuring the resistance of the ac.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ КОМПОЗИТА НАНОПОРИСТОЕ СТЕКЛО – НАФИОН

Н.А. Мельникова, В.Н. Постнов, О.В. Глумов, И.В. Мурын

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет  
198504 Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., д. 26

Композитные материалы на основе полимерных протонпроводящих твердых электролитов в настоящее время находят широкое применение в различных электрохимических устройствах, таких как топливные элементы, сенсоры влажности и т.д. Одну из лидирующих позиций в этом направлении занимают перфторированные мембраны типа Нафион [1,2]. Одним из способов оптимизации свойств, расширяющих область их практического применения является создание композитов. Так использование кремнеземных матриц (аэросилогель, стекла и т.п.) позволяет решить проблему увеличения механической прочности композитных материалов на основе Нафиона для их стабильной работы в течение длительного времени.

В данной работе в качестве матрицы для получения композита использовалось нанопористое стекло, характеризующее средним радиусом пор  $\sim 2$  нм и величиной удельной поверхности  $\sim 136$  м<sup>2</sup>/г. Методом адсорбции получены композитные материалы с содержанием Нафиона 116 мг/г SiO<sub>2</sub>. Исследование протонной проводимости полученного материала выполнено методом импедансной спектроскопии (диапазон частот 1 МГц - 100 Гц), образцы для измерений представляли собой пластины, в качестве электродов использовалась серебряная паста. Выполнено исследование влияния относительной влажности (рис.1) и температуры на транспортные свойства композита нанопористое стекло – Нафион и дана оценка возможности практического использования в электрохимических устройствах.

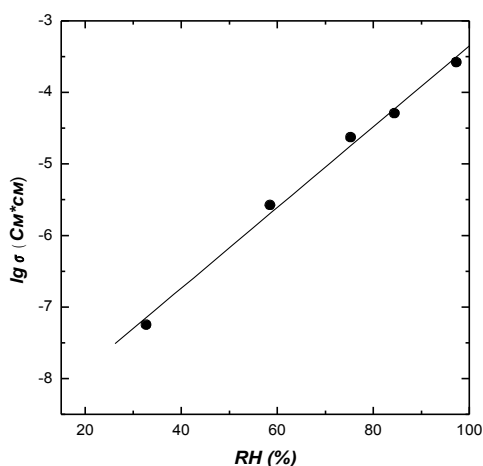


Рис.1. Зависимость протонной проводимости композита нанопористое стекло – Нафион от относительной влажности воздуха при температуре 25 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Проведение фундаментальных исследований по приоритетным направлениям Программы развития СПбГУ», проект №12.37.135.2011 и РФФИ, грант № 11-03-00327-а.

### **Литература:**

- [1] Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И. / Успехи химии. 2003. Т.72. №5. С. 438-470.  
[2] Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В., Федотов Ю.А., Лихачев Д.Ю., Русанов А.Л. / Рос.хим.ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева) 2006. Т.1. №6. С.95-104.

## **PROTON CONDUCTIVITY STUDIES OF NAFION – NANOPOROUS GLASS COMPOSITE**

N.A. Melnikova, V.N. Postnov, O.V. Glumov, I.V. Murin

This paper presents the results of a study of proton conductivity of Nafion - nanoporous glass composite. Using a silica matrix (aerosilogels, glass, etc.) can decide the problem of increasing the mechanical strength of Nafion-based composite materials for stable work during a long time. The composite materials were prepared by adsorption of Nafion and contained 116 mg Nafion / g SiO<sub>2</sub>. Glass matrix was characterized by average pore radius of 2 nm and the value of specific surface area ~ 136 m<sup>2</sup>/g. Investigation of the influence of relative humidity and temperature on the transport properties of composite nanoporous glass - Nafion performed by impedance spectroscopy.

## **НАНОДИСПЕРСНЫЕ КРЕМНЕЗЕМНЫЕ НОСИТЕЛИ ДЛЯ СИНТЕЗА И ИММОБИЛИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ.**

\*Постнов В. Н., \*Наумышева Е.Б., \*Литвинов А.С., \*\*Галагудза М. М., \*\*Королев Д. В.

*\*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет  
198504 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр. 26*

*\*\*ФГУ «Федеральный центр сердца, крови и эндокринологии им. В. А. Алмазова»  
190000, г. Санкт-Петербург, Аккуратова ул., 2*

На сегодняшний день перспективным направлением наномедицины является поиск решения задач быстрой и точной доставки лекарств в пределах организма. Это важно именно в тех случаях, когда нужно локальное воздействие на очаг заболевания (например, в случае ишемии, воспалений, раковых опухолей), где вещество сможет принести наибольшую пользу, не повредив остальные системы органов, не нуждающихся в лечении. Это может быть достигнуто с помощью систем адресной доставки лекарственных препаратов [1]. Наиболее распространенными такими системами являются переносчики биологически активных веществ на основе липосом, фуллеренов, дендримеров, магнитных наночастиц и др. Среди них нанодисперсные кремнеземы обладают рядом преимуществ: биосовместимостью, способностью к биodeградации в живом организме, а также невысокой стоимостью. Также следует добавить, что химия поверхности кремнезёмов хорошо изучена, что определяет возможность модифицирования их сложными биологически активными веществами.

Целью данной работы являлась разработка методики синтеза нанодисперсных кремнеземных матриц, предназначенных для синтеза и иммобилизации биологически активных веществ и маркерных соединений, позволяющих фиксировать распределение наночастиц в живом организме. Также в данной работе исследовалась биосовместимость кремнеземных наночастиц и их способность к биodeградации. Одной из задач исследования являлась разработка кремнеземных матриц для твердофазного синтеза

пептидов, позволяющих проводить отделение целевого продукта под действием мягких кислотных реагентов.

В качестве исходного носителя использовали аэросил А-380. Методика модифицирования кремнезема включала несколько стадий: хемосорбцию 3-аминопропилтриэтоксисилана, гидролиз непрореагировавших алкоксигрупп, присоединение 3-(Вос-амино)октановой кислоты в качестве спейсера, деблокирование, депротонирование. Хемосорбцию 3-аминопропилтриэтоксисилана проводили в реакторе проточного типа со стационарным слоем носителя в среде сухого азота при температуре 220°C, при этом был использован метод молекулярного наслаивания. Для создания спейсера применяли методики твердофазного синтеза пептидов на кремнеземных матрицах [2]. Образование пептидной связи проводили карбодиимидным методом, используя раствор дициклогексилкарбодиимида в диметилформамиде. Полученные таким образом нанодисперсные кремнеземы с привитыми спейсерами использовали для иммобилизации флуоресцеина и кардиогрин, которые широко применяются в качестве маркерных соединений. Присоединение флуоресцеина проводили карбодиимидным методом, а кардиогрин физической сорбцией. Кроме того, была осуществлена иммобилизация кардиопротекторов аденозина методом адсорбции и брадикинина глутаральдегидным методом.

Кремнийорганическая матрица для получения и иммобилизации биологически активных соединений была создана по оригинальной методике, включающую в себя многостадийный процесс химической сборки на поверхности исходных кремнезёмов, в качестве которых использованы силикагель КСК и силохром С-120. Поверхность кремнезёма была предельно гидроксильноирована для достижения максимальной функционализации в последующей стадии, представляющей собой хемосорбцию 2-фенилэтилтрихлорсилана. Следующим шагом провели повторную обработку поверхности носителя водой для гидролиза хлорсилльных групп, а затем – хлорметилирование ароматического кольца сорбированного силана хлорметилметиловым эфиром в присутствии SnCl<sub>4</sub>. Последней стадией синтеза матрицы являлось присоединение п-гидроксibenзилового спирта, взаимодействующего с хлорметильными группами. Было установлено, что в данную реакцию вступает около 50% всех хлорметильных групп.

Созданные таким образом кремнезёмные матрицы были испытаны в процессе синтеза дипептида глицилглицина. Следует отметить, что спейсеры на основе глицина широко используются для иммобилизации биологически-активных соединений.

Получение дипептида проводилось по классической методике твёрдофазного синтеза. Первую аминокислоту присоединяли методом активированных эфиров. При этом использовался пентафторфениловый эфир Fmoc-глицина. Затем под воздействием раствора морфолина в диметилформамиде провели деблокирование и повторили стадию присоединения со второй аминокислотой по той же схеме. Синтезированный таким образом дипептид отделяли от носителя под действием мягкого кислотного реагента (трифторуксусной кислоты).

Полученные образцы с иммобилизованными биологически активными веществами (брадикинин, аденозин, флуоресцеин и кардиогрин) исследовались совместно с сотрудниками ФЦСКЭ им. В.А. Алмазова на токсичность, биосовместимость и способность к биodeградации наночастиц кремнезема. Было показано, что внутривенное введение крысам нанодисперсных частиц не вызывает существенного изменения гемодинамических параметров, таких как артериальное давление и частота сердечных сокращений, что косвенно свидетельствует о хорошей переносимости данных препаратов. Анализ содержания кремния методом атомно-адсорбционной спектроскопии показал, что за 30 дней из организма крыс в результате процесса биodeградации выводится около 90%

введенного кремнезема. Было установлено, что адсорбция аденозина на наночастицах кремнезема приводит к достоверному ослаблению его гипотензивного эффекта. Результаты проведенных анализов показали перспективность использования нанодисперсных кремнеземных матриц в качестве носителей для адресной доставки лекарственных препаратов.

[1] Направленная доставка лекарственных препаратов – итоги последних лет и перспективы / Галагудза М. М., Королев Д. В., Сонин Д. Л. и др. // Нанотехнологии экология производство, 2010, № 1. — С. 132—138.

[2] Постнов В.Н. Матричный синтез привитых поверхностных соединений на кремнеземе, его использование для создания функциональных материалов и перспективы применения в наномедицине. // В сб.: Нанотехнологии в биологии и медицине (под ред. проф. Е.В. Шляхто), СПб.: Любавич, 2009.— С. 253-302.

## **NANOPARTICULATE SILICA AS A CARRIERS FOR SYNTHESIS AND IMMOBILIZATION OF BIOLOGICALLY-ACTIVE SUBSTANCES.**

\*Postnov V.N., \*Naumysheva E.B., \*Litvinov A.S., \*\*Galagudza M. M., \*\*Korolev D. V.

Application of nanoparticulate silica as a carriers for synthesis and immobilization of biologically-active substances has good outcomes in sphere of the targeted drug delivery.

The aims of present study were both obtaining of modified silica and testing of resultant material as a chemical matrix for solid-phase synthesis. During a series of experiments p-[(4-ethylphenyl)methoxy]benzyl alcohol and amino silica-based carrier have been obtained. As demonstration of their valuable properties - dipeptide glycylglycin and nonapeptide bradykinin have been synthesized with application of these carriers.

## **ПРОВЕДЕНИЕ НАТУРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ АДЕКВАТНОЙ МОДЕЛИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КАТОДНЫХ МИКРОУЗЛОВ ВАКУУМНОЙ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ**

К.А.Никифоров, Н.В.Егоров

Санкт-Петербургский государственный университет

Можно сказать, что вся вакуумная микро/наноэлектроника развилась из технологии изготовления тонкопленочного полевого эмиссионного катода, разработанного Чарлзом Спиндтом и его сотрудниками [1-2]. Эта и подобные ей структуры являются объектами моделирования в настоящей работе.

Разработан программный комплекс [3], позволяющий моделировать функционирование диодных и триодных структур со сложной субмикронной геометрией, их вольт-амперные характеристики, рассчитывать распределения электрического поля, проводить оценку работы устройства в электрической цепи и его электрического взаимодействия с внешними цепями.

Цель доклада – во-первых, описать физико-математическую модель, вычислительные методы и алгоритмы, лежащие в основе работы программного комплекса, продемонстрировать результаты его работы. Для ознакомления с комплексом предлагается демонстрационная версия приложения с графическим интерфейсом пользователя, разработанная в MATLAB.



Во-вторых, все результаты моделирования представляются здесь в основном как предварительные, подготовленные для сопоставления с данными натурального эксперимента. Способы получения этих данных, возможность проведения соответствующего натурального эксперимента в МРЦ-НТ СПбГУ являются основной темой доклада и одновременно важнейшим вопросом, который планируется разрешить в рамках участия в конференции.

Достижение этой цели и сопоставление расчетных результатов с данными натурального эксперимента позволят скорректировать физико-математическую модель, оценить ее адекватность, определить рамки применимости и использовать для разработки новых перспективных тонкопленочных полевых эмиссионных катодных матриц и оптимизации существующих (российские производители ОАО "Ситроникс", ОАО "НИИМЭ и Микрон" и др.).

В данной работе моделируются ячейки с аксиально-симметричными катодными узлами с эмиттерами острейного и лезвийного цилиндрического типов (катоды Спиндта, цилиндрические катоды с острой кромкой [4]), но модель может быть без труда адаптирована к расчету микроузла с лезвийным прямолинейным катодом (без учета краевых эффектов). В устройствах вакуумной микро/наноэлектроники применяются как массивы таких ячеек, так и одиночные узлы, например для микродисплеев высокого разрешения.

Для описания процессов электронного транспорта в межэлектродном пространстве использованы электростатическая модель и аналог гидродинамической функции тока с конечноэлементным решением на основе MATLAB PDE Toolbox.

Первоначальная проверка модели проведена по литературным данным для изготовленного по микротехнологии (электронно-лучевое напыление) катода Спиндта (производства Массачусетского технологического института, США [5]).

Основные сложности, возникающие при моделировании, обусловлены спецификой эмиссионных систем [6]. Во-первых, металлические полевые эмиттеры являются поликристаллическими. Структура получаемых катодов имеет столбцовый характер, наблюдаемый у всех тонких пленок, причем кристаллическая структура поверхности на вершине эмиттера изменяется от образца к образцу, в зависимости от ориентации кристаллов и геометрической формы, а также состава вещества. Как следствие, физические условия на эмиссионной поверхности катода очень неоднородны: шероховатость, изменения работы выхода (вызываемые также адсорбатами) и пр.

Во-вторых, вычислительная область сложной формы включает границу эмиттера с большой кривизной поверхности и малыми размерами, что приводит к значительному разбросу характерных размеров в одной геометрической конфигурации.

Одновременно с перечисленным выше, экспоненциальная зависимость плотности тока от напряженности поля требует повышенной точности при учете граничных условий на поверхности эмиттера. Эти и другие проблемы моделирования и экспериментального исследования освещаются в настоящей работе. Обсуждается также вопрос о наличии и степени влияния объемного заряда.

[1] Shoulders K. R. Microelectronics using electron beam activated machining techniques // *Advances in Computers* 1961, vol. 2, pp.135-293.

[2] Spindt C. A. A thin film field emission cathode // *J.Appl. Phys.* 1968, vol. 39. pp.3504-3505.

[3] Никифоров К. А., Егоров Н. В. Научно-учебный программный комплекс для конечноэлементного моделирования диодных и триодных структур вакуумной микро/наноэлектроники // *Труды V Международной научной конференции Проектирование инженерных и научных приложений в среде MATLAB*, 2011, Харьков (Украина) (в печати).

[4] Hsu D. S.Y., Gray H. F. Vertical thin-film-edge field emitters fabricated by chemical beam deposition // *Technical Digest of 8-th International Vacuum Microelectronics Conference*, 1995, pp.222-226.

- [5] Jensen K. L., Zaidman E. G., Kodis M. A. et al. Analytical and semi- numerical models for gated FEA's // Technical Digest of 8-th International Vacuum Microelectronics Conference, 1995, pp.216-220.
- [6] Егоров Н. В., Шешин Е. П. Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы. М. Интеллект, 2011, 528 с.

## **EXPERIMENT IMPLEMENTATION FOR DEVELOPMENT OF ADEQUATE THIN-FILM CATHODE MICROCELLS MODEL IN VACUUM NANOELECTRONICS**

Nikiforov K. A., Egorov N. V.

*Saint-Petersburg state university*

The device modeling and experimental study are discussed. The modulator or extractor electrode is often used to control field emission process from cold cathodes. Although simple diode system is sufficiently to start electron emission, triode configuration with field emitter as cathode, extractor electrode as gain and distant anode as collector is used for many applications. This configuration is selected for modeling of thin-film field-emission Spindt-type cathodes.

## **СОСТАВ И НАНОКОМПОЗИТНАЯ СТРУКТУРА КОСТНОЙ ТКАНИ РЫБ**

Николаев А.М., Франк-Каменецкая О.В., Убийвовк Е.В, Вознесенский М.А.  
*СПбГУ, Санкт-Петербург, floijan@gmail.com*

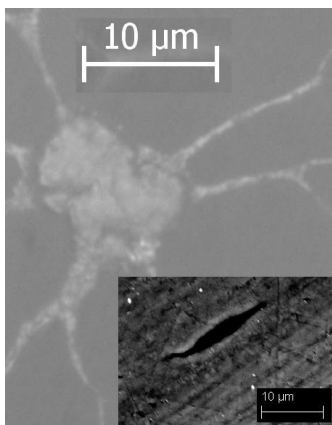
Развитие методов электронной микроскопии открывает новые возможности для изучения нанокompозитной структуры костной ткани живых организмов и разработки на этой основе методов синтеза биосовместимых материалов медицинского назначения [1, 2]. В настоящей работе представлены результаты изучения особенностей состава и структуры костной ткани семи видов пресноводных рыб (толстолобик, сом, щука, плотва, линь, окунь, язь).

Объектами данного исследования были покровные и замещающие кости рыб, отловленных в: водоемах Ленинградской области, Чернобыля и технологических водоемах ПО «Маяк» (Челябинская обл.). В качестве основных методов исследования использовали: просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), скандирующую электронную микроскопию (СЭМ) и оптическую микроскопию (ОМ). Исследования проводили с использованием оборудования Междисциплинарного ресурсного центра «Нанотехнологии» с применением микроскопов Carl Zeiss: Libra 200 FE, Merlin и Axio Imager. Дополнительно были использованы следующие методы: порошковая рентгенография, ИК-спектроскопия и метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргонной плазмой.

В результате рентгеновских исследований было установлено, что минеральная компонента костей рыб представлена плохо окристаллизованным апатитом (размер ОКР $\approx$ 10 — 15 нм) Метод ИК-спектроскопии показал, что биоапатит является карбонат-содержащим апатитом-ОН В-типа (карбонат-ион замещает фосфат-ион), в котором позиции гидроксил-иона частично вакантны, и подтвердил, что органическая компонента кости представлена белковыми соединениями

На снимках полученных в оптическом микроскопе при увеличении 1000х отчетливо видны остециты костной ткани (Рис 1), причем размер клетки совпадает с размером черных зон на СЭМ-изображениях поперечного среза кости, что позволяет говорить о соответствии этих фрагментов.

На СЭМ-изображениях (режим bse) видны чередующиеся темные и светлые тяжи, расположенные параллельно поверхности кости (Рис 2). Основной состав исследованных костей по результатам рентгеноспектрального микроанализа: Ca – от 17 до 28, P – от 6 до 14, Na и Mg – до 0,6 масс%. В некоторых образцах обнаружены также следы S, K, Cl и Sr, содержание этих элементов не превышает 0,3 масс%. Данные микроанализа (отношение суммы атомных количеств катионов к сумме серы и фосфора, средний атомный вес, суммарная масса определяемых элементов, основные элементы - Ca, Mg, P, K или S) позволяют предположить, что темные и светлые тяжи отличаются по соотношению минеральной и органической компонент (в светлых зонах апатита больше). Этот вывод

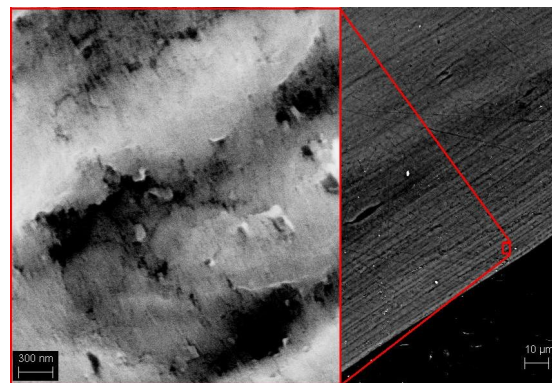


**Рис 1: Остеоциты кости**

подтверждается результатами, полученными в режиме топографического контраста, согласно которым светлые тяжи являются

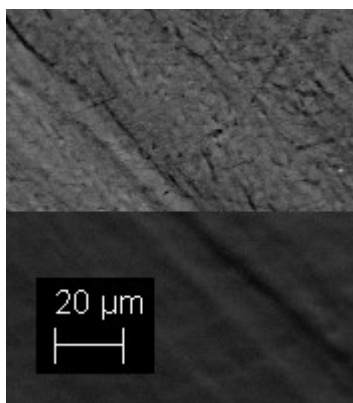
положительными формами рельефа на поверхности образца (Рис 3), что позволяет говорить об их большей, по сравнению с темными зонами, механической твердости.

На ПЭМ изображениях костей рыб (Рис 4а) видны

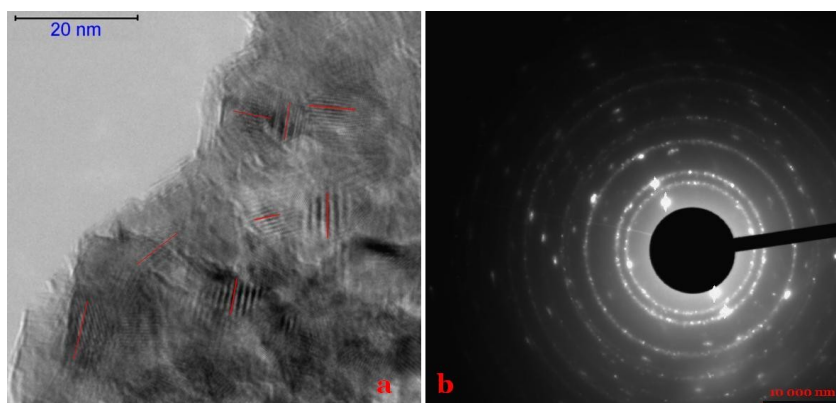


**Рис 2: Зональность костной ткани**

изометричные неупорядоченно ориентированные кристаллиты апатита, размер которых (10 — 15 нм) совпадает с размером ОКР, рассчитанным по данным рентгеновской дифракции. Неупорядоченность распределения кристаллитов минеральной компоненты подтверждается данными электронной микродифракции, которая дает картину, характерную для поликристаллических систем (Рис 4б).



**Рис 3: Материальный (вверху) и топографический (внизу) контраст**



**Рис 4: а. Просвечивающая микроскопия кости. б. Картина электронной дифракции от кости.**

Данные ICP-MS показали присутствие в костях редкоземельных элементов, Co, Cs и Sr. Содержание этих элементов может достигать 0,39 ppm, а их суммарное содержание – 0,67 ppm. При этом, концентрация указанных элементов в замещающих костях одной особи в 2 – 5 раз ниже, чем в покровных. По результатам кластерного анализа по элементам-примесям отчетливо выделяются два кластера, соответствующие

замещающим и покровным костям. Наиболее близкими по составу оказались образцы костей одного типа.

Работы по исследованию нанокompозитной структуры костной ткани пресноводных рыб продолжаются..

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проектов РФФИ № 10-05-00881-а, 11-05-90425-укр\_ф\_а.

1. Melvin J. Glimcher. Bone: Nature of the Calcium Phosphate Crystals and Cellular, Structural, and Physical Chemical Mechanisms in Their Formation // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. Vol. 64, pp. 223-282, 2006.

2. Simon P., Rosseeva E., Buder J., Carrillo-Cabrera W., Kniep R. Embryonic States of Fluorapatite-Gelatinenocomposites and Their Intrinsic Electric Field Driven Morphogenesis: The Missing Link on the Way from Atomistic Simulations to Pattern Formation on the Meso-Scale // Advanced Functional Materials, 2009, Vol.19, N 22, P. 3596-3603.

## **COMPOSITION AND NANOCOMPOSITE STRUCTURE OF BONE TISSUE OF FISHES**

Anton Nikolaev, Olga Frank-Kamenetskaya, Evgeny Ubyivovk, Michail Voznesensky

The regularities of composition and nanocomposite structure of bone tissue of fishes, obtained by the modern electron microscopy methods, have been regarded.. The mineral component of researched bones is presented by bad-crystallized calcium deficiency apatite of B-type. Apatite crystallites (~10 nm) are randomly disoriented. Alternating of zones with apatite and albumen prevalence is observed. The element composition of the chondral and achondral bone of one fish has essential differences.

## **SECONDARY ELECTRONS ENERGY DISTRIBUTION IN HELIUM ION MICROSCOPE**

Y. V. Petrov, O. F. Vyvenko

*St. Petersburg State University*

Helium ion microscope (HeIM) is a novel and rapid developing imaging and lithography technique [1]. The most of imaging characteristics are determined by SE excitation parameters, such as secondary electrons (SE) yield and SE energy distribution (SEED) of every particular target material.

In this work, SEED in HeIM was investigated experimentally for three metals of (Mo, Ni, Pt) by means of retarding potential technique with hemispherical geometry. It was found that the width of ion beam excited SEED for all investigated materials in HeIM was significantly narrower than that of SEED excited by electron beam in scanning electron microscope (SEM) and even more narrow than predicted by previous numerical simulations [2]. The energy of the SEED maximum increased with the increase of the material work function value.

SEED shape was analyzed using modified Chung-Everhart model [3] when the SEED inside the solid,  $S(E)$ , was approximated by the power dependence:

where  $a=2$  for SEM. The fitting of SEED obtained in HeIM using this model gave a significantly larger  $a=3.3$  for all investigated materials.

The reasons of the lower energy transfer efficiency in ion-electron interaction are discussed. It is concluded that the discrepancy between measured results and simulation data [2] might be explained taking into consideration two additional mechanisms of ion-induced SE: Auger neutralization of He ions and kinetic excitation by fast neutrals. Neutralization of He ions was experimentally confirmed [4].

Impact of thin foreign surface layer on SEED was investigated as well and it was shown how the energy selective imaging in HeIM might be used in applications.

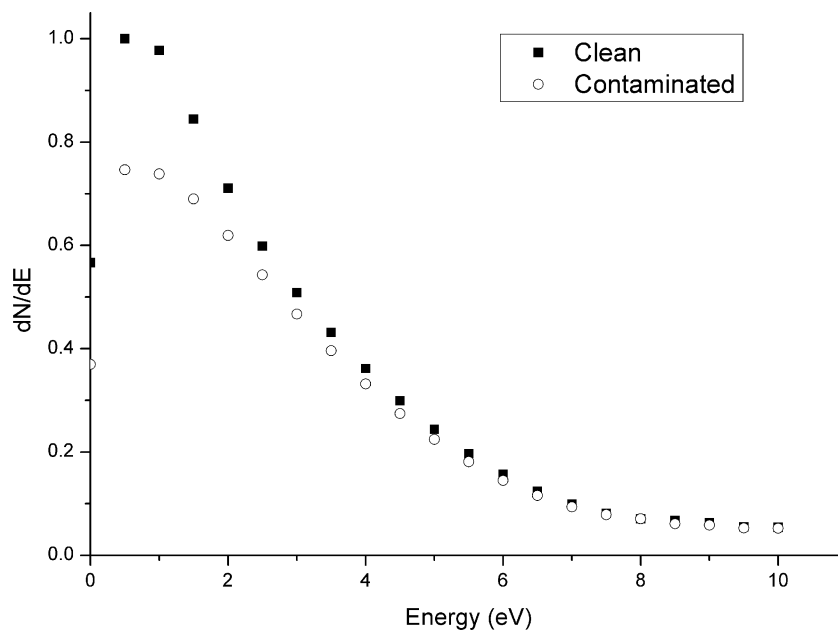


Fig. 1. SE energy distribution in HeIM for clean and contaminated by hydrocarbons deposition Mo surface.

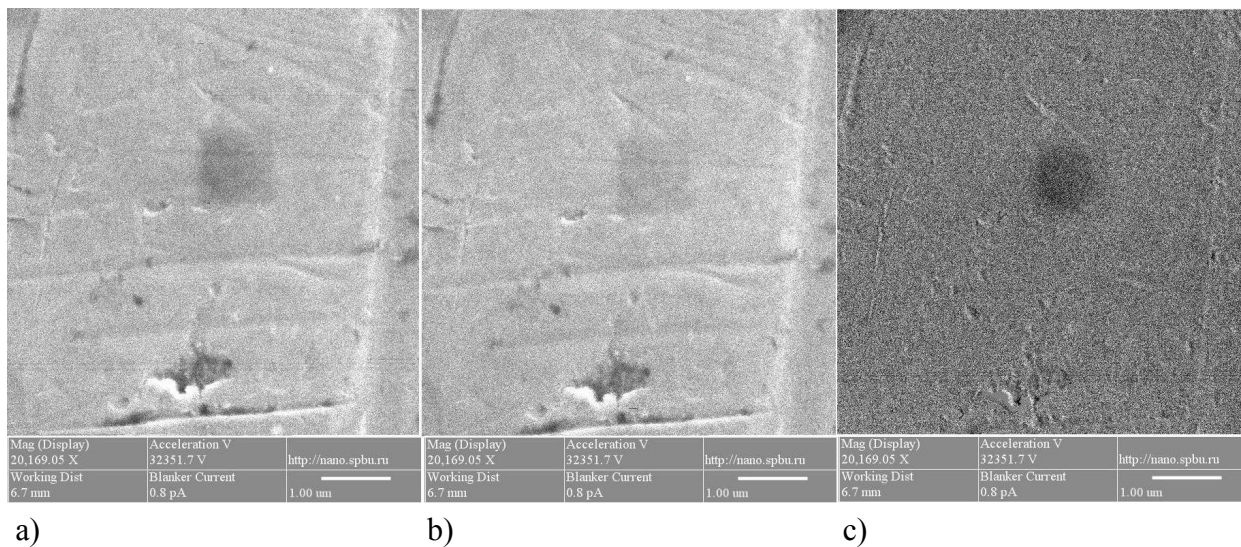


Fig. 2. Energy selective images: a) - ordinary SE image , b) - 1V retarding bias image , c) - difference.

Ion-induced surface contamination results in SE yield decreasing due to low energy electrons yield reduction (fig.1).

Energy selective images are shown at fig. 2. Ordinary SE image - left, 1V retarding potential image – middle, difference – right.

Right image is formed by secondary electrons with energy below 1 eV. Contrast between contamination film and Mo surface is enhanced due to low energy electrons yield reduction.

#### References

- [1] J. Notte, R. Hill, S. McVey, Microscopy and Microanalysis 12 (2006) 126-127
- [2] K. Ohya, T. Yamanaka, K. Inai, T. Ishitani, Nucl. Instr. and Meth. B 267 (2008) 584-589
- [3] M.S. Chung, T.E. Everhart. J Appl. Phys. 45(2) (1974) 707-709
- [4] G. Behan, J. F. Feng, H. Z. Zhang et al., J. Vac. Sci. Technol. A 28(6) (2010) 1377-1380



## APPLICATIONS OF THE HELIUM ION MICROSCOPE TO THE BIO-NANOTECHNOLOGIES

D.S. Pickard, H.C. Park, C. Fang, F. Musthafa, S. Swarup, L. Yu, W.Y. Ong, L. Kenney, M. Sheetz, T. Venkatesan  
*National University of Singapore, Singapore*

The Helium Ion Microscope (HIM) is a new imaging technology based on a high brightness and stable Gas Field Ion Source (GFIS). The GFIS employed exhibits a low energy spread ( $<1$  eV), small virtual source size ( $<0.3$  nm) and a high brightness  $> 4 \times 10^9$  A/cm<sup>2</sup>.sr [1]. This, in conjunction with the shallow escape depth ( $<1$  nm) of the secondary electrons generated by the incident 30 keV helium ions, contribute to the HIM's primary advantage in the imaging of solid samples: its high spatial resolution (0.25 nm) [2]. We have applied this novel technology across a broad spectrum of multidisciplinary applications (from basic materials science and semiconductor applications to the biological sciences) to assess its utility and possible advantages over alternative techniques.

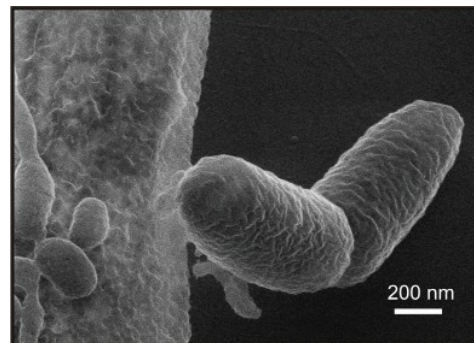


Figure 1. A single pseudomonas bacteria attaching to a lung fibroblast cell

One area where our investigations have gained significant traction is in the imaging of biological specimens. The utility of this instrument in addressing topics of the biological sciences is due in part to the HIM's high spatial resolution. However, in the context of biological specimens, it is the ability to image non-conductive samples without the application of a metal (or other conductive) overcoat and without the need of a background gas (both of which degrade resolution and surface details), which has proven to be a distinguishing attribute. This opens up a whole new range of biological problems that can be solved rapidly and with less risk of artifacts. We discuss our experiences with this novel imaging technology as applied to the biological sciences.

[1] B. Ward, J. Notte, and N. Economou, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 24, No. 6, Nov/Dec 2006

[2] Application Note, Carl Zeiss SMT, "Ultra-High Resolution Imaging in ORION®PLUS", PI No. 0220-2008-ENG, Nov. 21, 2008

## РЕШЕНИЕ ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ БИОНАНОТЕХНОЛОГИЙ МЕТОДЕМИ ГЕЛИЕВО-ИОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Д. Пикард, Х. Парк, С. Фэнг, Ф. Мустафа, С. Сваруп, Л. Ю, В. Онг, Л. Линей, М. Шитц, Т. Венкатесан  
*Национальный университет Сингапура, Сингапур*

Гелиево-ионный микроскоп (НИМ) является новой технологией визуализации, основанной на высокой яркости и стабильном источнике ионов в присутствии газа (GFIS). Применение GFIS демонстрирует низкоэнергетическое распределение ( $<1$  эВ), малый размер виртуального источника ( $<0,3$  нм) и высокую яркость  $> 4 \times 10^9$  А/см<sup>2</sup>. [1]. Это, в сочетании с малой глубиной выхода ( $<1$  нм) вторичных электронов, генерируемых посредством 30 кэВ ионов гелия, способствует тому, что основным преимуществом НИМ в случае визуализации твердых образцов является высокое пространственное разрешение

(0,25 нм) [2]. Мы применили эту новую технологию в широком спектре междисциплинарных задач (от фундаментальной науки и полупроводниковых материалов до биологических наук), чтобы оценить его пользу и возможные преимущества по сравнению с альтернативными методами.

Одной из областей, где наши исследования показали значительные результаты, стала визуализация биологических образцов. Выгода использования этого метода в решении задач биологических наук отчасти связана с высоким пространственным разрешением HIM. Однако, в контексте биологических образцов, способность получения изображения непроводящих образцов без применения металлических (или других проводящих) покрытий и без необходимости применения фонового газа (оба метода, которые ухудшают разрешение и разрушают поверхность образца), является отличительным свойством. Это открывает целый ряд новых биологических задач, которые могут быть решены быстро и с меньшим риском погрешности. Мы обсуждаем наши опыты с этой новой технологией получения изображений применительно к биологическим наукам.

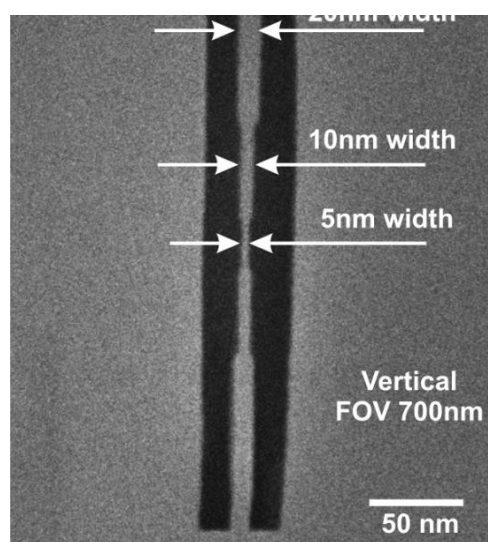
## NANOSCALE PATTERNING WITH THE HELIUM ION MICROSCOPE

D.S. Pickard, V.Viswanathan, S. Mathew, X.Xu, Z.K. Ai, K. Zhang, X. Zhao, B. Oezyilmaz, J. Thong, T.Venkatesan  
*National University of Singapore, Singapore*

Recent technological breakthroughs with the Gas Field Ion Source (GFIS), have enabled researchers to push imaging technology into the deep sub-nanometer regime with focused helium ion beams. The Helium Ion Microscope (HIM), able to resolve nanoscale features on solid samples with an edge resolution of a mere 0.25nm, has a number of attributes which make it attractive for the imaging. Even more compelling is the ability to directly modify materials, through surface sputtering, enabling direct pattern transfer for the fabrication of sub-10 nm devices. It also provides a mechanism for high resolution patterning on non-conventional substrates (such as suspended graphene membranes), where resist based lithographic techniques are not feasible. We have observed sub-10 nm pattern transfer on both supported (Si bulk, 300 nm SiO<sub>2</sub>) and suspended graphene structures, with nano-ribbons of 5 nm width being demonstrated. Further, we have extended the patterning to sub-10 nm features on optically thick metallic films. Our demonstration explores fractal apertures, which feature higher order structures requiring critical dimensions on the order of 10 nm.

Nevertheless, this technique is not without issues. Under typical conditions, the balance between ion beam induced deposition from residual hydrocarbons and surface sputtering weighs in favor of deposition. Techniques to eliminate the hydrocarbons prior to beam exposure are necessary to enable surface sputtering at the fluences required for the finest features. Additionally, the spatial dimensions of our finest patterns are still substantially larger than the expected beam probe size (<1 nm). The sources of this discrepancy are currently under investigation and we are exploring the fundamental limits of direct patterning with the HIM.

Figure1. Controlled patterning of graphene ribbons of various widths



## **ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕТНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ МЕТОДАМИ ГЕЛИЕВО-ИОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

Д. Пикард, В. Висванатан, С. Матью, И. Ксу, З. Ай, К. Жанг, И. Жао, В. Ойзильмас, Ж. Тонг, Т. Венкатесан

*Национальный университет Сингапура, Сингапур*

Последние технологические достижения в области источников ионов в присутствии газа (GFIS), позволили исследователям сместить технологии визуализации в режим глубокого субнанометрового диапазона в случаях применения фокусированных ионных пучков гелия. Гелиево-ионной микроскоп (НИМ), способный различить наноразмерные особенности на поверхности твердых образцов размером 0.25 нм, обладает рядом свойств, которые делают его привлекательным для задач визуализации. Еще более убедительным является возможность напрямую изменять материалы, путем металлизации поверхности, что позволяет применять прямое нанесение рисунка при изготовлении суб-10 нм устройств. Микроскоп также реализует механизм нанесения рисунка на непроводящие субстанции с высоким разрешением (например, взвешенные мембраны графена), где невозможным является использование техники с использованием резиста. Мы наблюдали процесс нанесения суб-10 нм шаблона в случае использования подложки (300 нм SiO<sub>2</sub>) и в случае взвешенных структур графена с нанолентами шириной 5 нм, которые показаны на рисунке. Кроме того, мы распространили нанесение суб-10 нм рисунка на оптически толстые металлические пленки. В нашей работе есть исследования фрактальных апертур, которые показывают структуры более высокого порядка, требующие предельных размеров около 10 нм.

Тем не менее, этот метод имеет свои особенности. В обычных условиях баланс между индуцированным ионным пучком осаждением из остаточных углеводородов и металлизацией поверхность перевешивает в пользу осаждения. Методы устранения углеводородов перед началом лучевого экспонирования необходимы, чтобы позволить напылять с такой плотностью энергии, которая необходима для получения наилучших характеристик. Сверх того пространственные размеры наших лучших рисунков по-прежнему существенно больше, чем ожидаемый размер пробного луча (<1 нм). Источники данного расхождения в настоящее время исследуются, и мы изучаем фундаментальных пределов прямого нанесения рисунка с помощью гелиево-ионного микроскопа.

## **ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ВО ВНЕЭЛЕКТРОДНОЙ ПЛАЗМЕ**

Колпаков В.А., Подлипнов В.В.

*Институт систем обработки изображений РАН*

*Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королева  
(национальный исследовательский университет)*

В работах [1, 2] показана перспективность применения внеэлектродной плазмы высоковольтного газового разряда в технологиях формирования оптического микро рельефа, поскольку она свободна от таких недостатков как эффект загрузки, необходимость контроля большого количества технологических параметров,



свойственных традиционным методам генерации плазмы. Кроме того данный вид плазмы нашел широкое применение в технологиях пайки полупроводниковых элементов, очистки поверхности материалов, увеличении адгезии тонких пленок. В данной работе проведены пилотные исследования процессов формирования упорядоченных пористых структур в кремнии с помощью внеэлектродной плазмы, поскольку структуры из пористого кремния обладают целым рядом уникальных свойств, делающих его перспективным материалом для оптики и нанофотоники, электроники, в качестве микро- и наносенсоров для оперативного анализа содержания различного рода химических веществ и газов [3].

Для проведения исследований использовались специально подготовленные образцы монокристаллического кремния, поверхность которого ориентирована по кристаллографической плоскости (100). На поверхности пластин методами фотолитографии формировалась бинарная фоторезистивная маска с периодом линий 3,5 мкм и высотой 700 нм (рис. 1, а). Контроль параметров резистивной маски и полученных структур после обработки в плазме осуществлялся с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss Supra 25. После операции травления во внеэлектродной плазме газового разряда, был получен микрорельеф, представляющий собой треугольные выступы высотой 300 нм. Травление осуществлялось в режиме напряжения  $U=2\text{кВ}$ , тока  $I=150\text{мА}$ , давление рабочего газа в камере поддерживалось на уровне 0,2-0,25 мбар (20-25 Па). Контроль параметров полученного микрорельефа был проведен с помощью сканирующего зондового микроскопа NANOINK, вид профиля показан на рис. 1, б.

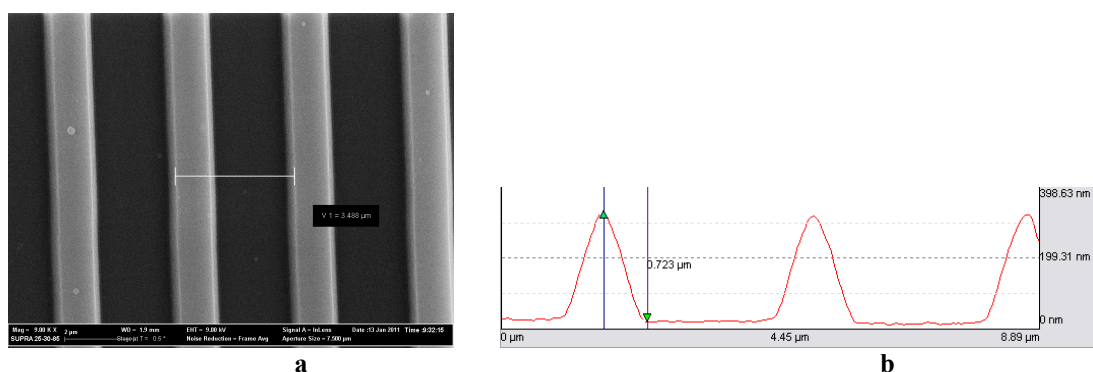


Рис 1. Изображения поверхности кремния: а – кремний с фоторезистивной маской на поверхности; б – после травления в плазме ВГР.

Затем полученные образцы дополнительно обрабатывались во внеэлектродной плазме газового разряда высоковольтного типа 5 мин в режиме: напряжение  $U=1,8\text{ кВ}$ , ток  $I=20\text{мА}$  в среде в смеси рабочего газа  $\text{CF}_4$  с  $\text{O}_2$ . В процессе обработки на выступах микрорельефа были получены мезопоры в кремнии, образующие линию шириной 80нм, глубиной 150нм (рис. 2).

Основным механизмом при формировании данных пор является электронно- и ионностимулированное образование неустойчивых ионов  $\text{Si}^{2+}$  в результате сильной неоднородности электрического поля на выступах микрорельефа. Далее образованные ионы способны участвовать в реакции диспропорционирования с образованием вторичного кремния, как правило, аморфного, и ионов  $\text{Si}^{4+}$  образующих впоследствии легколетучие соединения  $\text{SiF}_4$  в присутствии травящих радикалов рабочего газа, данные предположения также согласуются с [2, 3].

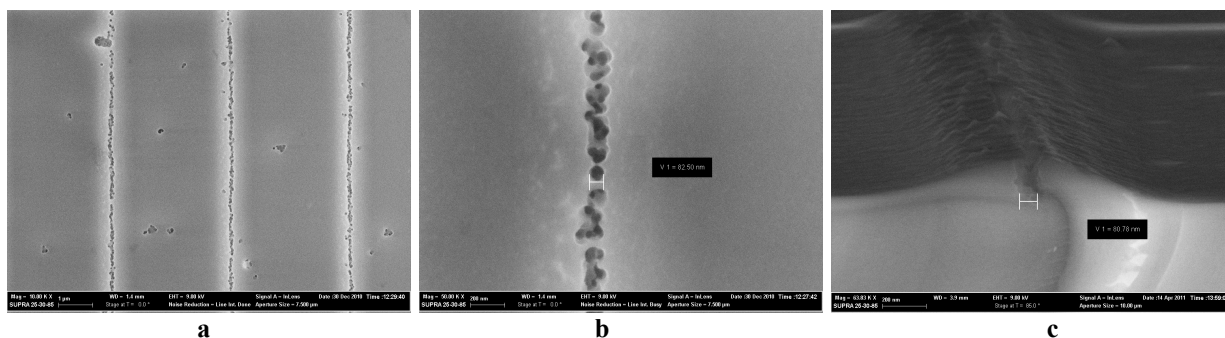


Рис 2. Изображения структур пористого кремния на РЭМ: а – увеличение 10000 раз; б – увеличение 50000 раз; с – изображение скола образца.

Таким образом, используя технологии фотолитографии и травления во внеэлектродной плазме высоковольтного газового разряда, были получены упорядоченные структуры, представляющие собой линии пористого кремния, без использования электролитов и химических растворов, что позволяет данной технологии быть совместимой с плазменными технологиями, технологиями микроэлектроники и технологии МЭМС. Показана возможность изготовления упорядоченных структур пористого кремния, конфигурацию которых можно формировать, создавая стандартными методами микроэлектроники и наноинженерии маскирующие слои необходимой формы.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых – докторов наук № МД-1041.2011.2 и гранта Carl Zeiss (договор № СПбГУ 7/11 КЦ).

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Казанский Н.Л., Колпаков А.И., Колпаков В.А. Исследование особенностей процесса анизотропного травления диоксида кремния в плазме газового разряда высоковольтного типа // Микроэлектроника. – 2004. – Т. 33. – № 3. – С. 218-233.
2. Казанский Н.Л., Колпаков В.А. Формирование оптического микрорельефа во внеэлектродной плазме высоковольтного газового разряда. Монография. – М.: Радио и связь, 2009. – 220 с.
3. Д. Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели. О механизме образования пористого кремния // ФТП, т.34, №9, С. 1130-1134, 2000г.

#### **FORMATION OF ORDERED STRUCTURE OF POROUS SILICON IN OFF-ELECTROD PLASMA**

Kolpakov V.A., Podlipnov V.V.

Image Processing Systems Institute

Samara State Aerospace University (national research university)

In papers [1, 2] great perspectives of off-electrod plasma highvoltage discharge gas in the technology of optical micro-relief are shows, because it is free from such drawback as the effect of load, the need to control a large number of technological parameters of traditional methods of plasma generation. Besides this kind of plasma is widely used in soldering technology semiconductor components, surface cleaning materials, increasing the adhesion of thin films. In this work, preliminary study of the formation of ordered porous structures in silicon using off-electrod plasma is carried out, since the structures of porous silicon have a number of unique

properties that make it a promising material for optics and nanophotonics, electronics, as micro- and nanosensors for rapid analysis of the content various chemicals and gases [3].

For research, we used specially prepared samples of monocrystalline silicon, whose surface is oriented along the crystallographic plane (100). On the wafer surface a binary photoresist mask is formed by photolithography with a period of lines 3.5 microns and a height of 700 nm (Fig. 1, a). Parameters control of the resistive mask and the structures obtained after plasma treatment was performed with a scanning electron microscope (SEM) Carl Zeiss Supra 25. After the etching process in off-electrode plasma was micro-relief obtained, which is a triangular projection with height of 250 nm. Etching was performed in the mode of voltage  $U = 2\text{kV}$ , current  $I = 150\text{ mA}$ , the working gas pressure in the chamber was maintained at 0,2-0,25 mbar (20-25 Pa). The control parameters of obtained microrelief was conducted using a scanning probe microscope NANOINK, the profile view is shown in Fig. 1 b.

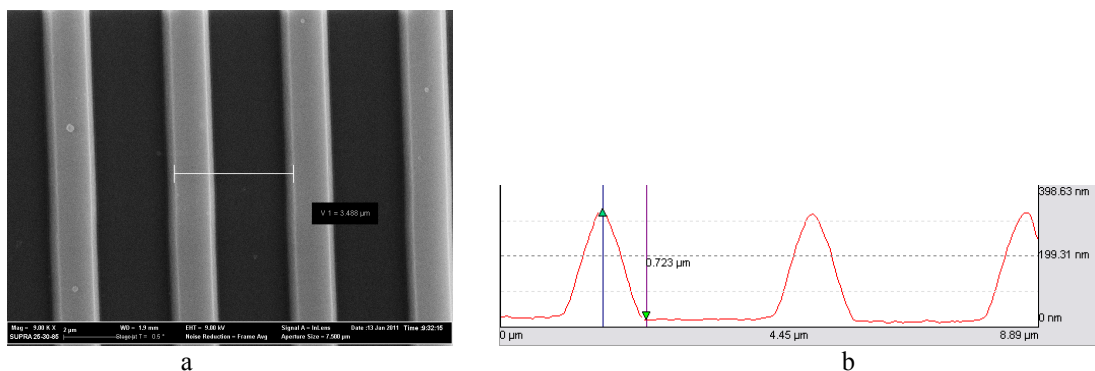


Figure 1. Images of the silicon surface: a - silicon with photoresist mask on the surface; b - after etching in the off-electrode plasma.

Then the obtained samples were additionally treated in off-electrode plasma for 5 min time in the mode: voltage  $U = 1,8\text{ kV}$ , current  $I = 20\text{mA}$  in the medium of working gas mixture  $\text{CF}_4$  with  $\text{O}_2$ . In the course of processing of the microrelief mesopores in silicon were obtained, forming a line with width of 80-nm, 200 nm depth (Fig. 2).

The main mechanism for the formation of these pores is formation of  $\text{Si}^{2+}$  ions by the electron and the ion stimulating in the strong heterogeneity of the electric field at protrusions of the microrelief. Further formed ions are able to participate in the disproportionation reaction with the formation of secondary silicon, usually amorphous, and  $\text{Si}^{4+}$  ions forming volatile compounds  $\text{SiF}_4$  later in the presence of etching radicals of working gas, these assumptions are also consistent with works [2, 3].

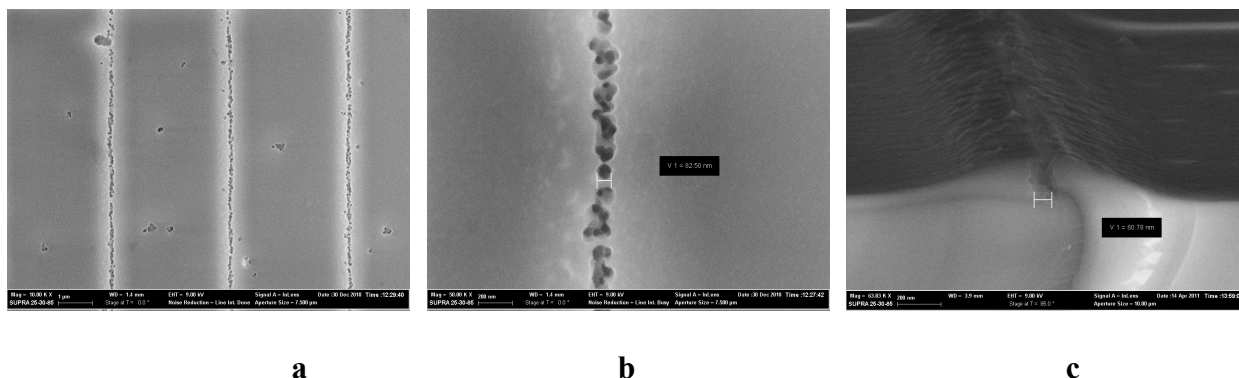


Figure 2. Images of the structures of porous silicon on the SEM: a - 10000 times increase; b - 50000 times increase; c - image cleaved sample.

Thus, using the technology of photolithography and etching in off-electrode plasma ordered structures were obtained, which represent the line of porous silicon, without the use of electrolytes and chemical solutions, allowing this technology to be compatible with plasma technology, technology, microelectronics and MEMS technology. The possibility of production of ordered structures of porous silicon is shown, a configuration which can be formed, creating of microelectronics and nanoengineering masking layers of required form by the standard methods.

This work was supported by the President of the Russian Federation for young Russian scientists - doctors number MD-1041.2011.2 and the grant of Carl Zeiss (contract number SPBGU 7 / 11).

#### References

- Kazan, N.L., Kolpakov, A.I., Kolpakov, V.A. Investigation of the features of the anisotropic etching of silicon dioxide in a gas discharge plasma high-voltage type. // *Microelectronic*. – 2004. – V. 33. No. 3 – P. 218-233. – [in Russian].
- Kazansky, N.L., Kolpakov, V.A. Formation of an optical micro-relief in off-electrode plasma high-voltage gas discharge. Monograph M.: Radio and Communications, 2009. – 220 p. – [in Russian].
- Goryachev, D.N., Belaykov, L.V., Sreseli, O.M. Д. Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели. On the formation mechanism of porous silicon // *Physics and Technology of Semiconductor*, V.34, No. 9, P. 1130-1134, 2000 – [in Russian].

## LASER-ASSISTED Au-Cu AND Au-Ag DEPOSITION FROM LIQUID METALLOORGANIC COMPLEXES.

Anastasia V. Povolotskaya, Margarita A. Lesik, Alexey V. Povolotskiy, Alina A. Manshina

*Physics faculty, St. Petersburg State University, 3, Ulianovskaya st., 198504, St.Petersburg, Russia*

Since the very beginning the laser-assisted methods have become of critical importance for the metal deposition. Various laser techniques allow metal precipitation on the different kinds of the materials. One of them is the Laser-induced chemical liquid phase deposition (LCLD), which is considered among the others to be the most promising and efficient. Indeed, the LCLD method offers convenient way of the metal precipitation with rather high uniformity of the morphology and good electrical properties of the deposits [1-4]. In spite of the achieved high quality of the metal structures the ongoing attempts are undertaken for the improving of the deposition efficiency and the quality.

In the LCLD method the laser initiates the chemical reducing reaction and the laser focal volume determines the volume of this reaction what results in the localized submicron metal deposition. Also this method permits controlling width, morphology and resistance of metal structure as a result of variation laser power, temperature of solution and other parameters of deposition. The laser-assisted photochemical reaction yields deposition of the structures on the substrate with high degree of adhesion. This method is characterized by technological efficiency, chemical safety and low-price equipment.

Up to now the LCLD method was successfully realized for precipitation of such metals as Cu, Ni, Pd, Ag on several kinds of semiconductors and insulators such as Si, Ge, GaAs, polymers and so on. But a question about alloys deposition using this method has been never risen.

In the present work the possibility of alloy precipitation was investigated. The deposition process was carried out from metalloorganic complexes which consist of the  $[Au_6Cu_6]$  and  $[Au_8Ag_{10}]$  clusters 'wrapped' in the  $[Au_3(\text{diphosphine})_3]^{3+}$  triangles [5,6]. Possibility to change Au-Cu and Au-Ag ratio in the initial solution allow controlling composition of the deposited metal structure.

This metallization technology can be successfully used in the microelectronics industry for the creation of the electrodes the metal conductors on the microchips, in the display technologies for the production on flexible polymer monitors and keyboards, creation micro thermocouples and so on. Creation of different combinations consisted of several kinds of metals (alloys) will open new application field of this technique in microelectronics industry and for creation metamaterials.

#### References

- [1] K. Kordas, L. Nanai, K. Bali, K. Stepan, R. Vajtai, T.F. George, S. Leppavuori, "Palladium thin film deposition from liquid precursors on polymers by projected excimer beams" Appl. Surf. Sci. 168, 66 (2000).
- [2] K. Kordas, K. Bali, S. Leppavuori, A. Uusimaki, L. Nanai, "Laser direct writing of copper on polyimide surfaces from solution" Appl. Surf. Sci. 154-155, 399 (2000).
- [3] A.A. Manshina, A.V. Povolotskiy, T.Yu. Ivanova, A.V. Kurochkin, Yu.S. Tver'yanovich, D. Kim, M. Kim, S.C. Kwon, "Laser-assisted metal deposition from  $CuSO_4$ -based electrolyte solution" Las. Pys. Lett. 4, 163 (2007).
- [4] A.A. Manshina, A.V. Povolotskiy, T.Yu. Ivanova, A.V. Kurochkin, Yu.S. Tver'yanovich, D. Kim, M. Kim, S.C. Kwon, " $CuCl_2$ -based liquid electrolyte precursor for laser-induced metal deposition" Las. Pys. Lett. 4, 242 (2007).
- [5] I.O. Koshevoy, A.J. Karttunen, S.P. Tunik, M. Haukka, S.I. Selivanov, A.S. Melnikov, P.Y. Serdobintsev, M.A. Khodorskiy, T.A. Pakkanen, " Supramolecular Luminescent Gold(I)-Copper(I) Complexes: Self-Assembly of the  $Au_xCu_y$  Clusters inside the  $[Au_3(\text{diphosphine})_3]^{3+}$  Triangles," Inorg. Chem. 47, 9478 (2008).
- [6] I.O. Koshevoy, Y.-C. Lin, A.J. Karttunen, M. Haukka, P.-T. Chou, S.P. Tunik, T.A. Pakkanen, "An intensely and oxygen independent phosphorescent gold(I)-silver(I) complex: "trapping" an  $Au_8Ag_{10}$  oligomer by two gold-alkynyl-diphosphine molecules", Chem. Commun., 20, 2860-2862 (2009).

## СОЗДАНИЕ ДНК-ШАБЛОННЫХ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОПРОВОЛОК

Пучкова А. О., Соколов П. А., Касьяненко Н. А.

*Кафедра молекулярной биофизики физического факультета Санкт-Петербургского Государственного Университета*

Стремительное уменьшение размеров схем твердотельной электроники обязывает к поиску и разработке новых методов создания наноразмерных контактов. Решение этой проблемы видится в применении процессов самоорганизации, присущих многим биологическим молекулам. В частности, молекула ДНК обладает уникальными свойствами: механизм самоорганизации (пример «bottom-up» подхода или самосборки), большую жесткость молекулярной цепи, высокую плотность заряда и, наконец, размер, порядка нанометров. Эти свойства открывают большие возможности для изготовления новых устройств нанoeлектроники. Высокое сопротивление ДНК затрудняет ее применение как таковой в электронных схемах. Модификация ДНК металлом позволяет значительно повысить проводимость. Таким образом, можно изготавливать ультратонкие (диаметром порядка десятков нанометров) нанопроволоки из различных металлов, или нанокластеры на поверхности молекулы ДНК. Это называется ДНК-шаблонной самосборкой. Получаемые таким образом нанопроволоки, например, могут быть использованы не только при изготовлении контактов в нанoeлектронных схемах, но так же и в качестве высокочувствительных биосенсоров. Для выполнения таких функций нанопроволоки должны иметь равномерную, хорошо организованную структуру. В связи с этим последние годы ведется много работ по изучению процесса металлизации ДНК.

Пробуются различные методы покрытия ДНК металлами, ищется возможность контроля размеров, а так же равномерности покрытия.

В работе описывается уникальный метод создания ДНК-шаблонных серебряных нанопроволок. Он основан на электрохимическом восстановлении ионов  $\text{Ag}^+$ , связанных с молекулами ДНК, собранных в «жгуты» на поверхности кремния n-типа. В результате получают вытянутые нанопроволоки длиной до нескольких микрометров, состоящие из кластеров  $\text{Ag}^0$  диаметром около 30 нм. Новизна описываемого метода заключается, во-первых, в использование восстановительных свойств кремния при металлизации ДНК, что позволяет значительно упростить процедуру и добиться большей эффективности. Предложено объяснение возможного механизма металлизации, и, для его доказательства, сравнительный анализ металлизации молекул ДНК, зафиксированных на поверхностях слюды, стекла и кремния р-типа. Ещё одним отличием указанного метода от предложенных в литературе ранее, является использование в качестве матрицы для металлизации не единичной молекулы ДНК, а целого массива вытянутых и ориентированных макромолекул, так называемых «ДНК-фибрилл» на поверхности кремния. Это позволяет повысить качество получаемых структур и добиться более плотной посадки серебряных кластеров.

Зафиксированные молекулы ДНК, а также ДНК-шаблонные нанопроволоки наблюдались при помощи атомно-силового микроскопа NanoScope 4a Veeco, сканирующих электронного Zeiss SUPRA 40VP и ионного гелиевого Zeiss ORION микроскопов. Особая процедура фиксации молекул, приводящая к образованию «ДНК-фибрилл» и использование полупроводящей подложки и сделали возможными наблюдения недекорированных ДНК в ионный и электронный сканирующие микроскопы.

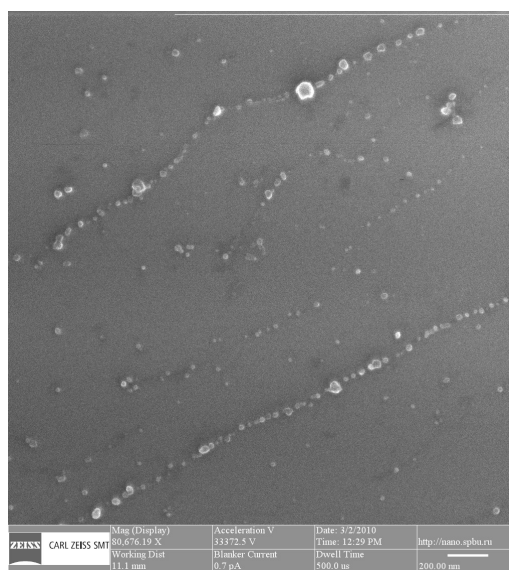


Рис.1. Металлизированная ДНК на поверхности кремния n-типа. Изображение получено с помощью сканирующего ионного гелиевого микроскопа.

Измерения с помощью сканирующих электронного Zeiss SUPRA 40VP и ионного гелиевого Zeiss ORION микроскопов проводились в Междисциплинарном научном центре СПбГУ по направлению «Нанотехнологии».

#### Литература:

Puchkova A. O., Sokolov P. A., Petrov U. V., Kasyanenko N. A. Metallization of DNA on silicon surface // Journal of Nanoparticle Research (2011): 1-9, February 16, 2011

## CREATION OF DNA-TEMPLATED SILVER NANOWIRES

Puchkova A. O., Sokolov P. A., Kasyanenko N. A.

The unique method of creation of DNA-templated silver nanowires was carried out in our work. The electrochemical reduction of silver ions fixed on DNA molecule provides the forming of of tightly matched zonate  $Ag^0$  clusters with diameter about 30 nanometers. Silicon surface serves like reducing agent in this method. The best result of metallization was obtained for fibrils of oriented DNA chains generated on silicon surface. Samples were examined by the atomic force and the scanning ion helium Zeiss ORION and electron Zeiss SUPRA 40VP microscopes.

## ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА НАНООБЪЕКТОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ

Н. Б. Рубцов

*Центр коллективного пользования микроскопического анализа биологических объектов, СО РАН, Институт цитологии и генетики СО РАН, Новосибирск, Россия*

Рассмотрены особенности проведения микроскопического анализа структур, имеющих наноразмеры, в биологических объектах. В качестве основных характеристик методов микроскопического анализа учитывались предельное пространственное и временное разрешение, требования к изучаемому образцу, необходимые условия, соблюдение которых необходимо для проведения микроскопии, способы визуализации интересующих исследователя структур, возможность совместного использования разных методов микроскопии, повреждающее воздействие на образец в процессе микроскопии и способы компьютерной обработки полученной информации. Отдельно рассмотрены методы световой микроскопии, обеспечивающие уровень разрешения, превышающий предел Аббе, и возможности их использования в биологических исследованиях.

Проведен сравнительный анализ возможностей и ограничений методов детекции и описания объектов с использованием электронной, атомной силовой и световой микроскопии в различных биологических экспериментах. Особое внимание уделено методам приготовления образцов для микроскопии, проведению прижизненных исследований, определению организации нанообъектов и анализу их взаимодействий с использованием лазерной сканирующей микроскопии.

Обсуждаются проблемы выбора методов микроскопии, оптимизации приборных и программных настроек микроскопии при проведении исследований. Рассмотрен опыт пространственной локализации в хромосомах эукариот конкретных последовательностей ДНК, белков, проблемы колокализации объектов и структур в ядрах эукариот, причины возможных ошибок в исследованиях пространственной организации ядра и хромосом при проведении электронной и лазерной сканирующей микроскопии.

Attributes of microscopy of nanoparticles and structures in biological studies are discussed. As the important characteristics of methods in microscopy analysis were considered the resolution limits, temporary leave, specimen properties, necessary condition during microscopy, technique compatibility, damage of the specimen during microscopy, possibilities for the bioinformatic analysis of obtained data. The area of special attention was the methods of light microscopy that improved the resolution limit beyond Abbe diffraction limit in optical microscopy and application of these methods in biology.

Analysis of possibilities and limitations of modern methods of detection and description of biological objects with electronic, atomic force and light microscopy in different types of biological experiments was carried out. Different approaches and techniques of specimen prepara-



tion were compared and particularities of vital microscopy were considered in comparison with microscopy of fixed specimens. Laser scanning microscopy for analysis of configuration of proteins, nanostructures and interaction of nanoparticles were estimated as useful techniques in biological research.

The problems of the choice of microscopy techniques and optimization of device and software in practical research were discussed. The experience of the studies devoted to the localization of DNA fragments and proteins in chromosomes and interphase nuclei of eukaryotes was used for consideration of the possible mistakes in studies of localization and colocalization of the objects with electronic, conversional light and laser scanning microscopy.

## **ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ: УСТОЙЧИВОСТЬ, СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Е.А. Сафонова, А.С. Конева, Н.А. Смирнова

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет*

«Мягкие» нанокompозитные системы на основе углеродных нанотрубок (УНТ) в последние годы привлекают повышенное внимание исследователей и практиков [1-3]. Они перспективны для ряда применений, в числе которых: создание энергозапасующих устройств, электрохимических сенсоров, включая биосенсоры, высокопрочных нанокompозитных пленок [4]. В водных растворах однослойных УНТ (ОУНТ) зафиксированы эффекты оптического ограничения, когда при одномоментном росте интенсивности излучения, оптическая прозрачность раствора падает почти в 100 раз [5]. Критически важной предпосылкой применения УНТ является разделение нанотрубок, которые в исходном материале образуют «сростки», и создание устойчивых дисперсий индивидуальных нанотрубок в результате дезагрегации «сростков». Именно дисперсии могут выступать как материалы для приложений. Для практических применений требуются дисперсии УНТ, сохраняющие однородность в течение нескольких месяцев. В качестве добавок, способствующих диспергированию УНТ, зачастую применяют ионные и неионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), полисахариды, водорастворимые полимеры и др. [6]. Механизм действия амфифильных диспергирующих агентов основан на взаимодействии гидрофобной части их молекул с поверхностью нанотрубки, тогда как гидрофильные части ориентируются в направлении полярного растворителя и разделяют нанотрубки, разрушая «сростки».

Получены первые результаты, свидетельствующие о перспективности использования ионных жидкостей (ИЖ) как растворителя или поверхностно-активной добавки для получения дисперсий УНТ [7, 8]. ИЖ диалкилимидазолиевого ряда обладают выраженной поверхностной активностью и по характеристикам мицеллообразования в растворах близки к солям алкилтриметиламмония (типичным катионным ПАВ). В работе [9] дан обзор данных об агрегативных свойствах таких ИЖ и их смесей с ПАВ.

Благодаря своей плоской структуре и способности к образованию  $\pi$ -связей имидазолиевый фрагмент ИЖ эффективно взаимодействует с поверхностью ОУНТ, способствуя их диспергированию. Использование короткоцепочечной ИЖ в качестве растворителя для УНТ открыло новые возможности применения ИЖ как модификаторов УНТ при создании полимерных композитов с улучшенными физическими свойствами [8]. Взаимодействие ИЖ-УНТ не нарушает  $\pi$ -сопряженную структуру УНТ, сохраняя уникальные свойства материала.



Целью настоящей работы является получение водных дисперсий одностенных углеродных нанотрубок с использованием целого ряда амфифильных добавок, включая ИЖ. Оценена эффективность смешанных добавок имидазолиевой ИЖ и додецилсульфата натрия (анионного ПАВ) в качестве диспергирующего агента. Особое внимание уделено контролю устойчивости дисперсий.

*Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-01106-а) и СПбГУ (проекты 12.0.21.2007 и 12.37.127.2011).*

- [1] Э.Г. Раков. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2001. т.70, с.934 – 973.
- [2] А.В. Елецкий. Перспективы применений УНТ // Росс. нанотехнологии. 2007. т. 2. № 5-6. с.6-17.
- [3] Rinzler A.G., Lin J., Dai H., et al. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process, 1998. v.67. p.29- 37.
- [4] C. Velasco-Santos et al. Dynamical–mechanical and thermal analysis of carbon nanotube–methyl-ethyl methacrylate nanocomposites // J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) 1423–1428.
- [5] S. M. O’Flaherty, R. Murphy, S. V. Hold et al. Material Investigation and Optical Limiting Properties of Carbon Nanotube and Nanoparticle Dispersions // J. Phys. Chem. B 2003, 107, 958-964.
- [6] L. Vaisman, H. D. Wagner, G. Marom. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes // Adv. Colloid Interface Sci. 2006. v. 128–130. p. 37–46.
- [7] A. Di Crescenzo, D. Demurtas, A. Renzetti et al. Disaggregation of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) promoted by the ionic liquid-based surfactant 1-hexadecyl-3-vinyl-imidazolium bromide in aqueous solution // Soft Matter. 2009. v.5. p. 62–66.
- [8] T. Fukushima, T. Aida. Ionic Liquids for Soft Functional Materials with Carbon Nanotubes // Chem. Eur. J. 2007, 13, 5048 – 5058.
- [9] Н.А. Смирнова, Е.А. Сафонова. Ионные жидкости как поверхностно-активные вещества // Журн. Физ. Химии. 2010, Т.84, №10, с. 1857-1867.

## **AQUEOUS DISPERSIONS OF CARBON NANOTUBES IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS: STABILITY, STRUCTURE, PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES**

E.A. Safonova, A.S. Koneva, N.A. Smirnova

*Saint-Petersburg state university, Department of Chemistry*

Low solubility of carbon nanotubes (NT) in water and in many other solvents hampers often their applications, and various methods are proposed to obtain NT dispersions. Addition of surfactants is an effective way to stabilize the dispersions. In the present work imidazolium-based ionic liquids (IL) and their mixtures with ionic surfactant are tried as dispersing additives to NTs in aqueous medium.

## **СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ФЕРРИМАГНЕТИКОВ, ФОРМИРУЮЩИЕ СПЕЦИФИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД**

Сапожников А.В., Сергиенко Е.С., Смирнова Р.В., Драбкина Е.А., Проневич А.Б.

*Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет*

Палеомагнитология – наука, изучающая древнее магнитное поле Земли, делает свои умозаключения на основе расшифровки информации, записанной в зёрнах ферримагнитных минералов горных пород. Необходимым условием получения корректных палеомагнитных данных является выполнение основных предпосылок палеомагнетизма, а именно, гипотезы фиксации и гипотезы сохранения первичной естественной остаточной намагниченности (NRM) горных пород. Сохранность NRM в

течение геологической жизни породы предполагает не только существование генетически обусловленной намагниченности (или её части), но и возможность её выделения в процессе лабораторных исследований. Для этого используются процедуры магнитной чистки, которые заключаются в проведении неоднократных ступенчатых нагревов образцов вплоть до температур Кюри ( $T_c$ ) содержащихся в них магнитных минералов. Это может приводить к необратимым структурно-химическим изменениям ферритмагнитной фракции, возникновению специфических «паразитных» компонент намагниченности и, как следствие, к невозможности дальнейших лабораторных экспериментов и интерпретации полученных данных.

Существует множество способов контроля структурно-фазовых изменений, использующих магнитные структурно-чувствительные параметры, такие как намагниченность насыщения, остаточная намагниченность насыщения, магнитная восприимчивость и др. Для независимого изучения минералогического состава и структуры магнитных зерен и проверки их стабильности магнитные измерения должны сопровождаться оптико-микроскопическими и/или электронно-микроскопическими наблюдениями.

В работе исследованы два физико-химических процесса, которые, будучи обусловлены спецификой конкретных горных пород, могут существенно повлиять на результаты палеомагнитных экспериментов. Во-первых, изучались свойства магнетитсодержащих образцов руд из зоны гипергенеза Ангаро-Илимского месторождения, которые интересны тем, что обнаруживают явление высокотемпературной магнитной памяти остаточной намагниченности различных видов, также называемой альфа-памятью. Одной из гипотез механизма образования альфа-памяти является гипотеза тонких пленок, предложенная И.Н. Петровым. Предполагается, что альфа-память в магнетите обусловлена обменным контактным взаимодействием магнетита с гематитом. Составляя с зерном магнетита единую обменную магнитную систему и будучи намагниченной вместе с ним, такая пленка сохраняет при высоких температурах свою намагниченность. Альфа-память возникает вследствие обменной анизотропии, возникающей при взаимодействии системы магнетит-гематит. В свою очередь, система магнетит-гематит образуется при окислении маггемита, переходящего в lamellarный гематит. Оптическая и электронная микроскопия, а также рентгеновский анализ показали наличие в исследуемых образцах нескольких магнитных фаз. При исследовании до высокотемпературной обработки (нагрева образцов до температуры Кюри магнетита) были обнаружены магнетит, а также реликтовый гематит в виде крупных (15—40  $\mu\text{m}$ ) зерен. Магнетитовые зерна имеют структурные особенности в виде пор размером порядка 1  $\mu\text{m}$ , а также содержат шпинель и включения маггемита. Исследования образцов после нагрева показали, что весь маггемит перешел в мелкие lamеллы гематита (0,1—0,5  $\mu\text{m}$ ). Этот результат подтверждает наличие перехода маггемит-гематит, ответственного за формирование контактных частиц.

Во-вторых, проводилось изучение процесса возникновения лабораторной термохимической намагниченности. Во многих случаях при палеомагнитных определениях исследователи имеют дело не с термоостаточной (TRM), а с термохимической намагниченностью (TCRM). Последняя образуется либо в результате химических реакций при вторичном прогреве породы до умеренных температур  $T < T_c$ , либо в процессе очень медленного остывания в полях порядка земного, при условии, что новообразование или же трансформация магнитных минералов продолжается и ниже  $T_c$ . TRM и TCRM имеют разный механизм образования, но при этом могут иметь одинаковую стабильность к терморазмагничиванию, а в этом случае их невозможно различить при выполнении экспериментов, что неминуемо приведёт к ошибке палеопределений. С

точки зрения теории, единственной разработанной моделью образования TCRM представляется схема, по которой остаточная термохимическая намагниченность приобретает за счет роста размера зерен. В работе были проведены эксперименты по созданию TCRM на образцах базальтов Грузии мелового возраста. Носителями естественной остаточной намагниченности этих пород являются титаномагнетиты с точками Кюри (200-350)°С, которые сохраняют первичную палеомагнитную информацию при нагревах до 300-350°С. Поскольку титаномагнетиты нестабильны в условиях избытка кислорода, то при последующих нагревах до 300°С и выше в породах развивается процесс однофазного окисления и/или распада. Можно предполагать, что в исследованных образцах происходит распад первичного титаномагнетита на магнетит-ульвошпинель. Микроскопические исследования показали, что титаномагнетит в «свежих» образцах присутствует в виде скелетных образований, представляющих собой кристаллы магнетита на ранней стадии формирования. При прогреве образцов до 600°С наблюдается рост зерен магнитных минералов, приводящий к возникновению TCRM.

Исследования аншлифов горных пород проводилось в «Междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии» СПбГУ. Использовались стерео микроскоп Zeiss Axio Imager и сканирующий электронный микроскоп Zeiss Supra 40VP с дополнительной системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Oxford Instruments INCAx-act.

## **STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF NATURAL FERRIMAGNETICS FORMING SPECIFIC MAGNETIC STATE OF ROCKS**

Sapoznikov A.V., Sergienko E.S., Smirnova R.V., Drabkina E.A., Pronevich A.B.  
*St.-Petersburg state university, Department of Physics*

Two different physicochemical processes are investigated in the work. The processes, being determined by specific features of certain rocks, can have a great influence on results of paleomagnetic experiments. Structural-phase changes of magnetic minerals acting like carriers of natural remaining magnetization during laboratory thermal treatment were studied. Using the samples of Georgian basaltic rocks of the Cretaceous period it was shown that the formation of thermochemical remaining magnetization was concerned with a fast enlargement of magnetite crystals. The mechanism of creating high-temperature magnetic memory by forming contact particles were also shown for magnetic rocks from hypergene zone of Angaro-Ilmsk ore deposit.

## **НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ АНАТАЗА**

Д.С. Штарев<sup>1</sup>, К.С. Макаревич<sup>2</sup>, Н.Ф. Карпович<sup>2</sup>

<sup>1</sup> – Дальневосточный государственный университет путей сообщения;

<sup>2</sup> – Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН

Наночастицы диоксид титана (TiO<sub>2</sub>) различных форм и размеров являются одними из наиболее перспективных и изучаемых материалов, так как спектр областей их применения чрезвычайно широк [1-3]: фотокатализ, солнечные элементы, сенсibilизированные красителями (DSSC), электро- и фотоэлектрохромные устройства, хранение водорода в топливных элементах, сенсоры. Также хорошо известны люминесцентные свойства диоксида титана [4]. Это делает возможным использование квантовых точек TiO<sub>2</sub> в

полноцветных экранах на основе квантовых точек [5]. Конструкция и характеристики подобных экранов может быть усовершенствованны, если в них будут использованы эллиптические квантовые точки [6-7] с размерами порядка 10 нм.

Основными способами получения нанопорошков кристаллического  $\text{TiO}_2$  является гидротермальный [8], гидротермально-микроволновый или гидротермально-ультразвуковой [9] методы, позволяющие получать частицы диоксида титана размерами до 10 нм. Но данные методики не позволяют контролировать форму получаемых частиц. Сольвотермальная технология [10] позволяет эффективно контролировать форму получаемых наночастиц за счет выбора соответствующего органического растворителя и рН. Однако в ходе сольвотермального синтеза зачастую происходит синтез наночастиц с размерами в сотни нанометров, что на порядок больше, чем необходимо для решения сформулированной задачи. Также существенным недостатком типичной сольвотермальной технологии является то, что она требует высокотемпературного отжига для того, чтобы перевести получаемые наночастицы в анатазную или рутильную форму из аморфной.

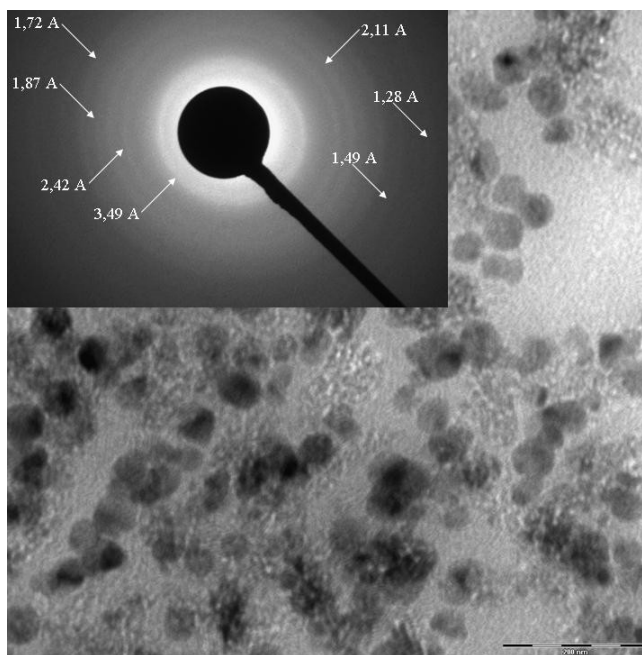


Рис. 1 ТЭМ изображение наночастиц  $\text{TiO}_2$ . На вставке – электронограмма полученных наночастиц

Таким образом, задача получения эллиптических квантовых точек  $\text{TiO}_2$  (размерами порядка 10 нм) является актуальной и значимой как с точки зрения фундаментальной науки, так и для решения прикладных задач.

Нанокристаллические порошки диоксида титана были синтезированы из раствора тетраизопропанола титана (ТИПТ) с использованием триэтаноламина (ТЭАМ) в качестве растворителя, гидроксида натрия и хлорной кислоты для контроля рН во время синтеза. Для характеристики полученных наночастиц  $\text{TiO}_2$  использовался трансмиссионный электронный микроскоп Libra 120. Синтез производился по известной технологии [10] в тефлоновом автоклаве в течение 44 часов. На первой стадии автоклав выдерживался при  $100^\circ\text{C}$  в течение 24 часов; затем – 20 часов при  $80^\circ\text{C}$ .

Таблица 1.

Межплоскостные расстояния диоксида титана, Å		
Эксперимент	Эталон (анатаз)	Эталон (брукит)
3,49 Å	3,52 Å	3,46 Å
-	-	3,22 Å
2,42 Å	2,37 Å	2,45 Å
2,11 Å	-	2,12 Å

1,87 Å	1,88 Å	1,88 Å
1,72 Å	1,70 Å	-
-	1,66 Å	1,65 Å
1,49 Å	1,48 Å	-
1,28 Å	1,26 Å	-

На рис. 1 показаны полученные наночастицы диоксида титана. Из рис. видно, что синтез по описанной технологии приводит к формированию эллиптических наночастиц диоксида титана с размерами от 30 до 70 нм и с соотношением радиусов 3:4. Анализ дифракции электронов на полученных образцах (вставка на рис. 1, табл. 1) свидетельствует о том, что образующиеся наночастицы диоксида титана имеют структуру анатаза и брукита.

Проведенные исследования показали, что описанная технология позволяет получать наночастицы диоксида титана размерами порядка нескольких десятков нанометров, эффективно управлять формой получаемых наночастиц, а также позволяет отказаться от высокотемпературного отжига для повышения кристалличности получаемых наноматериалов.

#### Литература:

- [1] X. Chen, S. S. Mao. Chem. Rev. 2007, **107**, 2891 - 2959.
- [2] A.J. Nozik. Physica E 2002, **14**, 115 – 120.
- [3] M. Churl Lee, W. Choi. J. Phys. Chem. B 2002, **106**, 11818 - 11822.
- [4] J. Castañeda-Contreras, M.A. Meneses-Navab, O. Barbosa-García, R. Chiu-Zártea, M.V. Félix, R. Rodríguez. Journal of Luminescence 2010, **130**, 2356 - 2361.
- [5] Byoung Lyong Choi, Jong Min Kim, et al. Nature Photonics 2011, **5**, 176 – 182.
- [6] Д.С. Штарев. О свойствах эллиптических квантовых точек / Д.С. Штарев, А.В. Сюй // VI-й международный оптический конгресс «Оптика 21 век». Конференция «Фундаментальные проблемы оптики». Стр. 43-44. Санкт-Петербург. 2010 год.
- [7] Д.С. Штарев. Новые оптические элементы на основе эллиптических квантовых точек / Д.С. Штарев // Сборник материалов Дальневосточного молодежного инновационного конвента. Стр. 8-9. Благовещенск. 2010 год.
- [8] Yang, J.; Mei, S.; Ferreira, J. M. F. Mater. Sci. Forum 2004, **556**, 455 - 456.
- [9] Meskin P.E., Ivanov V.K., Gavrilov A.I., Maksimov V.D., Churagulov B.P. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2007, **52**, 1648-1656.
- [10] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, **259**, 43–52.

## THE LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF THE ANATASE ELLIPTICAL NANOPARTICLES

D.S. Shtarev<sup>1</sup>, K.S. Makarevich<sup>2</sup>, N.F. Karpovich<sup>2</sup>

<sup>1</sup> – Far Eastern State Transport University;

<sup>2</sup> – Institute of the Material Science of the Far Eastern Branch RAS

The low-temperature technique of the titanium dioxide nanoparticles in the anatase form production was described. It allows refuse an high-temperature annealing. The characterization of the getting TiO<sub>2</sub> powders was made by TEM. It was shown that the described technique allow to receive the anatase nanoparticles with average size from 30 to 70 nm with radius ration approximately 3:4.

# PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF GaAs NANOWIRE ENSEMBLES WITH ZINCBLLENDE AND WURTZITE CRYSTAL STRUCTURE

B.V. Novikov<sup>1</sup>, S.Yu. Serov<sup>1</sup>, N.G. Filosofov<sup>1</sup>, I.V. Shtrom<sup>2\*</sup>, V.G. Talalaev<sup>1</sup>, O.F. Vyvenko<sup>1</sup>, E.V. Ubyivovk<sup>1</sup>, Yu.B. Samsonenko<sup>2,4</sup>, A.D. Bouravleuv<sup>2,3</sup>, I.P. Soshnikov<sup>2,3</sup>, N.V. Sibirev<sup>2</sup>, G.E. Cirlin<sup>2,4</sup>, and V.G. Dubrovskii<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*St. Petersburg State University, Physics Faculty, St. Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*St. Petersburg Academic University RAS, St. Petersburg, Russia*

<sup>3</sup>*Ioffe Physical Technical Institute RAS, St. Petersburg, Russia*

<sup>4</sup>*Institute for Analytical Instrumentation RAS, St. Petersburg, Russia*

**Introduction.** Study of optical properties of III-V NWs is paramount for a better understanding of their structure as well as for applications. It is well known that, depending on the growth conditions and the diameter, the crystal structure of GaAs NW can be either cubic ZB or hexagonal WZ [1-4]. In most cases, the crystal structure is not stable and highly faulted ZB/WZ mix-ups exist. It has been found previously that the exciton PL spectra of GaAs NWs depended on their diameters due to the quantum confinement effect [5]. However, given the abovementioned phase mixing, not all of the recorded PL lines can be identified reliably. In this work, the ensembles of GaAs NWs with different crystal structure are studied by TEM and low temperature PL techniques. From TEM measurements, the samples featuring dominant ZB or WZ structure are selected for PL studies to identify the exciton PL bands related to ZB or WZ GaAs.

## Experimental.

NWs were grown with molecular beam epitaxy (MBE) on the GaAs(111)B and Si(111) substrates using gold droplets as precursor. Other details of the NWs growth technique, their electron-microscopic characteristics and PL measurements can be found elsewhere [6].

## Results and discussion

GaAs NWs usually exhibit a mixed ZB-WZ phase so that the lattice changes with the NW length [1-5]. Our optical studies confirm such structural instability in most samples. However, we were able to find the NW ensembles with predominantly WZ and predominantly ZB phase. This is demonstrated by TEM images in Figs. 1. Figure 1a) shows pure WZ structure in Sample 1, where no ZB NW sections can be found. Sample 2 presented in Fig. 1b) contains predominantly ZB NWs; however, some WZ sections and stacking faults can be clearly seen.

We now turn to the results of optical studies of GaAs NWs having different structure. In Fig. 2a), we present the PL spectra from the NW sample with predominantly ZB structure. Free exciton spectrum from NWs having the maximum at 1.519 eV (EZBex) is 5 meV shifted to a higher energy with respect to the PL peak from bulk GaAs at 1.514 eV (Ebulkex). We attribute this shift to the size quantization effect in ~ 40 nm diameter NW. The peak EZBex relates to the direct exciton transition in ZB NWs. In spectra shown in Fig. 2a), the impurity peak Ic is associated with carbon (the zone-acceptor transition), most probably diffusing from the substrate during the growth. Fig. 2a) shows that the EZBex peak persists in the spectrum up to 100 K, while the Ic peak disappears already at 20 K. This confirms the impurity-induced character of Ic.

Figure 2b) shows PL spectrum at 5K from the sample with WZ. In addition to the Ic peak, the line at 1.478 eV is clearly seen. As follows from Fig.2b), this peak is present up to 160 K at 10 mW. When the excitation power is increased up to 50 mW, the line persists up to 250 K. The position of the line is independent on the excitation power. We therefore attribute the 1.478 eV peak to the direct exciton transition in WZ GaAs NWs (EWZex).

**Conclusions and outlook** We have grown and analyzed two types of GaAs NW samples with predominantly ZB and WZ crystal phases, as identified by TEM analysis. The observed PL band

with the peak at 1.519 eV is associated with exciton luminescence in ZB GaAs NWs. The direct exciton luminescence in WZ GaAs NWs is redshifted to 1.478 eV. The both bands exhibit strong inhomogeneous broadening due to the size dispersion. In recent paper [7], the authors studied PL spectra from individual heterostructured GaAs NWs with different content of WZ phase. The PL lines were found to shift towards 1.43 eV with increasing the percentage of WZ structure. However, the authors attribute the 1.43 eV line to indirect transition in ZB-WZ type II heterostructure. Since our WZ NWs does not contain heterostructures, the 1.478 eV line observed here is attributed to the direct exciton transition in WZ GaAs. The obtained results also confirm the red shift of PL lines from WZ GaAs NWs. Finally we note that, due to similar diameters of our NWs, the observed 41 meV energy difference between ZB and WZ should pertain for bulk GaAs. We now plan to develop a theoretical model for the PL spectra behavior described in this work.

- [1] A.I. Persson *et al.*, Nature Mater. **3**, 677 (2004).
- [2] J.C. Harmand *et al.*, Appl. Phys. Lett. **87**, 203101 (2005).
- [3] I.P. Soshnikov *et al.*, Phys. Solid State **47**, 2213 (2005).
- [4] K.A. Dick *et al.*, Semicond. Sci. Technol. **25**, 024009 (2010).
- [5] ] K. Hiruma *et al.*, J. Appl. Phys. **74**, 3162 (1993).
- [6] V.G. Dubrovskii *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 205325 (2005).
- [7] D. Spirkoska *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 245325 (2009).

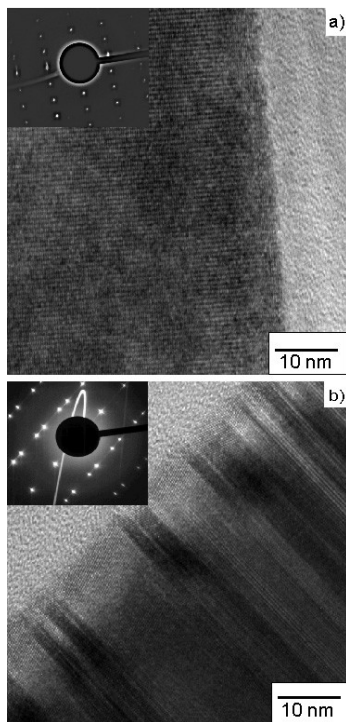


Fig. 1. a) High resolution TEM (HRTEM) images of GaAs NWs detached from Sample 1. HRTEM image and the corresponding diffraction pattern from single NW shown in the insert demonstrate pure WZ crystal phase. Diffraction from the NW ensemble produces identical pattern. b) Same as in a) for Sample 2. HRTEM image and the diffraction pattern show ZB-WZ mix-ups.

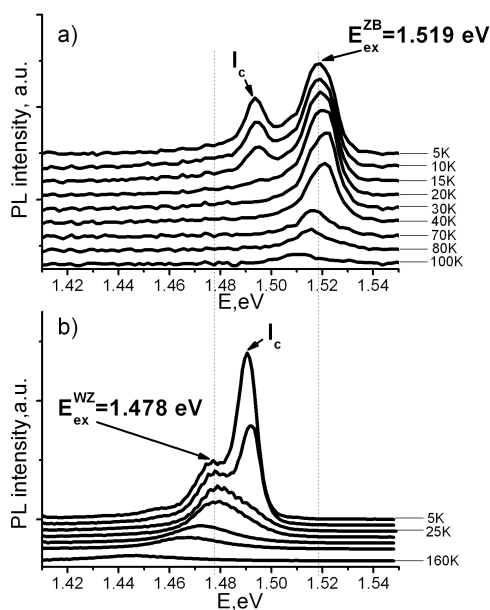


Fig.2 a) Temperature dependence of PL spectra from the sample with dominant ZB phase; excitation power of 10 mW ; b) Same as in a) for WZ NW sample.

## ОСОБЕННОСТИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Монин А.В., Земцова Е.Г., Швейкина Н.Б., Смирнов В.М.

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический факультет*

Использование золь-гель метода для получения дисперсных порошков применяется уже давно. Известно, что в частицы золя имеют размеры от единиц нанометров до микрон, следовательно, метод является потенциально интересным с точки зрения получения порошков наночастиц.

Ограничивающим фактором при синтезе наночастиц является агрегация частиц при переходе в гель-состояние и далее при дальнейшем удалении частиц растворителя. На устранение этих факторов и направлено данное исследование.

В качестве одного из вариантов решения задачи нами предлагается введение стабилизирующей золь-гель систему добавки, представляющей собой водорастворимый полимер на основе полиэтиленгликолей (ПЭГ). Сопоставление результатов, получаемых в различных условиях позволит выявить оптимальные условия для синтеза наноразмерных частиц.

Была использована разработанная в лаборатории кафедры химии твердого тела СПбГУ методика золь-гель синтеза нанодисперсного оксида алюминия [1], согласно которой в реакционную смесь, содержащую стабилизирующую добавку и зародышевые частицы оксида алюминия, одновременно добавлялись реагенты (нитрат алюминия и калиевая щелочь); скорости добавления регулировались с учетом pH раствора.

Были проведены серии синтезов с добавлением тетраэтиленгликоля (ТЭГ), ПЭГ-20000 и с добавлением изопропилового спирта (ИПС). Результаты исследования образцов



с различным размером частиц, прогретых при 250°C, 500°C и 900°C, были исследованы с помощью СЭМ (Zeiss SUPRA 40VP) и представлены ниже (рисунок 1-6).

Данные визуального анализа результатов СЭМ позволяют судить о превращениях, которые претерпевают частицы оксида алюминия при термической обработке. Очевидно, что ПЭГ-20000 оказался добавкой, позволяющей синтезировать частицы с минимальным (~50 нм) размером частиц, сохраняющие свои размеры в нанометровом диапазоне (до 100 нм) вплоть до 900°C. При использовании ТЭГ частицы претерпевают термическую агрегацию, выводящую их при прокаливании до 900°C за границу наноразмерного диапазона. Изопропиловый спирт (ИПС) оказывает негативное влияние на размер частиц, способствуя высаживанию неорганических солей, которые выпадают из раствора, создавая агрегаты смешанной структуры (AlOOH+KCl).

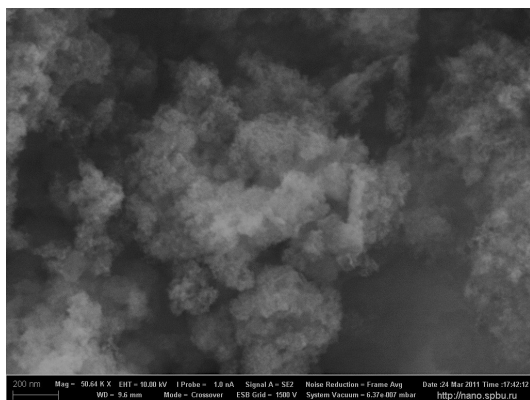


Рисунок 1. ПЭГ 20000, температура 250°C

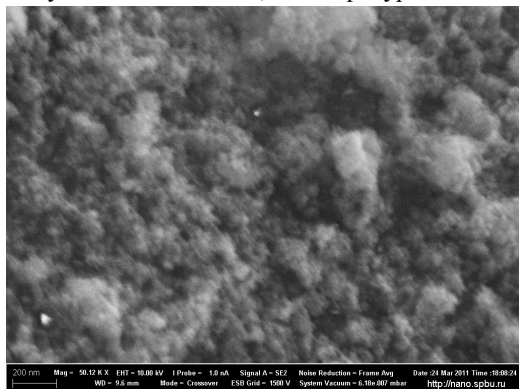


Рисунок 3. ПЭГ 20000, температура 500°C

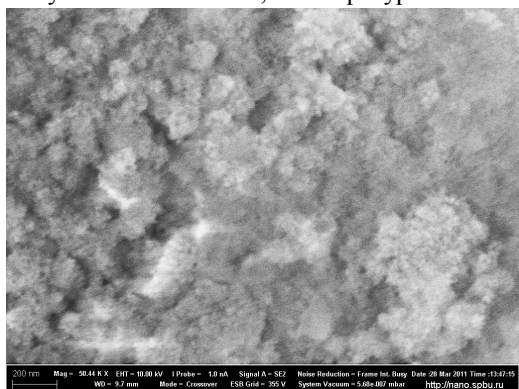


Рисунок 5. ПЭГ 20000, температура 900°C

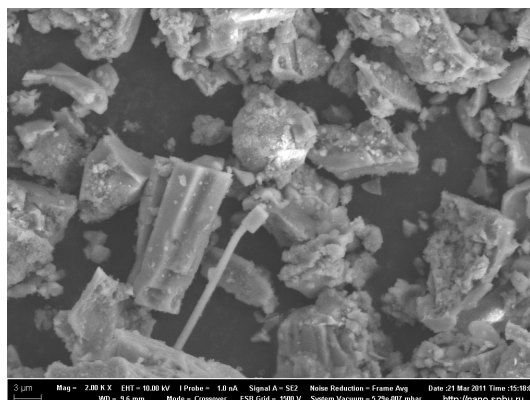


Рисунок 2. ИПС, температура 250°C

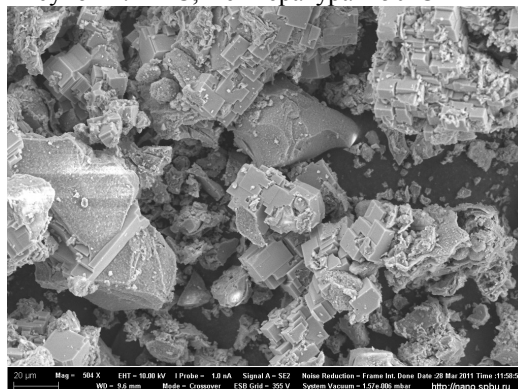


Рисунок 4. ИПС, температура 900°C

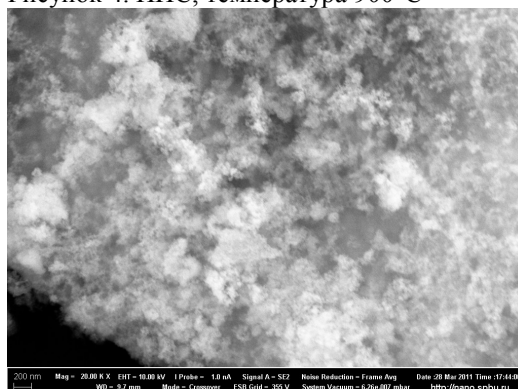


Рисунок 6. ТЭГ, температура 900°C

## ВЫВОДЫ:

1. Стабилизирующая добавка ПЭГ-20000 позволяет синтезировать оксид алюминия с размером частиц около 50 нм, частицы имеют тенденцию к укрупнению до 100 нм при прокаливании образца при 900°C.
2. Тетраэтиленгликоль может применяться для получения наноразмерного оксида алюминия, однако, имеет место агрегация до 150-200 нм при прокаливании образца при 900°C.
3. Изопропиловый спирт оказывает негативное влияние на размер образующихся частиц, способствуя высаживанию неорганических солей, создавая агрегаты смешанной структуры (AlOON+KCl).

## Литература:

1. Монин А.В., Земцова Е.Г., Швейкина Н.Б., Смирнов В.М., Синтез микро- и наночастиц оксида алюминия золь-гель методом, Вестник СПбГУ, серия физика-химия, вып. 4, 2010, 150-153.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», гос. контракт № 16.513.11.3028.

## FEATURES OF SOL-GEL METHOD SYNTHESIS OF NANO-SIZED ALUMINUM OXIDE

Monin A., Zemtsova E., Shveikina N., Smirnov V.

The investigation described in the abstracts presents the ability to obtain nano-sized aluminum oxide by sol-gel method using different stabilizing units such as tetraethylenglycole and polyethyleneglycol. It was shown PEG-20000 to possess the best stabilizing properties while synthesis and during sintering process at 900°C.

## ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ДИАГНОСТИКИ ЗЕЛЕННЫХ ПОДЕЛОЧНЫХ КАМНЕЙ

Сумник К. С., Янсон С.Ю.

СПГУ, Геологический факультет; Kristina939@yandex.ru

Одним из наиболее древних и популярных поделочных камней в XVIII был, так называемый «жад», который получил название от испанского «piedro de jade» – буквально «поясничный камень». Жад считался талисманом, излечивающим болезни почек. «Жад» был широко известен первобытному человеку и применялся им для изготовления декоративных изделий и утвари. Жадом называют два очень похожих минерала: нефрит и жадеит. Кроме этого, название «жад» применяется для обозначения целого ряда непрозрачных зеленых поделочных камней: минералов группы серпентина, гидрограната, офикальцита, скрытокристаллического везувиана, омфацита и некоторых других. Внешне отличить друг от друга эти минералы бывает очень сложно, а порой и невозможно, особенно если исследователь имеет дело с изделием, целостность которого нельзя нарушить.

Несмотря на многовековую известность «жада», диагностике минералов, представляющих данную группу, уделялось необоснованно малое внимание и большинство музейных экспонатов из этих камней не идентифицированы. Актуальность таких исследований связана также и с тем, что на рынке появилось множество изделий из просвечивающих разновидностей благородного серпентинита, которые активно предлагаются под названиями: «хунанский жад», «новый жад» или «корейский жад» и другие.

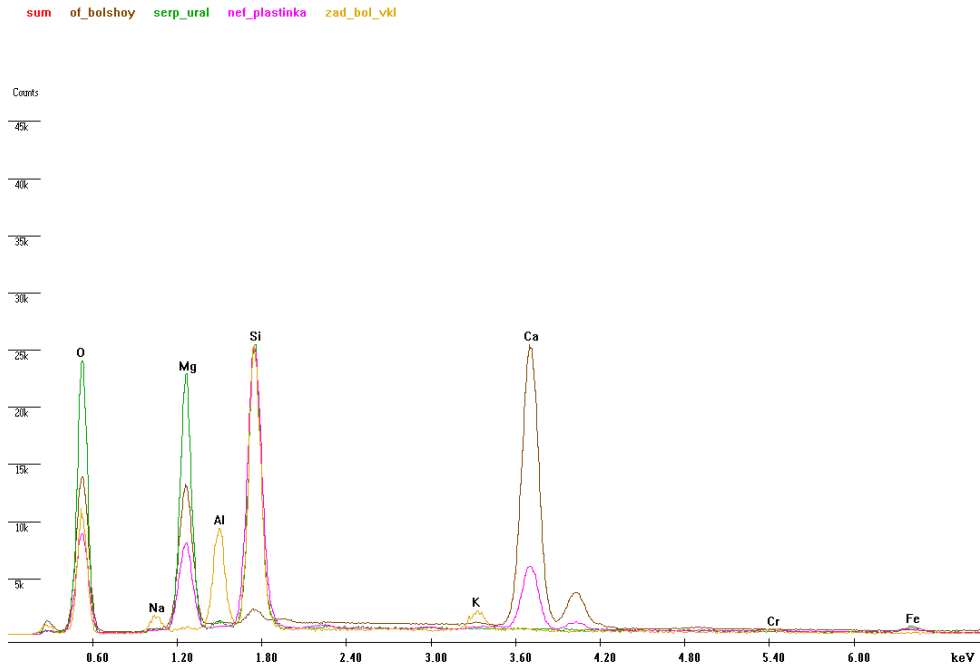
Диагностика минерала в изделии предъявляет особые требования. Камень нельзя царапать, травить кислотой, вынимать из оправы и т.д. Таким образом, для их идентификации подходят только неразрушающие методы диагностики.

Для выбора подходящих методов неразрушающей диагностики была подобрана коллекция, представляющая основные разновидности зеленых поделочных камней, объединяемых по названию «жад». Из таблицы видно, что в качестве диагностики можно использовать такие физические свойства как химический состав, плотность и показатели преломления, которые можно определить не разрушая образца.

минерал	Химическая формула	Твердость	Плотность	Ng	Np	Ng – Np
---------	--------------------	-----------	-----------	----	----	---------

<b>Серпентин</b> (антигорит, хризотил, лизардит)	$(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	2,5-4 (может достигать 6)	2,6 г/см <sup>3</sup>	1,566- 1,575	1,558- 1,567	0,007- 0,009
				1,553- 1,560	1,545- 1,552	0,007- 0,009
				1,555- 1,575	1,545- 1,567	0,008- 0,010
<b>Нефрит</b>	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	6-6,7	2,90–3,20 г/см <sup>3</sup>	1,627- 1,641(55)	1,600- 1,640(88)	0,027- 0,017
<b>Жадит</b>	$\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	6,5-7	3,30–3,36 г/см <sup>3</sup>	1,665- 1,693	1,640- 1,669	0,012- 0,015
<b>Везувиан</b>	$\text{Ca}_{19}\text{Al}_{10}\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4 \times (\text{OH})_{10}$	6,5-6,8	3,32-3,47	1,712- 1,716	1,700- 1,721	0,001- 0,006
<b>Гидрогроссуляр</b> минералы гиббшит-котоит	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3 \times (\text{OH})_{4x}$	6,5-7	3,36–3,57	изотропный минерал N=1,767 – 1,73		
<b>Омфацит</b> разновидность диопсида	$(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Fe,Al})(\text{Si}_2\text{O}_6)$	5,0-6	3.29 - 3.39	1,685- 1,723	1,670- 1,712	0,022- 0,023
<b>Пренит</b>	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	6,5	2,9	1,632- 1,673	1,610- 1,637	0,016

1. Самым простым и дешевым из них является метод гидростатического взвешивания, т.к. плотность этих минералов различна. Недостатком метода является невозможность определения оправленных камней.
2. Показатели преломления в большинстве случаев является характерным признаком определения минерала в небольшом изделии. Однако определение показателя преломления у камней, обработанных кабошоном, может давать ошибку.
3. С помощью ИКС исследований и рентгенофазового анализа можно решить проблемы диагностики зеленых поделочных камней. Недостатком этих методов является ограничение по размеру.
4. Электронно-зондовые исследования выполнены на системе Quanta 200 3D (FEI, Нидерланды) с энергодисперсионным рентгеноспектральным анализатором компании EDAX (США) и электронном микроскопе Hitachi TM-3000 (Япония). Качественный химический состав образцов определялся с гладких поверхностей полированных изделий в условиях низкого вакуума с ненапыленной поверхности препарата при ускоряющем напряжении 15-20 KV. Энергодисперсионные рентгеновские спектры дают однозначный ответ о характере исследуемого образца (*рисунок*). Следует также отметить довольно большую камеру образцов, позволяющую поместить препарат размером до 7×7×5 см.



*Рисунок:* Энергодисперсионные спектры зеленых минералов: серпентина (зеленый), нефрита (розовый), жадеита (желтый), офикальцит (коричневый)

Таким образом, проведенные исследования позволили определить ряд методов, позволяющих, в большинстве случаев, однозначно диагностировать изделия из зеленых поделочных камней. Наиболее быстрым и точным методом является электронно-зондовые исследования.

## **КАТОДО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЛОЕВ SiO<sub>2</sub> НА КРЕМНИИ**

Тимофеева К.А., Барабан А.П., Петров Ю.В.

*Санкт-Петербург, Россия, Санкт-Петербургский государственный университет*

В настоящее время основой широкого класса полупроводниковых приборов являются структуры полупроводник-диэлектрик, в которых в качестве полупроводника наиболее часто используется кремний, а диэлектрика – двуокись кремния. Это определено низкой себестоимостью производства данных материалов и исключительными свойствами структур Si-SiO<sub>2</sub>, а именно межфазовой границы полупроводник-диэлектрик, таких как малая толщина переходного слоя, низкая плотность поверхностных состояний, высокая поверхностная подвижность и другие. В свою очередь диэлектрик обладает такими свойствами, как высокое удельное сопротивление, низкая пористость, высокое поле пробоя, малая концентрация ловушек и незначительная величина встроенного заряда. Вместе с тем ряд внешних воздействий, таких как ионная имплантация, полевое воздействие, радиационное воздействие и др., приводят к

изменениям зарядового состояния таких структур как при создании приборов на их основе, так и в процессе их последующей эксплуатации. Одна из основных проблем в этой связи заключается в изучении свойств и природы активных центров, образующихся в процессе внешних воздействий. Среди этих исследований можно выделить поиск методов, позволяющих относительно быстро и просто отслеживать изменения свойств структур Si-SiO<sub>2</sub> как в процессе их изготовления, так и в результате воздействий, сопровождающих их последующую эксплуатацию, т. е. осуществлять их диагностику. В этом плане несомненный интерес представляют методы катодо- и электролюминесценции в широкой (250-800 нм) области спектра.

Цель данной работы заключалась в получении на основании сравнительного анализа вида спектральных распределений катодо- (КЛ) и электролюминесценции (ЭЛ) структур Si-SiO<sub>2</sub> дополнительной информации о процессах возбуждения, пространственном положении и природе центров люминесценции, проявляющихся в ультрафиолетовой (УФ) области спектра, и изучении возможности использования метода КЛ для диагностики структур Si-SiO<sub>2</sub> с учетом возможности модификации их биографических свойств электронным пучком.

Для достижения поставленной цели были использованы метод электролюминесценции, реализованный в системе электролит-диэлектрик-полупроводник (ЭДП) [1], и метод катодолуминесценции. Спектры ЭЛ регистрировались при положительном смещении кремниевой подложки в диапазоне 250-800 нм на автоматизированной установке на базе светосильного монохроматора МДР-2 в условиях, не приводящих к развитию пробоя в объеме окисного слоя. В качестве электролита использовался 1 Н водный раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Все измерения выполнены при температуре 293 К. Для реализации метода КЛ использовался сканирующий электронный микроскоп Zeiss SUPRA 40VP с системой регистрации катодолуминесценции [Gatan MonoCL3+](#). Регистрация спектров КЛ проводилась в диапазоне 250-800 нм в режиме непрерывного сканирования электронным пучком по поверхности образца. Каждый спектр регистрировался на новом месте образца. Ширина области сканирования 30 мкм. Время сканирования одной строки 1,67 с. Расстояние между строками сканирования 293 нм.

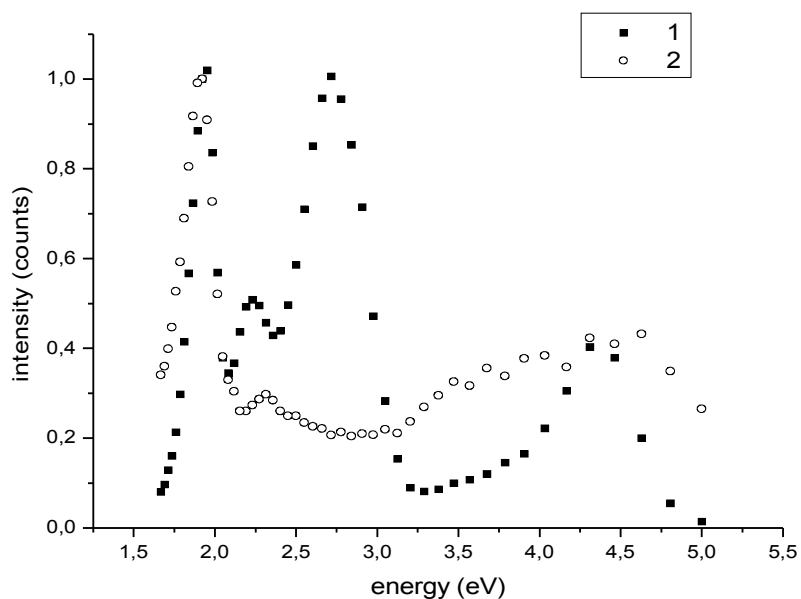


Рис.1. Спектры КЛ (1) и ЭЛ (2) структур Si-SiO<sub>2</sub>, нормированные на интенсивность полосы люминесценции 1,9 эВ.

Время регистрации одной точки на спектре 2 с. Спектральное разрешение – 2 нм. Энергия электронов, возбуждающих люминесценцию, составляла 5, 10, 15 кэВ. Ток пучка составлял 2,8 нА. В работе исследовались структуры Si-SiO<sub>2</sub>, полученные термическим окислением монокристаллического кремния КДБ-10 по стандартным технологиям. Толщины окисных слоев определялись эллипсометрически и составляли 100-150 нм. На рис.1 приведены типичные спектры люминесценции структур Si-SiO<sub>2</sub>, полученные методами КЛ и ЭЛ на структурах одного типа.

Сопоставление данных спектров позволило получить дополнительную информацию о процессах и центрах люминесценции в исследуемых структурах, а также выявить возможности метода КЛ при исследовании биографических дефектов структур Si-SiO<sub>2</sub>. Спектр КЛ структур Si-SiO<sub>2</sub> содержит четыре характеристические полосы излучения, хорошо аппроксимируемые гауссовым распределением. Спектр ЭЛ структур Si-SiO<sub>2</sub>, как было установлено ранее [1], также содержит набор полос излучения, аппроксимируемых гауссовым распределением.

Полученные нами результаты могут быть интерпретированы следующим образом. Наличие в спектрах КЛ структур Si-SiO<sub>2</sub> полос излучения 4,3 и 2,7 эВ связано с образованием силиленового центра непосредственно в процессе регистрации спектров КЛ и данный дефект не являлся биографическим для данных структур Si-SiO<sub>2</sub>. Отсутствие в спектрах КЛ в УФ-области спектра набора полос излучения, проявляющихся в спектрах ЭЛ структур Si-SiO<sub>2</sub>, мы объясняем теми же причинами, что и наблюдаемое гашение УФ-области спектра ЭЛ в случае его регистрации вблизи порога развития процесса ударной ионизации. В этом случае генерация электронно-дырочных пар за счет горячих электронов сопровождалась образованием силиленового центра в слое SiO<sub>2</sub>, расположенном вблизи поверхности кремния (практически в переходном слое), в котором локализованы и центры люминесценции, ответственные за УФ-область спектра. Появление силиленового центра, для возбуждения которого необходимы электроны с энергией ~5 эВ, приводило к перераспределению каналов диссипации энергии горячих электронов. При этом доминирующим процессом становилось возбуждение силиленового центра (появление полосы ЭЛ ~2,7 эВ), а возбуждение биографических центров люминесценции, ответственных за УФ-область спектра ЭЛ, практически прекращалось [1].

1 - Барабан А.П., Дмитриев В.А., Петров Ю.В. Электролюминесценция в твердотельных слоистых структурах на основе кремния. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2009. 195 с, ил. ISBN 978-5-288-04985-9

## CATHODOLUMINESCENCE AND ELECTROLUMINESCENCE OF SiO<sub>2</sub> LAYERS ON SILICON

Timofeeva K., Baraban A., Petrov Y.

Based on comparative analysis of luminescence centers spectral distribution in Si-SiO<sub>2</sub> structures derived by means of cathode luminescence and electroluminescence, excitative processes and localization area of luminescence centers emerging in the ultraviolet (UV) part of the electromagnetic spectrum have been investigated. The fact that electroluminescence in this spectral range is caused by excitation of luminescence centers located in close proximity to Si-SiO<sub>2</sub> interphase is described. In case of cathode luminescence, emission bands with peak points at energy values equal to ~4,3 and ~2,7 eV observed in the spectrum are related to emerging of silicon centers in the area of Si-SiO<sub>2</sub> interphase.



## МИКРО- И НАНОТРУБКИ $As_2S_3$ И $AgAsS_2$ , СИНТЕЗИРУЕМЫЕ В УСЛОВИЯХ “МЯГКОЙ” ХИМИИ

Л.Б. Гулина, В.П. Толстой

*Химический факультет Санкт-Петербургского Государственного Университета*

Микро- и нанотрубки неорганических веществ, как известно, имеют уникальный набор ряда физико-химических свойств и их применение на практике открывает возможности для создания новых материалов. Среди методов их синтеза особое место занимают методы, основанные на процессах “сворачивания” тубулярных структур из наноплоскостей соответствующих веществ. В частности, данные условия достигаются при гидротермальном синтезе при повышенных температурах и давлении.

В настоящей работе предложен ряд методических приемов, при использовании которых микро- и нанотрубки могут быть получены в условиях “мягкой” химии при комнатной температуре и с использованием водных растворов реагентов. Особенности синтеза показаны на примере получения микро- и нанотрубок  $As_2S_3$  и  $AgAsS_2$ . При выборе условий их синтеза варьировали концентрации и pH растворов реагентов и время обработки ими. Исследование синтезированных соединений выполняли методами СЭМ, рентгеноспектрального микроанализа, ИК-Фурье спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Изображение одной из синтезированных нанотрубок  $AgAsS_2$  показано на рис. 1.

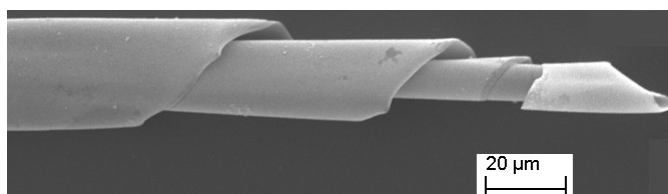


Рис. 1. Изображение нанотрубки  $AgAsS_2$ , полученное методом СЭМ.

В результате выполненной работы были найдены условия синтеза микро- и нанотрубок  $As_2S_3$  и  $AgAsS_2$  с толщиной стенок 50-200 нм, диаметром от нескольких сотен нанометров до 30 мкм и длиной до нескольких миллиметров.

## MICRO- AND NANOTUBULES OF $As_2S_3$ AND $AgAsS_2$ SYNTHESIZED IN “SOFT” CHEMISTRY CONDITIONS

L. Gulina, V. Tolstoy

For the first time the conditions of synthesis of  $As_2S_3$  and  $AgAsS_2$  micro- and nanotubules were defined. Investigation of the synthesized scroll-like structures was carried out by SEM, EPMA, FTIR and Raman spectroscopy.

## НИТЕВИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3 - x\text{SeO}_2$

Томаев В.В.<sup>1</sup>, Петров Ю.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, кафедра лазерной химии и лазерного материаловедения, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26.

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра электроники твердого тела, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская 1.

Методом вакуумного напыления на стеклянные подложки последовательно нанесены пленки PbSe и In.

Показана возможность формирования нитевидных нанокристаллов  $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3 - x\text{SeO}_2$  на поверхности этих пленок после окисления в атмосфере сухого воздуха при температуре  $550^\circ\text{C}$ .

**Введение.** Повышенный интерес к нанонитям из оксидных полупроводников связан с наличием уникальных физико-химических свойств, обусловленных их кристаллическим строением и размерными факторами [1-8]. Соотношение длины монокристаллов к поперечному размеру достигает  $10^4$  при диаметре кристаллов не более 50 нм. Отсутствие структурных дефектов в нанонитях определяет близкие к предельным характеристики, такие как механическая прочность, подвижность носителей заряда.

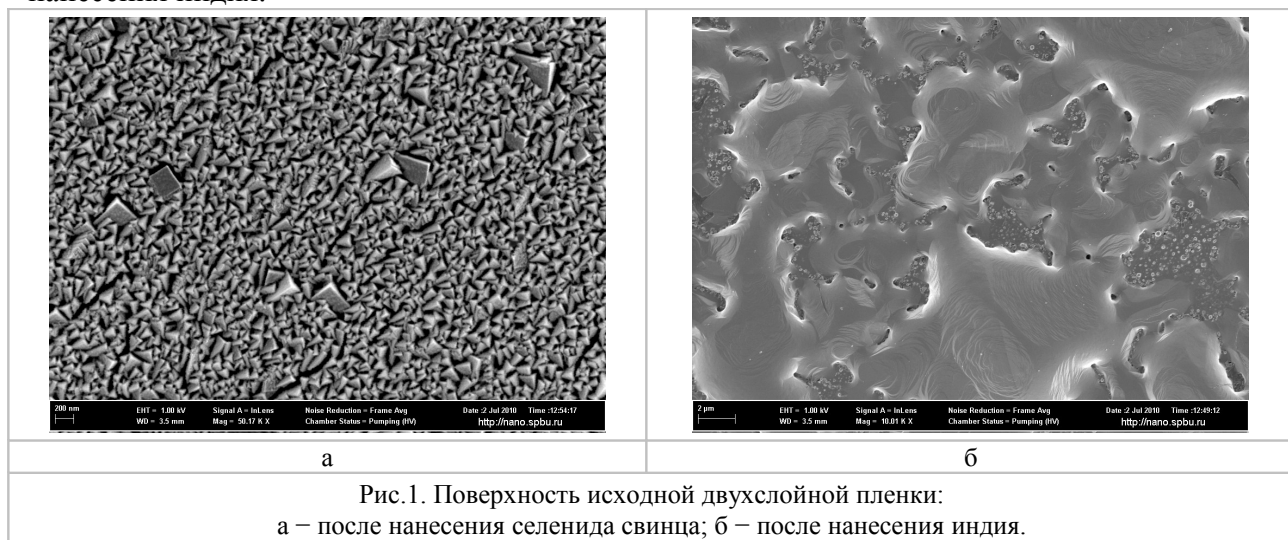
**Экспериментальная часть.** Пленки (PbSe) и индия (In) были получены в вакуумной установке УВН-71П-3 методом напыления на стеклянные подложки марки С-29.

Пленки окислялись в атмосфере воздуха при температуре  $550^\circ\text{C}$  и времени окисления 60 и 120 мин.

Методом сканирующей электронной микроскопии были исследованы поверхности и сколы, как исходных пленок, так и окисленных.

Методом рентгеновского микроанализа проведена качественная и количественная оценка элементного состава в приповерхностной области всех исследуемых пленок.

На рис.1 представлены микрофотографии двух поверхностей исходной двухслойной пленки на разных стадиях нанесения слоев. На рис.1а изображен фрагмент поверхности пленки после нанесения селенида свинца, а на рис.1б фрагмент поверхности пленки после нанесения индия.



На рис. 2 представлены микрофотографии поверхностей двухслойной пленки, в результате окисления при температуре  $550^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха при временах окисления 60 и 120 мин соответственно.

По сравнению с поверхностью исходной пленки (рис. 1б), на поверхности пленки окисленной при 550 °С, в течение 60 мин (рис. 2а) можно наблюдать появление шарообразных выделений, похожих на капли, размер которых изменяется в диапазоне 150÷250 нм. На поверхности пленки, окисленной при 550 °С в течение 120 мин (рис. 2б), над поверхностью пленки, можно наблюдать нитевидные кристаллы.

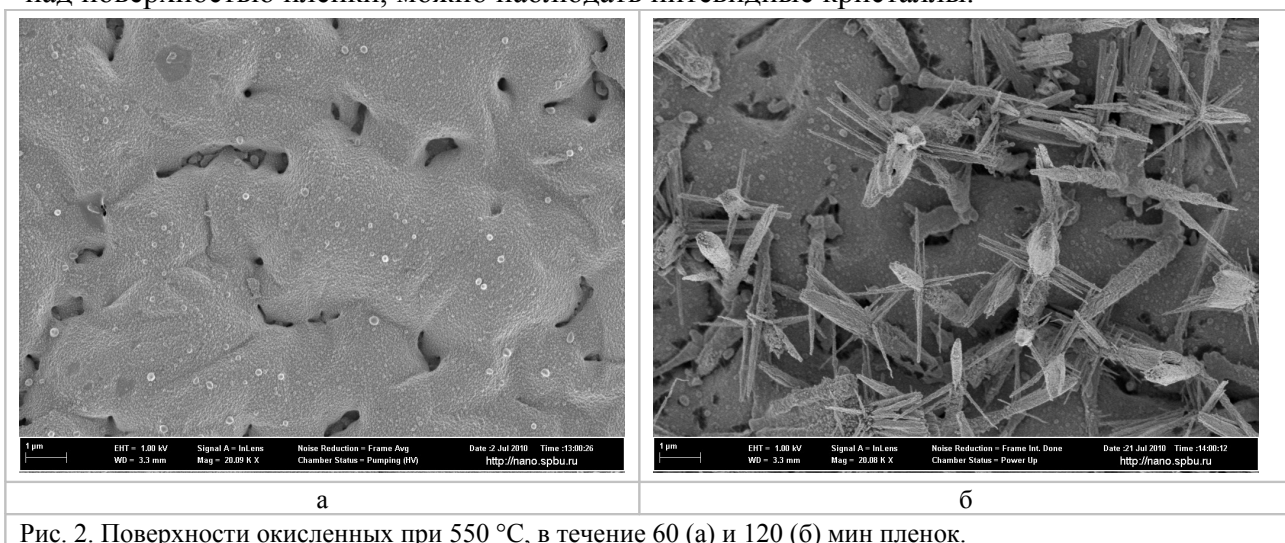


Рис. 2. Поверхности окисленных при 550 °С, в течение 60 (а) и 120 (б) мин пленок.

### Заключение.

Предложен, отличный от традиционных методов газофазной эпитаксии и молекулярно-пучковой эпитаксии метод выращивания нитевидных кристаллов.

Получен перспективный для практической реализации пленочный композитный материал, нанесенный на стеклянную подложку С-29. Материал состоит из множества разориентированных нитевидных нанокристаллов состава  $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3 - x\text{SeO}_2$  с диапазоном изменения по  $x$  от 0,10 до 0,15, которые основаниями вмонтированы в матрицу композита, состоящего из оксида индия, селенита и оксида свинца.

Поперечный размер большинства нитевидных кристаллов составляет ~50 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00452).

Работа выполнена с использованием оборудования Междисциплинарного Ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии» СПбГУ.

### Литература.

- Бережкова Г.. В. Нитевидные кристаллы. М., «Наука», 1969. 158 с.
- Гиваргизов Е. И., Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара, М., Наука, 1977, 304 с.
- Wagner R.S. and Ellis W.C. The Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Crystals Growth and its Application to the Silicon // Trans. Met. Soc. AJME., 1965. V.233. №6. P.1053-1064.
- Wagner R.S. and Doherty C.J. Controlled Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon Crystals // J. Electrochem. Soc., 1966. V.113. № 12. P.1300-1305.
- Wagner R.S. Defects in Silicon Crystals Growth by the VLS Techhnique // J.Appl.Phys., 1967. V.38 № 4. P.1554-1560.
- Wagner R.S., Doherty C.J. Mechanism of Branching and Kicking dicing VLS Crystals Growth // J. Elektrochem. Soc., 1968. V.115. № 1. P.93-99.
- Сыркин В.Г. Материалы будущего. О нитевидных кристаллах металлов. М.: Наука, 1990. 191 с.

- Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения. Обзор. // Физика и техника полупроводников, 2009, том 43, вып. 12, С.1585–1628.

### **NANOWHISKERS (1-x) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - xSeO<sub>2</sub>**

Томашев В.В.<sup>1</sup>, Петров Ю.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>St. Petersburg State University, Department of Chemistry, 198504, Saint-Petersburg, Petrodvorets, University Ave 26.

<sup>2</sup> St. Petersburg State University, Department of Physics, Department of Solid State Electronics, 198504, St. Petersburg, Petrodvorets, Ulyanovsk 1.

The PbSe and In films were successively deposited by vacuum deposition on glass substrates. It demonstrated the possibility of the forming of nanowires (1-x) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - xSeO<sub>2</sub> on the surface of these films after oxidation in dry air at a temperature of 550° C.

### **МЕХАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОФРАГМЕНТОВ AgI**

В.В. Томаев, Ю.С. Тверьянович, М.Д. Бальмаков

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,  
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26.

e-mail:tvaza@mail.ru

Синтезирован наноструктурированный порошок состава AgI, полученный с использованием обменной реакции водных растворов AgNO<sub>3</sub> и KI. Определен размер кристаллитов методом сканирующей электронной микроскопии.

Нанопорошок AgI, модифицированный в шаровой вибрационной мельнице VIBRATOR GM-945B, состоит из мелких (30÷70 нм) и крупных (500÷1000 нм) нанокристаллов. Поверхность последних характеризуется выраженной огранкой, типичной для гексагональной фазы β-AgI. Большинство мелких расположено на поверхности крупных.

Полученные результаты обсуждаются в рамках модельных представлений, описывающих микроскопический механизм образования нанокристаллов иодида серебра в процессе механомодифицирования.

**Введение.** Одной из важных задач в материаловедении является проблема создания новых суперионных материалов, еще более высокопроводящих, чем существующие [1,2].

Значительных результатов при получении суперионного проводника на основе иодида серебра при комнатных температурах можно достичь, если использовать метод механомодифицирования [3-6].

Целью работы является получение методом механомодифицирования наноматериалов и исследование их структурных изменений.

**Эксперимент.** Методом обменной реакции водных растворов AgNO<sub>3</sub> и KI получен исходный мелкокристаллический порошок AgI, а в шаровой вибрационной мельнице проведено его измельчение.

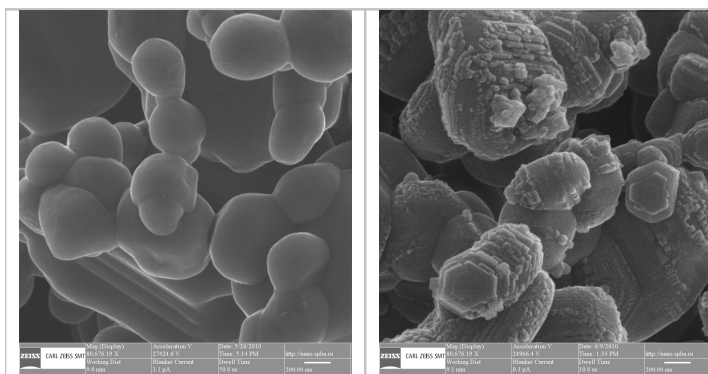


Рис. 1. Микрофотографии порошков AgI:

до модифицирования

после модифицирования

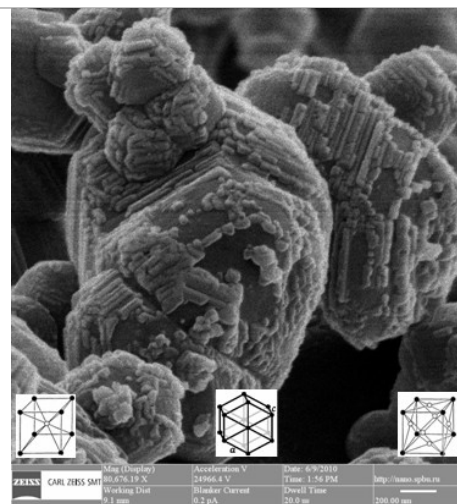


Рис. 2. Морфология частиц  $\beta$ -AgI после механомодифицирования.

Методом сканирующей электронной микроскопии исследовано два типа порошков: образцы исходного порошка AgI; образцы порошка AgI после диспергирования в шаровой мельнице. На рис.1 представлены микрофотографии этих типов образцов. Можно заметить, что диапазон изменения размера частиц порошка после измельчения практически не изменился и составляет по-прежнему  $500 \div 1000$  нм. Также, на поверхности частиц можно наблюдать появления более мелких кристаллитов, с характерным размером порядка 40 нм. Их количество достаточно велико. Они покрывают большую часть поверхности крупных кристаллитов (см. рис. 2).

На рис. 2 приведены также кристаллические структуры AgI. При комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении существуют две фазы иодида серебра:  $\beta$ -AgI со структурой вюрцита и метастабильная  $\gamma$ -фаза со структурой сфалерита [5,6].

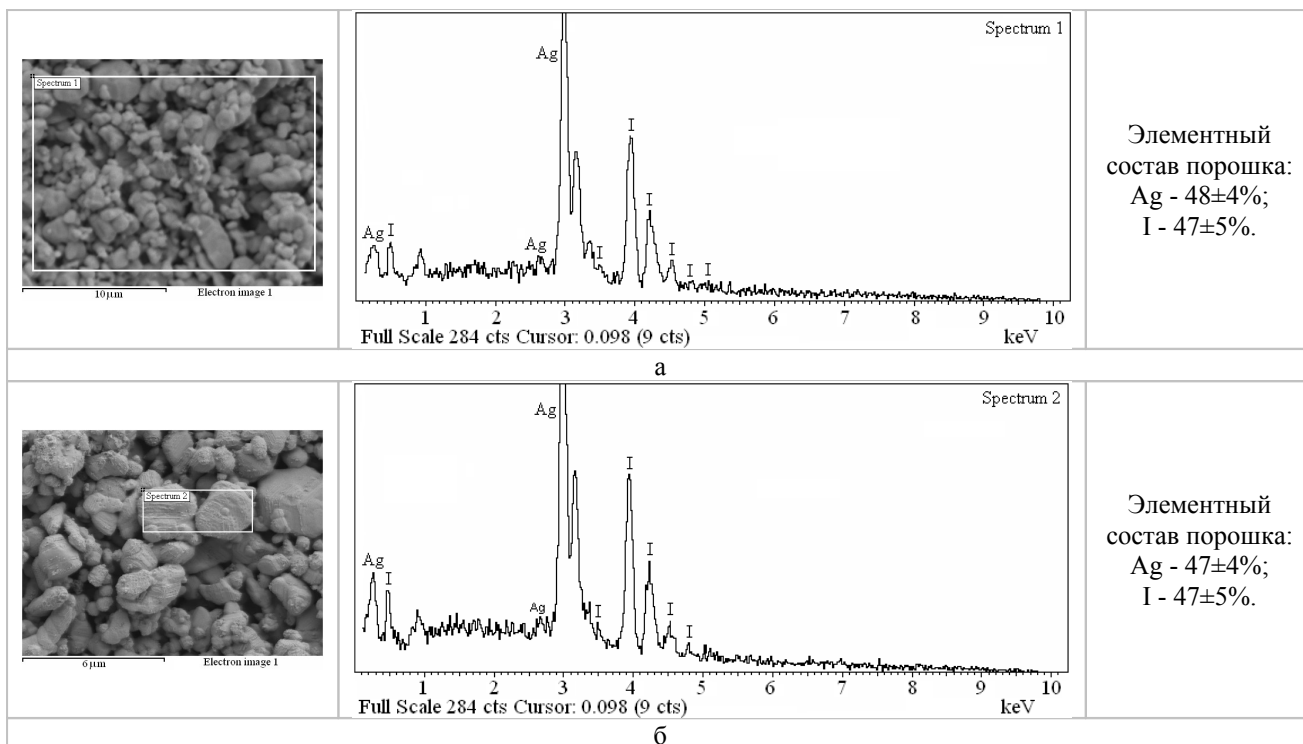


Рис. 3. Результаты рентгеновского микроанализа: до (а) и после (б) механомодифицирования порошка AgI.

Высокопроводящая  $\alpha$ -модификация AgI, имеет гранецентрированную кубическую решетку, устойчива при температурах выше 146 °С, что существенно ограничивает возможности её практического использования. При  $\alpha \rightarrow \beta$  переходе ионная проводимость скачком уменьшается в  $10^5$  раз. Исследование микроструктуры образцов были дополнены рентгеноспектральным микроанализом, позволяющим определять химический состав выделенных областей. На рис. 3а и 3б приведены данные рентгеноспектрального микроанализа для двух типов порошкообразных пленок: а – образцы исходного порошка AgI; б – образцы порошка AgI после диспергирования в шаровой мельнице. Результаты для обоих типов пленок (а и б) оформлены в виде снимков микроструктур исследуемых областей образцов, рентгеновских спектров (интегральный отклик от всей площади выделенного прямоугольника) и таблиц данных в атомарном соотношении присутствующих элементов.

**Заключение.** В результате механомодифицирования исходного мелкокристаллического порошка AgI, имеющего диапазон изменения размера кристаллитов 500÷1000 нм, происходит огранка частиц порошка без заметного изменения размера, соответствующее фазе  $\beta$ -AgI и образование на поверхности всех кристаллитов более мелких кристаллов, имеющих характерный размер ~40 нм.

Элементный состав, оцененный методом количественного рентгеновского микроанализа с выбором анализируемой области по площади, как исходного порошка AgI, так и измельченного, соответствует стехиометрическому соединению AgI.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИАС НИД: 12.0.49.2009.

Работа выполнена с использованием оборудования Междисциплинарного Ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии» СПбГУ.

#### 1. ЛИТЕРАТУРА.

- [1] Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела: В 2 т. Том I. СПб.: Изд. СПбГУ, 2000. 616 с.
- [2] Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела: В 2 т. Том II. СПб.: Изд. СПбГУ, 2010. 1000 с.
- [3] Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986, 306 с.
- [4] Ениколопов Н. С. Твердофазные химические реакции и новые технологии // Успехи химии. 1991. Т.60, №3. С.586-594.
- [5] Бутягин П. Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии. // Успехи химии, 1994, т.63, №12, С.1031–1043.
- [6] Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ. // Успехи химии, 2006, т.75, №3, С.203-216.

#### MECHANO-MODIFICATION OF THE AgI NANOFRAGMENTS

Тomaev V.V. , Tveryanovich Y.S. , Bal'makov M.D.

*St. Petersburg State University, Department of Chemistry, 198504, Saint-Petersburg, Petrodvorets, University Ave 26.*

It was synthesized nano-structured powder composition of AgI, obtained by using the exchange reaction of aqueous solutions of AgNO<sub>3</sub> and KI. And it was defined the size of the cristallines by scanning electron microscopy.

Nanopowder of AgI modified in a ball vibrational mill named VIBRATOR GM-945B consist of small (30÷70 nm) and large (500÷1000 nm) nanocrystals. The surface of the last is characterized by a severe cut typical for hexagonal phase of  $\beta$ -AgI. Most minor nanocrystals is located on the surface of the large ones.

The results are discussed within the framework of model concepts that describe the microscopic mechanism of formation of nanocrystals of silver iodide in mechano-modification.

## СОВРЕМЕННЫЕ И ТРАДИЦИОННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОДГОТОВКИ ОБРАЗОВ ДЛЯ ВРПЭМ, ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ.

Убийвовк Е. В.

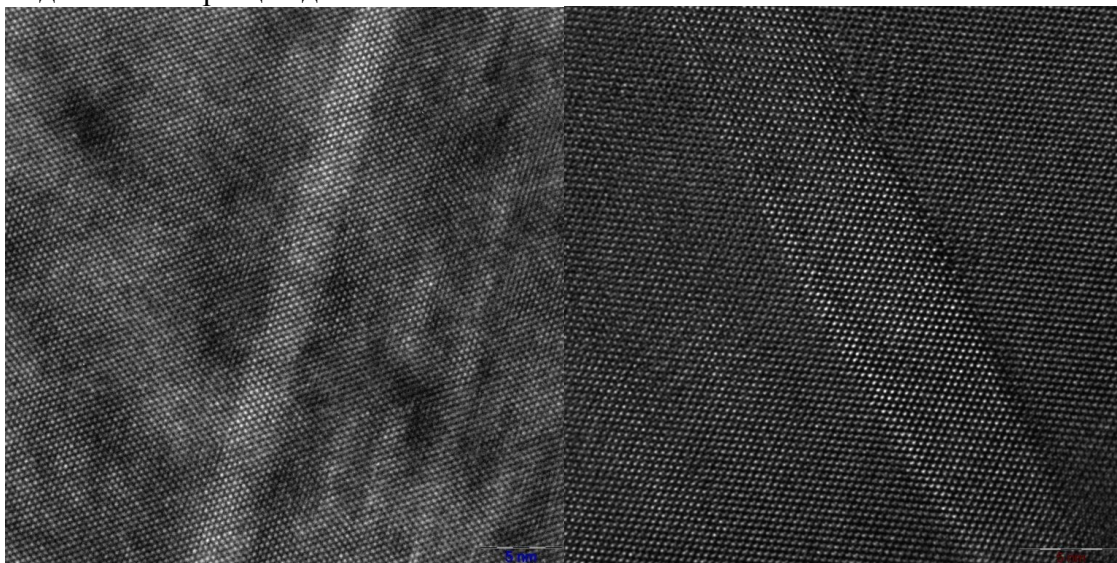
СПбГУ

In the report will be presented of the equipment MRC "Nanotechnology", to prepare samples for HRTEM and STEM.

Однажды Герес Томас, будучи директором Национального Центра Электронной Микроскопии, Калифорнийского Университета в Беркли сказал: «У нас достаточно хороших микроскопистов, проблема в хороших образцах». Он имел в виду, что интересный, качественно сделанный образец – это залог хорошего результата. Действительно, процесс подготовки образца достаточно трудоемкий, требует знаний, опыта, и подчас везения, при этом процент отбраковки очень высок.

На сегодняшний день существует множество методик подготовки образцов, многие исследователи прибегают к старым проверенным методам и добиваются отличного результата, тратя на подготовку образца недели, другие добиваются результата за несколько часов, используя более сложное и дорогостоящее оборудование. Что касается подготовки полупроводниковых структур, например, для изучения поперечного среза, то ранее прибегали к весьма стандартным процедурам: склейка, механическая шлифовка, полировка, ионное травление. С появлением возможности вырезать «ламели» фокусированным ионным пучком (FIB) время на изготовления одного образца сократилось до одного часа. Однако в результате специфики ионного травления и ионной полировки происходит повреждение материала в виде аморфного слоя, кроме того в большинстве системах FIB в процессе подготовки происходит имплантация галлия в образец. Толщина поврежденного слоя может варьироваться в пределах 10-30 нм и его наличие в ПЭМ не позволяет получить четкое изображение в фазовом контрасте и существенно искажает информацию. Современное оборудование позволяет удалять поврежденный слой, используя низкоэнергетический фокусированный пучок ионов.

В докладе будут представлены возможности оборудования МРЦ «Нанотехнологи», для подготовки образцов для ВРПЭМ и РПЭМ.



ВРПЭМ изображение гетероструктуры GaAs/AlGaAs.(справа) с поврежденным слоем, (слева ) поврежденный слой удален.



## РАЗРАБОТКА (U-Th)/He МЕТОДА ПРЯМОГО ИЗОТОПНОГО ДАТИРОВАНИЯ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА

Якубович О.В.<sup>1</sup>, Иванов Д.В.<sup>1</sup> и Шуколюков Ю.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский Государственный Университет, Геологический факультет, Университетская наб. 7/9

<sup>2</sup> Институт Геологии и Геохронологии Докембрия РАН, наб. Макарова, 2

Первые попытки определения возраста минералов (U-Th)/He методом изотопного датирования были предприняты еще в начале XX века [1]. В основе этого метода лежит  $\alpha$ -распад  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$ , одним из стабильных продуктов которого является  $^4\text{He}$ . По количеству накопленного радиогенного гелия определяют «гелиевый возраст» минерала. Однако из-за высокой скорости миграции гелия значения возраста, полученные (U-Th)/He методом, оказывались сильно заниженными (относительно других изотопных систем) [2], поэтому его применение было ограничено. Даже незначительное увеличение температуры (100-200°C) приводит к частичной или полной потере гелия минералом.

Однако существует группа минералов – самородные металлы – в которых устойчивость (U-Th)/He изотопной системы может оказаться аномально высокой. В последние годы был детально изучен механизм миграции гелия и других благородных газов в технических металлах, и была открыта особенность, из-за которой миграция гелия в них сильно затруднена – а именно образование гелием атомных кластеров – пузырьков нанометровых и больших размеров [3-4]. Атомы инертного газа гелия имеют симметричную и прочную электронную оболочку ( $1s^2$ ) и не обладают способностью «присоединять» чужие или легко «отдавать» собственные электроны. Попадая в кристаллическую решетку металлов, гелий сильно изменяет распределение валентной зарядовой плотности в ней. Рассчитанные значения энергии растворения гелия в металлах показали, что гелий практически совсем не растворяется в них [5].

Анализ полученных для технических металлов экспериментальных данных и теоретическая интерпретация привели нас к выводу о возможности очень хорошей устойчивости гелия в структуре таких металлов вплоть до температур их плавления. На этом основании мы предполагаем, что и самородные металлы должны обладать подобным же свойством сохранять радиогенный изотоп  $^4\text{He}$  и поэтому служить хорошими (U-Th)/He изотопными геохронометрами.

В среднем в самородном золоте содержание урана составляет порядка  $10^{-7}$  г/г. Тем не менее, количество гелия, накопленного за миллионы - сотни миллионов лет в результате радиоактивного распада, вполне достаточно для надежного измерения даже из микрограммовых навесок.

Одним из важных этапов разработки метода прямого изотопного датирования самородного золота и других самородных металлов является определение формы нахождения урана и гелия в минерале.

**Уран в самородном золоте.** Несмотря на огромное количество литературы о самородном золоте, об уране, а точнее о форме его нахождения в золоте практически ничего не известно, кроме того, что он распределен крайне неоднородно [6]. В результате проведенного нами радиографического исследования удалось дополнительно установить, что в самородном золоте выделяются как зоны богатые ураном, так и полностью его лишенные. И в некоторых случаях удается наблюдать мелкие, менее микрона, богатые ураном включения.

**Гелий в самородном золоте.** Косвенным доказательством наличия микропузырьков-кластеров гелия в структуре технических металлов, является кинетика миграции гелия в ней. Ее важнейшая особенность – интенсивное выделение гелия только при высоких

температурах, приближающихся к точке плавления металла, и взрывообразное выделение гелия вблизи температуры плавления (burst-эффект) [7]. Поэтому для исследования формы нахождения гелия в структуре самородного золота нами были проведены эксперименты по ступенчатому отжигу (масс-спектрометр МСУ-Г-01-М с чувствительностью порядка  $10^5$  атомов  $^4\text{He}$ ). В результате этих экспериментов было показано, что действительно большая часть гелия выделяется из золота только после его плавления, а значения миграционных характеристик (частотного фактора и энергии активации) достигают крайне высоких значений ( $E=160$  ккал/моль,  $k_0 = 6 \cdot 10^{23}$  - больше теоретически возможного).

Такая особенность выделения радиогенного гелия из самородного золота характерна практически для всех образцов – даже для тех, в которых содержание радиогенного гелия очень мало, порядка  $10^{-9}$  см<sup>3</sup>/г – трудно представить, что даже такие количества гелия не могут раствориться в металле. Поэтому единственным достоверным доказательством именно кластерной формы нахождения гелия в самородных металлах является их прямое наблюдение, скорее всего методами просвечивающей электронной микроскопии.

- [1] Rutherford E., (1906) Radioactive Transformations. N.Y.: Charles Scriber's Sons. 180. p.
- [2] Герлинг Э.К., (1961) Современное состояние аргонового метода определения абсолютного возраста и его применение в геологии. М.-Л.; Изд-во АН СССР, 130 с.
- [3] Trinkaus H., Singh B.N., (2003), Helium accumulation in metals during irradiation- where do we stand?, Journal of Nuclear Materials, v. 323, no. 2-3., p.229-242.
- [4] Клявин О.В., Николаев В.И., Смирнов Б.И., Хабарин Л.В., Чернов Ю.М., Шпейзман В.В. (2008). Механодинамическая диффузия атомов гелия в пористую медь. Физика твердого тела. т. 50, вып.5, с.794-797.
- [5] Коротеев Ю.М., Лопатина О.В., Чернов И.П., (2009) Структурная стабильность и электронные свойства системы Zr-He: расчеты из первых принципов. Физика твердого тела, т. 51, с. 1509–1516
- [6] Eugster O., Niedermann S., Thalmann C. et al., (1995), Noble gases, K, U, Th, and Pb in native gold, Journal of Geophysical Research, v.100, no. B12, p.24677-24689.
- [7] Компаниец К., (2009)., К проблеме выбора сталей для реактора ДЕМО. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез, вып. 3, с. 16—24

## **DIRECT ISOTOPE (U-Th)/He DATING OF NATIVE GOLD**

Yakubovich O.V., Ivanov D.V., Shukolyokov Yu.A.

Relatively quick migration of helium from crystal structures has been known for a long time. However, there is a group of minerals – native metals – where the stability of helium can be anomalously high. Helium, due to its very low solubility in technical metals, assemble in atomic clusters - “bubbles” of nanometre size. Migration of helium “bubbles” as a whole from the crystal structures needs relatively high temperature near the melting point of technical metals. One can expect the similar behaviour of helium in native gold as well.

## **КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР III-N ЛОКАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ**

Я.В. Кузнецова\*, М.В. Байдакова, А.А. Ситникова, М.В. Загорянская.

Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им.  
А.Ф. Иоффе РАН

Целью данной работы было изучение структур на основе InGaN/GaN, определение состава и толщины наноразмерных слоев, их кристаллического совершенства, а также условий получения достоверного непротиворечивого набора экспериментальных данных.

Для исследования структур использовались методы рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), локальной катодолюминесценции (КЛ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской дифрактометрии (РД) и рефлектометрии (РР).

Задача определения состава наноразмерного слоя в структурах с одиночной или множественными квантовыми ямами является нетривиальной. Даже для структур с хорошими интерфейсами данные о составе и толщине наноразмерных слоев невозможно извлечь из данных одного метода, например, рентгеновской дифракции. Для корректного определения толщины и состава необходима дополнительная информация о составе и/или толщине слоев, полученная другим методом. Для определения толщины можно использовать ПЭМ, однако с учетом поля напряжений, дающим вклад в дифракционный контраст, значение толщины по данным ПЭМ будет обычно завышенным. В связи с этим необходимо привлечь еще один метод, который позволит определить состав вне зависимости от наличия напряжений в структуре. Таким методом был выбран РСМА. Как было показано ранее, РСМА позволяет определять состав квантовых ям и наноразмерных слоев, толщиной от 3-5 нм. Относительная погрешность определения состава составляет не более 10% относ.

Данные РД для структуры с пятью квантовыми ямами приведены на Рис. 1. Для данной структуры были получены симметричная и асимметричная кривые качания. Наличие осцилляций высоких порядков свидетельствует о том, что структурное совершенство слоев очень высокое. По данным РД можно определить период повторяемости слоев (квантовая яма и барьерный слой), а также наличие напряжений. Поэтому, в первом приближении толщина квантовых ям была определена из данных ПЭМ, она составила 4 нм. Для определения состава с помощью РСМА в первом приближении использовалась толщина квантовой ямы по данным ПЭМ. Полученное первое приближение состава ям (по данным РСМА) и толщины слоев (по данным ПЭМ) использовались для моделирования дифракционных кривых качания. Уточненные значения толщин слоев использовались для повторного расчета состава методом РСМА. Такой итерационный метод позволил определить толщины слоев и состав квантовых ям, причем полученные значения состава методом РСМА попадают в доверительный интервал РД.

В данной работе было показано, что для достоверного определения параметров наноразмерных слоев на основе III-N необходимо построение модели, удовлетворяющей набору экспериментальных данных, полученных совокупностью экспериментальных методов. Только такой подход обеспечивает получение однозначной информации о структуре, составе и толщине слоев квантовых ям в наноразмерных гетероструктурах.

Авторы благодарят В.Н. Жмерика за предоставленные структуры. Работа была сделана в ЦКП "Материаловедение в передовых технологиях" при поддержке Правительства СПб (грант для молодых ученых).

## COMPLEX METHOD FOR STUDY OF NANODIMENSIONAL III-N HETEROSTRUCTURES

Ya.V. Kuznetsova, M.V. Baidakova, A.A. Sitnikova, M.V. Zamoryanskaya

*Ioffe Institute, Polytekhnicheskaya Street, 26, 194021, St. Petersburg,*  
phone. +7(812)2927382, e-mail: [yana@mail.ioffe.ru](mailto:yana@mail.ioffe.ru)

In this paper a complex of methods was applied for study of heterostructures with single and multiple quantum wells. The main aim of the work was to show that a number of methods should be used simultaneously for determination of quantum wells content, thickness of the layers and quality of the structure. Otherwise obtained information cannot be construed unambiguously.

Authors proposed to use x-ray diffraction and reflectometry, transmission electron microscopy, cathodoluminescence and electron probe microanalysis for evaluation of composition of quantum well content. Such measurement can be carried out with relative accuracy up to the 10%. Other important parameters, such as layers thickness, degree of relaxation, piezoelectric fields, and presence of quantum dots can be obtained as well. Importance of supplemental diagnostic is emphasized.

## ИССЛЕДОВАНИЕ «ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ МИЦЕЛЛ» ПОЛИАКРИЛОИЛАМИНОУДЕКАНОАТА НАТРИЯ МЕТОДАМИ КРИО-ПЭМ И АСМ

П. Власов<sup>1</sup>, И. Зорин<sup>1</sup>, И. Макаров<sup>1</sup>, S. Butcher<sup>3</sup>, V. Aseyev<sup>2</sup>, А. Билибин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический Факультет,*

<sup>2</sup>*University of Helsinki, Department of Chemistry*

<sup>3</sup>*University of Helsinki, Institute of Biotechnology*

*198504, С.-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26 e-mail: [ivan\\_zorin@mail.ru](mailto:ivan_zorin@mail.ru)*

Явления самоорганизации в растворах амфифильных веществ, обусловленные межмолекулярными взаимодействиями различной природы, приводят к формированию ассоциатов нанометрового и субмикронного размера – мицелл различного типа, везикул и т.д. Особенностью таких нанообъектов является их динамическая природа – ассоциат постоянно находится в состоянии динамического равновесия с молекулярно дисперсным раствором, имеет место непрерывный обмен молекул между ассоциатами и раствором. Возможности манипулирования такими объектами сильно ограничены условиями их устойчивого существования, однако мицеллярные системы находят широкое применение в различных областях науки и техники.

Полимеризация и химическая сшивка ядра мицеллы может рассматриваться в качестве инструмента, позволяющего зафиксировать форму и размер ассоциата. Построенные таким образом нанообъекты, с одной стороны, представляют собой сшитые в ядре наночастицы, а с другой стороны, являются макромолекулами соответствующих полимеров. Сшитые в ядре полимеризованные мицеллы ионных ПАВ в дальнейшем могут использоваться в качестве основы для формирования послойно-организованных

наночастиц за счет ионного связывания слоев с периферическими функциональными группами, локализованными на поверхности сшитой мицеллы.

Реализация этого подхода требует специального молекулярного дизайна мицеллообразующих веществ, способных вступать в реакции полимеризации или сшивания с образованием ковалентных связей. Солюбилизация сшивающих агентов в мицеллах может рассматриваться в качестве дополнительного формостабилизирующего фактора. Нами были синтезированы полимеризованные мицеллы N-акрилоил-11-аминоундекановой кислоты и ее производных, имеющие молекулярные массы от 10000 до 1000000. Была разработана методика внутримолекулярной сшивки полимеризованных мицелл, позволяющая фиксировать мицеллярную конформацию получаемых полимеров. Сшитые полимеризованные мицеллы характеризуются постоянством формы и размеров в разбавленных растворах, в частности, не проявляют эффекта полиэлектролитного набухания, в отличие от несшитых аналогов [1].

Решающую роль в исследовании «полимеризованных мицелл» играет визуализация полученных макромолекулярных объектов, поскольку только прямое визуальное наблюдение позволяет адекватно и без привлечения модельных представлений оценить реальную форму и размеры частиц. При этом наиболее желательным является наблюдение объектов исследования в нативной среде, а именно – в водных растворах.

В данной работе нами была предпринята попытка сравнительного исследования «полимеризованных мицелл» методами криогенной просвечивающей микроскопии и атомно-силовой микроскопии в сочетании с методами светорассеяния в растворе. Были получены ПЭМ изображения с использованием растворов различной концентрации и с добавками контрастирующих агентов, в различных режимах, в том числе стереоизображения (с различными углами наклона образца).

В мгновенно замороженном водном растворе «полимеризованных мицелл» выявлены не менее 4х типов структур, имеющих видимый размер от 3-5 нм до 60 нм характеризующихся различным контрастом, а, следовательно, и плотностью упаковки. Исследование методом светорассеяния показало наличие в растворе частиц с гидродинамическим радиусом 19-35 нм. На изображениях, полученных методом АСМ видны макромолекулы в клубкообразной конформации, их морфология подобна наиболее крупным агрегатам, наблюдаемым методом крио-ПЭМ.

Сшитые «полимеризованные мицеллы» характеризуются меньшим набором структур – практически отсутствуют контрастные сферические и стержнеобразные объекты диаметром 3-5 нм. Однако контрастные образования в растворе появляются после селективного гидролиза фрагментов сшивателя, что позволяет связать их наличие именно с наличием сшивок, не позволяющих макромолекулам (или их отдельным участкам) принимать конформацию с плотной упаковкой звеньев.

Методами статического и динамического светорассеяния было показано, что полимеризация в присутствии сшивающих агентов приводит к формированию полимеров, обладающих вдвое большей молекулярной массой, чем в случае полимеризации без сшивателя. Селективный гидролиз сшивающих связей приводит к снижению значений молекулярной массы до уровня несшитых полимеров. Следовательно, помимо внутримолекулярной сшивки (в ядре «полимеризованной мицеллы») имеет место и межмолекулярная сшивка, преимущественно по две макромолекулы. Эти данные вполне согласуются с результатами исследования подобных полимеров в органических средах[2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 09-03-00968а

1. I.M. Zorin, T.S. Reznichenko, A.Yu. Bilibin // *Polymer Bull.* 2006, 57, 57-60
2. I.M. Zorin, I.A. Makarov, T.S. Ushkova, A.B. Melnikov, E.A. Antonov, A.Yu. Bilibin // *Macromol. Symp.* 2010, 296, 407–415

## **CRYO-TEM AND AFM INVESTIGATIONS OF SODIUM POLYACRYLOYLAMINOUNDECANOATE 'POLYMERIZED MICELLES'**

P. Vlasov, I. Zorin, I. Makarov, S. Butcher, V. Aseyev, A. Bilibin

Polymerization in micellar aggregates of amphiphilic monomers may be considered as a tool in design of new macromolecular systems based on covalent, ionic and hydrophobic bonding.

In present work several samples of 'polymerized micelles' of sodium 11-acryloylamino undecanoate and cross-linked analogue were investigated with cryo-TEM, AFM, dynamic and static light scattering.

## **ДИЗАЙН НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ**

И.А.Зверева, И.А.Родионов, О.И.Силуков, М.В.Числов, Л.М.Иванюха, Ю.В.Петров

*Санкт-Петербургский государственный университет*

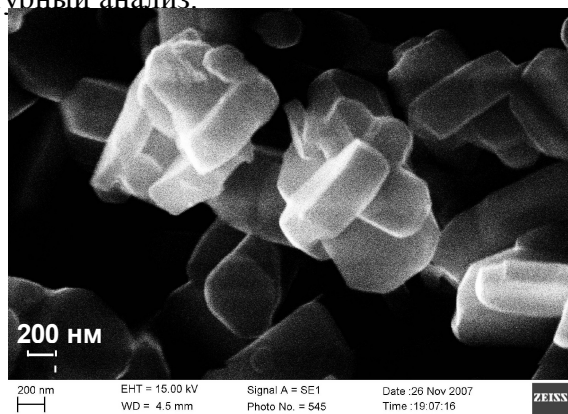
В настоящее время в связи с возрастающими экологическими проблемами в центре внимания широкого круга исследователей находятся фотоиндуцированные процессы с использованием катализаторов для реализации деструктивных методов очистки воды и методов получения водорода путем разложения воды. В качестве катализаторов используются полупроводниковые материалы, которые эффективно поглощают свет и направляют его энергию на деструкцию сорбированных на поверхности молекул. Такие фотокаталитические процессы привлекательны не только с экологической точки зрения, но и становятся энергосберегающими в случае использования в качестве источника излучения солнечного света. Для внедрения фотокаталитических технологий необходимо получение эффективных фотокатализаторов, разработка способов иммобилизации фотокатализаторов и создание реакторов для гетерогенно-катализируемых процессов.

В докладе будут представлены результаты:

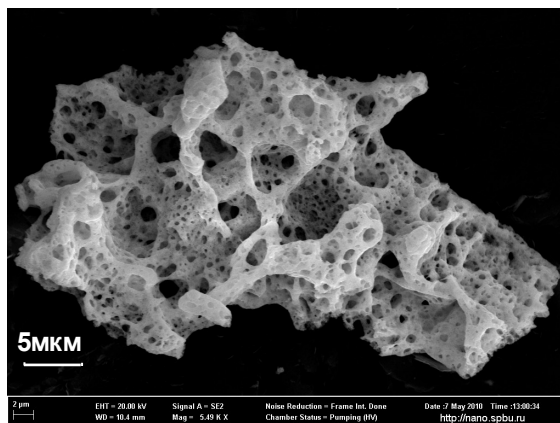
- исследований, направленных на создание принципиально новых фотокаталитических систем на основе наноструктурированных катион-упорядоченных слоистых оксидов;
- разработки эффективного способа иммобилизации фотокатализатора;
- испытаний фотокаталитической активности катализаторов и каталитических покрытий для реакций разложения воды и органических загрязнителей в реакторах различного типа.

Фотокатализаторы со слоистым типом структуры, представляющих собой чередование слоев со структурой перовскита нанометровой толщины и блоков других структурных типов, были синтезированы методами высокотемпературного твердофазного синтеза и методами «мягкой химии» (золь-гель синтез, ионообменные реакции в растворах и расплавах, топохимическое расщепление). Объекты исследования включали сложные оксиды щелочных, щелочноземельных, редкоземельных и d-элементов. Кроме того, для увеличения фотокаталитической активности были получены образцы катализаторов с поверхностью, модифицированной простыми оксидами 3d-элементов.

Образцы катализаторов охарактеризованы методом рентгенофазового анализа. Морфология частиц и их размеры определены методами электронной микроскопии и фотонной корреляционной спектроскопии. Для ряда слоистых оксидов проведен рентгеноструктурный анализ.

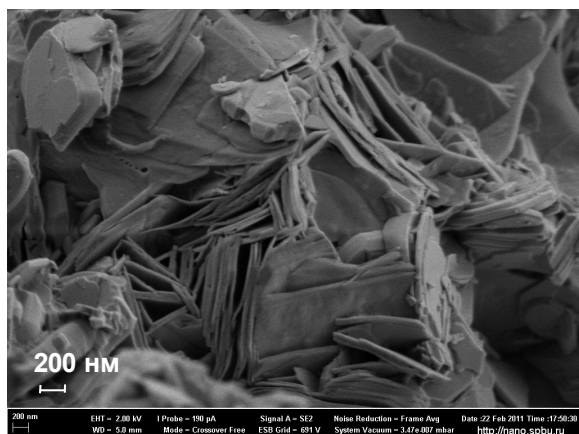


Частицы сложного оксида  $\text{NaNdTiO}_4$ , полученного в ходе высокотемпературного твердофазного синтеза

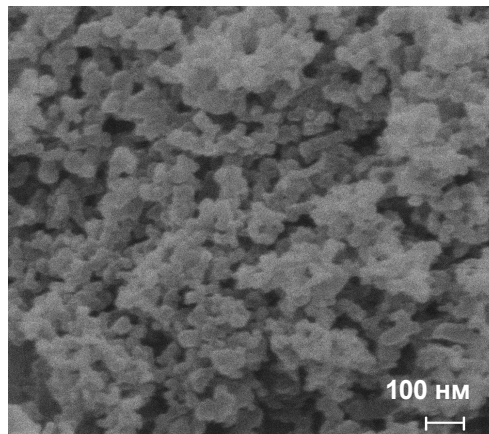


Образец сложного оксида  $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ , полученного по золь-гель технологии

Особое внимание уделено исследованию процессов, протекающих в структуре слоистых фотокатализаторов в воде и во влажной атмосфере (интеркаляция молекул воды в межслоевое пространство и протонирование) и их влияния на фотокаталитическую активность. Именно способность к интеркаляции воды в межслоевое пространство повышает эффективную площадь контакта фотокатализатора с веществом и выделяет катион-упорядоченные слоистые структуры в особый класс каталитических систем.



Расслоение частиц сложного протонированного оксида  $\text{Na}_x\text{H}_{1-x}\text{NdTiO}_4$  во влажной атмосфере



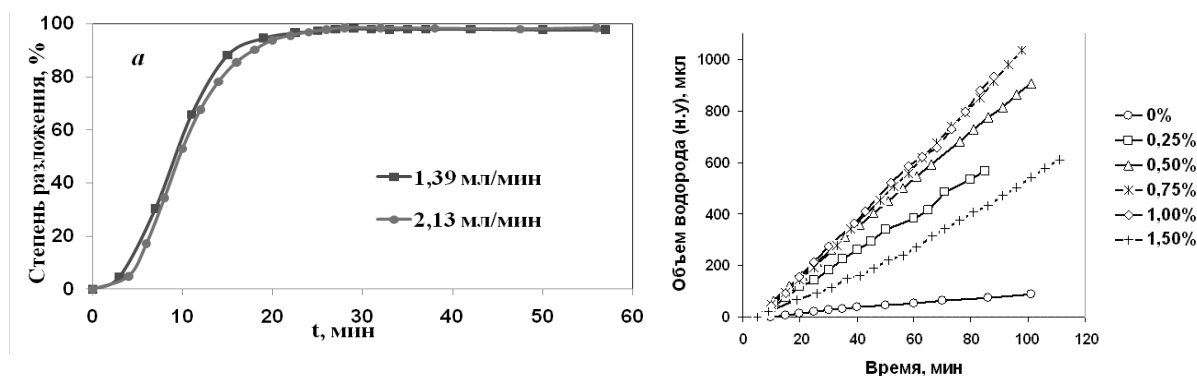
Фотокаталитическое покрытие после гидромеханической обработки (масш. – 100 нм)

Методика иммобилизации катализатора разработана на примере нанокристаллического диоксида титана. К главным достоинствам этой методики относится сохранение размера наночастиц исходного порошка катализатора и его фазового состава, большая однородность и сплошность нанесенных покрытий и их устойчивость к гидромеханической обработке. Созданный по разработанной методике фотокаталитический нанокомпозит использовался для заполнения проточного реактора, в котором проводились эксперименты по разложению при облучении ультрафиолетовым светом модельных органических загрязнителей воды (метилового оранжевого и фенола).

Тестирование фотокаталитической активности диоксида титана и сложных титанатов, танталатов, ниобатов (в том числе и с нанесенными на поверхность наночастицами



оксидов меди, никеля и др. металлов) было проведено в суспензированном состоянии в статическом реакторе для исследования фотоиндуцированного разложения воды.



Степень разложения метилового оранжевого в зависимости от времени облучения и скорости потока (исходная концентрация - 6 мг/л)

Кинетические кривые выделения водорода из суспензий  $\text{TiO}_2$  при различном содержании нанесенных на его поверхность наночастиц NiO

Исследование морфологии частиц фотокатализаторов и поверхности фотокаталитического покрытия проводилось методами сканирующей электронной и ионной микроскопии в МРЦ СПбГУ по направлению «Нанотехнологии».

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-00853) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (контракт № П58).

## DESIGN OF NANOSTRUCTURED CATALYTIC SYSTEMS FOR PHOTOINDUCED PROCESSES

I.A. Zvereva, I.A. Rodionov, O.I. Silyukov, M.V. Chislov, L.M. Ivanyukha, Y.V. Petrov  
St. Petersburg State University

Growing environmental concerns and increasing energy demand force scientists to research photoinduced processes that are promising for destructive water purification and hydrogen production from water.

The current report presents results of the development of the photocatalytic systems based on nanostructured cation-ordered layered oxides, the development of the effective technique for photocatalyst immobilization and investigation of the catalysts activity and catalytic coatings activity in the reactions of model organic water contaminants degradation and in photocatalytic hydrogen production.