

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

ВАСИЛЬЕВ Семен Григорьевич

Пьезоэлектрические, пирозлектрические и упругие свойства
микротрубок дифенилаланина

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

профессор В. Я. Шур

Екатеринбург – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. Литературный обзор	11
1.1 Сегнетоэлектрические и сопутствующие свойства кристаллов	11
1.1.1 Пьезоэлектрические свойства	12
1.1.2 Пироэлектрические свойства	16
1.1.3 Сегнетоэлектрические свойства	19
1.2 Молекулярные кристаллы	24
1.3 Пептиды	25
1.3.1 Что такое пептиды	25
1.3.2 Самосборка пептидных структур	27
1.4 Дифенилаланин	29
1.4.1 Рост микротрубок FF	31
1.4.2 Свойства	33
1.4.3 Фазовый переход	36
1.6 Краткие выводы	38
Глава 2. Исследуемые материалы, экспериментальные установки и методики экспериментов	39
2.1 Исследуемый материал	39
2.2 Экспериментальные установки	39
2.2.1 Оптическая микроскопия	39
2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	40
2.2.3 Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния света	41
2.2.4 Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ)	42
2.2.5 Установка для измерения пироэлектрического тока	45
2.2.6 Сканирующий нанотвердомер	46
2.3 Методики	47
2.3.1 Методика сушки капель раствора	47
2.3.2 Методика подготовки образцов для измерения пьезоэлектрических, пироэлектрических и упругих свойств	49
2.3.3 Методика измерения пьезоэлектрических коэффициентов	51
2.3.4 Методика измерения пироэлектрического коэффициента	54
2.3.5 Методика измерения модуля Юнга	55
2.3.6 Методика измерения пьезоэлектрических резонансов	57
2.4 Краткие выводы	58
Глава 3. Влияние условий роста на морфологию образующихся микро- и наноструктур FF	60

3.1 Влияние содержания воды в растворе на морфологию пептидных микроструктур	60
3.2 Зависимость морфологии микроструктур FF от температуры раствора.....	62
3.3 Зависимость морфологии микроструктур FF от материала подложки	64
3.4 Исследование морфологии нано- и микроструктур FF	65
3.4.1 Островковые структуры	66
3.4.2 Микротрубки и микростержни FF	68
3.5 Оптимальные условия синтеза микротрубок FF	69
3.6 Краткие выводы	69
Глава 4. Исследование кинетики роста микротрубок FF	71
4.1 <i>In situ</i> исследование процесса роста микротрубок FF	71
4.2 Модель роста микротрубок FF	74
4.3 Краткие выводы	79
Глава 5. Исследование пьезоэлектрических свойств	80
5.1 Пьезоэлектрические свойства микротрубок FF	80
5.2 Измерение матрицы эффективных пьезоэлектрических коэффициентов.....	82
5.3 Температурная зависимость коэффициента d_{15}	86
5.3.1 Температурная зависимость при повышенных температурах	86
5.3.2 Отжиг при 140°C	87
5.3.3 Температурная зависимость при пониженных температурах.....	89
5.4 Краткие выводы	90
Глава 6. Исследование пироэлектрических свойств	91
6.1 Измерение пироэлектрического коэффициента	91
6.2 Температурная зависимость пироэлектрического тока	95
6.3 Доменная структура	95
6.4 Краткие выводы	97
Глава 7. Исследование упругих свойств	98
7.1 Измерение модуля Юнга методом наноиндентации	98
7.2 Создание и исследование прототипов пьезоэлектрического резонатора	99
7.2.1 Создание прототипов резонаторов	99
7.2.2 Исследование пьезоэлектрических резонансов прототипов	100
7.3 Краткие выводы	102
Заключение	103
Благодарности	105
Список сокращений и условных обозначений	106
Список литературы	109

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее проработанности.

Пьезоэлектрические и пирозэлектрические материалы широко используются в различных областях современной техники. В последние годы большое внимание уделяется получению биосовместимых материалов, упорядоченных на нано- и микроуровне и обладающих большими пьезоэлектрическими и пирозэлектрическими коэффициентами. Такие материалы необходимы как в биомедицине для создания клеточных структур и биосенсоров, так и в микроэлектронике для разработки биосовместимых элементов. Наилучшими кандидатами для таких применений являются: микро- и нанотрубки, стержни и волокна, самопроизвольно образующиеся из протеинов и пептидов за счет различных нековалентных межмолекулярных взаимодействий.

Исследование процесса самосборки основных биологических строительных блоков позволяет легко и быстро синтезировать биоорганические молекулярные кристаллы заданной геометрии с малым количеством дефектов, а также является одной из фундаментальных проблем физики конденсированного состояния. Особый интерес к исследованию кристаллических микротрубок ароматического дипептида дифенилаланина (FF) обусловлен сочетанием рекордных спектральных и нелинейно оптических свойств [1], а также недавно обнаруженным сильным пьезоэлектрическим эффектом [2], делающим их наилучшим кандидатом для биомедицинских применений. Вместе с тем в настоящее время механизмы образования микротрубок FF, а также их пьезоэлектрические, пирозэлектрические и упругие свойства недостаточно изучены.

Данная работа направлена на исследование формирования и роста микротрубок FF, а также детальное измерение их пьезоэлектрических, пирозэлектрических и упругих свойств. Был детально исследован механизм роста микротрубок FF из раствора, определены компоненты их локальных пьезоэлектрических и

пироэлектрических тензоров, измерен модуль Юнга. Кроме того, были изготовлены и протестированы прототипы электромеханических устройств на основе микротрубок FF.

Таким образом, проводимые исследования актуальны как для решения фундаментальных проблем физики твердого тела, так и для практических применений.

Цель работы заключается в исследовании кинетики роста микротрубок дифенилаланина, а также изучении их пьезоэлектрических, пироэлектрических и упругих свойств.

Для реализации цели были сформулированы следующие основные задачи:

- 1) Изучить кинетику роста и зависимости морфологии микроструктур FF от концентрации раствора, температуры и типа подложки для выявления оптимальных параметров процесса создания микротрубок FF.
- 2) Произвести измерение матрицы локальных пьезоэлектрических коэффициентов и исследовать температурную зависимость коэффициента d_{15} в микро-трубках FF.
- 3) Измерить величину и температурную зависимость пироэлектрического коэффициента микротрубок FF.
- 4) Произвести измерение локального модуля Юнга микротрубок FF методом наноиндентирования.
- 5) Создать прототипы резонаторов на основе микротрубки FF и измерить их пьезоэлектрические резонансы.

Объекты исследования. Исследовались пьезоэлектрические, пироэлектрические и упругие свойства микротрубок дифенилаланина, выращенных из водного раствора.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- 1) Обнаружено влияние концентрации воды в растворе метанола и температуры на морфологию микроструктур FF.
- 2) На основе результатов визуализации формирования микротрубок FF предложена оригинальная модель роста в условиях контролируемой диффузии.
- 3) Впервые определена полная матрица локальных пьезоэлектрических коэффициентов, и прямым методом измерена температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента d_{15} микротрубок FF.
- 4) Впервые измерен пьезоэлектрический коэффициент микротрубок FF и его температурная зависимость.
- 5) Наличие пьезоэлектрического эффекта и визуализация доменов рассматриваются как экспериментальное подтверждение того, что микротрубки FF являются сегнетоэлектриками.
- 6) Впервые методом наноиндентации измерен локальный модуль Юнга микротрубок FF.
- 7) Обнаружены пьезоэлектрические резонансы микротрубок FF и измерена их добротность.

Практическая значимость.

- 1) Определены оптимальные условия роста из раствора, позволяющие воспроизводимо получать микротрубки FF миллиметровой длины, пригодные для практических применений.
- 2) Разработаны методики нанесения электродов на микротрубки FF и их закрепления на подложке.

- 3) Измеренные матрицы локальных пьезоэлектрических и пирозлектрических коэффициентов и модуль Юнга могут быть использованы при проектировании различных биосовместимых функциональных устройств.
- 4) Показано, что на основе микротрубок FF возможно создание материалов для сбора энергии.
- 5) Пр продемонстрирована возможность создания пьезоэлектрических резонаторов на основе микротрубок FF.

Теоретическая значимость.

- 1) Исследован процесс самосборки молекулярных кристаллов.
- 2) Предложено описание роста микротрубок FF в рамках модели контролируемой диффузией агрегации мономеров.
- 3) Экспериментально показано, что микротрубки FF обладают сегнетоэлектрическими свойствами.

Положения, выносимые на защиту.

- 1) Морфология нано- и микроструктур FF, образующихся при высыхании капли раствора определяется соотношением в растворе концентраций воды и спирта и скоростью высыхания капли.
- 2) Впервые экспериментально обнаруженный скачкообразный рост микротрубок FF из раствора, может быть описан моделью контролируемой диффузией агрегации мономеров.
- 3) Наличие впервые измеренного пирозлектрического эффекта и визуализация доменов являются экспериментальным подтверждением того, что микротрубки FF являются сегнетоэлектриками.
- 4) Пьезоэлектрический коэффициент d_{15} и пирозлектрический ток необратимо уменьшаются при нагреве микротрубок FF выше 70°C.

Методология и методы.

Подробные экспериментальные исследования пьезоэлектрических, пироэлектрических и упругих свойств микротрубок FF были получены с использованием современного высокоточного аналитического оборудования. Основной особенностью проведенных исследований является малый размер исследуемых микротрубок FF.

Пьезоэлектрические свойства, пьезоэлектрические резонансы и доменная структура микротрубок FF исследовались с помощью сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика; пироэлектрические свойства - с помощью лабораторной установки на основе схемы Чайновиса; упругие свойства - методом наноиндентации с помощью нанотвердомера; морфология и кинетика роста микротрубок FF - с помощью оптической микроскопии, полуконтактной атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением поверенных и калиброванных средств измерений, надежной статистикой экспериментов, применением современных и независимых методов обработки экспериментальных данных, согласием с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность расчетов подтверждается обоснованностью допущений, а также согласованностью с экспериментальными результатами.

Апробация результатов. Основные результаты были представлены на 1) XIV Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-14) (Екатеринбург, 2013), 2) XX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XX) (Красноярск, Россия, 2014), 3) Третьей школе молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов

(Нижний Новгород, Россия, 2014), 4) 7th Int. Conference "Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials" with Int. Youth Conference "Functional Imaging of Nanomaterials" (PFM-2014) (Ekaterinburg, Russia, 2014), 5) 13th European Meeting on Ferroelectricity (Porto, Portugal, 2015), 6) UK-Russian scientific workshop "Molecular materials: from fundamentals to applications" (Novosibirsk, Russia, 2015), 7) International Workshop "Modern Nanotechnologies" (Ekaterinburg, Russia, 2015), 8) 8th International conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (Vienna, Austria, 2015), 9) XVI Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-16), (Екатеринбург, Россия, 2015).

Публикации и личный вклад автора. Основные результаты исследований опубликованы в 12 печатных работах (в том числе в трех статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и в 9 тезисах Всероссийских и международных конференций).

Диссертационная работа выполнена в лаборатории наноразмерных сегнетоэлектрических материалов Института естественных наук и лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники Института естественных наук УрФУ с использованием оборудования Уральского ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ в рамках исследований, проводимых при частичной поддержке Российского научного фонда (грант 14-12-00812), гранта президента РФ для молодых ученых (контракт 14.Y30.15.6554-МК), Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт 02.A03.21.0006).

Основные результаты работы были получены автором лично. Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились совместно с научным руководителем профессором В.Я. Шуром, зав. лаборатории А.Л. Холкиным и с.н.с. П.С. Зеленовским. Эксперименты по выращиванию пептидных микроструктур, исследованию пьезоэлектрических свойств

проводились совместно с м.н.с. А.С. Нураевой и м.н.с. Д.С. Васильевой. Исследование пьезоэлектрических свойств проводилось совместно с м.н.с. А.А. Есиным. Исследование упругих свойств, анализ и обработка результатов проводились автором лично. Визуализация микротрубок методом сканирующей электронной микроскопии проводилась совместно с с.н.с. Д.С. Чезгановым. Исследование микротрубок методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния света проводилось совместно с с.н.с. П.С. Зеленовским. Соавтор публикаций заведующий лаборатории асимметрического синтеза ИОС УрО РАН В.П. Краснов предоставил растворы FF в воде и в метаноле.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения, списков сокращений и условных обозначений и цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 123 страницы, включая 49 рисунков, 5 таблиц, список сокращений и условных обозначений и список литературы из 155 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Сегнетоэлектрические и сопутствующие свойства кристаллов

Электрическое поле, приложенное к диэлектрическому кристаллу любого из 32 кристаллографических классов, индуцирует появление микроскопических дипольных моментов, которые складываются в макроскопическую поляризацию. Двадцать из этих классов являются пьезоэлектрическими, т.е. поляризация в таких кристаллах может быть вызвана приложением механических напряжений. Десять пьезоэлектрических классов, обладающих одной или несколькими полярными осями (т.е. осями, в положительном и отрицательном направлении которых свойства кристалла различны), конечная макроскопическая поляризация существует и в отсутствие каких-либо внешних воздействий. Такая поляризация называется спонтанной, а диэлектрики, в которых она наблюдается, – полярными [3].

Спонтанная поляризация P_s , является следствием естественной асимметрии элементарной кристаллической ячейки кристаллов. Величина спонтанной поляризации зависит от температуры. Нагрев или охлаждение полярного кристалла приводит к изменению его поляризации и возникновению на гранях, перпендикулярных P_s , электрических зарядов. Такой эффект называется пьезоэлектрическим.

Сегнетоэлектриками называются полярные диэлектрики, обладающие в определенном диапазоне температур спонтанной поляризацией, ориентированной в двух или нескольких направлениях, которые могут быть изменены под действием электрического поля [4, 5]. Следует отметить, что наличие полярной оси среди элементов симметрии точечной группы кристалла в принципе можно установить с помощью рентгеноструктурного анализа, а переключение поляризации – только из электрических измерений.

Таким образом можно сказать, что любой сегнетоэлектрик является пьезоэлектриком и пьезоэлектриков, обратное не обязательно.

1.1.1 Пьезоэлектрические свойства

В электрическом поле в диэлектриках возникают различные электромеханические эффекты. «Свободный» кристалл под действием поля деформируется, а в «зажатом» кристалле возникают упругие напряжения. Физической причиной электромеханических эффектов являются микроскопические смещения электрических зарядов в приложенном электрическом поле, т.е. электрическую поляризацию непременно сопровождают механические эффекты [6].

Характер зависимости электрически индуцированной механической деформации от напряженности электрического поля определяется симметрией структуры диэлектрика. В диэлектриках с центросимметричной структурой знак возникающей в электрическом поле деформации (сжатие или растяжение) не зависит от электрической полярности. Этот эффект называется электрострикцией, которая имеет место во всех диэлектриках без исключения. При этом в большинстве диэлектриков в направлении приложенного поля происходит механическое растяжение, но эффект электрострикции весьма мал. В диэлектриках с нецентросимметричной структурой наблюдается более выраженный электромеханический эффект – пьезоэлектричество.

Прямой и обратный пьезоэлектрический эффект. В случае пьезоэлектрического эффекта при перемене полярности приложенного извне электрического поля знак индуцированной им механической деформации изменяется на противоположный. Кроме того, такой электромеханический эффект обратим: в тех диэлектриках, где он имеет место, механическое напряжение вызывает электрическую поляризацию. Таким образом, пьезоэлектрик преобразует механическую энергию в электрическую или, наоборот, электрическую энергию

преобразует в механическую. Первоначально наблюдался первый из этих эффектов, который по этой причине получил название «*прямой*» пьезоэлектрический эффект. Прямой пьезоэлектрический эффект заключается в том, что при воздействии механического напряжения X вследствие вызванной механическим напряжением упругой деформации x в некоторых диэлектриках – пьезоэлектриках – возникает электрическая поляризация (рисунок 1.1 а–в). Поскольку электрическая проводимость пьезоэлектрика (диэлектрика) очень мала, то поляризация проявляется в виде механически индуцированных электрических зарядов на поверхности деформированного пьезоэлектрика. Плотность этих зарядов определяет модуль механически индуцированной поляризованности P , а направление этого вектора выбирается от « $-$ » к « $+$ », как показано на рисунке 7.1 б, в. В отсутствие механических воздействий ($X = 0$, $x = 0$) отсутствуют и свободные заряды на поверхности пьезоэлектрика, и он не поляризован (рисунок 1.1 а). Поляризация появляется в пьезоэлектрике в результате «положительной» деформации растяжения ($x > 0$) или «отрицательной» деформации сжатия ($x < 0$). Изменение знака механического воздействия, например, при замене сжатия (рисунок 1.1 б) растяжением (рисунок 1.1 в), вызывает изменение знака электрической поляризованности P . При «*прямом*» пьезоэффекте величина поляризованности прямо пропорциональна величине деформации (рисунок 1.1 ж). Таким образом, пьезоэлектрический эффект представляет собой линейный (нечетный) электромеханический эффект. *Обратный пьезоэлектрический эффект* состоит в том, что электрическое поле деформирует нецентросимметричный кристалл, как показано на рисунке 1.1 д, е. Знак электрически индуцированной деформации изменяется при изменении знака электрического воздействия. Величина деформации кристалла линейно изменяется с изменением величина поля (рисунок 1.1 з). Оба эффекта открыты братьями Жаком и Пьером Кюри в 1880—1881 гг. [7].

Этот признак пьезоэффекта – линейность эффекта – очень важен, поскольку он отличает обратный пьезоэффект от электрострикции, при которой деформация диэлектрика, вызванная электрическим полем, находится в квадратичной (четной) зависимости от величины этого поля. Таким образом, электрострикционная деформация не изменяется с изменением знака E . Электрострикция отличается от пьезоэффекта еще и тем, что она не имеет обратного эффекта, т.е. эффект является исключительно электромеханическим, но не «механоэлектрическим».

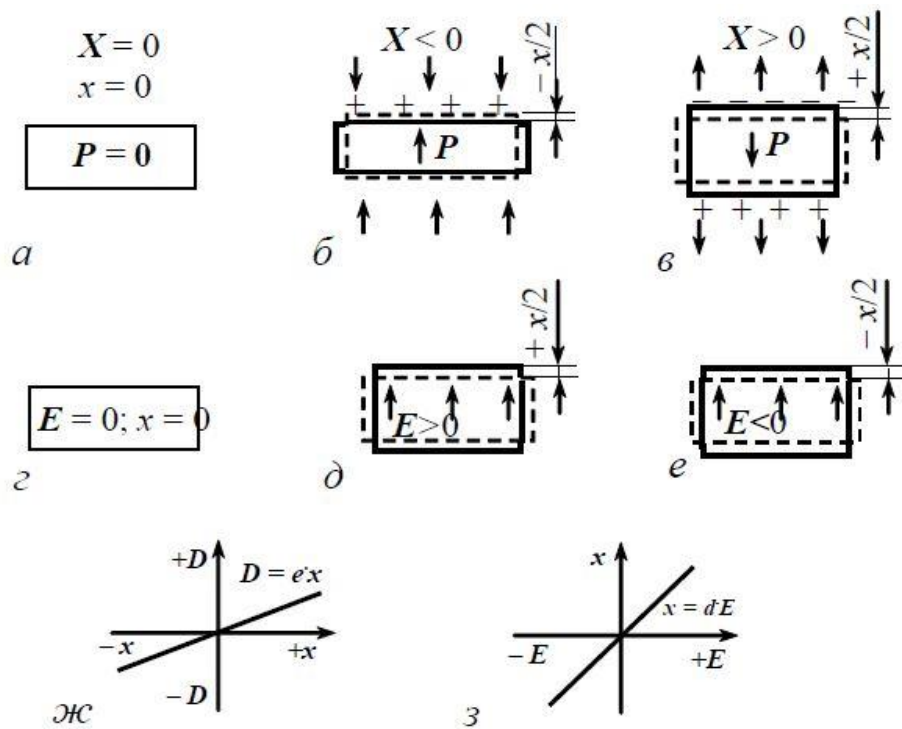


Рисунок 1.1 – Схема (а-в, ж) прямого и (г-е, з) обратного пьезоэлектрического эффекта

В случае прямого пьезоэффекта электрический момент (поляризованность) возникает за счет смещения связанных заряженных частиц нецентросимметричного диэлектрика. В центросимметричном диэлектрике смещение заряженных частиц под действием механической силы не приводит к поляризованному состоянию диэлектрика именно в силу наличия в его структуре центра симметрии: происходит

компенсация электрических моментов, создаваемых смещением положительно и отрицательно заряженных частиц. Поэтому электрострикция не имеет обратного эффекта. Если для проявления пьезоэффекта диэлектрик непременно должен быть нецентросимметричным, то электрострикция не имеет ограничений по симметрии и проявляется в любых диэлектриках. В большинстве случаев эффект электрострикции настолько мал, что его можно не учитывать не только при техническом применении, но и при научных исследованиях диэлектриков [8].

Применения. Важнейшие самостоятельные научно-технические области использования пьезоэффекта [9]:

1) пьезоэлектроника (пьезотехника объёмных акустических волн), включающая разработку пьезоприёмников, пьезотрансформаторов и пьезодвигателей, телефонов, адаптеров и микрофонов, пьезорезонаторов и пьезофильтров;

2) акустоэлектроника (пьезотехника поверхностных волн), в которой разрабатываются микроэлектронные преобразователи информации – линии задержки, фильтры, датчики внешних воздействий, конвольверы и др.;

3) акустооптика, использующая взаимодействие оптических волн с акустическими, что позволяет разрабатывать дефлекторы, оптические фильтры и другие оптические устройства.

Прогресс в этих областях техники зависит от поиска более эффективных материалов, от разработки новых методов технологии и от совершенствования методов исследования свойств пьезоэлектриков.

Органические пьезоэлектрики. Так же следует отметить, подавляющее большинство биомолекул и био- молекулярных кристаллов не содержит ни инверсии, ни зеркальной симметрии [10], следовательно, в живой природе огромное количество материалов обладает пьезоэлектрическими свойствами. Первые исследования биопьезоэлектричества были проведены в 1963 г.: Шамо и Лавин обнаружили

пьезоэлектрический эффект в костях [11]. Позднее они постулировали пьезоэлектричество как фундаментальное свойство биологических материалов [12]. Пьезоэффект был обнаружен на макроскопическом уровне как в твердых тканях (зубы, рога, хрящи), так и в мягких (шишковидная железа [13]), а также на микро- и наноскопическом (кости [14], коллагеновые фибриллы [15], амилоидные фибриллы [16]) и молекулярном (аминокислоты) уровнях. Экспериментально установлено [17, 18], что практически все кристаллы аминокислот обладают пьезоэлектрическим эффектом.

1.1.2 Пироэлектрические свойства

Исследование пироэлектрических свойств началось в 19 веке. Впервые в 1824 году было дано название эффекту [19]. Позже, в 1878 году Томсон объяснил эффект. Братья Кюри провели экспериментальные исследования в 1880-х, которые привели к объяснению эффекта пироэлектрического эффекта [20].

Пироэлектрики, спонтанная поляризация. К пироэлектрикам относят кристаллы, характеризующиеся отличным от нуля вектором спонтанной электрической поляризации P_s , под которой подразумевают поляризацию, существующую в кристаллах при отсутствии электрического поля, механического напряжения и других внешних воздействий. В направлении ориентации P_s пироэлектрический кристалл проявляет электрические полюса, то есть в этом направлении противоположные грани кристалла заряжены разноименно. Поэтому такие кристаллы часто называют полярными. Имеется некоторая неоднозначность в использовании термина «полярный», так как этот же термин применяется и к обозначению молекул, имеющих отличный от нуля электрический дипольный момент. Полярными называют также кристаллы, состоящие из полярных молекул, при этом наличие в них спонтанной поляризации не обязательно.

Пироэлектрический эффект. Пироэлектрическим эффектом называют возникновение в результате однородного изменения температуры образца не скомпенсированных связанных электрических зарядов на поверхности полярных однородных сред, обусловленное температурными изменениями спонтанной поляризации [21]. Изменение P_s и возникновение электрических зарядов на гранях кристалла вызываются небольшими изменениями с температурой полярных структурных искажений, определяющих наличие в кристалле спонтанной поляризации. Такие изменения происходят за время, близкое по порядку величины к периоду колебаний атомов, что обуславливает малую инерционность процесса изменения P_s с температурой. Как среди природных минералов, так и среди искусственно синтезированных кристаллов пироэлектрики встречаются сравнительно редко. Тем не менее, пироэлектрический эффект был выявлен у множества различных кристаллов и текстур – твердых кристаллических, высокополимерных и жидкокристаллических.

Изменение P_s с температурой. В идеализированном случае при отсутствии теплового движения при $T=0$ все диполи строго ориентированы и дают максимальную спонтанную поляризацию. Повышение температуры, вследствие роста интенсивности теплового движения частиц и ангармонизма их колебаний изменяет ориентацию полярных молекул и расстояние между атомами полярного кристалла. По мере повышения температуры тепловое хаотическое движение вызывает, во-первых, частичное разупорядочение диполей, а во-вторых, из-за ангармонизма, термическое расширение кристалла. Оба эти процесса обуславливают уменьшение спонтанной поляризации с ростом температуры

Линейные пироэлектрики, особенности их свойств. Линейные пироэлектрики характеризуются тем, что у них спонтанная поляризация P_s одинаково направлена по всему объему кристалла и ее направление не может быть изменено приложением внешнего электрического поля даже при напряжениях, близких к

величине пробойного напряжения кристалла. Невозможность изменения направления P_s линейных пьезоэлектриков связана с тем, что искажения их кристаллической структуры, являющиеся причиной наличия в них не равной нулю спонтанной поляризации, велики, поэтому состояния с разными направлениями P_s разделены весьма высоким потенциальным барьером. Энергия этого барьера соответствует ~ 10000 К. По этой причине процесс изменения направления P_s должен приводить к настолько существенной перестройке кристаллической структуры, которая приведет к разрушению кристалла.

Кристаллы линейных пьезоэлектриков проявляют линейную зависимость поляризации от поля $P(E)$, отличаются отсутствием фазовых переходов и наличием спонтанной поляризации во всей области температур их существования. Зависимость $P(E)$ линейных пьезоэлектриков, в отличие от зависимости $P(E)$ линейных неполярных диэлектриков, проходит при $E=0$ через ненулевое значение. Линейные пьезоэлектрики имеют обычно низкие по сравнению с сегнетоэлектриками значения пьезокоэффициента, для них нет простых методов оценки величины и знака пьезокоэффициента. К линейным пьезоэлектрикам относятся: турмалин, сахароза $C_{11}H_{22}O_{11}$, тетраборат лития $Li_2B_4O_7$, соединения со структурой вюрцита - CdS , ZnO и другие.

Особенности свойств пьезоэлектриков- сегнетоэлектриков. Ко второй группе пьезоэлектриков относят пьезоэлектрики – сегнетоэлектрики. У них направление вектора P_s может быть обратимо изменено приложением внешнего электрического поля, поэтому их называют также нелинейными пьезоэлектриками. Для сегнетоэлектрических кристаллов характерно наличие фазового перехода, при котором кристалл из низкотемпературной полярной фазы (сегнетоэлектрической фазы) переходит в высокотемпературную неполярную фазу (параэлектрическую фазу). Пьезоэлектрический эффект у сегнетоэлектриков наблюдается при температурах, лежащих ниже температуры этого фазового перехода, называемой

точкой Кюри - T_c . Следует отметить, что наличие экспериментально наблюдаемой точки Кюри не является необходимым признаком сегнетоэлектриков. Известны сегнетоэлектрики, которые разлагаются при температурах, лежащих ниже точки Кюри. Примером такого сегнетоэлектрика может служить гуанидин-алюминий-сульфат гексагидрат - $C(NH_2)_3 Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, который разлагается при нагревании в области $\sim 100^\circ C$ прежде чем достигается точка Кюри. Сегнетоэлектрики проявляют высокую пироэлектрическую активность, их пироэлектрический коэффициент зависит от температуры более сильно, чем линейных пироэлектриков.

Пироэлектрические свойства сегнетоэлектриков обусловлены, в основном, первичным пироэлектрическим эффектом. К настоящему времени выявлено несколько сот веществ, проявляющих сегнетоэлектрические свойства. К наиболее известным из них относятся: дигидрофосфат калия, триглицинсульфат, титанат бария, танталат лития, ниобат лития. Найдены пироэлектрические свойства и у кристаллов аминокислот [22].

1.1.3 Сегнетоэлектрические свойства

Сегнетоэлектрики – это вещества, обладающие спонтанной поляризацией P_s в определенном интервале температур [4, 5], ориентированную в двух или нескольких направлениях. Изменение ее направления под действием электрического поля называют переключением поляризации [23]. Это явление, сопровождаемое эволюцией доменной структуры. По количеству кристаллографических осей, вдоль которых может быть ориентирован вектор спонтанной поляризации, сегнетоэлектрики делятся на *одноосные* и *многоосные*.

Сегнетоэлектричество – сравнительно молодая область физики конденсированного состояния. В 1920 году Джозеф Валашек впервые обнаружил гигантские значения диэлектрической проницаемости, диэлектрический гистерезис и пьезоэлектрический эффект в кристаллах сегнетовой соли.

Сегнетоэлектричество было обнаружено как в органических, так и в неорганических веществах. Последние годы особый интерес вызывают органические сегнетоэлектрики из-за их биосовместимости [24–26]. Стоит отметить, что доказать наличие сегнетоэлектрических свойств в органических материалах достаточно трудно так как из-за низкой диэлектрической проницаемости во время локального переключения доменов зондом легко индуцировать заряды в объеме образца. Технически достаточно трудно отличить методикой СМПО заряженную область от области с измененным направлением спонтанной поляризации [27, 28]. При измерении петель гистерезиса так же может происходить индуцирование зарядов [29].

Для сегнетоэлектриков характерно наличие точки фазового перехода (температура Кюри T_c), разделяющей сегнетофазу и парафазу (неполярную фазу). Кристаллы теряют сегнетоэлектрические и сопутствующие свойства и становятся неполярными диэлектриками при температуре выше T_c [30, 31].

Появление P_s в полярном кристалле происходит вследствие собственной асимметрии элементарной ячейки и возникновения дипольных моментов за счет специфических сил ионного и (или) электронного взаимодействий. Наличие дипольных моментов в результате кооперативных эффектов приводит к возникновению в кристалле макроскопической поляризации. Спонтанная поляризация не может быть выявлена по наличию на поверхности кристалла *связанных зарядов*, поскольку они скомпенсированы за счет поверхностной или объемной проводимости.

Для сегнетоэлектрических материалов характерно два основных типа фазовых переходов: «смещения» и «порядок-беспорядок» [5, 32]. В первом случае возникновение P_s происходит за счет смещения относительно друг друга положительно и отрицательно заряженных подрешеток. Смещение выступает в роли параметра порядка. Фазовый переход «порядок-беспорядок» связан с упорядочением положений ионов, для которых существует несколько разрешенных положений в

элементарной ячейке в неполярной фазе. Параметром порядка в данном случае является распределение по позициям ионов [33].

Доменная структура одноосных сегнетоэлектриков. В сегнетоэлектрической фазе (ниже температуры Кюри T_c) кристалл обычно состоит из *доменов* – областей с одинаковым направлением спонтанной поляризации, разделенных *доменными стенками*. Совокупность доменов образует в кристалле *доменную структуру*. В одноосных сегнетоэлектриках существует только одна полярная ось и возможны только два направления P_s , поэтому доменная структура (ДС) состоит из антипараллельных доменов, разделенных антипараллельными, или 180-градусными доменными стенками. В многоосных сегнетоэлектриках ДС значительно сложнее, поскольку P_s может быть ориентирована вдоль любого из нескольких полярных направлений.

Сегнетоэлектрики делятся на одноосные (LiNbO_3 , $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и др.) и многоосные (BaTiO_3 , PbTiO_3 и др.) [34]. Одноосные кристаллы имеют одну ось спонтанной поляризации и для них возможно только два направления P_s . При этом домены разделены 180° стенкой. В случае многоосных сегнетоэлектриков P_s может быть ориентирована вдоль нескольких полярных осей и возможно существование 60°, 90°, 109° и других доменных стенок [4].

Принято считать, что форма изолированных сегнетоэлектрических доменов определяется в первую очередь симметрией кристалла [3]. Это приводит к тому, что обычно домены имеют форму призм или усеченных пирамид, а в полярном сечении – правильных многоугольников. Так, например, полярная ось в ниобате лития (LiNbO_3 , LN) является осью симметрии третьего порядка, поэтому классической формой доменов являются правильные шестиугольники [35]. В неполярном сечении домены имеют полосовую структуры, иногда полосы походят на капли или треугольники со ступенчатыми краями. Форма доменов у органических и неорганических кристаллов практически идентична [36, 37]

Приведенные выше рассуждения не позволяют объяснить многообразие доменных структур, наблюдающихся в экспериментах. Это связано с тем, что в рамках описанного подхода не учитываются эффекты экранирования (компенсации), которые могут даже полностью скомпенсировать деполяризующее поле, что приводит к формированию монодоменного состояния. Эффективное экранирование деполяризующих полей в сегнетоэлектриках, приводит к существованию метастабильных доменных конфигураций, форма которых определяется эволюцией доменной структуры: от монодоменного состояния до ансамблей нанодоменов с заряженными доменными стенками [5, 38, 39]. Энергия таких структур много больше, чем у равновесной структуры, а время жизни практически неограниченно.

Сегнетоэлектрические доменные стенки

В отличие от доменных стенок в ферромагнитных материалах, где вектор намагниченности постепенно поворачивается от одного направления к другому, образуя тем самым широкую переходную область [40, 41], в сегнетоэлектриках вектор поляризации не может принимать произвольные направления, т.к. это привело бы к сильным искажениям кристаллической решетки за счет эффекта электрострикции. Поэтому внутри 180° сегнетоэлектрической доменной стенки происходит постепенное уменьшение вектора спонтанной поляризации по величине, прохождение через ноль и последующее увеличение поляризации в противоположном направлении [42].

Толщина и ориентация доменной стенки зависят от таких факторов, как ее ориентация относительно кристаллографических осей, температура, давление и др. Экспериментальные исследования с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [43–48] показали, что типичная толщина сегнетоэлектрической доменной стенки составляет 1 – 2 постоянных решетки. В ферромагнетиках толщина доменных стенок составляет порядка сотни постоянных решетки [5].

Одним из главных требований, накладываемых периодичностью кристалла на доменные стенки, является условие непрерывности и согласованности кристаллической решетки [4]. Другими словами, механические напряжения, возникающие вблизи стенки, должны быть минимальными.

В то же время, образование «заряженных» доменных стенок неизбежно при протекании многих процессов в сегнетоэлектриках. Экспериментально показано, что в реальных кристаллах могут наблюдаться стабильные заряженные доменные стенки как с ориентацией поляризации в соседних доменах “голова к голове”, так и “хвост к хвосту” [49] (рисунок 1.2). Кроме того, и сам процесс переключения поляризации во внешнем электрическом поле происходит за счет образования и последующего роста игловидных доменов с заряженными доменными стенками [50]. Такие домены экспериментально наблюдались при частичном переключении LN [51].

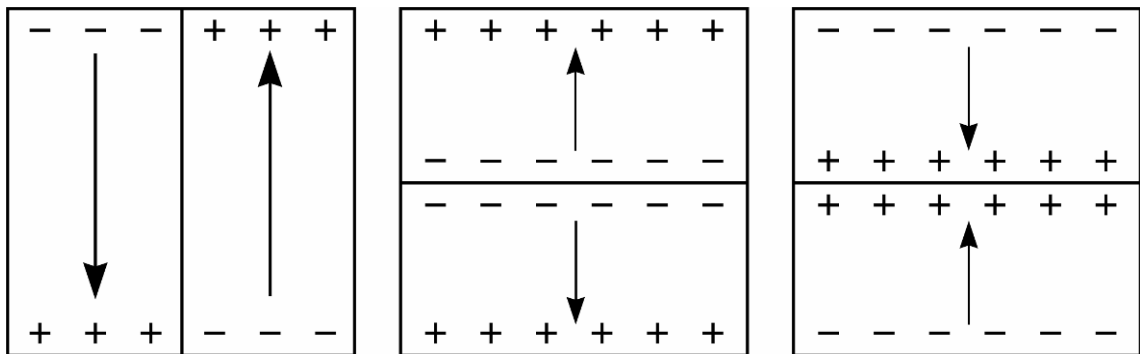


Рисунок 1.2 - Схема доменных стенок в одноосных сегнетоэлектриках:

(а) незаряженная (нейтральная) стенка, (б) и (в) встречные заряженные стенки.

Возможность существования заряженных доменных стенок напрямую связана с эффективностью экранирования деполяризующего поля. Связанный заряд на таких стенках в некоторых случаях может быть частично или полностью скомпенсирован за счет объемной проводимости кристалла, что приводит к уменьшению деполяризующего поля и стабилизации доменной стенки [39].

1.2 Молекулярные кристаллы

Кристаллы, в узлах кристаллической решетки которых находятся молекулы, называются молекулярными кристаллами. Между собой молекулы связаны Ван-дер-Ваальсовыми силами. Внутри молекул атомы соединены существенно более прочными ковалентными связями [52].

Фазовые и полиморфные переходы молекулярных кристаллов-плавление, возгонка, переходы - происходят, как правило, без разрушения отдельных молекул. Структуру молекулярных кристаллов, как и других кристаллических веществ, устанавливают с помощью рентгеновского структурного анализа; для изучения динамики молекул в молекулярных кристаллах используют колебательную спектроскопию и неупругое рассеяние нейтронов.

Молекулярные кристаллы образуют органические, металлоорганические, а также бинарные соединения типа H_2O , CO_2 , HCl . В форме молекулярных кристаллов могут находиться некоторые твердые простые вещества (например, H_2 , галогены, N_2 , O_2 , S_8). К молекулярным кристаллам относятся кристаллы многих полимеров, в том числе кристаллы белков и нуклеиновых кислот (биологические кристаллы) [53].

Закономерность расположения молекул в молекулярных кристаллах определяется пространственной группой симметрии. Для них характерен "паркетный" способ укладки молекул. Чаще всего молекулярные кристаллы бывают моноклинными, ромбическими или триклинными; изредка встречаются более высокосимметричные тетрагональные, гексагональные и кубические молекулярные кристаллы [54].

Укладка молекул в молекулярные кристаллах, осуществляется по принципу плотной упаковки. Стремление к плотной упаковке часто приводит к тому, что молекула в кристалле утрачивает собственные элементы симметрии (кроме центра симметрии), однако из-за слабости межмолекулярных ван-дер-ваальсовых

взаимодействий, по сравнению с ковалентными связями, искажения собственной симметрии невелики [55].

Для типичных молекулярных кристаллов характерны низкие температуры плавления, большие коэффициенты теплового расширения, большая сжимаемость, малая твердость. Типичные температуры плавления металлов $\approx 1000^\circ\text{C}$, а молекулярных кристаллов менее 300°C [56]. Большинство молекулярных кристаллов при комнатной температуре-диэлектрики. У ряда молекулярных кристаллов (например, органических красителей) наблюдаются полупроводниковые свойства.

1.3 Пептиды

1.3.1 Что такое пептиды

Аминокислоты – органические соединения, в молекуле которых одновременно содержатся карбоксильная ($-\text{COOH}$) и аминогруппа ($-\text{NH}_2$), они являются «строительными блоками» для пептидов и белков [57]. В настоящее время известно около 200 природных аминокислот, из которых в состав белков входят только 20. Все природные аминокислоты, кроме глицина, обладают хиральностью – отсутствием зеркальной симметрии и могут существовать в одном из двух энантиомеров – L и D, имеющих одну и ту же брутто-формулу, и одинаковые группы атомов в молекуле.

Такие соединения имеют одинаковые химические и физические свойства, и различаются только знаком оптической активности, т.е. направлением вращения плоскости поляризации проходящего через раствор света [58]. В природе преимущественно встречаются L-форма.

В растворах аминокислоты находятся в цвиттер-ионной форме, в которой аминогруппа представлена в виде $-\text{NH}_3^+$, а карбоксильная группа – в виде $-\text{COO}^-$. В такой биполярной форме молекула аминокислоты обладает значительным дипольным моментом, сохраняющимся затем и в кристаллической форме. Некоторые молекулярные кристаллы, образованные молекулами аминокислот, относятся к

классу полярных материалов, обладающих электрическим дипольным моментом, и, следовательно, пьезоэлектрическими, пирозлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами [59].

Класс соединений, молекулы которого состоят из остатков аминокислот, соединенных между собой пептидными связями —C(O)NH— (рисунок 1.3), образующиеся в результате отщепления воды называются пептидами [60]. Пептидная связь образуется при взаимодействии аминогруппы одной аминокислоты с карбоксильной группой другой аминокислоты (иногда такая связь называется амидной). Таким образом, пептиды можно рассматривать как полимеры аминокислот [61], соединенные пептидными связями в цепи, содержащие от двух до нескольких тысяч аминокислотных остатков. Такого рода полимеры, которые содержат два, три или четыре аминокислотных остатка, называют соответственно ди-, три-, тетрапептидами и т.д.

Существует 20 природных аминокислот, которые используются в синтезе пептидов и протеинов в биологических клетках [62]. Все природные аминокислоты, исключая глицин (G), хиральные (зеркальная симметрия) и в природе существуют только в L-форме. Они имеют одинаковую базовую структуру и отличаются только положением в молекуле R-группы относительно центрального атома C. Пептиды принимают специфическую конфигурацию, зависящую от того, какая R-группа окажется рядом с той или иной пептидной цепью. Как результат, существует сродство между порядком аминокислот и структурой.

Легко увидеть, почему рациональное конструирование таких структур является трудной задачей. Даже короткий пептид из 5 аминокислот имеет 20^5 или 3,2 миллиона возможных последовательностей, если использовать только природные аминокислоты. Число возможных последовательностей (а значит и структур), которые могут быть сформированы, стремится к бесконечности. Однако, из огромного числа возможных пептидных последовательностей, только сравнительно

немногие встречаются в биологических системах. Трудность заключается в том, чтобы найти закономерности, связывающие последовательность пептидов со структурой. Исследователи достигли значительного прогресса в этой области, и теперь стало возможно конструировать структуры, имеющие определенные свойства, удовлетворяющие определенным целям [58].

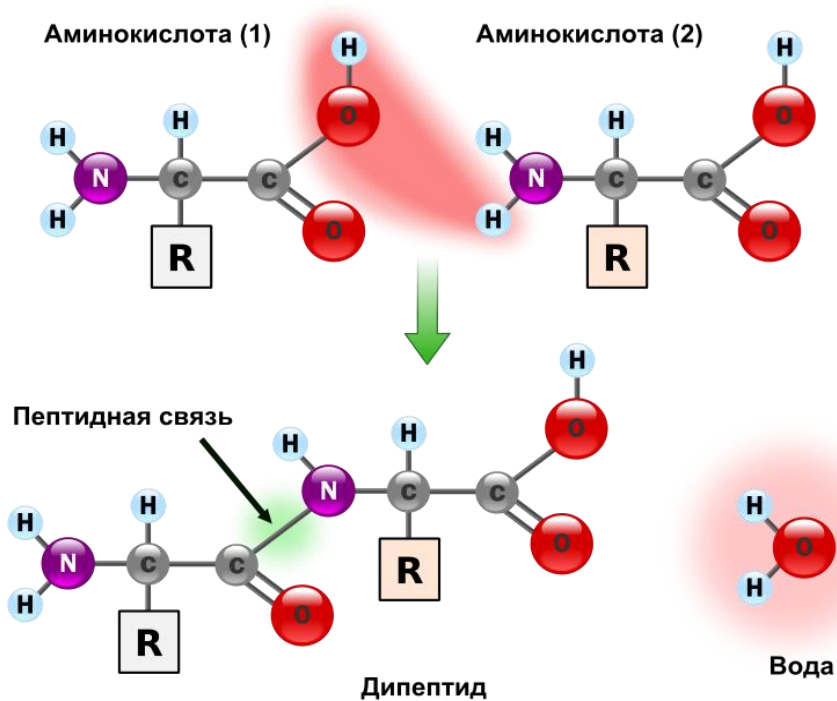


Рисунок 1.3 – Схема образования пептидной связи.

1.3.2 Самосборка пептидных структур

Формирование упорядоченных наноструктур посредством самосборки является одним из наиболее перспективных направлений современных нанотехнологий. Благодаря разнообразию органических и неорганических «строительных блоков» могут быть образованы самоорганизующиеся структуры, обладающие различной морфологией и свойствами. Пептиды являются одними из наиболее перспективных органических «строительных блоков» [1, 63–65], поскольку они стабильны, надежны и их можно легко синтезировать в больших масштабах [66, 67]. Самособирающиеся

пептиды обладают уникальными характеристиками, обусловленных их анизотропной и легко изменяемой структурой, которые можно настроить путем изменения последовательностей аминокислот для улучшения функциональности [67, 68]. Механизм самосборки определяется нековалентными межмолекулярными взаимодействиями такими как электростатические, гидрофобные и гидрофильные, силы Ван-дер-Ваальса, водородными связями и ароматическими π -связями [1, 63, 64, 69]. Самособирающиеся пептиды легко могут формировать трехмерные структуры, такие как везикулы, мицеллы, монослои, бислои, фибриллы, трубки, полосы и стретчи [70]. Благодаря исследованиям Розенмана [71, 72] было установлено, что при определенных условиях ПНС могут разбираться обратно в «строительные блоки», а также при изменении внешних условий собираться в другие структуры.

Нано- и микроструктуры, основанные на пептидах особо важны, так как они могут быть использованы в различных приложениях от биологических скелетов [73] и шаблонов для производства металлических нанопроводов [74] до светодиодов [75], полевых транзисторов [76], в качестве биодатчиков и оптических биосенсоров для обнаружения нейротоксинов и таких соединений, как глюкоза и перекись водорода [77].

Кроме того, процесс самосборки является сложным и мало изученным процессом. Изучения данного процесса необходимо для понимания одного из основных процессов, происходящих в организме человека с биополимерами [78].

Для эффективного исследования и применения пептидных наноматериалов необходимо разработать методику создания однородных структур с заданной морфологией и заранее определенными свойствами. Вследствие чего возникает необходимость проведения исследований факторов, влияющих на процесс самосборки пептидных наноструктур. Такими факторами могут являться концентрация мономера в растворе, гидрофобные свойства подложки, температура и другие.

1.4 Дифенилаланин

Дифенилаланин ($C_{18}H_{20}N_2O_3$, FF) – один из простейших дипептидов, образующийся из двух остатков аминокислоты фенилаланин ($NH_2\text{--Phe--Phe--COOH}$). Трехмерная модель молекулы FF и ее структурная формула приведены на рисунке 1.4.

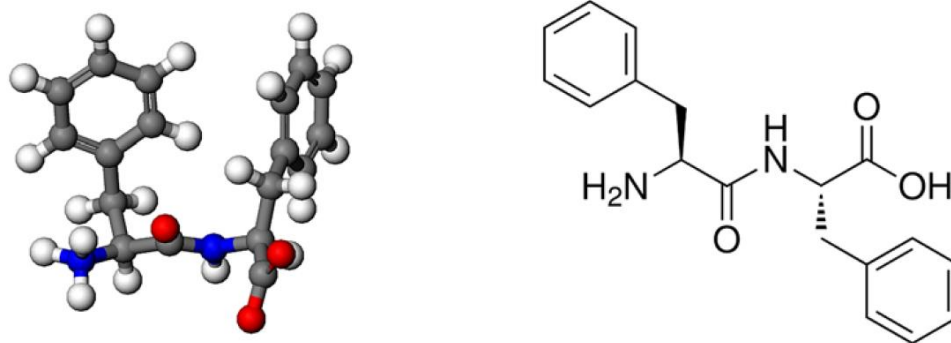


Рисунок 1.4 – 3D модель молекулы дифенилаланина и ее структурная формула [79].

В растворе молекулы FF находятся в цвиттер-ионной форме, благодаря чему у молекулы появляется достаточно большой дипольный момент (42 Дебая) [80], который способствует взаимодействию между отдельными дипептидами и приводит к их самосборке. В зависимости от экспериментальных условий (температура, концентрация раствора, кислотность среды, тип растворителя) из FF могут образовываться различные структуры: нанотрубки, наностержни, наносферы, наноленты и др. [81].

Микро- и нанотрубки дифенилаланина, образующиеся путем самосборки, характеризуются гексагональной сингонией ($a = 24.071 \text{ \AA}$, $c = 5.456 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$) и относятся к пространственной группе $P6_1$ [77]. В процессе самосборки нанотрубок FF важную роль играют молекулы воды [82]. За счет образования водородных связей между FF и водой 6 молекул FF объединяются в кольцо диаметром 25 \AA [80] (рисунок 1.5).

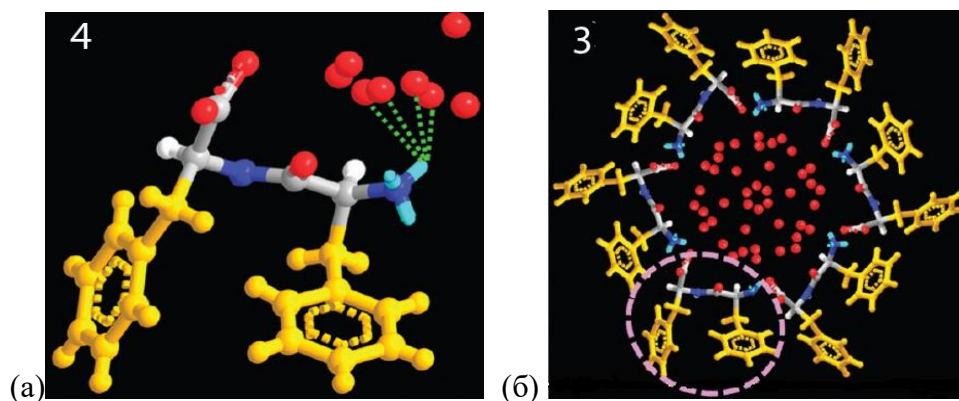


Рисунок 1.5 – (а) Образование водородной связи между молекулой FF и молекулами воды (красные шарики). (б) Схема кольца из шести молекул FF, связанного молекулами воды [83]

Самосборка нанотрубок происходит по принципу «голова к хвосту» в результате взаимодействия между кольцами и образования между ними водородных связей. Отдельные нанотрубки могут связываться между собой посредством π - π связей, образующихся между фенильными кольцами, что приводит к формированию микротрубок.

В каждом кольце молекулы FF ориентированы таким образом, что их суммарный дипольный момент оказывается ненулевым и направленным перпендикулярно плоскости кольца. Таким образом, микротрубки FF обладают ненулевой поляризацией, а значит и пьезоэлектрическими и нелинейно оптическими свойствами [80]. Кроме того, это ароматический дипептид является основой для амилоидных бляшек, возникающих при Болезни Альцгеймера [84, 85]. Следовательно, он представляет большой интерес для биомедицинских приложений.

Фактически дифенилаланин (L-Phe-L-Phe, FF), самособирающийся в нано и микротрубки демонстрирует различные выдающиеся механические [86], электрические [87], пьезоэлектрические [2], оптические [88], электрохимических свойства [89], а также пригоден для создания нано и микроустройств для биомедицинских приложения [65, 73], что делает его интересным объектом для изучения как с фундаментальной, так и практической точек зрения [1, 65, 90].

1.4.1 Рост микротрубок FF

Рост из капли раствора. Известно, что на формирование пептидных структур оказывает влияние тип растворителя, что открывает возможность управления самосборкой FF в супрамолекулярные структуры с различными морфологиями [91]

Последние исследования показывают, что структуры на основе дипептида FF могут легко самособираться в трубчатые [92], сферические [93], рожковообразные [94] и волоконные нано и микроstructures [82] в зависимости от растворителя и внешних условий. Базируясь на детальном рентгенографическом исследовании, проведенном Горбитцом [95], впервые было обнаружено, что фенильные кольца FF собираются в прекрасные тубулярные упорядоченные структуры с гидрофильными внутренними отверстиями и гидрофобной внешней поверхностью [96].

Водородные связи, возникающие между молекулами пептида и растворителя, оказывают существенное влияние на морфологию супрамолекулярных FF структур. Свойства растворителя, связанные с формированием водородных связей, такие как параметр полярности, донорно-водородная и акцепторно-водородная способность, являются важными факторами для самосборки FF. Растворители с относительно высокой акцепторно-водородной способностью могут вызывать формирование кристаллических FF наноструктур, которые очень похожи на единичные FF кристаллы. При добавлении в водный раствор FF со-растворителя, его молекулы могут замещать воду и образовывать межмолекулярные водородные связи с атомами *H* аминокрупп, что приводит к формированию сходной кристаллической структуры. В органических растворителях с относительно низкой акцепторно-водородной способностью могут возникать структуры в виде геля [91].

Структурный переход FF агрегатов от микротрубок к нанонитям наблюдался на поверхности стекла с повышением содержания метанола. Метанол имеет высокую акцепторно-водородную способность (0,66) и низкое поверхностное натяжение. Однако в растворителях с высоким содержанием метанола (70~100%) никакого

очевидного формирования нанонитей не наблюдалось. Такое поведение можно приписать донорно-водородной и акцепторно-водородной способности, которая позволяет молекулам растворителя формировать стабильные межмолекулярные водородные связи с FF пептидом, приводящие к сольватации молекул пептида. После того, как пептидный раствор был осажден на поверхность стекла, испарение растворителей способствовало самосборке FF пептида для формирования микротрубок или нанонитей. Таким образом, структурный переход пептидных структур из одной морфологии в другую может быть легко достигнут путем изменения концентрации одного из со-растворителей [91].

Большинство существующих методов получения пептидных структур не позволяют создавать большое количество однородных структур. Кроме того, современные методы требуют довольно больших временных затрат. Поэтому методы пригодны только для лабораторных исследований, но не для промышленного производства.

Отсутствие быстрого метода создания однородных структур является одной из причин, хотя и не основной, которые отдалают применение пептидных наноструктур в повседневной жизни.

Осаждение из пара. В своей работе Адлер-Абрамович и коллеги описывают создание упорядоченного массива пептидных нанотрубок (ПНТ) с использованием технологии осаждения из пара [97].

Процесс самосборки происходит не в жидком растворе, а в паровом облаке. К сожалению, применение данной методики изменяет некоторые физические свойства ПНТ. Из-за того, что пар находится при температуре более 200°C, то ПНТ претерпевают фазовый переход (он происходит при температуре более 140°C [98]), в процессе которого, нанотрубки меняют свою симметрию на centrosymmetric. Таким образом исчезает одно из важнейших, для моих исследований, свойств ПНТ –

пьезоэлектрический эффект. Он может присутствовать только в нецентросимметричных кристаллах.

Однако, метод позволяет создавать массивы вертикально вытянутых упорядоченных нанотрубок. Поверхности с таким «нанолесом» можно использовать как гидрофобные (краевой угол смачивания 125°).

1.4.2 Свойства

Пьезоэлектрические свойства. Аномально сильный сдвиг пьезоэлектрической активности в пептидных наноструктурах, демонстрирующий наличие электрической поляризации, направленной вдоль оси микротрубки, был исследован при помощи силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) [2, 99].

Пьезоэлектрические свойства FF ранее оценивались с помощью пьезоэлектрического эффекта, т.е. изменение угла между элементарными ячейками под действием электрического поля, нормального к направлению полярной оси [2]. Измерения с помощью метода СМПО позволяет аккуратно и точно измерить локальное значение пьезоэлектрического коэффициента, при условии, что глубина проникновения электрического поля в трубку меньше толщины стенок [100, 101]. Позже сильные пьезосвойства были подтверждены наблюдением острых пьезоэлектрических резонансов (продольного и изгибного) [102].

Таким образом сильный пьезоэффект делает микротрубки FF хорошим функциональным материалом для создания биосовместимого пьезоактюатора [2, 103].

Пептидные микротрубки обладают линейной деформацией без необратимой деградации в широком диапазоне прикладываемого напряжения. Результаты исследований пьезоэлектрических свойств пептидных наноструктур открывают широкие возможности для разработки нового поколения природных пьезоэлектрических материалов и пьезонаноустройств на основе трубчатых наноструктур потенциально совместимых с человеческими тканями.

Пироэлектрические свойства. Есть две основных возможности для применения пироэлектрических устройств на основе пептида FF.

Первая. Генерируемый ток пропорционален изменению температуры может быть использован в качестве датчика температуры наноразмерной совместимый с биологической средой. Такие датчики на основе люминесцентных [104] и термоэлектрических [105] свойств наноструктур уже созданы. Преимуществом при использовании пироэлектрического термометра является то что он более чувствителен к изменению температуры, чем к абсолютному показанию. Это может быть полезно при мониторинге быстрых изменений температуры в клетке при различных процессах.

Вторая возможность – использовать в качестве добычи термальной энергии, что может конкурировать с пьезоэлектрическим способом добычи, если использовать тело человека или животного. Такие устройства могут собирать энергию в диапазоне до микроватт, что вполне достаточно для удовлетворения многих потребностей носимой микроэлектроники. этом контексте, пептид нано- и микротрубочки обеспечивают различные возможности из-за их огромной гибкости при проектировании: от «нанолеса» получаемого методом испарения [97] до эпитаксиальных пленок [106]. Пироэлектрические наногенераторы могут быть легко изготовлены используя технологии, применявшиеся при создании оксида цинк харвестеров [107].

Сегнетоэлектрические свойства. Многие органические кристаллы обладают не только пьезоэлектрическими и пироэлектрическими, но и сегнетоэлектрическими свойствами [108, 109].

На данный момент существует ряд работ в которых исследуют сегнетоэлектрические свойства микротрубок FF [110–112], но ни одна из них не доказывает этого. В работе [111] показано, что возможно переключение направления спонтанной поляризации методом СМПО, но эксперимент проводился на

микротрубке после температурного фазового перехода. Наличие «домена», в таком случае, можно объяснить инъекцией заряда в точку приложения зонда [28]. В работе китайцев [112] была измерена поляризация прямым методом, но под действием излучения, что так же говорит о возможно инъекции зарядов. В работе [110] показано, что в агломерате вертикально стоящих трубок удалось получить частично раскрытую петлю гистерезиса методом СМПО, но в работе [106] в которой получена тонкая пленка из вертикально ориентированных трубок, что более удобно для эксперимента, не удалось получить петлю. Таким образом на данный момент нет ни одного доказательства существования сегнетоэлектрических свойств в микротрубках FF, которые не вызывало бы обоснованных сомнений.

Упругие свойства. Стоит отметить, что кристаллы аминокислот отличает большое значение модуля Юнга (до 70-90 ГПа) по сравнению с другими молекулярными кристаллами (1-5 ГПа) [113]. Большими значениями могут обладать кристаллы полимеров. Например, кристалл целлюлозы до 150 ГПа [114].

В работах [115, 116] было экспериментально показано, что модуль Юнга для трубок FF имеет значения в диапазоне 19-27 ГПа. В расчетных работах [117] указано, что значением может быть меньше (8 ГПа), если в расчетах не учитывать воду, находящуюся в наноканалах внутри микрокристаллов FF.

Сочетание высоких значений модуля Юнга и пьезоэлектрических свойств позволяет надеяться, что существует возможность использования микротрубок FF в качестве биосовместимого пьезоактюатора.

Основная преимущество по использования самособирающихся пептидов в качестве пьезоэлектрических резонансных биосенсоров [118] в их очень лёгкой биофункционализации. В неорганических датчиках на основе пьезоэлектрических оксидов обычной практикой является покрытие пьезоактивным веществом с ковалентной связью металла, такого как золото (и из-за слабой адгезии буферного слой может быть необходим, такой как Cr). Кроме того, не пьезоэлектрический

буферный слой часто требуется отделить от сенсорной части [119]. С другой стороны, поверхность пептида уже готова к функционализации. Высокие связывающие возможности пептидных трубок уже используется для обнаружения антител и тяжелых металлов [74, 120].

Наличие пьезоэлектрического резонанса в FF микротрубок также полезно для легкого удаления биомолекул неспецифически адсорбированных на поверхности нанотрубок пептида. Это может быть сделано путем подачи на сенсор большой амплитуды, что приведет к самоочистке сенсора [121].

1.4.3 Фазовый переход

Для молекулярных кристаллов характерны достаточно низкие температуры фазовых переходов, которые зачастую происходят без разрушения отдельных молекул. В микро- и нанотрубках FF при температуре около 140°C наблюдается фазовый переход, связанный с исчезновением спонтанной поляризации [80]. Объем трубок при этом остается практически неизменным, тогда как пьезоэлектрический отклик пропадает (рисунок 1.6).

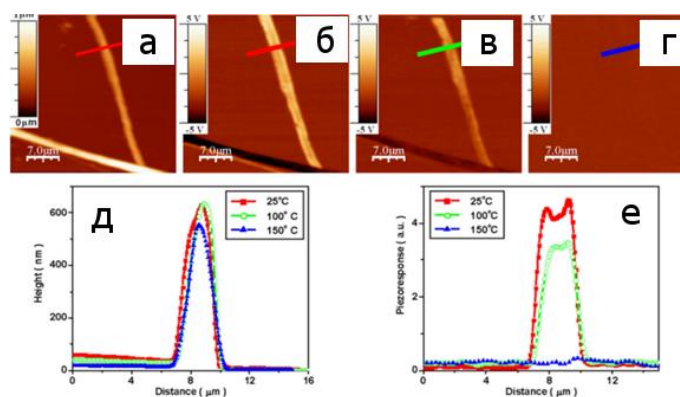


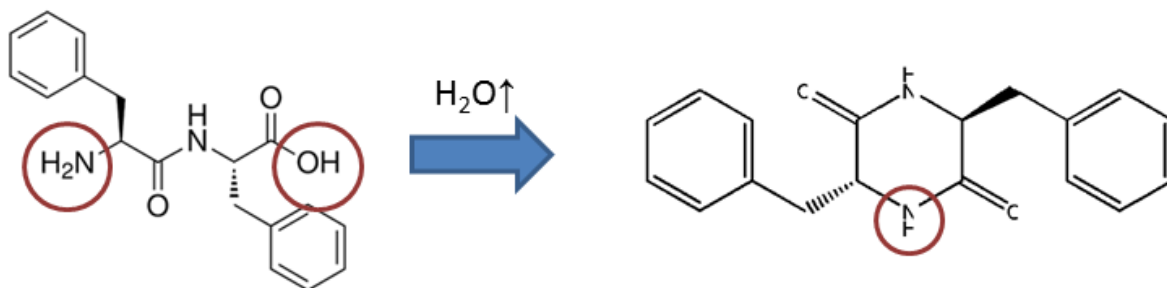
Рисунок 1.6 – (а) Топография микротрубок при температуре 25°C. (б) – (г) Пьезоэлектрический отклик от при температурах 25°C, 100°C и 150°C соответственно. Профили (д) топографии и (е) пьезоэлектрического отклика при различных температурах.

Профили построены вдоль линий. [111]

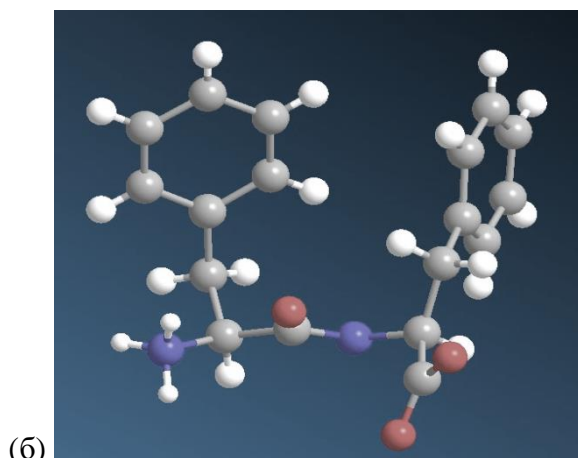
В работе [80] этот эффект связывается с изменением структуры микротрубок от гексагональной к орторомбической. Внешне изменение симметрии проявляется в том,

что микротрубки из шестиугольных превращаются в круглые в поперечном сечении, молекула FF циклизуется. На рисунке 1.7 представлена схема циклизации, а на рисунке 3D визуализация молекул. Новая структура соответствует антипараллельной ориентации дипольных моментов отдельных ароматических колец FF, что приводит к исчезновению суммарной поляризации трубки.

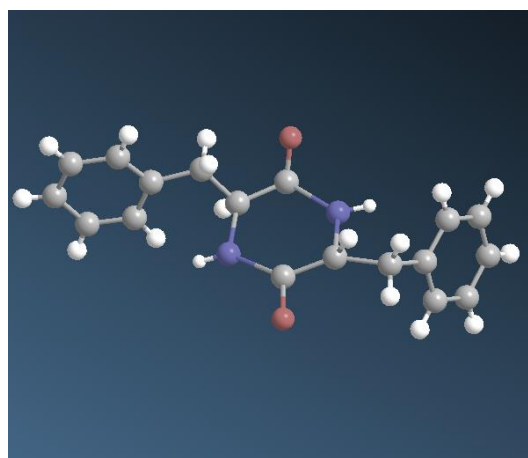
Однако исследования данного фазового перехода методом масс-спектрометрии [122] показали, что при температуре 150°C, масса молекул уменьшается на величину, соответствующую массе молекулы воды. В связи с этим было выдвинуто предположение о циклизации молекул FF, в результате которой дипольный момент молекул становится равным нулю.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 1.7 – (а) Схема циклизации молекулы FF.

Модель молекулы дифенилаланина в (б) исходном и (в) циклизованном состоянии.

1.6 Краткие выводы

- 1) Из 32 классов кристаллографических классов 20 являются пьезоэлектриками, а 10 из них пироэлектриками. Некоторые из пироэлектриков являются сегнетоэлектриками. Указано, что органические кристаллы могут обладать сегнетоэлектрическими свойствами.
- 2) Форма сегнетоэлектрических доменов на неполярном срезе кристалла одинакова для органических и неорганических материалов. В обоих типах сегнетоэлектриков существуют нейтральные и заряженные (конфигурации «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту») доменные стенки.
- 3) В узлах решетки молекулярных кристаллов находятся молекулы, связанные между собой слабыми нековалентными силами; поэтому температура плавления у них ниже, чем у ионных или металлических кристаллов, а фазовые превращения происходят, как правило, без разрушения молекул.
- 4) Пептиды могут самособираться в молекулярные кристаллы. Кристаллы, основанные на самособирающихся кристаллах аминокислот, являются перспективными материалами для нанотехнологий.
- 5) Дифенилаланин – один из простейших дипептидов, самособирающихся в нано- и микротрубки, демонстрирует выдающиеся механические, электрические, пьезоэлектрические, оптические, электрохимические свойства, а также пригоден для создания нано и микроустройств для биомедицинских приложения, что делает его интересным объектом для изучения как с фундаментальной, так и практической точек зрения.
- 6) Несмотря на обширную информацию о химических свойствах пептидных микро- и нанокристаллов, их физические свойства и кинетика роста исследованы недостаточно подробно.

Глава 2. Исследуемые материалы, экспериментальные установки и методики экспериментов

2.1 Исследуемый материал

В работе исследованы микротрубки и островковые структуры, выращенные из высыхающей капли раствора FF, нанесенной на подложку. В качестве исходного сырья использовался лиофилизированный порошок FF, приобретенный в Bachem (Швейцария). Для приготовления растворов FF использовались различные спирты (метанол (ИОС УрО РАН) и 1,1,1,3,3,3-гексафлюоро-2-пропанол (HFP) (Sigma-Aldrich, США)). Для инициации процесса самосборки наноструктур к раствору добавлялась деионизованная вода, производимая с помощью системы подготовки сверхчистой воды Elix 10 (Millipore, Франция).

2.2 Экспериментальные установки

2.2.1 Оптическая микроскопия

Оптические изображения микротрубок и плоских структур FF, осажденных из раствора были получены с помощью оптического микроскопа Olympus BX-61 (Olympus, Япония) (рисунок 2.1), в режиме наблюдения объектов в отраженном свете. Olympus BX-61 позволяет получить предельное увеличение 1000х и проводить наблюдение объектов с размерами до 500 нм.



Рисунок 2.1 – Оптический микроскоп Olympus BX-51

Оптический микроскоп имеет ряд преимуществ перед другими используемыми в работе методами микроскопии:

- Для работы с оптическим микроскопом не требуется длительного обучения;
- Нет необходимости в длительной и трудоемкой подготовке образцов;
- Получение изображения при помощи оптического микроскопа требует значительно меньше времени по сравнению с другими микроскопическими методами, используемыми в работе;
- Позволяет *in situ* наблюдать кинетику самосборки пептидных структур.

2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

СЭМ изображения микротрубок и плоских структур FF с нанометровым пространственным разрешением были получены с помощью рабочей станции AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss, Германия) (рисунок 2.2) в режиме регистрации вторичных электронов. СЭМ обладает широким диапазоном увеличений и позволяет получить объемное изображение поверхности, наиболее привычное для человеческого глаза.



Рисунок 2.2 – Рабочая станция AURIGA CrossBeam

Получение СЭМ изображений непроводящих образцов, таких как молекулярные биоорганические кристаллы, затруднено тем что в процессе

сканирования на поверхности образца накапливается поверхностный электрический заряд, рассеивающий электроны падающего пучка. Вследствие этого качество изображения значительно ухудшается. Для предотвращения накопления поверхностного заряда применяется специальный компенсатор заряда, которым оборудованы современные СЭМ. Принцип его работы заключается в том, что поверхность образца непрерывно обдувается азотом, атомы которого уносят заряд с исследуемой поверхности. Следует также отметить, что пептидные наноструктуры под действием электронного пучка частично деградируют. Поэтому на поверхность образцов пептидных наноструктур производилось напыление металлического слоя Au/Pd толщиной 6 нм. Напыление проводилось с помощью Quorum Q150T S (Quorum Tech, Великобритания). СЭМ изображения получались при ускоряющем напряжении 3 кВ с использованием детекторов InLens и SE2.

2.2.3 Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния света

Структурный анализ трубок FF проводился с помощью системы отображающей конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния Alpha 300 AR+ (WiTec GmbH, Германия), состоящей из конфокального сканирующего лазерного микроскопа высокого разрешения и оптического спектрометра комбинационного рассеяния света (КР) (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Внешний вид системы отображающей конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния Alpha 300 AR+

В качестве источников лазерного излучения в этой системе используется твердотельный лазер с длиной волны 488 нм и максимальной мощностью 27 мВт. Для фокусировки лазерного луча на поверхность образца используется турель с 4 объективами с увеличением 10х, 20х, 50х и 100х и числовой апертурой NA=0.2, 0.4, 0.7 и 0.75, соответственно. Рассеянный образцом свет собирается тем же объективом, что соответствует конфигурации обратного рассеяния. Собранный свет проходит через краевой оптический фильтр. Для разложения рассеянного образцом света используется дифракционная решетка с 600 штрих/мм, обеспечивающая спектральное разрешение 3 см^{-1} . Полученный спектр детектируется тыльно-освещаемой CCD камерой с разрешением 1600×200 пикселей, термоэлектрически охлаждаемой до температуры -60°C . В качестве конфокального отверстия в системе используется многомодовый оптоволоконный кабель с фиксированным диаметром 50 мкм.

2.2.4 Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ)

Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

АСМ исследования морфологии поверхности образцов были проведены в полуконтактной методике при помощи зондовой нанолаборатории NTEGRA Prima (ЗАО «НТ-МДТ», Россия) с использованием зондовых датчиков NSG01 с высотой зонда $10 \div 15 \text{ мкм}$, углом раствора $\leq 22^\circ$, радиусом закругления 10 нм, жесткостью 5 Н/м и резонансной частотой 150 кГц.

Зондовая нанолаборатория включает в себя следующие основные системы и блоки (рисунок 2.4): 1 – базовый блок, 2 – измерительная головка, 3 – система виброизоляции, 4 – система видеонаблюдения, 5 – система управления; и позволяет получать изображения с нанометровым пространственным и субнанометровым вертикальным разрешением.

Управление электронным блоком сканирующего зондового микроскопа осуществляется при помощи программного пакета Nova (ЗАО «НТ-МДТ», Россия).

Программный пакет Nova позволяет проводить настройку оптической системы, автоматический поиск резонансной частоты зонда и подвод к исследуемой поверхности, контролировать процесс сканирования и при необходимости корректировать его параметры. Запись получаемой в процессе сканирования информации осуществляется в матрицу, которая затем визуализируется в виде 2D или 3D изображения топографии поверхности. В процессе измерения одновременно с топографией поверхности записывается дифференциальный топографический контраст и фазовый контраст.

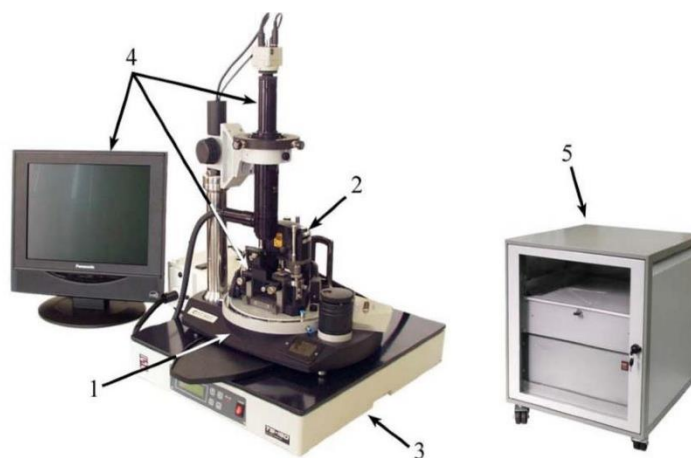


Рисунок 2.4 – Зондовая нанолaborатория NTEGRA Prima:

- 1 - базовый блок; 2 - измерительная головка; 3 - система виброизоляции;
4 – система видеонаблюдения; 5 - система управления

Сканирующая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО)

СМПО исследования микротрубок и островковых структур FF проводились с помощью СЗМ Asylum MFP-3D (Asylum, США). Использовались треугольные проводящие зонды, покрытые Pt, жесткостью 3-5 Н/м, резонансной частотой 45-75 кГц. При сканировании и измерениях на зонд подавалось напряжения амплитудой 0-15 В и частотой 20 кГц. Максимальный диапазон прикладываемого напряжения 0.1-200 В, частотный диапазон 1 Гц – 2 МГц, но методика СМПО позволяет получать качественные данные при значениях частоты прикладываемого напряжения более

10 кГц. Специализированная приставка позволяет проводить СМПО измерения в температурном диапазоне от -20 до 120°C.

Внешний вид микроскопа представлен на рисунке 2.5, принципиальная схема методики СМПО представлена на рисунке 2.6. Методика СМПО позволяет производить исследования пьезоэлектрических свойств образцов, а также визуализировать доменную структуру сегнетоэлектриков [123].



Рисунок 2.5 – Внешний вид СЗМ Asylum MFP-3D

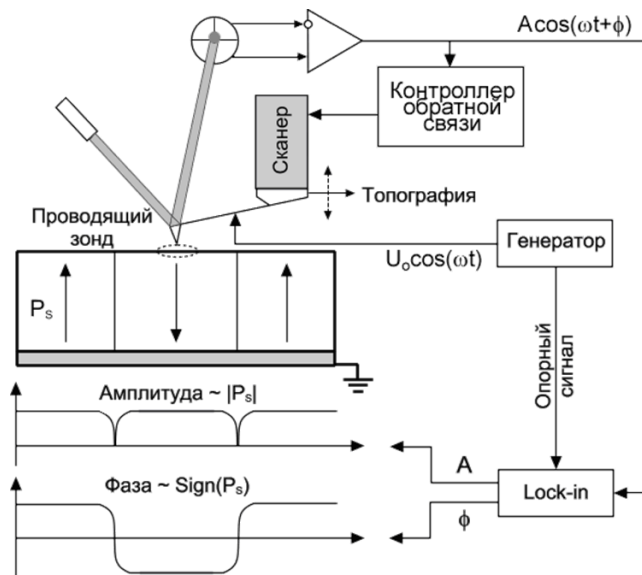


Рисунок 2.6 – Принципиальная схема методики СМПО. Lock-in – синхронный усилитель.

Обработка СЗМ изображений

Обработка СЗМ изображений проводилась при помощи современных научных программных пакетов Scanning Probe Image Processor (Image Metrology, Дания) (SPIP) и Gwyddion (Free and Open Source software, лицензия GNU. Department of Nanometrology, Czech Metrology Institute, Чехия). Обработка заключается в устранении таких дефектов сканирования как общий наклон поверхности образца, сбой при сканировании, периодические шумы, а также представление полученных данных в графическом виде с двумерным отображением рельефа поверхности.

2.2.5 Установка для измерения пирозлектрического тока

Исследования пирозлектрических свойств производились с помощью лабораторной установки, основанной на схемы Чайновиса [124] (рисунок 2.7).

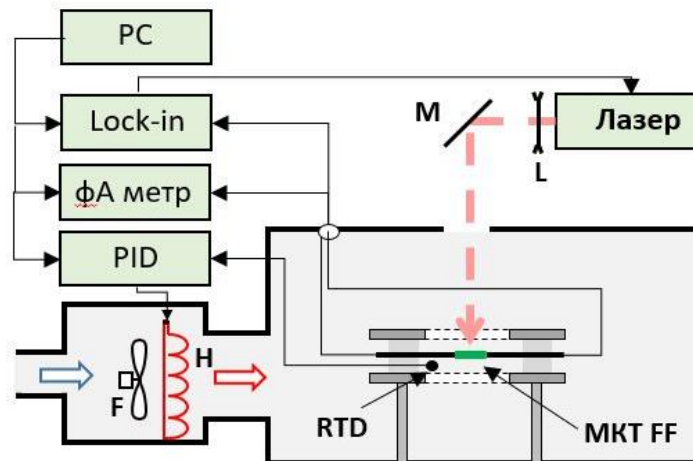


Рисунок 2.7 – Схема установки для измерения пирозлектрического тока.

PC – управляющий компьютер, Lock-in – синхронный усилитель, PID – блок управления температурой, F – вентилятор, H – нагревательный элемент, M – зеркало, L – линза, RTD – термопара, МКТ FF – образец микротрубка FF.

Управление установкой, регистрация и обработка сигналов осуществлялось с помощью внешней многофункциональной платы PCI 6251 (National Instruments, США).

Пучок трубок помещался между двумя иглообразными держателями и фиксировался проводящим клеем. Держатели зажимались между двумя металлическими рамками через изолирующие прокладки. Микротрубка освещалась

через апертуру диаметром 2 мм, что позволяло избегать паразитных токов, связанных с нагревом изолирующих прокладок держателя. Держатель целиком помещался в металлический контейнер для изоляции системы от внешних электромагнитных помех, потоков воздуха и акустических воздействий. Внешний вид держателя образца представлен на рисунке 2.8 (а).

На рисунке 2.8 (б) изображен образец микротрубок FF, закрепленный в держателе на иглах с помощью серебряной пасты.

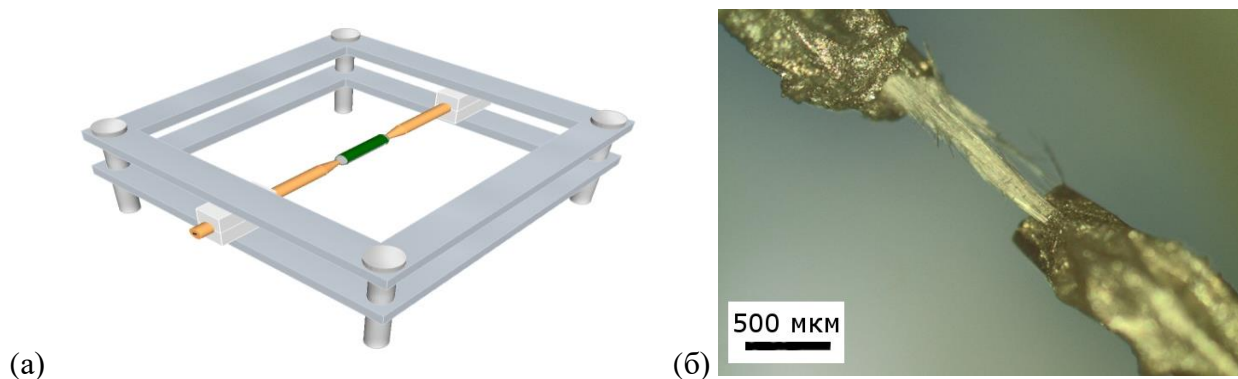


Рисунок 2.8 – (а) Схема держателя образца, (б) образец микротрубок FF, закрепленный в держателе.

Образец нагревался с помощью расфокусированного излучения импульсного CO₂ лазера VL300 (VersaLaser, Австралия) с длиной волны 10,6 мкм и максимальной мощностью 40 Ватт. Излучение лазера модулировалось на частоте 5-2000 Гц. Пирозлектрический ток регистрировался с помощью синхронного усилителя SR-830A (Stanford Research, США) с использованием токового входа \dot{q} , а также с помощью электрометра Keithley 6430 (США).

2.2.6 Сканирующий нанотвердомер

Модуль Юнга измерялся с помощью сканирующего нанотвердомера НаноСкан-4Д (ФГУБ ТИСНУМ, Россия) с индентором Берковича (алмазной пирамидой). Диапазон прикладываемой нагрузки 0.1 - 1000 мН, диапазон измерений твердости 0.001 - 80 ГПа, диапазон измерений модуля упругости (Юнга) 0.01 - 1000 ГПа. Нанотвердомер (рисунок 2.9) оснащен оптической системой позиционирования (1), индентором (2), моторизованным столиком (3) и компьютером с управляющим ПО.

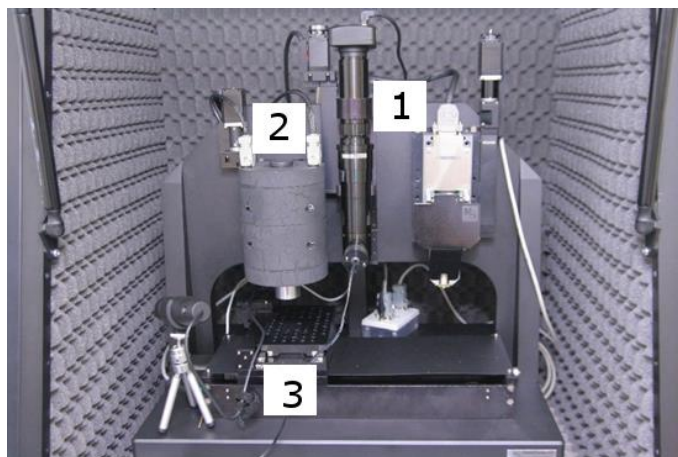


Рисунок 2.9 – Внешний вид нанотвердомера НаноСкан-4Д

2.3 Методики

2.3.1 Методика сушки капель раствора

Сушка капли происходила при комнатной температуре и относительной влажности 50%. Для каждого эксперимента изготавливался новый раствор. Для приготовления растворов использовался набор механических дозаторов Multipack mLINE (Sartorius, Германия) объемом 10 мкл, 100 мкл и 1000 мкл. В качестве подложек были использованы предметные стекла и кремневые пластины с покрытием платиной (Pt/SiO/Si) (Inostek, Южная Корея).

Раствор FF-MeOH

Раствор FF в MeOH с концентрацией 5мг/мл был предоставлен Институтом органического синтеза (ИОС) УрО РАН (Екатеринбург). Микротрубки и плоские структуры FF выращивались из раствора, разбавленного водой в различных пропорциях (Таблица 2.1). Для сушки капля раствора помещалась на подложку.

Таблица 2.1 – Концентрация воды в растворах FF

Условное обозначение раствора	Концентрация воды, %
FF-MeOH-1	10
FF-MeOH-2	15
FF-MeOH-3	25
FF-MeOH-4	30
FF-MeOH-5	35

Зависимость от температуры раствора

Для исследования зависимости морфологии микротрубок и плоских структур FF от температуры раствора (скорости высыхания) раствор FF-MeOH-5 и нагревался до определенной температуры, затем капля объемом 100 мкл помещалась на нагретую до такой же температуры подложку. Были выбраны следующие температуры: 50, 60, 70 и 90 С.

Раствор FF-HFP

Другой тип раствора FF-HFP был приготовлен в лаборатории наноразмерных сегнетоэлектрических материалов ИЕН УрФУ (Екатеринбург). Раствор готовился в концентрации 100 мг лиофилизованного порошка FF (Bachem AG, Швейцария) (рисунок 2.10) на 1 мл 1,1,1,3,3,3-гексафлюоро-2-пропанол (HFP) до получения прозрачного раствора желтого цвета. На подложку помещалось 98 мкл деионизованной воды, затем сверху нее помещалась 2 мкл раствора.

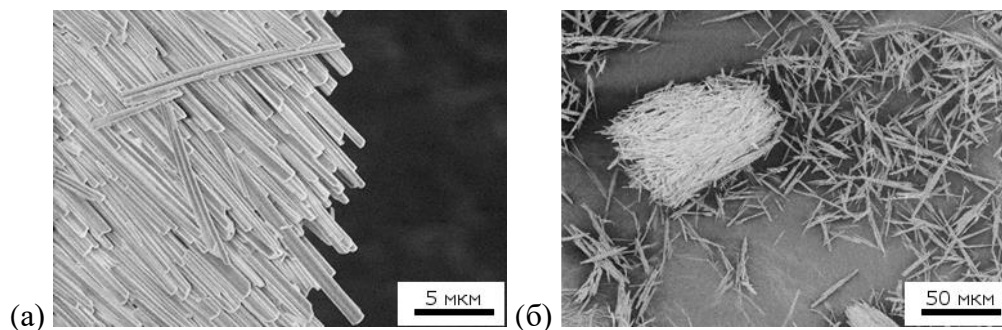


Рисунок 2.10 – СЭМ изображение лиофилизованного порошка FF с разным увеличением.

Раствор сFF-HFP

Для исследования пьезоэлектрических свойств после фазового перехода был создан раствор сFF-HFP. Методика приготовления раствора и роста микротрубок FF идентична описанной для раствора FF-HFP. Единственное отличие — это отжиг мономера в муфельной печи при температуре 150°C, что выше температуры фазового перехода [111], в течении 8 часов.

2.3.2 Методика подготовки образцов для измерения пьезоэлектрических, пирозлектрических и упругих свойств

Для экспериментов по измерению пьезоэлектрических, пирозлектрических и упругих свойств необходимы микротрубки FF длиной от 800 мкм и диаметром 30-60 мкм. При высыхании раствора FF на подложке образуется большое количество нано- и микроструктур FF различных размеров (рисунок 2.11). Исследовать локальные свойства отдельных микротрубок FF на таком образце затруднительно из-за того, что трубки тесно переплетены друг с другом, не ориентированы, и местами плохо закреплены на подложке. Исследовать же их интегральными методами невозможно из-за наличия относительно больших областей поверхности, не покрытых трубками и разориентации микротрубок FF. В связи с этим для измерения свойств необходимы образцы с упорядоченными и хорошо закрепленными микротрубками.

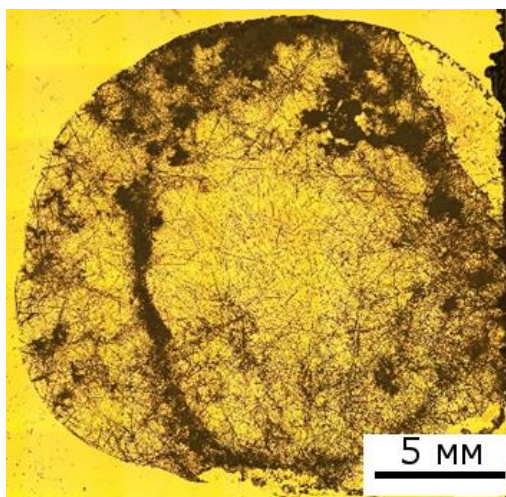


Рисунок 2.11 – Оптическое изображение высохшей капли раствора с образованием микротрубок FF.

На данный момент методика упорядоченного роста микротрубок FF на подложке при их выращивании из капли раствора отсутствует. Поэтому в данной работе была разработана следующая методика ориентации одиночных микротрубок для исследования локальных свойств. После высыхания капли раствора FF среди образовавшихся микротрубок FF выбирались трубки, обладающие подходящими геометрическими размерами. Эти трубки отделялись от исходной подложки и переносились на другую подложку вручную при помощи модифицированных пульпоэкстракторов для удаления зубного нерва (Казанский медико-инструментальный завод, Россия). Для переноса трубок использовался стандартный пульпоэкстрактор (рисунок 2.12 (а)), для манипулирования трубками – пульпоэкстрактор с удаленными зубчиками (рисунок 2.12 (б)), для точного расположения трубок на подложке и электродах – пульпоэкстрактор с радиусом закругления менее 10 мкм, заостренный химическим травлением (рисунок 2.12 (в)). Все операции с микротрубками проводились под бинокулярным микроскопом.

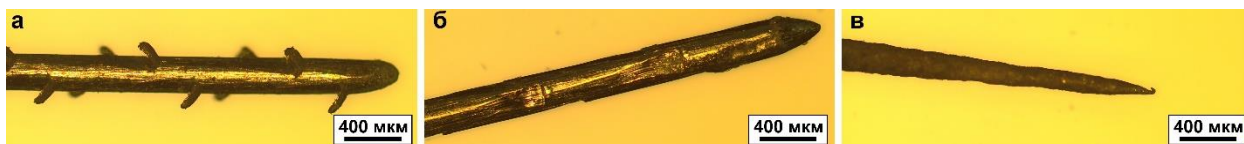


Рисунок 2.12 – Пульпоэкстракторы (иглы), используемые для переноса микротрубок вручную: (а) оригинальный с зубчиками для переноса, (б) очищенный от зубчиков для манипулирования, (в) с заостренным кончиком для точного манипулирования (радиус закругления менее 10 мкм).

Для закрепления переносимых трубок на поверхности новой подложки использовались механический и химический методы фиксации.

Надежное закрепление микротрубок на новой подложке достигается методом механической фиксации трубок при помощи проводящего клея (серебряная паста) Leitsilber 200 Silver Pain (Ted Pella, США). Нанесение клея производилось вручную с использованием заостренных пульпоэкстракторов (игл) под бинокулярным микроскопом. Однако такой метод фиксации сопряжен с рядом технических сложностей. Во-первых, адгезия микротрубок к поверхности подложки в несколько

раз меньше адгезии к капле клея, в результате чего в процессе нанесения клея трубки смещаются. Во-вторых, под действием сил поверхностного натяжения клея микротрубка может частично или полностью втягиваться внутрь капли. В связи с этим был дополнительно применен более слабый метод химической фиксации.

Метод химической фиксации заключается в силанизации поверхности подложек при помощи 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана (Merck, Германия). При этом на поверхности подложки образуется гидрофобная силоксановая (Si-O-Si) пленка, существенно повышающая адсорбцию органических веществ [125–127].

Процесс силанизации поверхности производился следующим образом. Подложка очищалась при помощи ацетона в ультразвуковой ванне и затем высушивалась потоком сухого воздуха. После этого на подложку наносилась капля гексаметилдисилазана. Через 20 минут остатки силанизирующего агента высушивались бумажным фильтром, и подложка осушалась потоком сухого воздуха. Закрепления микротрубок, обеспечиваемого методом химической фиксации, недостаточно для исследования микротрубок в контактной моде АСМ и СМПО, но достаточно для их последующей фиксации с помощью проводящего клея.

Таким образом, при исследовании пьезоэлектрических, пирозлектрических и упругих свойств микротрубки оказываются ориентированы в необходимом направлении и надежно закреплены на подложке, что позволяет проводить все необходимые исследования и манипуляции.

2.3.3 Методика измерения пьезоэлектрических коэффициентов

Пьезоэлектрические свойства исследовались с помощью C3M Asylum MFP-3D (Asylum, США).

Величина пьезоэлектрических коэффициентов d_{15} , d_{31} и d_{33} *зажатый* определялась методом СМПО. В процессе сканирования области размерами $0.5 \times 1.5 \text{ мкм}^2$ амплитуда переменного электрического напряжения, подаваемого на зонд, дискретно увеличивалась. Величины пьезоэлектрического отклика, измеренные при одной

амплитуде, усреднялись для получения зависимости отклика от напряжения, из которой затем определялись пьезоэлектрические коэффициенты. Для измерения коэффициента d_{33} в вертикально стоящей микротрубке FF пьезоэлектрический отклик измерялся в одной точке без сканирования при монотонном увеличении напряжения. Схемы экспериментов представлены на рисунке 2.13.

Диапазон, прикладываемых к зонду напряжений для измерения пьезоэлектрических коэффициентов представлен в Таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Диапазон, прикладываемых к зонду напряжений для измерения пьезоэлектрических коэффициентов

Коэффициент	Диапазон прикладываемого напряжения, В
d_{15}	0-3
d_{14}	0-0.5
d_{31}, d_{33} зажатый	0-15
d_{33}	0-5
d_{15} при исследовании температурной зависимости	0-15

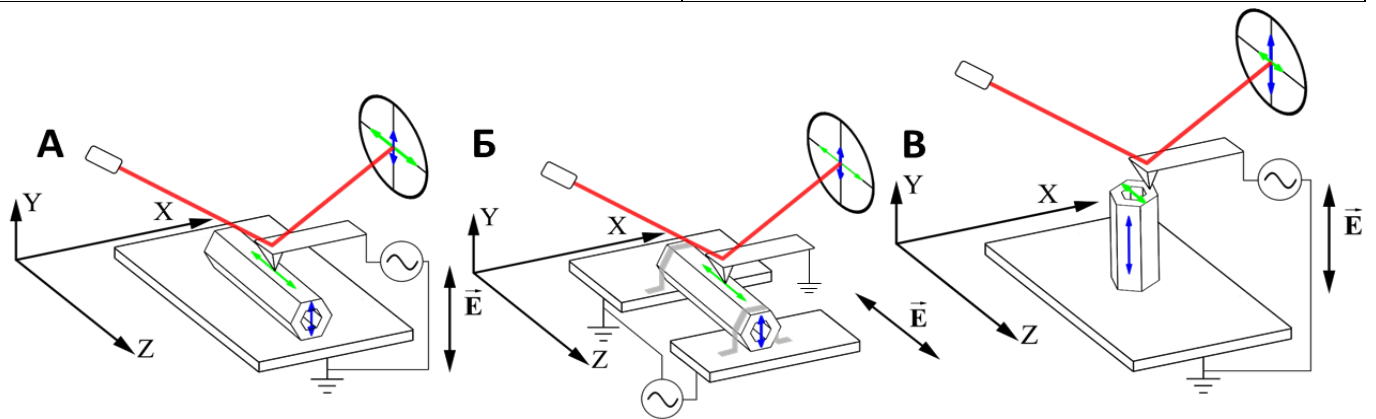


Рисунок 2.13 – Схема измерения пьезоэлектрических коэффициентов микротрубок FF.

- а) Измерения коэффициента d_{15} (латеральный сигнал, смещение показано зеленой стрелкой) и d_{14} (вертикальный сигнал, синяя стрелка). б) Измерение of $(d_{33})_{\text{зажатый}}$ (латеральный сигнал, зеленая стрелка) и d_{31} (вертикальный сигнал, синяя стрелка). Трубка была зафиксирована с помощью проводящего клея (серебряная паста). с) Измерение d_{33} (вертикальный сигнал, синяя стрелка).

Красная линия показывает лазерный луч и его отражение от поверхности кантилевера.

Все измерения проводились на одиночных трубках длиной 700-1000 мкм и диаметром 20-30 мкм. На рисунке 2.13 (а) латеральный сигнал СМПО пропорционален величине пьезокоэффициента d_{15} .

Для измерения коэффициентов d_{31} и $(d_{33})_{\text{зажатый}}$ была подготовлена специальная подложка. На непроводящей стеклянной подложке были нанесены два хромовых электрода шириной 400 мкм, длиной 2 см, толщиной 200 нм. Для нанесения электродов использовалась установка AUTO 500 Edwards (BOC Edw., Великобритания). Измерения проводились на трубках, которые были вручную перемещены и приклеены серебряной пастой к электродам. С помощью пасты был сделан аналог плоского конденсатора (рисунок 2.13 (б), 2.14 (в)). Коэффициенты были измерены в центральной части трубки между электродами. Напряжение подавалось между электродами, зонд был заземлен. Вертикальный сигнал СМПО соответствует d_{31} , а латеральный $(d_{33})_{\text{зажатый}}$. На рисунке 2.13 (в) показана схема измерения d_{33} . Трубки были поставлены вертикально под действием электростатических сил (рисунок 2.14 (а), (в)).

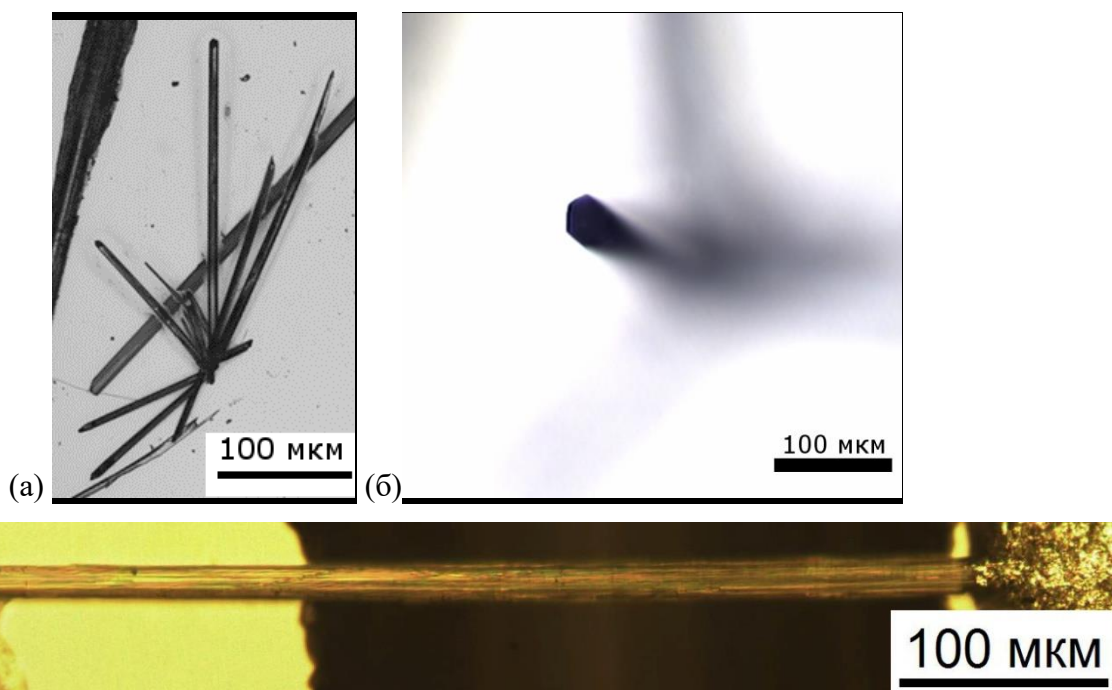


Рисунок 2.14 – Оптическое изображение микротрубок FF (а), (б) вертикально ориентированных, (в) перекинутой «мостом» через прорезь и закрепленной на электродах

Калибровку вертикального сигнала проводили с помощью метода, встроенного в Asylum. Латеральное смещение мы рассчитывали, используя стандартное соотношение между вертикальным и латеральным сигналами [128].

Стоит отметить, что определении пьезоэлектрических коэффициентов размерность значения пм/В. Обычно же их величину, как и величину поляризации указывают в пКл/Н. Как не трудно показать эти размерности равны друг другу (формула 2.1) [129].

$$\frac{\text{Кл}}{\text{Н}} = A * \frac{\text{с}}{\text{кг} * \frac{\text{м}}{\text{с}^2}} = \frac{\text{м}}{\text{м}^2 * \text{кг} * \text{с}^{-3} * \text{А}^{-1}} = \frac{\text{м}}{\text{В}}. \quad (2.1)$$

Температурные измерения проводились с использованием ячейки с контролируемой внешней средой производства Asylum, заполнявшейся инертным газом аргоном. Температура образца изменялась с шагом 5°C в диапазоне 20°C - 120°C и с шагом 1°C в диапазоне 20°C - -20°C. После достижения заданной температуры перед проведением измерений система стабилизировалась в течение 5 минут. Для измерения пьезоэлектрического коэффициента d_{15} при повышенных температурах использовалась методика, аналогичная измерению пьезоэлектрических коэффициентов при комнатной температуре.

2.3.4 Методика измерения пьезоэлектрического коэффициента

Микротрубка помещался между двумя иглообразными держателями (рисунок 2.8) и фиксировался проводящим клеем. Держатель помещался в металлический контейнер для изоляции от электромагнитных помех, потоков воздуха и акустических воздействий. При модуляции температуры скважность при всех измерениях была равна 2. Из-за технической невозможности регистрировать (недостаточная полоса пропускания электрометра при необходимых частотах модуляции температуры) пьезоэлектрический ток измерялся с помощью синхронного усилителя.

Регистрировалась амплитуда первой гармоники A_1 . При условии, что время паузы между импульсами лазера меньше времени тепловой релаксации (т.е. образец

не успевает остыть), можно считать, что пирозлектрический ток представляет из себя прямоугольные импульсы, амплитуда которых равна

$$I = A_1 \frac{\sqrt{2\pi}}{2}. \quad (2.2)$$

Для того чтобы исключить паразитные эффекты от держателя (например, термоэлектрический или болометрический вклады и электромагнитные помехи) измерялся ток от держателя без микротрубки между электродами. Было продемонстрировано, что измеряемый ток существенно превосходил шумовую компоненту.

2.3.5 Методика измерения модуля Юнга

Модуль Юнга определялся методом измерительного динамического индентирования, который заключается в следующем. Твердая игла известной формы вдавливается в поверхность образца с постоянной скоростью (рисунок 2.15). При достижении заданной нагрузки или глубины вдавливания движение останавливается на определенное время для выдержки материала под нагрузкой. После чего игла отводится в обратном направлении. В процессе нагружения производится запись значений нагрузки и соответствующего ей смещения иглы. Результирующая зависимость называется кривой нагружения/разгрузки.

Используя выбранную теоретическую модель, по данной экспериментальной кривой можно определить твердость и модуль упругости материала. В большинстве случаев для анализа кривых нагружение-разгрузка используется участок кривой, соответствующий разгрузке. Наиболее распространенным является метод, предложенный Оливером и Фарром [130]. В рамках данного метода твердость H образца определяется уравнением

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (2.1)$$

где A_c – площадь проекции отпечатка при максимальном значении приложенной нагрузки P_{max} в m^2 .

Значение эффективного модуля упругости E_r :

$$E_r = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}}, \quad (2.2)$$

где β – константа, зависящая от формы индентора, S – жесткость контакта. В наноиндентировании в качестве индентора чаще всего применяется трехгранная пирамида Берковича. Для индентора Берковича с углом при вершине 142° $\beta = 1.034$. Жесткость контакта S определяется по наклону начальной части кривой разгрузки P_{max} :

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{P=P_{max}} \quad (2.3)$$

Наибольшая глубина внедрения индентора в поверхность h_c вычисляется по формуле:

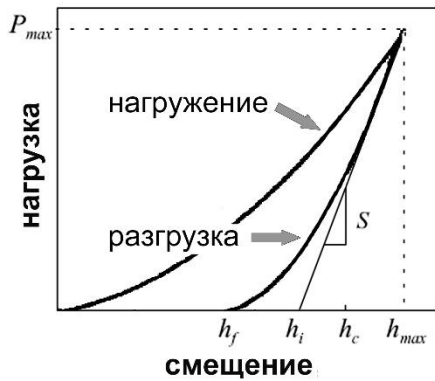
$$h_c = h_{max} - \varepsilon \cdot \frac{P_{max}}{S} = h_{max} - \varepsilon \cdot (h_{max} - h_i) \quad (2.4)$$

Константа ε зависит от геометрии индентора ($\varepsilon \sim 0.75$ для пирамиды Берковича), h_i – расстояние, соответствующее пересечению касательной к кривой разгрузки в начальной части с осью внедрения.

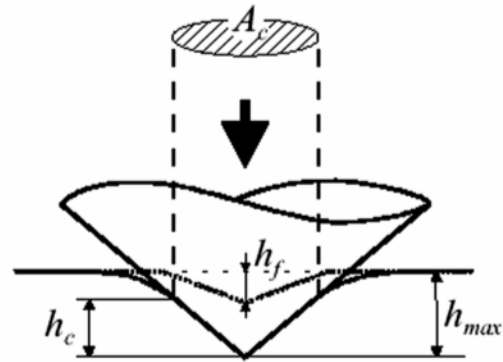
Площадь проекции A_c определяется из заранее заданной функции формы индентора $A(h)$ при подстановке рассчитанного значения контактной глубины h_c

$$A_c = A(h_c) \quad (2.5)$$

Функция формы наконечника представляет собой зависимость площади сечения наконечника A от расстояния вдоль оси индентора h . Функция $A(h)$ в рамках данного метода предполагается известной заранее.



(а)



(б)

Рис. 2.15 – Алгоритм измерения твердости методом наноиндентирования. а) кривая нагружение-внедрение $P(h)$; б) схема измерения кривой $P(h)$. [131]

Измерения механических свойств методом наноиндентирования регламентируются международным стандартом ISO 14577 и российским стандартом ГОСТ 8.748-2011.

2.3.6 Методика измерения пьезоэлектрических резонансов

Регистрация резонансов. Контактный пьезоэлектрический резонанс микротрубок FF исследовался с помощью СЗМ Asylum MFP-3D. Измерялась частотная зависимость пьезоэлектрического отклика в диапазоне частот 10-2000 кГц. Регистрировались вертикальный и латеральный сигнал в точке. Для регистрации использовались треугольные проводящие зонды, покрытые Pt, жесткостью 3-5 Н/м, резонансной частотой 45-75 кГц. Напряжение на зонде было 15 В.

Расчет добротности. Добротность Q пьезоэлектрических резонансов рассчитывалась по формуле 2.6 [132].

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f}, \quad (2.6)$$

где f_0 – резонансная частота, Δf – ширина полосы пропускания.

Значения f_0 и Δf были получены с помощью аппроксимации экспериментальных данных функцией Гаусса (формула 2.7) в программном пакете Origin Pro (OriginLab Corporation, USA). Координаты центров пиков задавались вручную. Были выбраны наиболее ярко выраженные пики резонансов.

$$y = \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}}, \quad (2.7)$$

где x_c – резонансная частота f_0 , $\Delta f = w/\sqrt{\ln(4)}$, w – ширина пика на высоте $1/\sqrt{2}$, $A > 0$. Погрешность определения f_0 – не более 0.1%, Δf – не более 10%.

2.4 Краткие выводы

- 1) В качестве исходного материала для синтеза микротрубок FF использовался лиофилизированный порошок FF (Bachem, Швейцария), метиловый спирт и 1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-пропанол (HFP) (Sigma-Aldrich, США). Рост микротрубок осуществлялся на подложках Pt\SiO\Si.
- 2) Исследование кинетики роста микротрубок FF проводилось с помощью оптического микроскопа Olympus BX-61 (Olympus, Япония).
- 3) Для исследования пьезоэлектрических свойств, визуализации доменной структуры и исследования пьезоэлектрических резонансов микротрубок FF использовался СЗМ Asylum MFP-3D (Asylum, США).
- 4) Пирозэлектрические свойства микротрубок FF исследовались на лабораторной установке, основанная на схеме Чайновиса, модифицированной с помощью синхронного усилителя SR-830A (Stanford Research, США) и электрометра Keithley 6430 (США). Нагрев образца производился с помощью CO₂ лазера VL300 (VersaLaser, Австралия) с длиной волны 10,6 мкм. Управление установкой, регистрация и обработка сигналов осуществлялись с помощью многофункциональной платы PCI 6251 (National Instruments, США).
- 5) Модуль Юнга микротрубок FF измерялся прямым методом с помощью сканирующего нанотвердомера НаноСкан-4Д (ФГУБ ТИСНУМ, Россия) с индентором Берковича (алмазной пирамидой).
- 6) Визуализация микротрубок FF с высоким пространственным разрешением производилась с помощью СЭМ AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss, Германия) в режиме

регистрации вторичных электронов и зондовой нанолaborатории NTEGRA Prima (ЗАО «НТ-МДТ», Россия) в режиме полуконтактной АСМ.

7) Использование в работе современного аналитического оборудования позволило выполнять комплексные исследования физических свойств микротрубок FF.

Глава 3. Влияние условий роста на морфологию образующихся микро- и наноструктур FF

3.1 Влияние содержания воды в растворе на морфологию пептидных микроструктур

Исследование влияния содержания воды в растворе FF на морфологию образующихся микроструктур проводились при постепенном увеличении концентрации воды в растворе FF-MeOH. Оптическая визуализация образующихся микроструктур показала, что при высыхании раствора образуются микрокристаллические структуры двух типов: микротрубки и островковые структуры (рисунок 3.1). При минимальной концентрации воды образуются преимущественно островковые структуры (рисунок 3.1 а). Их максимальный диаметр достигал 300 мкм (Таблица 3.1). Увеличение концентрации воды в растворе приводит к увеличению средней длины микротрубок и уменьшению максимального диаметра и площади островковых структур (рисунок 3.1 б-г и Таблица 3.1). При концентрации воды в растворе около 25% островковые структуры практически исчезают, и мономер FF

Соотношение микрокристаллов FF разных типов зависит от содержания воды в растворе. При низкой концентрации воды (менее 15%) образуются преимущественно островковые структуры со средним диаметром около 300 мкм (Таблица 3.1). Увеличение концентрации воды приводило к уменьшению диаметра островковых структур и увеличению средней длины микротрубок. При высыхании раствора FF с концентрацией воды более 25% образовывались микротрубки длиной до 750 мкм (Таблица 3.1).

Наблюдение за процессом высыхания капли раствора показало, что микротрубки росли от края медленно высыхающей капли, а островковые структуры возникали при быстром высыхании микро-капель, на которые распадается капля незадолго до полного высыхания.

Таблица 3.1 – Характерные размеры микрокристаллов FF, выращенных из растворов с различным содержанием воды.

Содержание воды, %	Среднее время испарения капли, с	Максимальный диаметр островковых структур, мкм	Средняя длина микротрубок, мкм
10	60	300	250
15	180	150	300
25	240	40	400
30	270	40	550
35	300	40	750

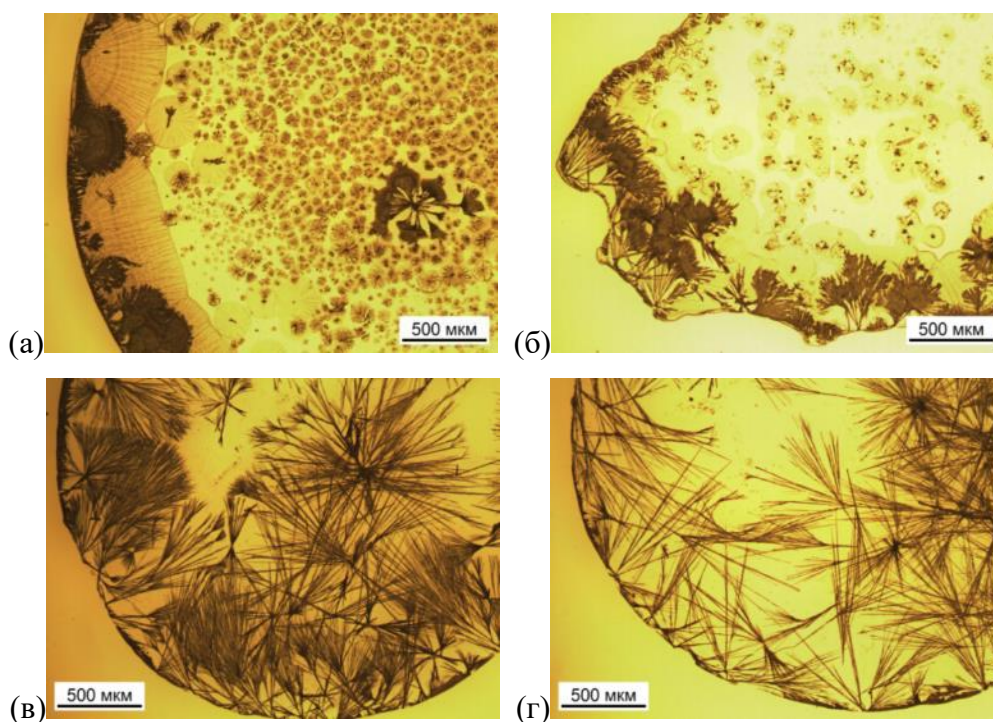


Рисунок 3.1 – Пептидные структуры, визуализированные с помощью оптической микроскопии:

(а) FF-MeOH-1, (б) FF-MeOH -2, (в) FF-MeOH -4, (г) FF-MeOH -5 (пункт 2.3.1).

Обнаруженная связь между морфологией микрокристаллов FF и содержанием воды в растворе может быть связана с различием в скорости испарения капли. Поскольку смесь воды и метанола не является азеотропным раствором, и скорость испарения метанола значительно больше, чем у воды, увеличение содержания воды в растворе приводит к уменьшению скорости испарения и увеличению времени высыхания. Среднее время высыхания капли приведено в Таблице 3.1. При

содержании воды менее 15% раствор испаряется быстро, на поверхности подложки образуется тонкая пленка раствора, которая затем разрывается в случайных местах (эффект dewetting) [133], что приводит к формированию островковых структур, состоящих из отдельных нанотрубок. В медленно высыхающей капле (высокое содержание воды) нанотрубки объединяются и образуют микротрубки. Таким образом, для эффективного роста микротрубок содержание воды в растворе должно превышать 25%.

3.2 Зависимость морфологии микроструктур FF от температуры раствора

Изучение влияния температуры раствора на морфологию пептидных микроструктур проводилось с использованием раствора FF в метаноле с содержанием воды 25%. Повышение температуры раствора позволяет уменьшать скорость испарения капли и влиять тем самым на среднюю длину образующихся микротрубок.

В работе раствор FF нагревался до заданной температуры, а затем капля объемом 100 мкл помещалась на нагретую до такой же температуры подложку. Были исследованы температуры раствора 50, 60, 70 и 90°C. При всех температурах в результате высыхания капли образовывались микротрубки, ориентированные от границы капли к ее центру и имеющие на концах разветвления. В центре капли образовались мелкие островковые структуры. Характерные размеры образовавшихся пептидных структур для каждой температуры указаны в таблице 3.2, оптические изображения образцов представлены на рисунке 3.2 соответственно.

В ходе экспериментов было выявлено, что с повышением температуры увеличивается скорость высыхания капли, уменьшается средняя длина микротрубок FF и увеличивается диаметр островковых структур (Таблицу 3.2).

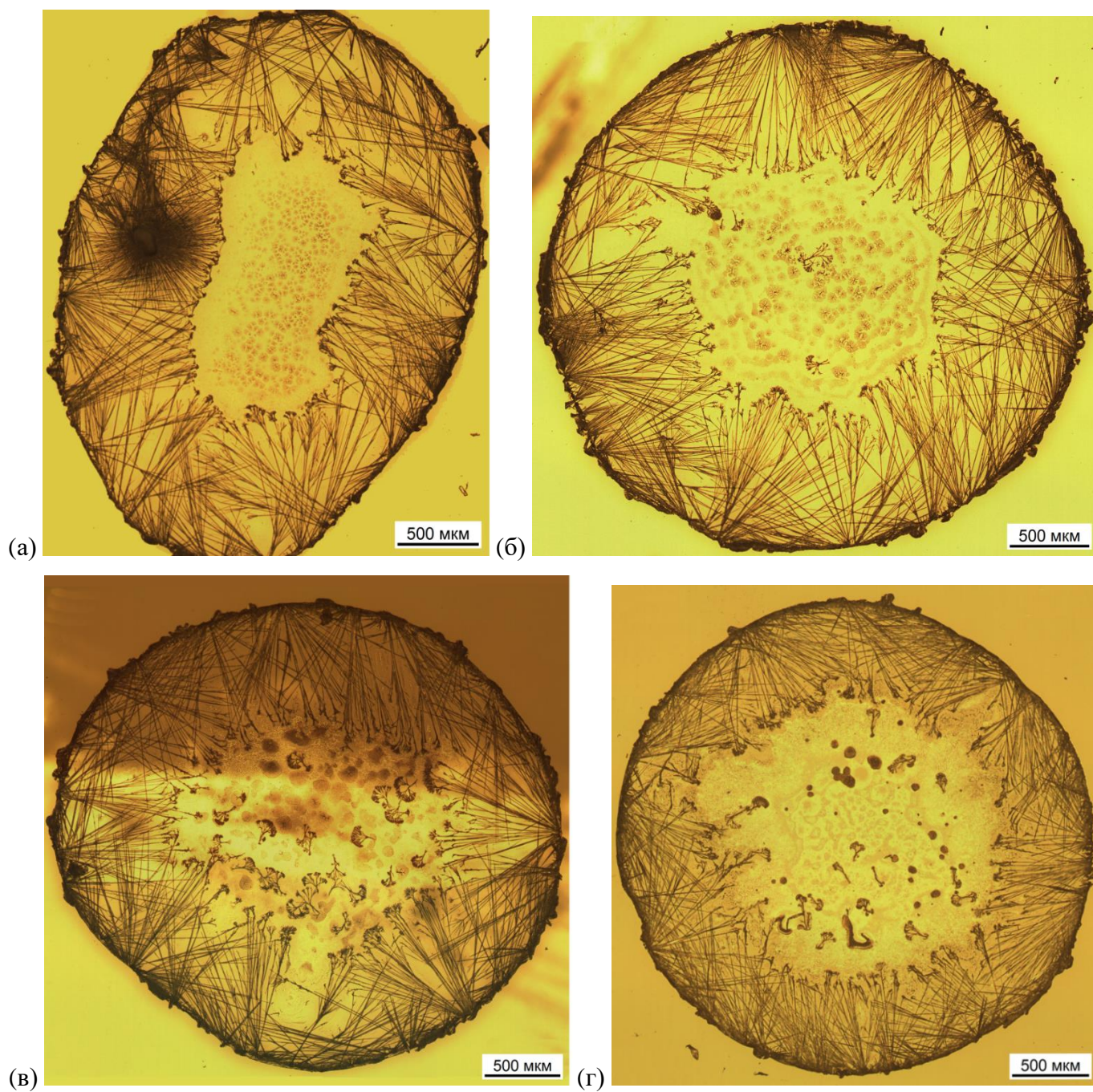


Рисунок 3.2 – Пептидные структуры, визуализированные методом оптической микроскопии:

раствор – FF-МеОН-5, подложка – предметное стекло,
температура раствора а) 50°C, б) 60°C, в) 70°C, г) 90°C.

Таким образом, варьирование температуры раствора позволяет управлять длиной микротрубок, при этом наиболее длинные микротрубки образуются при высыхании раствора комнатной температуры.

Таблица 3.2 – Характерные размеры микрокристаллов FF, выращенных из растворов с различной температурой.

Температура раствора, ° С	Время сушки, сек	Длина микротрубок, мкм	Диаметр островковых структур, мкм
50	55	660	70
60	50	680	100
70	30	590	130
90	15	480	110

3.3 Зависимость морфологии микроструктур FF от материала подложки

Проведенные исследования показали, что тип подложки практически не влияет на морфологию микроструктур FF. В качестве материала подложек использовались предметные стекла и пластины кремния, покрытые слоем платины. На рисунке 3.3 представлены оптические изображения микротрубок FF, сформировавшихся на различных подложках. Идентичность кристаллической структуры микротрубок FF, выращенных на разных подложках, подтверждается спектрами комбинационного рассеяния света (КР) (рисунок 3.11 в). Поскольку установлено, что материал подложки не оказывает влияния на морфологию микроструктур, для большинства экспериментов использовались металлизированные подложки, необходимые для проведения измерений методом СМПО.

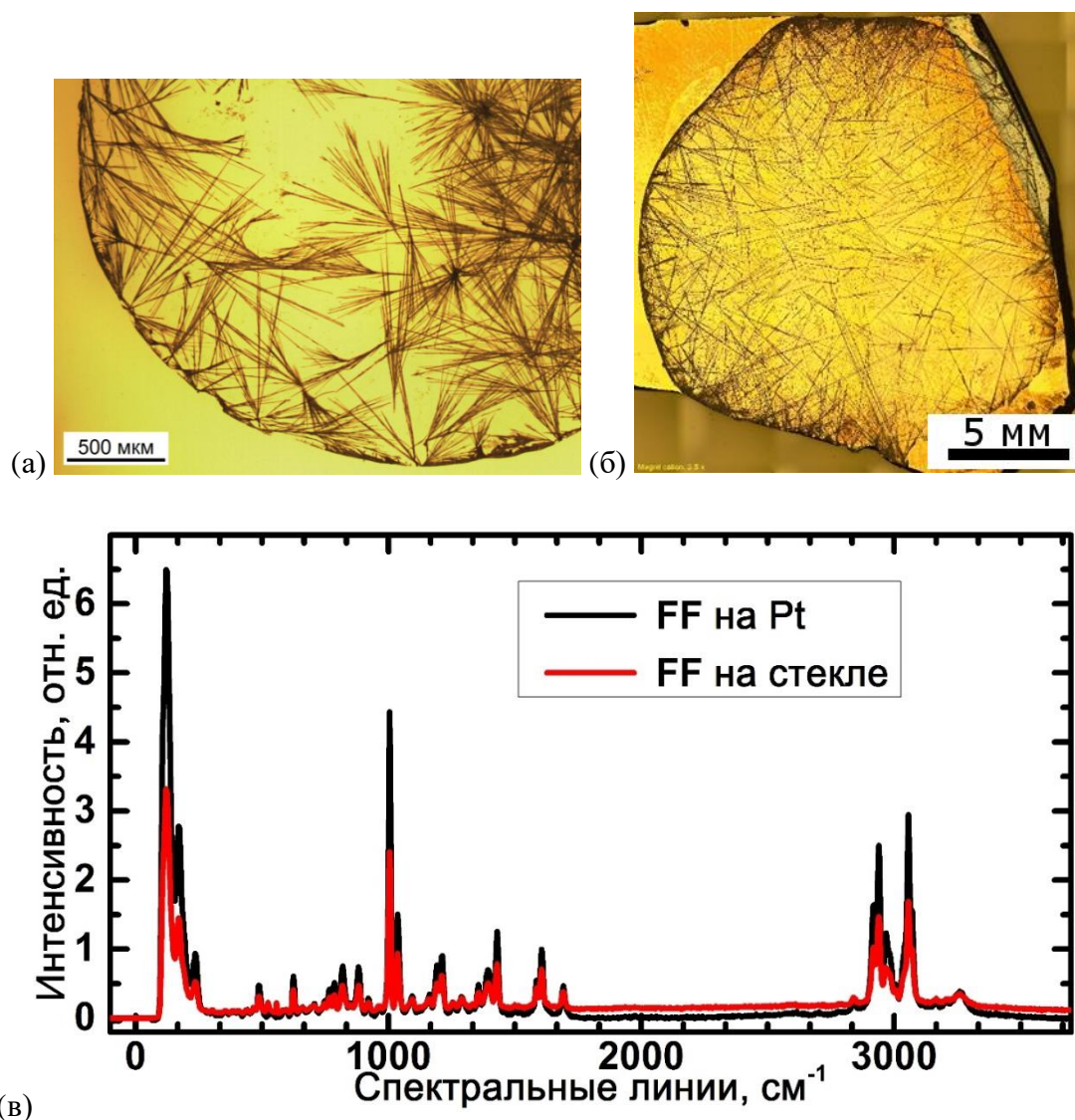


Рисунок 3.3 – Оптические изображения микротрубок FF на а) стеклянной, б) Pt/SiO/Si подложках.
в) Спектры КМКР показывающие, что структура микротрубок на разных подложках идентична.

3.4 Исследование морфологии nano- и микроструктур FF

Особенности морфологии пептидных микроструктур исследовались методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. Благодаря совместному использованию различных методов визуализации поверхности, обладающих высоким пространственным разрешением, удалось получить детальную информацию о морфологии и строении пептидных структур.

3.4.1 Островковые структуры

Изолированные островковые структуры в растворах серии FF-МеОН имеют округлую форму, их диаметр зависит от концентрации воды и варьируется в диапазоне от 1 до 300 мкм (рисунок 3.4 а). Следует отметить, что такие структуры обладают четко выраженным центром роста. Анализ АСМ изображений (рисунок 3.4 б) показал, что в центральной части островков наблюдается пик высотой до 2 мкм, который плавно переходит в плато высотой до 500 нм, а на границе области образуется контур высотой до 2 мкм со сложной структурой (рисунок 3.4 в).

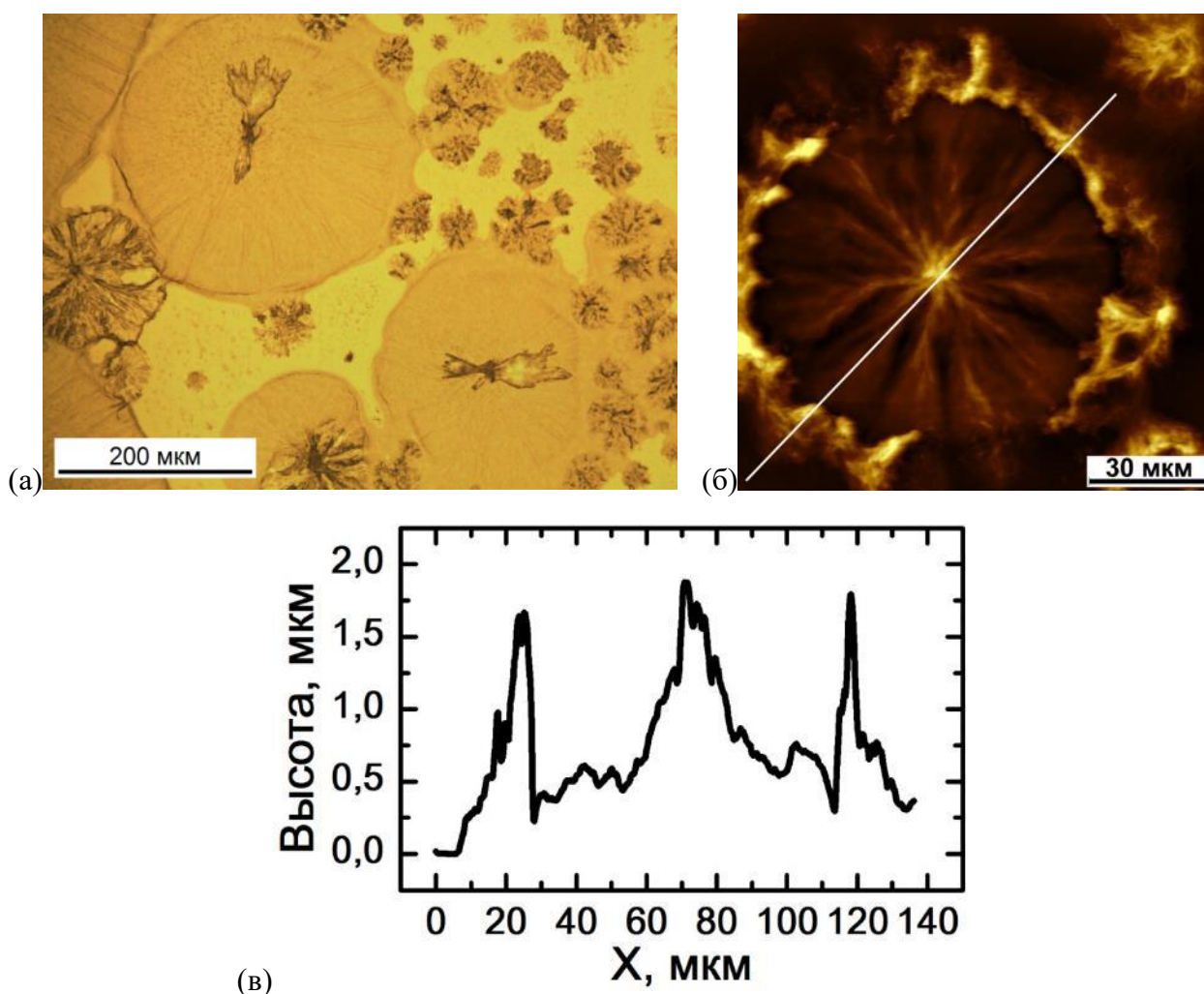


Рисунок 3.4 – (а) Оптическое изображение островковых структур в образце FF-МеОН-1; (б) АСМ изображение островковых структур в образце FF-МеОН -1; (в) профиль высоты островковой структуры.

Обнаружено, что толщина островковых структур коррелирует с их диаметром: чем больше диаметр, тем толще островок. Так, в образце FF-MeOH-2 с концентрацией воды 15%, диаметр островков меньше, чем в образце FF-MeOH-1, а их толщина варьируется от 60 до 120 нм

Детальный анализ изображений СЭМ показал, что ветви островковых структур представляют собой переплетения нановолокон длиной в несколько сотен микрометров и толщиной 20-150 нм (рисунок 3.5 б-г). Нановолокна переплетаются друг с другом, образуя плотную сеть, в которой также могут образовываться нанотрубки (рисунок 3.5 г).

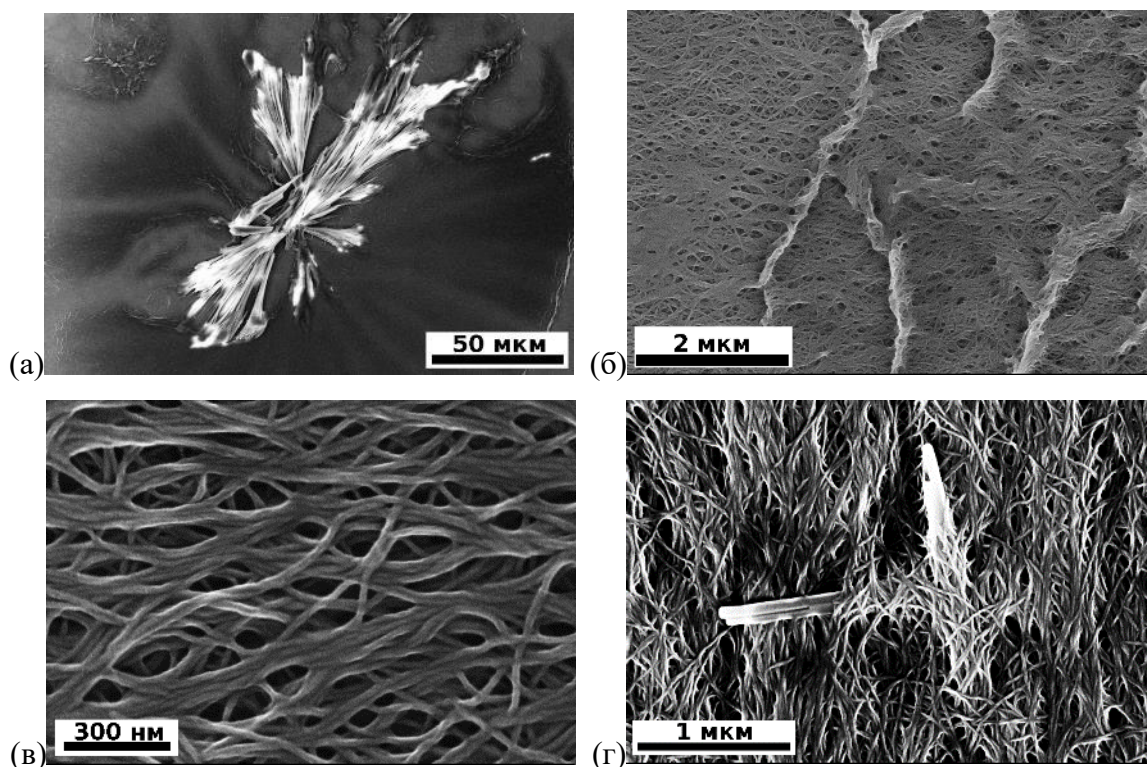


Рисунок 3.5 – Островковые пептидные структуры (образец FF-MeOH-1), визуализированные методом СЭМ

Исследование островковых структур FF методом СМПО показало, что они не обладают пьезоэлектрическими свойствами. Поэтому, дальнейшие исследования островковых структур FF не проводились.

3.4.2 Микротрубки и микростержни FF

В ходе экспериментов было установлено, что большая часть микротрубок растёт от края капли параллельно или под небольшим углом к подложке (рисунок 3.6а). Микрорекристаллы FF вырастают обычно в форме микротрубок (рисунок 3.6б) и микростержней (рисунок 3.6в). Кроме того, встречаются микротрубки с несколькими отверстиями или с одним отверстием, но смещённым от оси симметрии. Наблюдаемые отверстия в микротрубках могут быть не сквозными, и образовывать внутри микрорекристалла замкнутые полости. Аналогичные дефекты, наблюдающиеся при росте молекулярных кристаллов вытянутой формы, часто связывают с неравномерным поступлением мономеров [134].

Методами комбинационного рассеяния света и СЗМ не удалось достоверно определить наличие или отсутствие в микротрубках полостей и отверстий. Пьезоэлектрические исследования так же не позволили выявить различие между микростержнями и микротрубками. Вместе с тем следует отметить, что все исследованные в работе микрорекристаллы FF, принадлежащие к точечной группе симметрии $P6_1$ состоят из нанотрубок диаметром около 2.5 нм [95]. Поэтому микрорекристаллы FF подобной морфологии в литературе принято называть микротрубками [95].

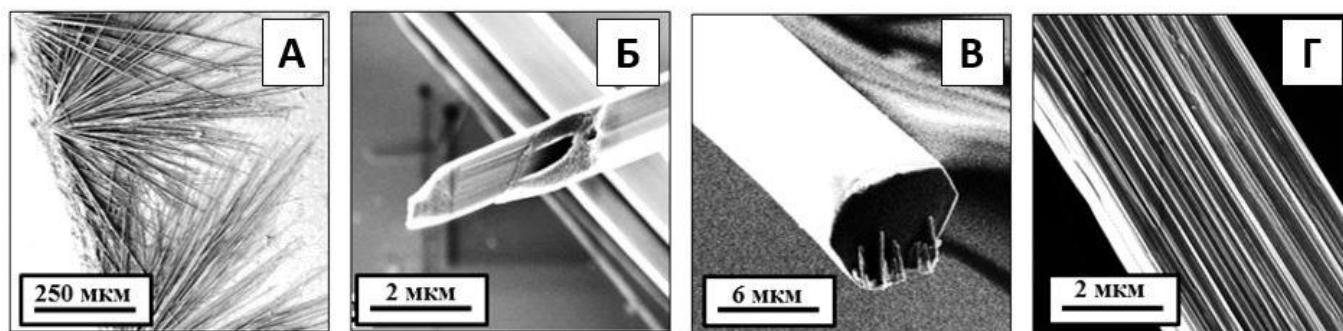


Рисунок 3.6 – СЭМ изображение микротрубок FF: (а) край высохшей капли, (б) кончик микротрубки FF, (в) кончик микростержня FF, (г) микротрубка FF, состоящая из нанотрубок FF.

Оптические изображения микротрубок FF не позволяют детально исследовать их строение. С помощью сканирующей электронной микроскопии были выявлены особенности морфологии поверхности микротрубок с высоким пространственным разрешением. Во всех исследованных образцах и типах растворов микротрубки имеют схожий внешний вид.

3.5 Оптимальные условия синтеза микротрубок FF

В ходе экспериментов было показано, что для выращивания микротрубок FF с оптимальными параметрами (длина более 1 мм, диаметр до 50 мкм) необходимо выполнение следующих условий. Температура воздуха и раствора должна быть не выше 30°C, необходимо исключить потоки воздуха. Исходный порошок FF необходимо растворять в спирте. В качестве растворителя следует использовать спирты с максимальной растворимостью FF, например, HFIP. Дозированный объем спиртового раствора добавлять в каплю воды, размещенную на подложке. Для HFIP оптимальным соотношением является 98% воды и 2% раствора FF в HFIP. Для выращивания микротрубок FF миллиметровой длины необходимо, чтобы диаметр капли на подложке был около 10 мм.

3.6 Краткие выводы

- 1) При высыхании капли раствора FF на подложке образуются микротрубки и островковые структуры. Микротрубки формируются на протяжении всего времени высыхания капли, тогда как островковые структуры возникают при разрыве пленки раствора.
- 2) Содержание воды в растворе определяет размер и количество микротрубок и островковых структур FF. При концентрации воды более 25% в основном вырастают микротрубки длиной до 2 мм и диаметром до 50 мкм.

- 3) Увеличение температуры раствора FF уменьшает время высыхания капли, в результате чего длина микротрубок сокращается, а диаметр островковых структур увеличивается.
- 4) Не обнаружена зависимость морфологии структур FF от материала подложки.
- 5) Определены оптимальные условия для синтеза микротрубок FF необходимых размеров (длина более 1 мм, диаметр до 50 мкм).

Глава 4. Исследование кинетики роста микротрубок FF

4.1 *In situ* исследование процесса роста микротрубок FF

Визуализация роста микротрубок FF при высыхании капли раствора проводилась *in situ* с помощью оптического микроскопа. Серия оптических изображений, представленных на рисунке 4.1, демонстрирует временную эволюцию процесса нуклеации и роста микротрубок в процессе сушки капли раствора. Граница капли в процессе сушки остается зафиксированной благодаря закреплению на дефектах поверхности (эффект пиннинга) [135]. На границе капли за счет наиболее активного испарения образуется пересыщенный раствор [136], поэтому именно здесь в течение первых 10-30 секунд после начала высыхания начиналось образование (нуклеация) и рост от границы вглубь капли иглообразных микротрубок. Процесс роста происходит до полного высыхания раствора, после чего на подложке остаются трубки длиной до 2 мм.

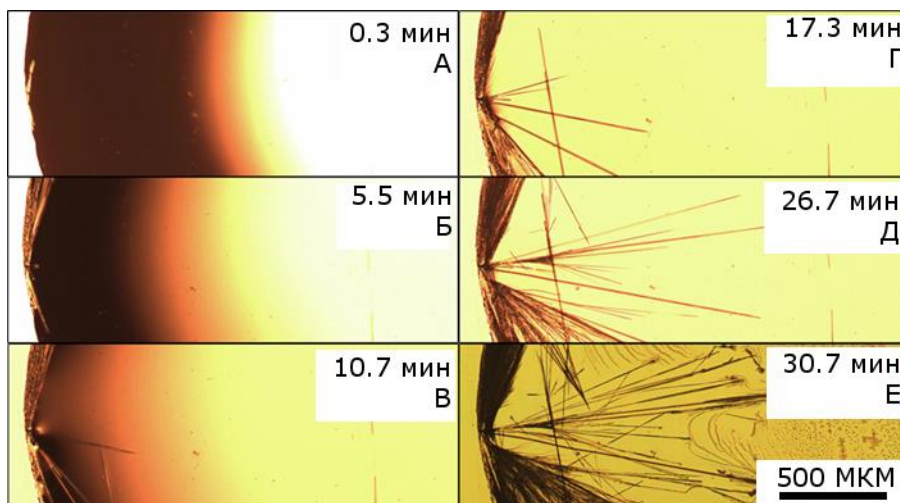


Рисунок 4.1 – Оптические изображения стадий нуклеации и роста микротрубок FF

Анализ оптических изображений показал, что в первые минуты сушки капли вдоль её границы вырастает большое количество коротких трубок длиной менее 100 мкм (рисунок 4.1 а-в). Микротрубки переплетаются между собой и образуют плотную структуру с сильно неоднородной морфологией. Поэтому такие микротрубки не

подходят ни для локальных исследований физических свойств, ни для практических применений.

Через некоторое время (около 10 минут, рисунок 4.1 в) начинается рост длинных изолированных трубок, ориентированных под большим углом к границе капли (радиальные микротрубки). Такие трубки достигают длины до 2 мм при диаметре около 50 мкм и соотношении сторон 1:300. В редких случаях наблюдается гетерогенная нуклеация в объеме капли, а также расщепление существующих трубок вместо продолжения их роста (рисунок 4.1 е).

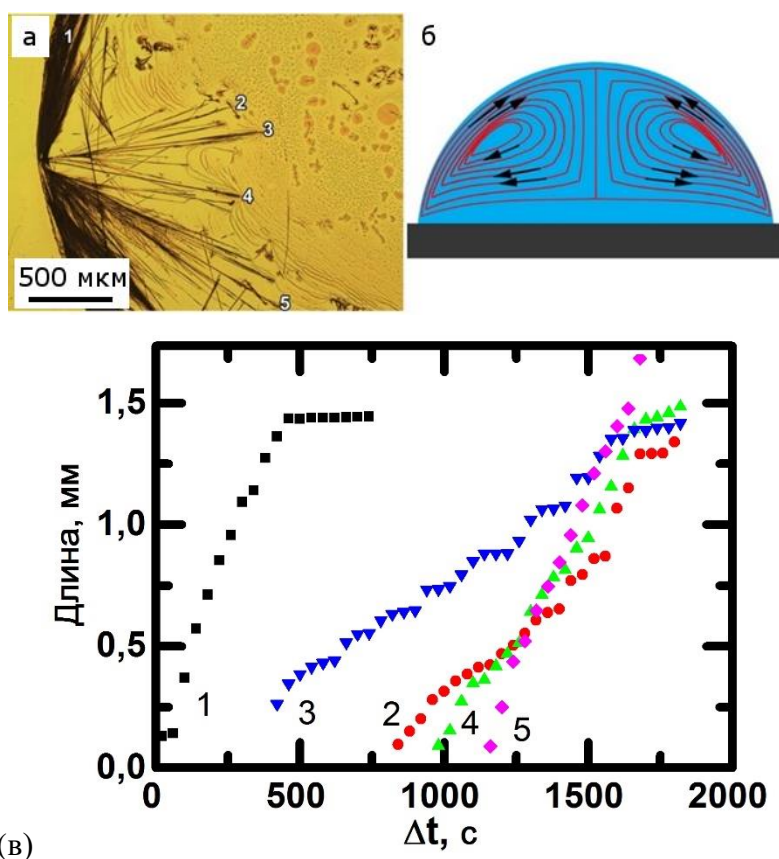


Рисунок 4.2 – (а) Оптическое изображение выросших от края капли микротрубок FF, (б) схема потоков внутри капли раствора, (в) график зависимости длины микротрубок от времени роста.

Цифрами обозначены на оптическом изображении и графике соответственно.

Покадровый анализ видеозаписи процесса сушки капли, снятый при помощи камеры, установленной на оптический микроскоп, позволил исследовать длину трубки как функцию времени роста (рисунок 4.2в) и вычислить средние скорости

роста трубок 1-4 мкм/с. Из полученных временных зависимостей длины радиальных трубок видно, что для них характерен ступенчатый рост. Стадии роста трубки чередуются со стадиями, на которых длина трубок не изменяется со временем (рисунок 4.2 в).

Большая часть радиальных трубок демонстрирует ступенчатый рост. На графике роста есть несколько участков (рисунок 4.2 в), где длина трубок не изменяется со временем. На рисунке 4.3 показан конец такой микротрубки с большим увеличением. Видно, что микротрубки растут с помощью ступеней роста с высотой в несколько десятков нанометров. Каждая из этих ступеней это несколько нанотрубок [2, 95], из которой состоят микротрубки.

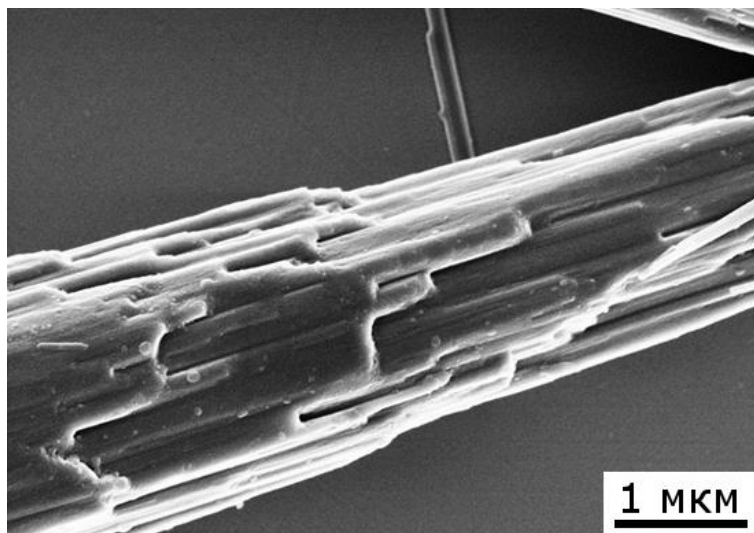


Рисунок 4.3 – СЭМ изображение кончика микротрубки.

Анализ скоростей роста трубок (рисунок 4.2 в) позволяет заключить, что роств «радиальных» трубок не может быть объяснен общим недостатком мономера, так как теория в таком случае [119] предсказывает снижение скорости роста с течением времени. Предполагается, что существует механизм переноса мономера из основного объема капли к области роста трубок в достаточном количестве для поддержания средней скорости роста в течении всего времени высыхания капли. Это может быть связано с капиллярными течениями к краю капли (рисунок 4.2 б), месту где процесс высыхания идет наиболее активно [137]. В этом случае масса высыхающей капли

должна подчиняться экспоненциальному закону зависимости от краевого угла смачивания [137]. Для проверки этого предположения было измерено изменение массы капли со временем в процессе испарения. Измерения массы производились с помощью аналитических весов CPA225D (Sartorius, Германия).

Было обнаружено, что невозможно аппроксимировать прямой линией зависимость массы капли от времени на графике в двойных логарифмических координатах (рисунок 4.4). Поэтому можно предположить, что поток мономеров вызван не только хорошо известным эффектом потока Марангони, но и температурными перепадами и диффузионными потоками [138].

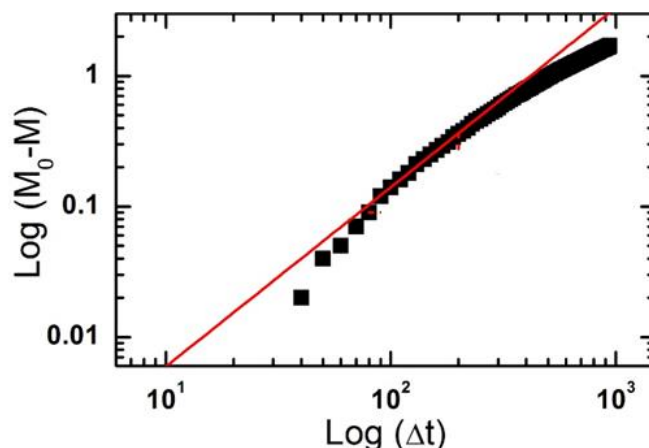


Рисунок 4.4 – Зависимость массы капли от времени в процессе испарения в двойных логарифмических координатах.

Красная линия – аппроксимация прямой, черные точки – экспериментальные данные.

4.2 Модель роста микротрубок FF

Для описания скачкообразного роста радиальных трубок, при котором стадии роста чередуются со стадиями «покоя», была предложена модель, в которой процесс самосборки супрамолекулярных комплексов рассматривается с точки зрения теории роста кристаллов [139–141]. Известно, что процесс роста молекулярных кристаллов можно описывать в той же терминологии, что рост других типов кристаллов [2, 95].

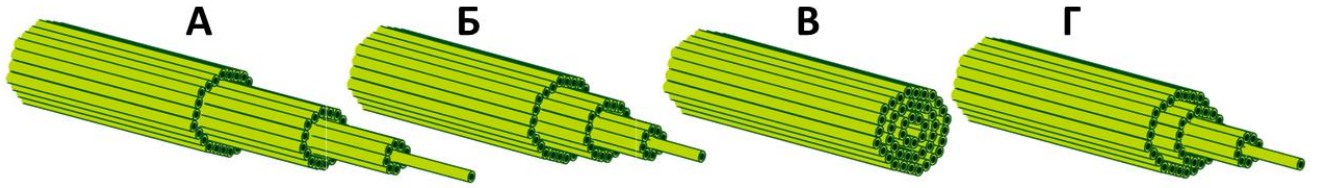


Рисунок 4.5 – Схема различных стадий роста микротрубки FF из раствора.

Для описания скачкообразного роста микротрубок была использована модель роста кристаллов в условиях контролируемой диффузией агрегации мономеров. В общем случае скорость роста определяется локальной величиной пересыщения раствора вблизи точки роста и зависит от дефектов на поверхности кристалла, наличия ступеней роста, ориентации растущей поверхности и диффузии адсорбированных частиц по поверхности роста. Степень пересыщения раствора $(\tilde{C} - \tilde{C}_l)$ представляет собой превышение концентрации мономеров FF C_i в растворе над равновесным значением в точках роста \tilde{C}_l . Процесс высыхания капли раствора описывали многие авторы [138, 142, 143]. Во всех случаях предполагается, что поток испарения $J(r)$ является функцией расстояния от оси капли до исследуемой точки на поверхности r . В работе [142] показано, что поток испарения описывается соотношением

$$J(r) \propto (R - r)^{-\lambda}, \quad (4.1)$$

где $\lambda = (\pi - 2\theta_c)/(2\pi - 2\theta_c)$, θ_c – краевой угол смачивания, R – радиус контактной линии [142].

При $\lambda > 0$ поток достигает максимального значения на периферии капли при $r \rightarrow R$, поэтому пересыщение раствора увеличивается от центра капли к её периферии. В этом случае нуклеация начинается на контактной линии, а рост трубок происходит вдоль границы капли. При этом скорость роста таких трубок больше, чем у трубок, растущих в радиальном направлении, что подтверждается экспериментальными данными.

При стационарном потоке мономеров FF к области роста длина трубок увеличивается с постоянной скоростью. Рост микротрубок FF происходит в основном

вдоль продольной оси кристалла, тогда как ширина кристалла в поперечном направлении остается практически неизменной. Анизотропия роста определяется как особенностями межмолекулярного взаимодействия между мономерами FF, так и группой симметрии кристалла.

В простейшей модели скорость роста трубок определяется диффузией мономеров в растворе. Для описания этого процесса представим кончик микротрубки в виде сферы с радиусом r_0 . В процессе роста трубки вокруг кончика образуется зона истощения – сферическая область с радиусом r_d с пониженной концентрацией мономеров (рисунок 4.6).

Следует отметить, что для расчета использовалась упрощенная модель, где параметры роста микротрубок FF рассматривались как усредненные по времени (более 5 минут (рисунок 4.2 в)).

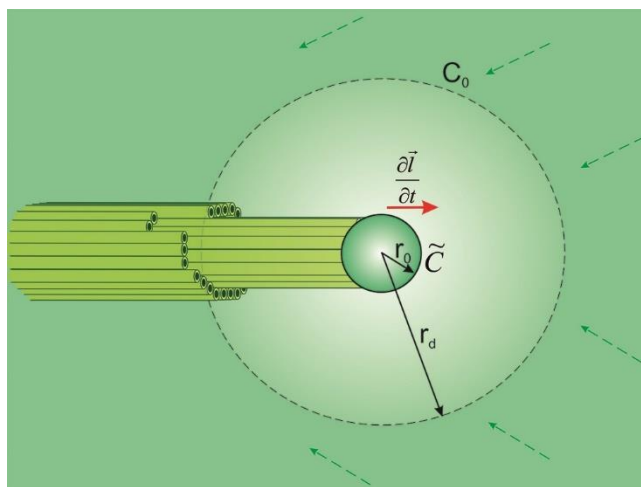


Рисунок 4.6 – Схема модели контролируемой диффузии. Красная стрелка указывает направление продольного роста микротрубки, зеленые пунктирные стрелки – направления потоков мономера из объема капли к кончику микротрубки, черный пунктирный круг – граница области истощения, черный сплошной круг – граница кончика микротрубки.

Пространственное распределение концентрации мономера FF вокруг кончика трубки, $C(r)$, находится из решения уравнения диффузии в условиях сферической симметрии со следующими граничными условиями: равновесная концентрация

мономера около кончика микротрубки $C(r_0) = \tilde{C}$, концентрация мономера на границе зоны истощения $C(r_d) = C_0$:

$$\Delta C(r) = 0, \Rightarrow C(r) = C_0 = \frac{r_1 r_d}{r_d - r_1} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r} \right), \quad (4.2)$$

где r_1 задается выражением

$$r_1 = r_0 \frac{C_0 - \tilde{C}}{C_0 - \tilde{C} \frac{r_0}{r_d}}. \quad (4.3)$$

При стационарном росте трубки концентрации мономеров находятся в соотношении $\tilde{C} \ll C_0$. Тогда $r_1 \approx r_0$ и

$$C(r) = C_0 \frac{r_0 r_d}{r_d - r_0} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right). \quad (4.4)$$

Интегральный поток F мономера может быть оценен следующим образом:

$$F = D \cdot \text{grad}(C(r)) \cdot 4\pi r^2 = D \frac{\partial}{\partial r} \left(C_0 \frac{r_0 r_d}{r_d - r_0} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right) \right) \cdot 4\pi r^2 = 4\pi D C_0 \frac{r_0 r_d}{r_d - r_0}, \quad (4.5)$$

где D – коэффициент диффузии. Тогда скорость продольного роста $\partial l / \partial t$ трубки можно выразить через поток в виде:

$$\frac{\partial l}{\partial t} = \frac{F}{\rho \pi r_0^2} = 4 \frac{D C_0}{r_0 \rho} \frac{r_d}{r_d - r_0}, \quad (4.6)$$

где ρ – средняя плотность материала микротрубки (1299 кг/м³[96]). Радиус зоны истощения r_d может быть рассчитан из баланса между нехваткой материала в зоне истощения и количества материала в конце трубки следующим образом:

$$\int_{r_0}^L (C_0 - C(r)) 4\pi r^2 dr = 4\pi C_0 \left(\left(1 - \frac{r_d}{r_d - r_1} \right) \left(\frac{r_d^3 - r_0^3}{3} \right) + \frac{1}{2} \frac{r_1 r_d}{r_d - r_1} (r_d^2 - r_0^2) \right) = \frac{4}{3} (\rho - C_0) \pi r_0^3 \quad (4.7)$$

Отсюда при условии $r_0 \approx r_1$ находим радиус r_d :

$$r_d \approx r_0 \sqrt{2 \frac{\rho}{C_0} - 1}. \quad (4.8)$$

Тогда выражение (4.6) для ожидаемой скорости продольного роста принимает вид:

$$\frac{\partial l}{\partial t} = 4 \frac{DC_0}{r_0 \rho} \frac{1}{1 - \left(2 - \frac{C_0}{\rho}\right)^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{C_0}{\rho}}}, \quad (4.9)$$

а при $C_0 \ll \rho$ оно упрощается до

$$\frac{\partial l}{\partial t} = 4 \frac{DC_0}{r_0 \rho}. \quad (4.10)$$

При концентрации раствора $C_0 = 0,2 \text{ кг/м}^3$ и среднем радиусе микротрубки 2 мкм, средняя скорость роста трубки составляет 2,5 мкм/с. Тогда выражение (4.10) позволяет вычислить коэффициент диффузии мономеров в растворе:

$$D = \frac{1}{4} r_0 \frac{\rho}{C_0} \frac{\partial l}{\partial t} \approx (0,75 \div 3) \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}. \quad (4.11)$$

Это значение близко к характерным коэффициентам диффузии органических молекул в водных растворах [144].

Скачкообразный рост может быть связан с циклическим изменением степени пересыщения в окрестности точек роста микротрубок. Когда степень пересыщения раствора превышает некоторое критическое значение на кончике трубки начинается генерация ступеней и их последующий рост (рисунок 4.5 а). Рост ступеней приводит к постепенному уменьшению концентрации мономеров в окружающем растворе, т.е. локальному уменьшению степени пересыщения. В результате через некоторое время генерация ступеней прекращается, тогда как их рост продолжается (рисунок 4.5 б). Когда концентрации мономеров становится недостаточно ни для генерации новых ступеней, ни для их роста, рост микротрубки прекращается. В этот момент микротрубка имеет ровный край (рисунок 4.5 в). Повышение локальной концентрации мономеров за счет диффузии на стадии «покоя» постепенно приводит к превышению порога пересыщения, необходимого для генерации ступеней, и возобновлению роста трубки (рисунок 4.5 г).

4.3 Краткие выводы

- 1) *In situ* наблюдение роста микротрубок FF из раствора выявило ступенчатый рост микротрубок и позволило определить среднюю скорость роста трубок, которая составила 2,5 мкм/с.
- 2) Предложено описание наблюдаемых особенностей роста микротрубок FF с помощью модели роста в условиях контролируемой диффузией агрегации.
- 3) Вычисленный коэффициент диффузии мономера FF в растворе составляет $D \approx (0,75 \div 3) \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

Глава 5. Исследование пьезоэлектрических свойств

5.1 Пьезоэлектрические свойства микротрубок FF

Исследование микротрубок FF методом СМПО показало, что трубки обладают выраженными пьезоэлектрическими свойствами. При этом регистрировался только латеральный отклик, что свидетельствует об отсутствии вертикальной компоненты поляризации. Обнаружено, что величина латерального пьезоэлектрического отклика зависит от диаметра микротрубки. В диапазоне толщин от 50 до 175 нм эта зависимость носит практически линейный характер, тогда как при толщине около 200 нм наблюдается нелинейное поведение (рисунок 5.1в), которое может быть объяснено сложной морфологией поверхности, которая вносит погрешность в измерение пьезоэлектрического отклика.

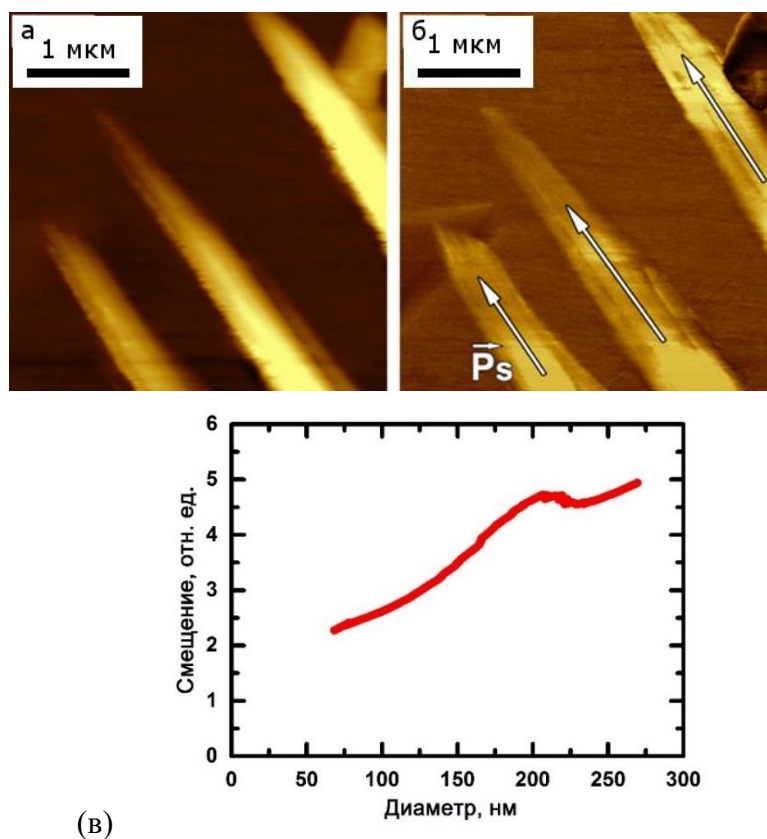
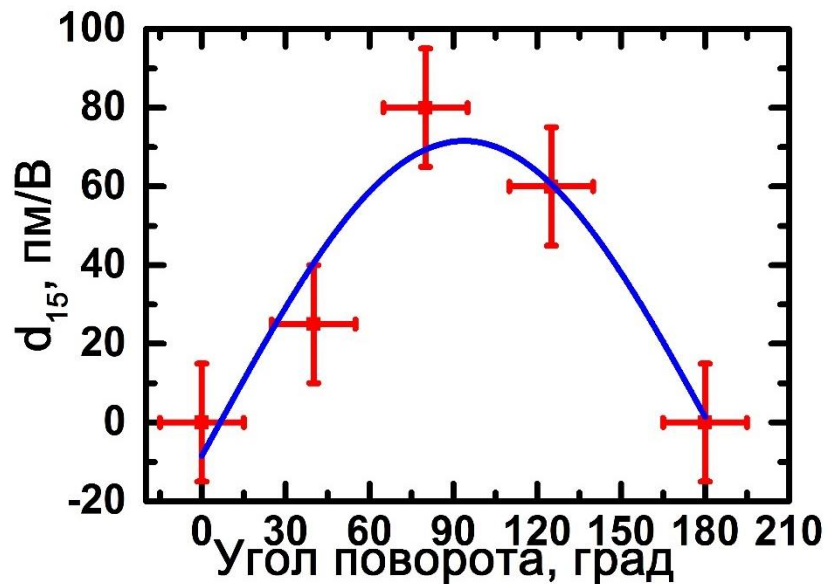
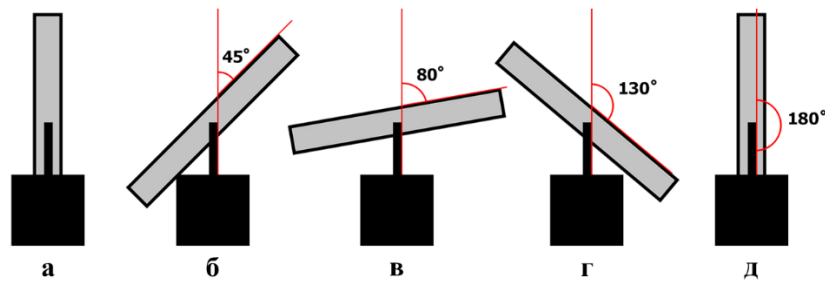


Рисунок 5.1 – СЗМ изображения микротрубок FF, растущих из одного центра нуклеации. (а) АСМ изображение топографии, (б) фазовый контраст, полученный методом СМПО, (в) зависимость пьезоэлектрического отклика от диаметра трубки.

Следует отметить, что у микротрубок выросших из одного центра нуклеации направления поляризации совпадают (рисунок 5.1б).

Для более точного определения направления поляризации в микротрубках FF было проведено измерение пьезоэлектрического отклика при различных относительных ориентациях трубки и кантилевера (рисунок 5.2 а-д). Зависимость величины латерального отклика от угла поворота трубки представлена на рисунке 5.2е. Максимальное значение отклика соответствует углу 90° между осью трубки и кантилевером.



(е)

Рисунок 5.2 – (а-д) Взаимное расположение зонда и микротрубки FF.

Серый прямоугольник – микротрубка.

е) график зависимости отклика от угла поворота микротрубки.

Известно, что угловая зависимость пьезоотклика описывается функцией [145]

$$y = A \sin\left(\pi \frac{x-x_c}{w}\right), \quad (5.1)$$

где w – полупериод, A – амплитуда, x_c – параметр аппроксимации. Аппроксимация полученных данных функцией (5.1) позволила определить параметры: $w = 174^\circ \pm 15^\circ$, $A = 71 \pm 10$ нм/В, $x_c = 6^\circ \pm 9^\circ$. Значение амплитуды A в пределах погрешности совпадает со значением пьезоэлектрического коэффициента d_{15} из литературных источников [146].

5.2 Измерение матрицы эффективных пьезоэлектрических коэффициентов

Микротрубки FF обладают гексагональной симметрией $P6_1$ [90]. Матрица пьезоэлектрических коэффициентов для кристаллов такой симметрии содержит 7 ненулевых компонент (формула 5.2), из которых только 4 независимые (формула 5.3). [147]

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & d_{25} & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Для определения независимых пьезоэлектрических коэффициентов были выбраны одиночные трубки длиной 700-1000 мкм и диаметром 20-30 мкм. Измерения проводились в трех различных конфигурациях (рисунок 2.13, пункт 2.3.3). Необходимо отметить, что измеренные пьезоэлектрические коэффициенты являются эффективными [148], поскольку регистрация пьезоэлектрического отклика

производится с области радиусом около 400 нм. Такой размер области определяется распределением электрического поля в микротрубке FF под зондом (рисунок 5.3).

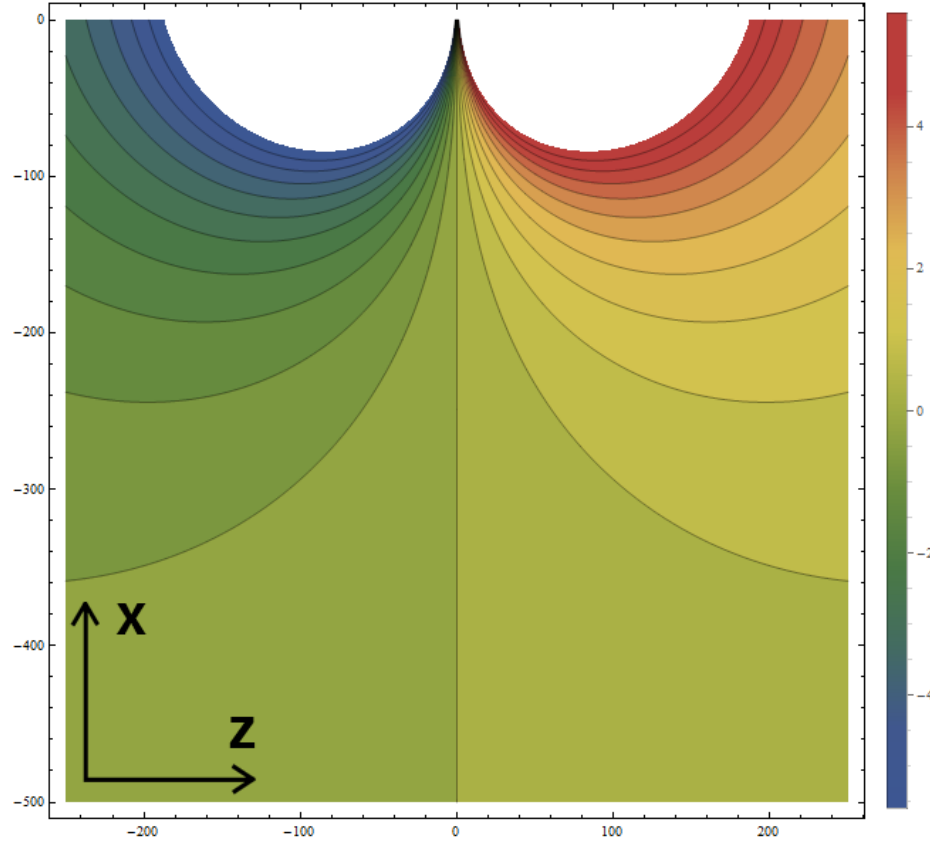


Рисунок 5.3 – Распределение электрического поля в трубке под зондом.

Цветовая шкала – интенсивность поля в кВ/мм, белый цвет – максимальная интенсивность.

Координаты в нм, зонд расположен в точке с координатами (0;0).

Полярная ось Z направлена вдоль микротрубки FF.

Зонд расположен на вершине трубки, лежащей на проводящей подложке, полярная ось Z параллельна подложке. Формула 5.4 позволяет визуализировать распределение электрического поля в микротрубке [149].

$$E = \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \frac{C_{tip}V}{\epsilon+1} \frac{z}{((z)^2+(y)^2+(x-R)^2)^{3/2}}, \quad (5.4)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, ϵ – диэлектрическая проницаемость микротрубки FF, равная 3,5 [150], R – радиус закругления зонда,

равный, 35 нм, V – напряжение, приложенное к зонду, равное 10 В, x , y , z – координаты, C_{tip} – емкость кончика зонда, рассчитанная по формуле 5.5 [151].

$$C_{tip} = 4\pi\epsilon_0 R \frac{1+\epsilon}{1-\epsilon} \log\left(\frac{2}{1+\epsilon}\right), \quad (5.5)$$

Определение коэффициентов d_{15} и d_{14} производилось в конфигурации, указанной на рисунке 2.13 а. Трубка закреплялась на заземленной металлизированной подложке, а между зондом и подложкой прикладывалось постоянное электрическое напряжение. Измерение зависимости латерального смещения поверхности микротрубки вдоль оси Z от приложенного напряжения (рисунок 5.4а) позволило определить величину коэффициента d_{15} , который составил 80 ± 15 пм/В (в пункте 2.3.3 показано, что инструментальная размерность пм/В тождественна общепринятой размерности пКл/Н).

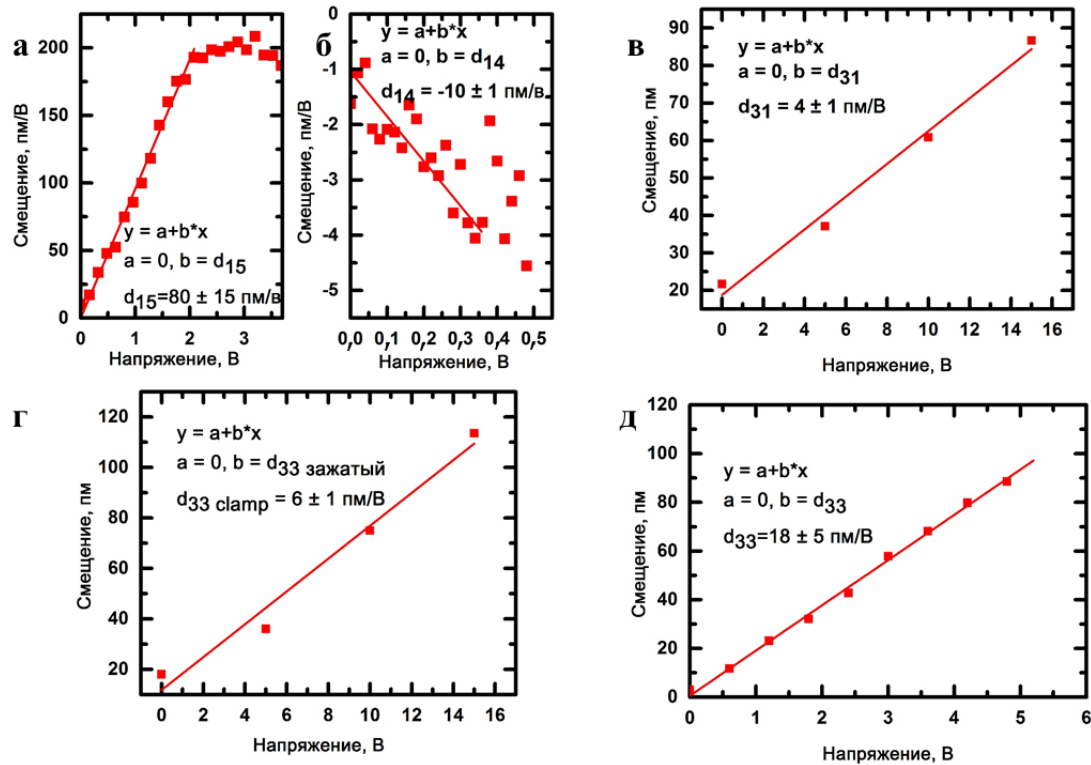


Рисунок 54 – Графики для определения пьезоэлектрических коэффициентов.

На графиках указаны функции аппроксимации и значения коэффициентов в пм/В.

Для кристаллов данной симметрии в этой конфигурации эксперимента вертикальный отклик ожидается равным нулю. Однако в эксперименте наблюдался

ненулевое значение вертикального отклика, связанное с эффектом прогиба (buckling) зонда, пропорционального вертикальному пьезоэлектрическому отклику [152]. Зависимость величины этого отклика от напряжения позволила определить коэффициент $d_{14}=10\pm1$ пК/Н. Экспериментально измеренные величины пьезоэлектрических коэффициентов близки к значениям, полученным методом молекулярной динамики [80].

При измерении коэффициентов d_{31} и d_{33} концы микротрубки были закреплены между двумя электродами с помощью проводящего клея (рисунок 2.1 б). Ширина зазора между электродами составляла 600 мкм. Постоянное напряжение прикладывалось между электродами, тогда как зонд был заземлен. Из зависимости вертикального смещения зонда от приложенного напряжения была вычислена величина коэффициента $d_{31}=4\pm1$ пК/Н. Поскольку концы трубки были зафиксированы проводящим клеем, то аналогичная зависимость для латерального сигнала позволила оценить коэффициент $d_{33\text{закреп}}=6\pm1$ пК/Н. Следует отметить, что вследствие неоднородности электрического поля в микротрубке FF полученные результаты необходимо рассматривать как оценочные.

Более точное значение коэффициента $d_{33}=18\pm5$ пК/Н было получено при измерении вертикального смещения вертикально ориентированных микротрубок (рисунок 2.13 в). Следует отметить, что определенное в работе значение d_{33} превышает недавно опубликованные данные $d_{33}=9\pm1$ пК/Н, полученные при измерении в пленке FF [106]. Существенное различие коэффициентов d_{33} и d_{31} демонстрирует сильную анизотропию пьезоэлектрических свойств микротрубок, типичную для кристаллических пептидных структур. Этот эффект можно отнести за счет симметрии кристалла и особенностей самосборки микротрубок FF [90].

Результаты определения полной матрицы представлены в формуле 5.6.

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 10\pm1 & 80\pm15 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 80\pm15 & -10\pm1 & 0 \\ 4\pm1 & 4\pm1 & 18\pm5 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

5.3 Температурная зависимость коэффициента d_{15}

Для ряда потенциальных применений микротрубок FF требуется исследование температурной зависимости пьезоэлектрических коэффициентов в широком диапазоне температур. В данной работе пьезоэлектрический коэффициент d_{15} впервые измерен в диапазоне от -20 до $+140^{\circ}\text{C}$.

5.3.1 Температурная зависимость при повышенных температурах

Температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента d_{15} измерялась прямым методом при повышенных температурах в интервале от 20 до 120°C . Следует отметить, что ранее проводились лишь косвенные измерения пьезокоэффициента [110]. Повышение температуры приводит к монотонному, практически линейному уменьшению d_{15} во всем исследованном температурном диапазоне (рисунок 55). Скорость убывания величины d_{15} , определенная как $\Delta d/\Delta T$, составляет около $0,15$ пКл/Н К.

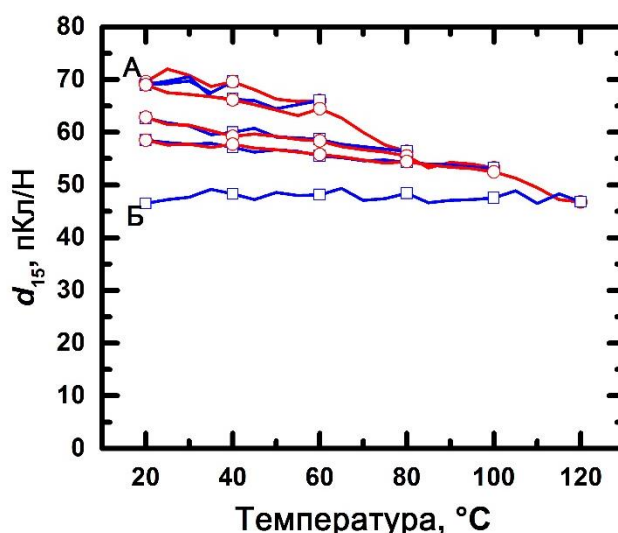


Рисунок 5.5 – Температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента d_{15} при циклическом нагреве и охлаждении микротрубки FF

Циклическое изменение температуры показало, что при температурах ниже 70 – 80°C убывание величины пьезокоэффициента является обратимым, тогда как при температурах от 80 до 120°C коэффициент d_{15} после охлаждения к исходному значению не возвращается (рисунок 5.5). При нагреве микротрубки до 140°C величина

коэффициента d_{15} скачком уменьшается до нуля и остается нулевой даже после охлаждения трубки до исходной температуры.

5.3.2 Отжиг при 140°C

Резкое уменьшение величины пьезокоэффициента d_{15} при температуре 140°C обусловлено, очевидно, необратимым фазовым переходом. Наличие необратимого фазового перехода подтверждается данными рентгеноструктурного анализа [65] и спектроскопии КР. Спектры КР микротрубок до и после фазового перехода качественно различны (рисунок 5.6). Это различие сохраняется и после охлаждения микротрубки до комнатной температуры.

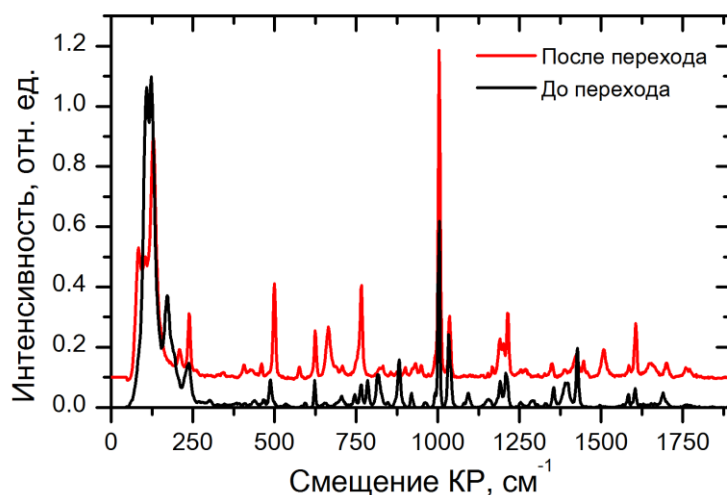


Рисунок 5.6 – Спектры КР микротрубок FF до и после фазового перехода.

В научной среде нет единого мнения о характере этого перехода. Согласно одним данным, при температуре 140°C происходит перестройка кристаллической структуры микротрубки из полярной гексагональной фазы в неполярную орторомбическую [65]. По другим данным вблизи 140°C происходит циклизация молекул FF, заключающаяся в образовании в молекуле дополнительного цикла и отторжении молекулы воды [122]. Циклизация приводит к исчезновению дипольного момента молекулы, и, следовательно, к исчезновению поляризации и связанных с ней эффектов [110].

При фазовом переходе наблюдалось изменение морфологии микротрубок FF. На рисунке 5.6 представлены изображения микротрубок FF, отождествленных в

муфельной печи при 140°C в течении 8 часов. На изображениях видно, что микротрубки частично расщепляются на более тонкие трубки и плоские ленточные структуры (рисунок 5.7а). Исследования отожженных трубок методом СМПО не выявили пьезоэлектрического отклика. Следует отметить, что за счет сильного электростатического взаимодействия такие трубки прилипают к зонду СЗМ, делая измерения пьезоэлектрических коэффициентов практически невозможными. Кроме того, поверхность некоторых микротрубок теряют свою гексагональную форму и покрывается кратерами, которые могут свидетельствовать о выходе молекул воды из каналов микротрубок (рисунок 5.7б). На рисунке 5.7в изображены микротрубки до фазового перехода.

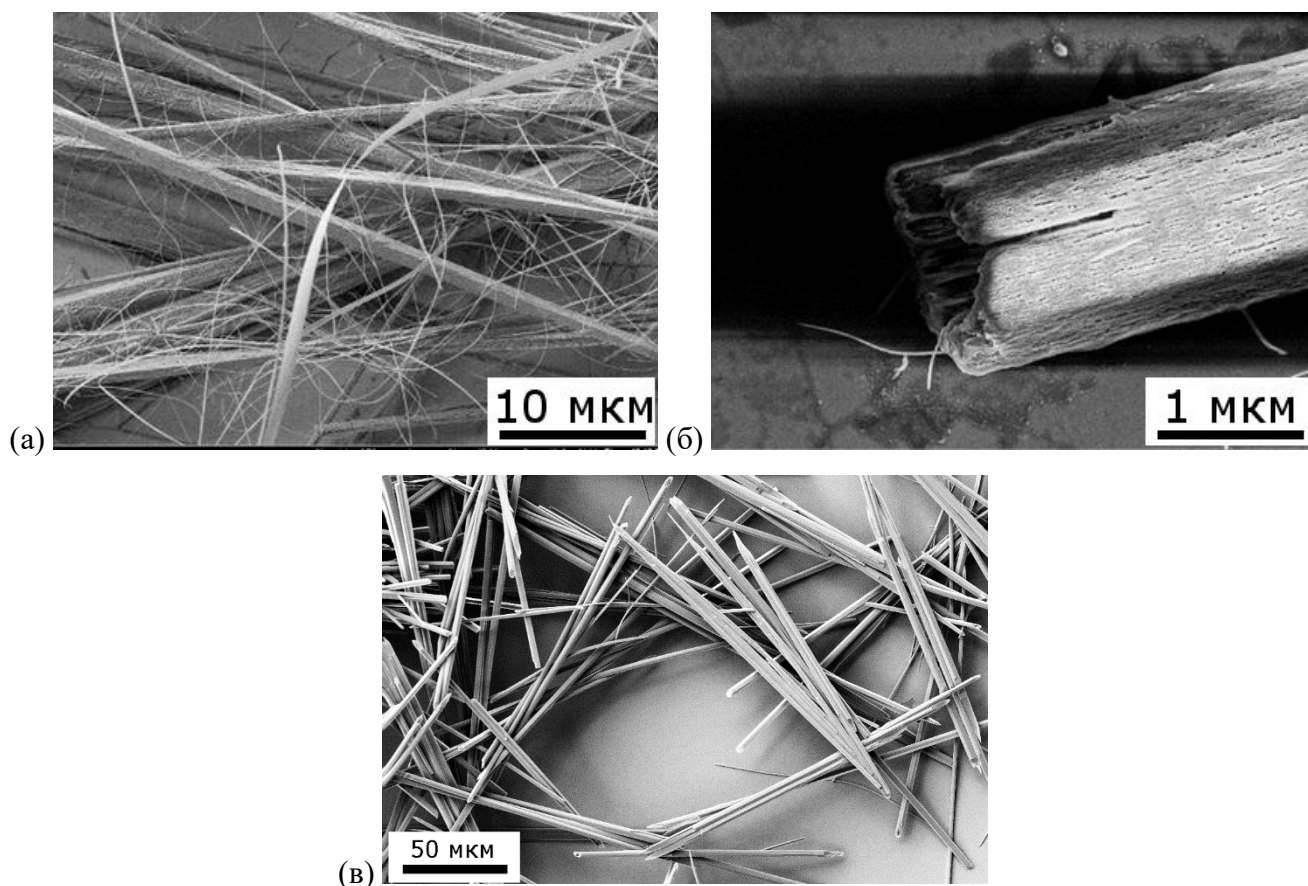


Рисунок 5.7 –СЭМ изображение микротрубок FF, (а), (б) отожженных при 140°C в течении 8 часов с различным масштабом, (в) до фазового перехода.

Роль циклизации молекул в изменении морфологии микротрубок была подтверждена исследованием микротрубок, выращенных из предварительно отожженного порошка мономеров. Морфология таких трубок аналогична морфологии высокотемпературной фазы микротрубок (рисунок 5.8), а исследование методом СМПО также не выявило наличия пьезоэлектрического отклика. Таким образом, при повышении температуры микротрубок FF пьезоэлектрический коэффициент d_{15} монотонно убывает. Кроме того, в температурной зависимости наблюдается две критические температуры. При температуре около 70-80°C изменение коэффициента d_{15} становится необратимым, а при температуре около 140°C происходит необратимый фазовый переход, сопровождающийся изменением кристаллической структуры трубки и исчезновением пьезоэлектрического отклика.

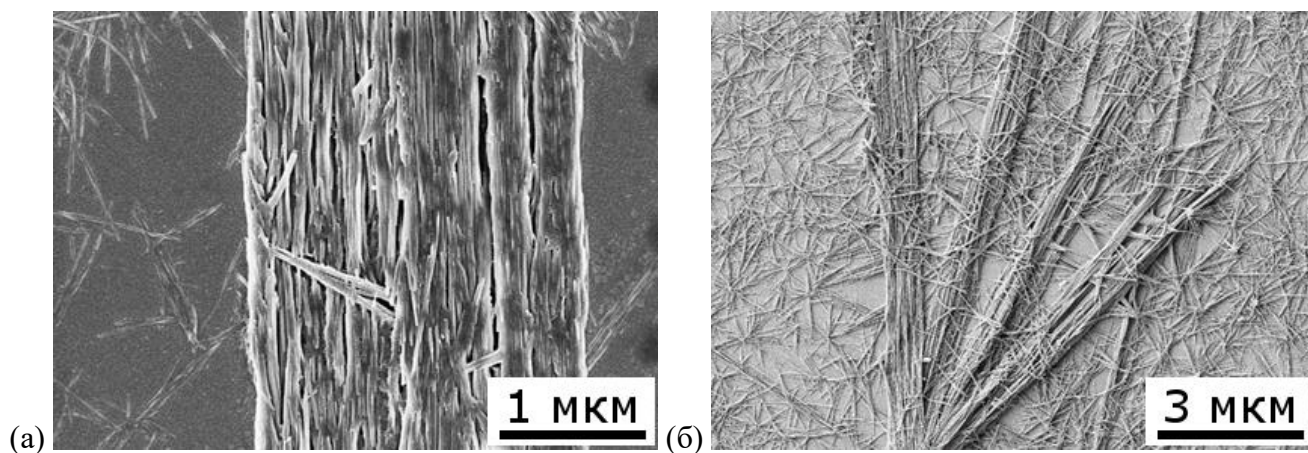


Рисунок 5.8 – СЭМ изображения микротрубок FF из отожженного мономера с различным масштабом.

5.3.3 Температурная зависимость при пониженных температурах

В диапазоне температур от +20°C до -20°C (рисунок 5.8) величина пьезоэлектрического коэффициента d_{15} остается неизменной как при охлаждении, так и при последующем нагреве. Отсутствие особенностей свидетельствует о высокой стабильности кристаллической структуры в этом температурном диапазоне.

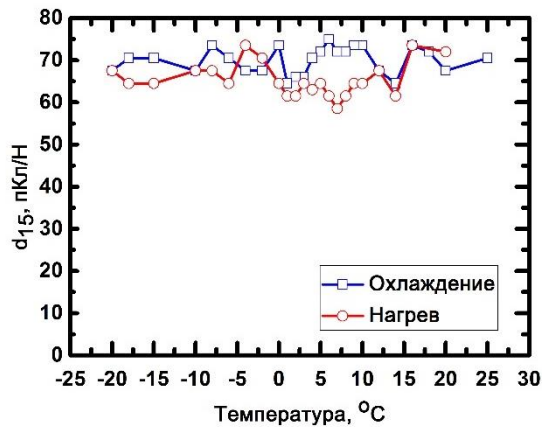


Рисунок 5.8 – Температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента d_{15} при пониженных температурах.

5.4 Краткие выводы

- 1) Впервые измерена полная матрица эффективных пьезоэлектрических коэффициентов микротрубок FF.
- 2) Показано, что электрическое поле проникает в микротрубки FF на глубину не более чем 400 нм.
- 3) Впервые исследована температурная зависимость коэффициента d_{15} методом СМПО в диапазоне температур от -20°C до 120°C. При температурах ниже комнатной пьезоэлектрический коэффициент практически не изменяется, а при повышенных температурах его величина монотонно уменьшается. При нагреве выше 70-80°C уменьшение коэффициента становится необратимым.
- 4) Показано, что в микротрубках FF после температурного фазового перехода при 140°C пьезоэлектрический отклик отсутствует, а структура высокотемпературной фазы совпадает со структурой микротрубок, выращенных из порошка FF, отожженного при температуре 140°C.

Глава 6. Исследование пирозлектрических свойств

6.1 Измерение пирозлектрического коэффициента

Для кристаллов гексагональной симметрии матрица пирозлектрических коэффициентов состоит из трех элементов (формула 6.1) из которых не нулевой только один d_{33} [147]:

$$d = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ d_{33} \end{pmatrix}. \quad (6.1)$$

Таким образом, пирозлектрический эффект в микротрубках FF должен проявляться только вдоль полярной оси кристалла.

Измерение пирозлектрического коэффициента в микротрубках FF проводилось при импульсном нагреве образца лазерным излучением (пункт 2.3.4). На рисунке 6.2 приведена зависимость величины электрического тока от времени при нагревании микротрубки импульсным лазерным излучением длительностью 1 с и частотой 0.5 Гц. Форма тока типична для пирозлектрического эффекта при циклическом изменении температуры. В момент включения лазера и начала нагрева трубки возникает ток, направленный в положительном направлении. При достижении образцом стационарного значения температуры ток уменьшается до нуля. В момент выключения лазера и остывания образца вновь возникает ток, направленный теперь уже в отрицательном направлении. Таким образом, электрический ток возникает в момент изменения температуры образца, что свидетельствует о наблюдении именно пирозлектрического эффекта, поскольку другие эффекты (термоэлектрические и болометрические) зависят от температуры образца.

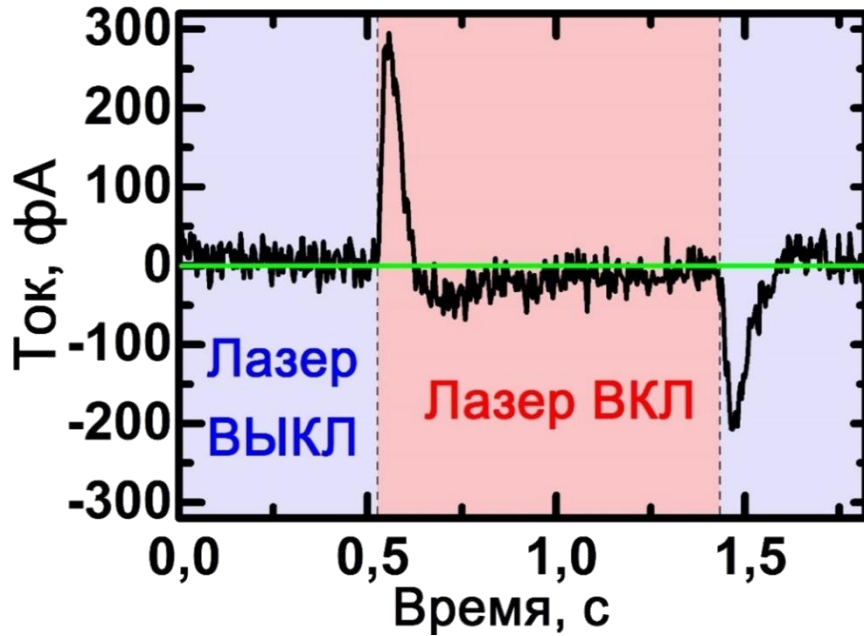


Рисунок 6.1 – Зависимость тока от температуры при циклическом нагреве и охлаждении микротрубки FF

Полученный результат имеет принципиальное значение, поскольку наличие пироэлектрического тока свидетельствует о наличии в микротрубках FF спонтанной поляризации.

Очевидно, что при определенной частоте модуляции температуры образца время нагрева микротрубки оказывается сопоставимым со временем ее тепловой релаксации. При этой частоте величина пироэлектрического тока перестает зависеть от частоты.

Зависимость величины пироэлектрического тока от модулирующей частоты нагрева измерялась с помощью синхронного усилителя (рисунок 6.2). Из полученной зависимости следует, что при частоте модуляции выше 200 Гц значение пироэлектрического тока перестает изменяться. Таким образом, характерное время тепловой релаксации микротрубки FF τ при частоте $f=200$ Гц составляет

$$\tau = \frac{2\pi}{f} = 30 \text{ мс} \quad (6.2)$$

Следует отметить, что полоса пропускания электрометра на используемом пределе измерений составляет 10 Гц из-за чего амплитуда и длительность пиков

пироэлектрического тока, представленных на рисунке 6.1, искажены. Поэтому правильно определить величину пироэлектрического коэффициента из полученных данных невозможно.

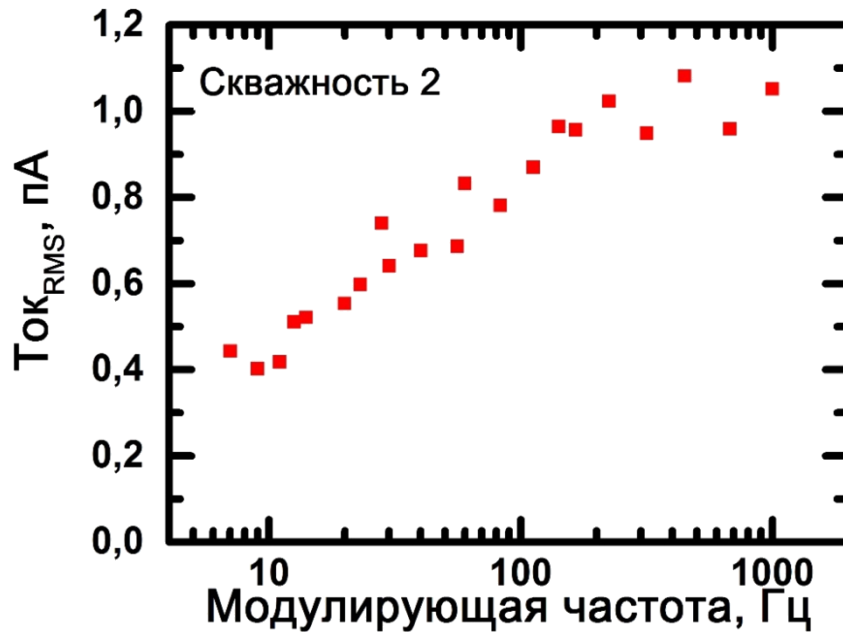


Рисунок 6.2 – Зависимость пироэлектрического тока от модулирующей частоты нагрева.

Величина пирокоэффициента может быть оценена, считая, что нагрев/охлаждение трубки происходит с постоянной скоростью. В этом случае период модуляции лазерного излучения много меньше характерного времени тепловой релаксации системы. Величина пироэлектрического тока определяется выражением [21]:

$$I = sp \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (6.3)$$

где I – пироэлектрический ток, p – пироэлектрический коэффициент, $\partial T / \partial t$ – скорость нагрева, s – площадь сечения образца.

Использование для нагрева лазера с длиной волны 10 мкм позволяет считать, что, микротрубка поглощает все излучение, которое на неё попало, и за время t она получает энергию

$$E = WdLt, \quad (6.4)$$

где W – мощность лазерного излучения, dL – площадь освещаемой поверхности (L – длина трубки, d – диаметр трубки) Лазерное излучение нагревает трубку до температуры, которую можно оценить, разделив подведённую энергию E на теплоёмкость C :

$$C = Ls\rho c, \quad (6.5)$$

где ρ – плотность микротрубки, c – удельная теплоемкость. Тогда скорость нагрева

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{E}{C} = \frac{W*d}{S*c*\rho}. \quad (6.6)$$

Таким образом, величина пирозлектрического коэффициента находится из выражения:

$$p = \frac{I*C*\rho}{W*d}. \quad (6.7)$$

Для измерения пирозлектрического коэффициента по формуле 6.7 использовались следующие параметры: мощность лазерного излучения составляла $W=20$ кВт/м²; в качестве неизвестной теплоемкости FF использовалось значение, измеренное для фенилалнина $C=1233$ Дж/(кг К) [153]; плотность $\rho=1299$ кг/м³ [96], диаметр $d=100$ мкм. При данных параметрах величина пирозлектрического коэффициента составила $2,5 \times 10^{-6}$ Кл/(м²К).

В связи с отсутствием точных значений ряда величин для микротрубок FF полученную величину пирозлектрического коэффициента можно рассматривать как нижнюю оценку. Эта величина на два порядка меньше, чем в классических пирозлектриках триглицинсульфат и ниобат лития, но сравнима с такими полупроводниками, как AlN, CdS и GaN [154].

Несмотря на сравнительно небольшую величину пирозлектрического коэффициента, этот эффект может быть использован в устройствах для преобразования энергии, поскольку эффективность такого преобразования, составляющая около $0,025$ Вт²/Вт, сравнима с параметрами материалов, используемых для сбора энергии [107]. Высокое значение эффективности достигается в основном за счет малой диэлектрической проницаемости микротрубок.

6.2 Температурная зависимость пьезоэлектрического тока

На рисунке 6.3 приведена температурная зависимость пьезоэлектрического тока в микротрубках FF. Амплитуда пьезоэлектрического тока постепенно уменьшается с повышением температуры, что соответствует ранее полученным данным о температурной зависимости поляризации микротрубок [110]. Нагрев до температуры 70°C и последующее охлаждение показали почти обратимое поведение пьезоэлектрического тока. При более высокой максимальной температуре уменьшение амплитуды пьезоэлектрического тока было необратимым, что согласуется с результатами, описанными в главе 5.

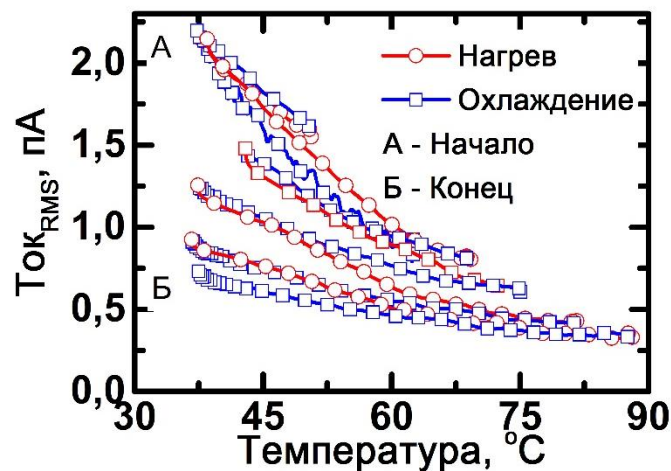


Рисунок 6.3 – Температурная зависимость пьезоэлектрического тока от температуры микротрубки FF при циклическом нагреве и охлаждении

Уменьшение пьезоэлектрического тока и пьезоэлектрического коэффициента может быть связано с уменьшением величины спонтанной поляризации. Необратимое уменьшение поляризации при циклическом нагреве до температур более 70°C может быть связано с деформацией и разупорядочением кристаллической структуры микротрубок FF.

6.3 Доменная структура

Помимо наличия в микротрубках FF зависящей от температуры спонтанной поляризации, в исследованных микротрубках FF были обнаружены области с

различной фазой пьезоотклика (рисунок 6.4), представляющие собой сегнетоэлектрические домены. Домены обнаружены на неполярном срезе. Форма выявленных доменных стенок (рисунок 6.4 б) качественно совпадает с формой доменов, визуализированных на неполярных срезах органических (глицин [36]) и неорганических (ниобат лития [37]) кристаллов. При этом нейтральные стенки ориентированы вдоль полярной оси (рисунок 6.4), а форма заряженных стенок различного типа (с разным знаком заряда) качественно различается. Отрицательно заряженные стенки (типа «хвост-к-хвосту») обладают повышенной электропроводностью, поэтому они являются практически плоскими и ориентированы перпендикулярно полярной оси. Положительно заряженные стенки (типа «голова-к-голове») имеют низкую электропроводность и изрезанную неправильную форму [51].

Локальное приложение к микротрубке электрического напряжения амплитудой до 200 В с помощью проводящего зонда СЗМ не позволило изменить направление поляризации, что может быть обусловлено более высоким значением порогового напряжения.

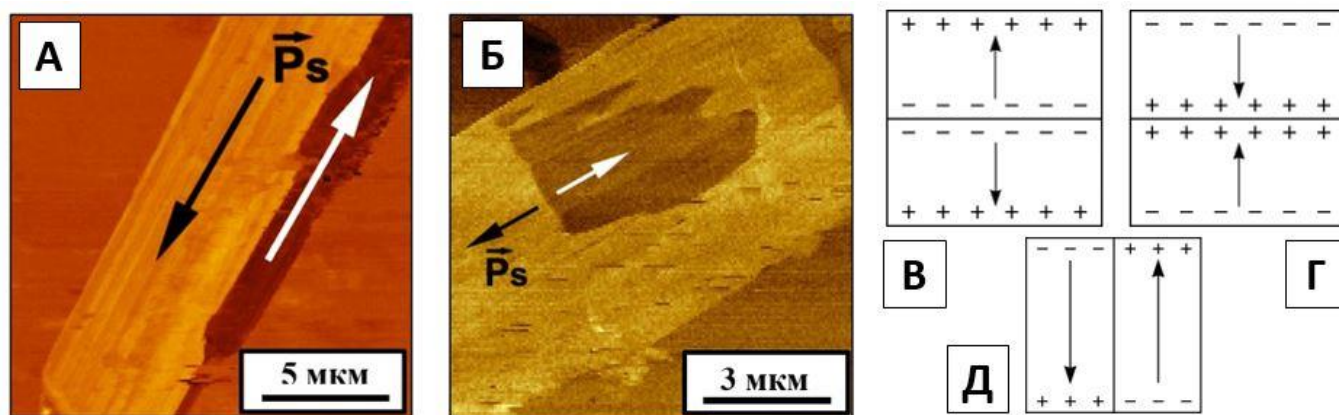


Рисунок 6.4 – Домены в микротрубках FF: (а), (б) фаза пьезоотклика. Схемы стенок: заряженные: (в) «хвост-к-хвосту» и (г) «голова-к-голове», (д) нейтральная. визуализированные методом СМПО

Таким образом, экспериментальное обнаружение в микротрубках FF спонтанной поляризации, ориентированной в двух направлениях, можно

рассматривать как подтверждение выдвинутых ранее предположений [110, 112] о том, что микротрубки FF обладают сегнетоэлектрическими свойствами.

6.4 Краткие выводы

- 1) Впервые продемонстрирован пирозлектрический эффект в микротрубках FF, что свидетельствует о наличии спонтанной поляризации.
- 2) Величина пирозлектрического коэффициента микротрубок FF составляет $p = 2,5 \times 10^{-6}$ Кл/(м²К).
- 3) Впервые исследована температурная зависимость пирозлектрического тока в диапазоне температур от 35 до 90°C. Показано, что увеличение температуры приводит к уменьшению пирозлектрического тока. При нагреве выше 70°C уменьшение тока является необратимым, что может быть связано с деформацией и разупорядочением кристаллической структуры микротрубок FF.
- 4) Впервые продемонстрировано существование в микротрубках FF сегнетоэлектрических доменов.
- 5) Наличие впервые измеренного пирозлектрического эффекта и визуализация доменов являются экспериментальным подтверждением того, что микротрубки FF являются сегнетоэлектриками.

Глава 7. Исследование упругих свойств

7.1 Измерение модуля Юнга методом наноиндентации

При наноиндентировании микротрубок FF, лежащих на твердой опоре, обнаружены два характерных значения модуля Юнга: 23 ± 7 ГПа и 9 ± 1 ГПа (рисунок 7.1). Первое значение согласуется с ранее опубликованными экспериментальными данными [115, 116], полученными с помощью СЗМ трёхточечной методикой, обладающей большой погрешностью [155]. Второе значение модуля Юнга близко к величине, полученной методом молекулярной динамики для незаполненной водой нанотрубки [117]. Поскольку процесс самосборки происходит в водном растворе, то внутри микро- и наноканалов трубок остаются молекулы воды, которые сильно увеличивают локальную жесткость микротрубок и модуль Юнга [113]. Таким образом, в микротрубках с каналами, полностью заполненными водой, величина модуля Юнга составляет около 23 ± 7 ГПа, тогда как в незаполненных трубках это значение уменьшается до 9 ± 1 ГПа. Промежуточные значения модуля Юнга могут соответствовать различному количеству воды в каналах.

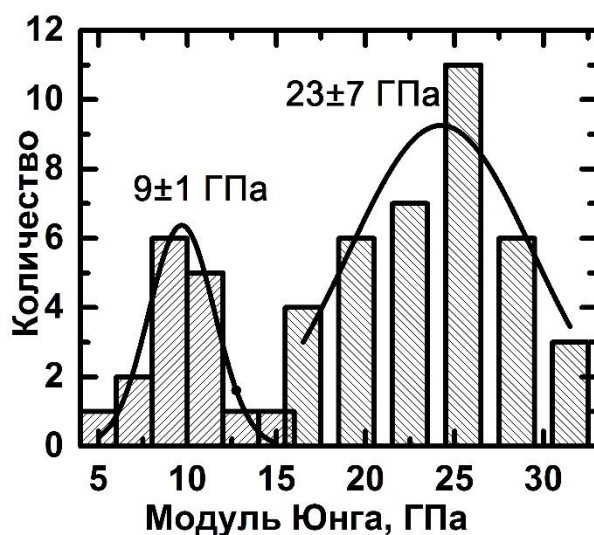


Рисунок 7.1 – Гистограмма распределения значений модуля Юнга.

7.2 Создание и исследование прототипов пьезоэлектрического резонатора

В работе [102] было показано, что микротрубки FF, закрепленные в виде «консоли», обладают заметным пьезоэлектрическим резонансом. На резонансной частоте $f_0 = 2.7$ МГц добротность такой конструкции составила $Q = 117$, что позволяет предположить возможность применения микротрубок FF в качестве пьезоэлектрических резонаторов.

7.2.1 Создание прототипов резонаторов

Для исследования возможности создания простейших прототипов пьезоэлектрических резонаторов на основе микротрубок FF были подготовлены три типа образцов (рисунок 7.2). «Трубка 1», закрепленная на металлизированной подложке. «Трубка 2», перекинута мостом между электродами и закрепленная на них. Electrodes наносились аналогичным методом, как и для измерения пьезоэлектрических коэффициентов, но дополнительно между электродами было сделано углубление шириной 500 мкм и глубиной 30 мкм для того, чтобы микротрубка FF не касалась подложки (рисунок 2.14в). «Трубка 3», установленная вертикально на заземленной подложке.

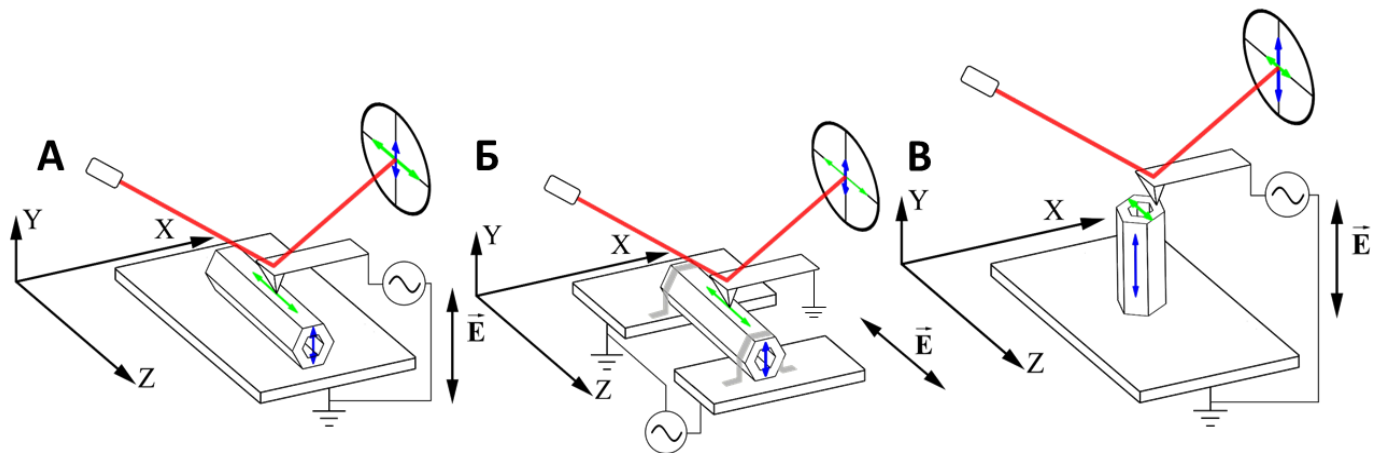


Рисунок 7.2 – Схема трех типов простейших пьезоэлектрических резонаторов на основе микротрубок FF : (а) трубка лежит на твердой подложке («Трубка 1»), (б) трубка в виде «моста» («Трубка 2»), (в) вертикально стоящая трубка («Трубка 3»).

7.2.2 Исследование пьезоэлектрических резонансов прототипов

Для всех прототипов резонаторов были обнаружены контактные пьезоэлектрические резонансы в форме острых пиков (рисунок 7.3). Для каждого прототипа наблюдалось от 2 до 6 резонансов, чьи добротности варьировались в диапазоне от 10 до 265 (Таблица 7.1).

Максимальное значение добротности резонанса для вертикального отклика получено для прототипа «Трубка 2». Оно составило 265 на частоте 1394 кГц, что соответствует лучшим коммерческим органическим устройствам для микроэлектромеханических систем [120]. Для латерального резонанса максимум добротности 145 получен для прототипа «Трубка 3» на частоте 1344 кГц.

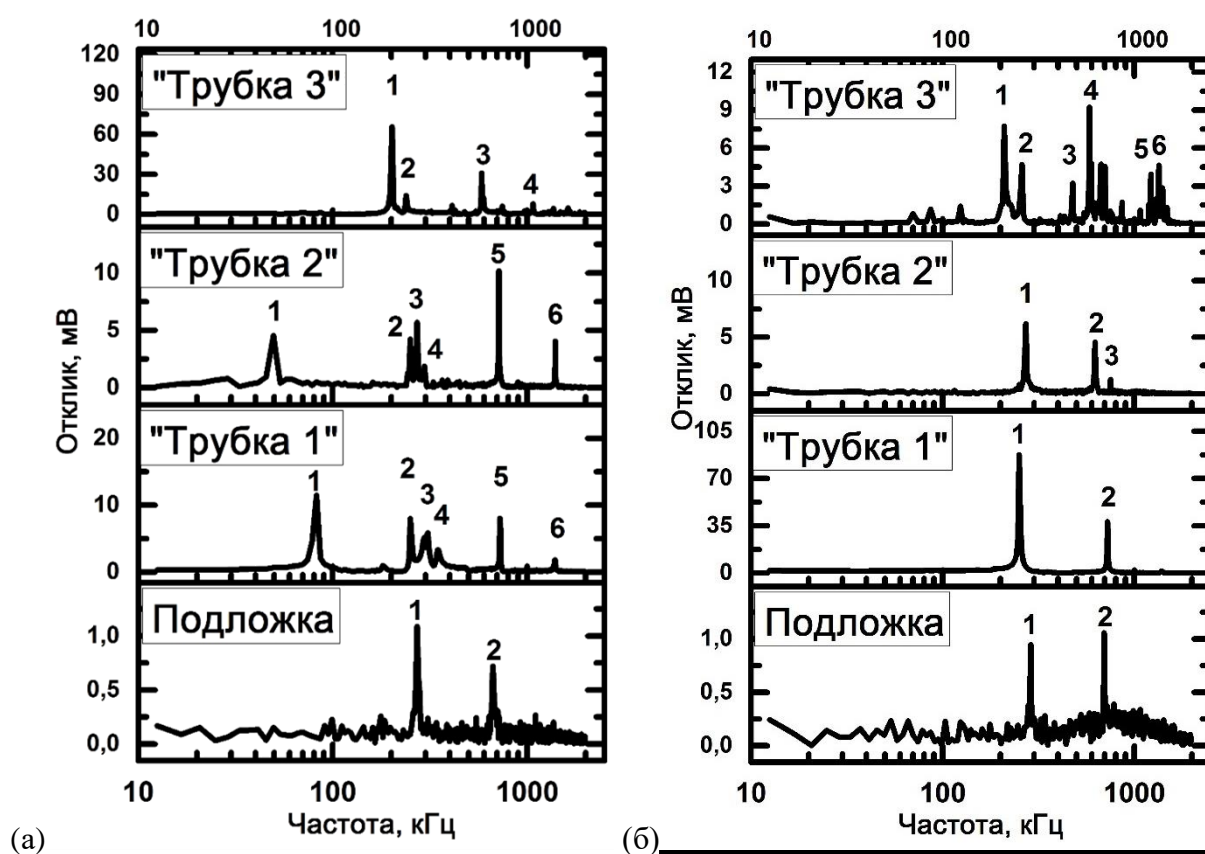


Рисунок 7.3 – Контактные пьезоэлектрические резонансы. (а) Вертикальный сигнал, (б) латеральный сигнал. Цифрами обозначены пики резонансов (таблица 7.1).

Следует также отметить, что для «Трубки 1» и «Трубки 3» максимальные значения добротности резонанса для вертикального и латерального откликов практически совпадают, тогда как для прототипа «Трубка 2» «мост» добротность вертикального отклика практически в два раза выше, чем латерального.

Таблица 7.1 – Частоты и добротности измеренных пьезоэлектрических резонансов. Вертикальный и латеральный сигнал. Лучший результат выделен серой заливкой.

	Вертикальный сигнал			Латеральный сигнал		
	Номер пика	Частота, кГц	Добротность	Номер пика	Частота, кГц	Добротность
«Трубка 3»	1	201	45	1	209	45
				2	259	50
	2	239	55	3	477	80
				4	582	25
	3	584	120	5	1220	120
	4	1072	95	6	1344	145
«Трубка 2»	1	49	10	1	271	45
	2	250	55			
	3	271	55	2	624	60
	4	296	45			
	5	716	145	3	753	130
	6	1394	265			
«Трубка 1»	1	82	15	1	251	45
	2	252	40			
	3	300	10			
	4	353	15	2	725	83
	5	725	90			
	6	1388	50			
Подложка	1	270	25	1	289	260
	2	670	25	2	697	60

7.3 Краткие выводы

1) Впервые методом наноиндентирования измерен модуль Юнга микротрубок FF. Два характерных значения модуля Юнга: 23 ± 7 ГПа и 9 ± 1 ГПа, что может быть связано с наличием либо отсутствием воды в каналах нанотрубок, из которых состоят микротрубки FF. Большее значение соответствует заполненным каналам, а меньшее – незаполненным.

2) Созданы прототипы пьезоэлектрических резонаторов на основе микротрубок FF и определены их резонансные частоты и добротности. Максимальное значение добротности резонанса 265 для вертикального отклика получено для прототипа «Трубка 2» на частоте 1394 кГц, что соответствует лучшим коммерческим органическим устройствам для микроэлектромеханических систем.

Заключение

В ходе систематических исследований пьезоэлектрических, пироэлектрических и упругих свойств, а также процесса самосборки микротрубок FF, были получены следующие **основные результаты**:

- 1) На основе впервые проведенной визуализации формирования микротрубок FF из капли раствора предложена оригинальная модель роста в условиях контролируемой диффузии.
- 2) Исследование влияния концентрации воды в растворе метанола, температуры и типа подложки на морфологию микроструктур позволило определить оптимальные параметры для синтеза микротрубок FF.
- 3) Впервые измерена полная матрица пьезоэлектрических коэффициентов и прямым методом измерена температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента d_{15} микротрубок FF. Определен диапазон температур 20-70°C для работы пьезоэлектрических устройств на базе микротрубок.
- 4) Впервые выявлено наличие пироэлектрического эффекта микротрубок FF, и измерена его температурная зависимость. Наличие пироэлектрического эффекта и визуализация доменов рассмотрено как экспериментальное подтверждение того, что микротрубки FF являются сегнетоэлектриками.
- 5) Методом наноиндентации измерен модуль Юнга для микротрубок FF. Обнаруженное различие полученных значений отнесено за счет увеличения жесткости микротрубок при их заполнении водой.
- 6) Изготовлены прототипы резонаторов на основе микротрубок FF. Показано, что измеренная добротность пьезоэлектрических резонансов удовлетворяет требованиям для коммерческих изделий.

Перспективы дальнейшей разработки темы.

Полученные в ходе выполнения работы результаты будут использованы при создании биосовместимых микроэлектромеханических устройств, селективных биосенсоров, а также устройств для накопления и преобразования энергии. Целесообразно провести исследования для объяснения высоких значений пьезоэлектрического отклика микротрубок FF. Должны быть экспериментально исследованы обнаруженные в работе сегнетоэлектрические свойства микротрубок FF. Создание доменной структуры с контролируемыми параметрами позволит предположить создать элементы нелинейной оптики.

Благодарности

В заключение хочу выразить свою благодарность всем, кто помогал мне в работе над диссертацией. Работать в окружении замечательных людей гораздо легче и приятнее.

В первую очередь хочется поблагодарить моего научного руководителя, профессора Владимира Яковлевича Шура, который является ярким примером активного ученого, по-настоящему увлеченного своим делом, за время, потраченное на мое обучение. Благодаря его активному и непосредственному участию в обсуждении результатов и выборе направления исследований стало возможно написание этой работы. Большое спасибо за возможность работать над интересной темой.

Так же хочется высказать благодарность Андрею Леонидовичу Холкину за плодотворное участие в обсуждениях результатов и активное участие в выборе направления исследований.

Спасибо моей жене Дарье за ее живой ум и умение дать совет, поддержать и успокоить, а также всей моей семье за поддержку.

Отдельно хочется поблагодарить Павла Зеленовского и Аллу Нураеву за неоценимую помощь в проведении экспериментов и подготовке текста диссертации.

Особо хочется поблагодарить коллектив лаборатории за светлые непередаваемые ощущения от совместной работы. На мой взгляд, это одно из самых важных достоинств и преимуществ нашей лаборатории.

Спасибо администрации Уральского федерального университета, преподавателям и сотрудникам физического факультета за предоставленную возможность учиться в научной группе и работать на оборудовании мирового уровня.

С уважением, Семен Васильев.

Список сокращений и условных обозначений

A – амплитуда

A_c – площадь проекции отпечатка при максимальном значении приложенной нагрузки

$A(h)$ – функции формы индентора

a, c – параметры длины ребер кристаллической решетки

A_1 – амплитуда первой гармоники

β – константа, зависящая от формы индентора

C – концентрация

C – теплоемкость

c – удельная теплоемкость

C_i – концентрации мономеров FF

C_{tip} – емкость кончика зонда

\checkmark – превышение концентрации мономеров FF в растворе над равновесным значением

$C(r)$ – пространственное распределение концентрации мономера FF вокруг кончика трубки

$C(r_d)$ – концентрация мономера на границе зоны истощения

$C(r_0)$ – равновесная концентрация мономера около кончика микротрубки

d – матрица пьезоэлектрических коэффициентов

D – коэффициент диффузии

d – диаметр трубки

$d_{15}, d_{14}, d_{25}, d_{24}, d_{33}, d_{31}, d_{32}, d_{33}$ *закрепленный* – пьезоэлектрические коэффициенты

d_{33} – не нулевой пьезоэлектрический коэффициент

E – напряженность электрического поля

E – энергия, полученная трубкой

E_r – эффективный модуль упругости

F – вентилятор

f_0 – резонансная частота

f – частота

FF – дифенилаланин

HFP – 1,1,1,3,3,3-гексафлюоро-2-пропанол

H – нагревательный элемент

H – твердость

h_c – наибольшая глубина внедрения индентора в поверхность

h_i – расстояние, соответствующее пересечению касательной к кривой разгрузки в начальной части с осью внедрения

h_{max} – максимально возможная глубина проникновения индентора

I – пирозлектрический ток

$J(r)$ – поток испарения

L – длинна трубки

LN – ниобат лития ($LiNbO_3$)

Lock-in – синхронный усилитель

M – зеркало

NA – числовая апертура

Q – добротность

P – поляризуемость

p – пирозлектрический коэффициент

P_{max} – максимальное значение приложенной нагрузки

P_s – спонтанная поляризация

P_{61} – группа симметрии

R – радиус контактной линии

R – радиус закругления зонда

RTD – термopара

r_d – радиус сферы с пониженной концентрацией мономеров

r_0 – радиус сферы

S – жесткость контакта

s – площадь сечения образца

T_c – температура Кюри

V – напряжение, приложенное к зонду

W – мощность лазерного излучения

w – полупериод

x – деформация

X – механическое воздействие

x_c – параметр аппроксимации

x, y, z – декартовы координаты

Z – полярная ось микротрубки FF

γ – угол между ребрами кристаллической решетки

Δf – ширина полосы пропускания

$\partial T / \partial t$ – скорость нагрева

ε – константа, зависящая от геометрии индентора

ε – диэлектрическая проницаемость микротрубки FF

ε_0 – электрическая постоянная

θ_c – краевой угол смачивания

ρ – средняя плотность материала микротрубки

τ – характерное время тепловой релаксации микротрубки FF

ДС – доменная структура

КР – комбинационное рассеяние света

МКТ FF – микротрубка FF

ПНТ – пептидные нанотрубки

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия

СМПО – силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

Список литературы

- 1 Adler-Abramovich, A. The physical properties of supramolecular peptide assemblies: from building block association to technological applications / L. Adler-Abramovich and E. Gazit // Chem. Soc. Rev. – 2014. -Vol. 43. – P. 6881–6893. – DOI: 10.1039/c4cs00164h
- 2 Strong Piezoelectricity in Bioinspired Peptide Nanotubes / A.L. Kholkin [et al.] // ACS Nano. – 2010. – Vol. 4. – P. 610–614. –DOI: 10.1021/nn901327v
- 3 Барфут, Дж. Полярные диэлектрики и их применение / Дж. Барфут, Д. Тейлор; пер. с англ. Л. А. Шувалова. – Москва : Мир, 1981. – 526 с.
- 4 Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане; пер. с англ. Л. А. Фейгина и Б. К. Севастьянова под ред. Л. А. Шувалова. – Москва : Мир, 1965. – 555 с.
- 5 Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс; пер. с англ. В. В. Леманова и Г. А. Смоленского. – Москва : Мир, 1981. – 736 с.
- 6 Manbachi, A. Development and application of piezoelectric materials for ultrasound generation and detection / A. Manbachi, R. S .C .Cobbold // Ultrasound. –2011. – Vol. 19, Iss. 4 – P. 187-196.
- 7 Иоффе, А. Ф. Пьер Кюри : Доклад, прочитанный 19 апреля 1956 г. на торжественном заседании Академии наук СССР, Советского комитета защиты мира, Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и Всесоюзного общества культурной связи с заграницей, посвященном пятидесятилетию со дня смерти Пьера Кюри / А. Ф. Иоффе // Успехи физических наук. – 1956. – Т. 58, вып. 4. – С. 571–579.
- 8 Поплавко, Ю. М. Физика активных диэлектриков / Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева, И. П. Раевский. – Ростов-на-Дону : Изд-во Южного федерального университета, 2009. – 478 с.

- 9 Кэди, У. Пьезоэлектричество и его практические применения / У. Кэди; пер. с англ. Б. Н. Достовалова и В. П. Константиновой под ред. А.В. Шубникова. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1949. – 720 с.
- 10 Why biomolecules prefer only a few crystal structures / Yu. E. Kitaev [et al.] // Phys. Rev. E. – 2003. – Vol. 67 – Art.num. 011907.
- 11 Shamos, M. H. Piezoelectric Effect in Bone / M. H. Shamos, L. S. Lavine, M. I. Shamos // Nature. – 1963. – Vol. 197 – P. 81.
- 12 Shamos, M. H. Piezoelectricity as a Fundamental Property of Biological Tissues / M. H. Shamos, L. S. Lavine // Nature. – 1967. – Vol. 213. – P. 267.
- 13 Piezoelectricity in the human pineal gland / S. Lang [et al.] // Bioelectrochem. Bioeng. – 1996. – Vol. 41 – P. 191.
- 14 Piezoelectric Effect in Human Bones Studied in Nanometer Scale / C. Halperin [et al.] Nano Lett. – 2004. – Vol. 4 – P. 1253.
- 15 Two-Dimensional Nanoscale Structural and Functional Imaging in Individual Collagen Type I Fibrils / C. Harnagea [et al.] // Biophys. J. – 2010. – Vol. 98 – P. 3070.
- 16 Double-layer mediated electromechanical response of amyloid fibrils in liquid environment / M. Nikiforov [et al.] // ACS Nano. – 2010. – Vol. 4 – P. 689.
- 17 Леманов, В. В. Пьезоэлектричество в белковых аминокислотах / В. В. Леманов, С. Н. Попов, Г. А. Панкова // ФТТ. – 2011. – Т. 53, вып. 6 – С. 1126–1128.
- 18 Vasilescu, D. Piezoelectric Resonances in Amino-acids / D. Vasilescu, R. Cornillon, G. Mallet // Nature. – 1970. – Vol. 225 – P. 635.
- 19 Brewster, D. Observations of the pyro-electricity of minerals / D. Brewster // The Edinburgh Journal of Science. – 1824. – Vol. 1 – P. 208–215.
- 20 Thomson W. On the thermoelastic, thermomagnetic and pyroelectric properties of matter / W. Thomson // Philos. Mag. Series 5. – 1878 – Vol. 5, Iss. 28 – P. 4–26.
- 21 Буш, А. А. Пироэлектрический эффект и его применения : учебное пособие / А. А. Буш. – Москва : ГОУ ВПО «Московский государственный институт

- радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет)», 2005. – 212 с.
- 22 Lemanov, V. V. Piezoelectric and pyroelectric properties of protein amino acids as basic materials of Soft State Physics / V. V. Lemanov // *Ferroelectrics*. – 2000. – Vol. 238 – P. 211–218
 - 23 Блинц, Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики: Динамика решётки / Р. Блинц, Б. Жекш; пер. с англ. С. А. Пикина, Ю. З. Эстрина, Н. Р. Иванова, А. П. Жукова. – Москва : Мир, 1975. – 400 с.
 - 24 Supramolecular ferroelectrics / A. S. Tayi [et al.] // *Nat. Chem.* – 2015. – Vol. 7 – P. 281–294.
 - 25 Visualization of ferroelectric domains in a hydrogen-bonded molecular crystal using emission of terahertz radiation / M. Sotome [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 105 – Art.num. 041101.
 - 26 Биосегнетоэлектричество и биопьезоэлектричество / А. В. Кудрявцев [и др.] // *ФТТ*. – 2012. – Т. 54, вып. 6 – С. 1180–1185.
 - 27 Current and surface charge modified hysteresis loops in ferroelectric thin films / N. Balke [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 118 – Art.num. 072013.
 - 28 Differentiating Ferroelectric and Nonferroelectric Electromechanical Effects with Scanning Probe Microscopy / N. Balke [et al.] // *ACS Nano*. – 2015. – Vol. 9, Iss. 6 – P.6484–6492
 - 29 Ярмаркин, В. К. Существует ли сегнетоэлектричество в ДНК? / В. К. Ярмаркин, С. Г. Шульман, В. В. Леманов // *ФТТ*. – 2009. – Т. 51, вып. 9 – С. 1771–1775.
 - 30 Желудев, И.С. Электрические кристаллы / И. С. Желудев. – Москва : Наука, 1979. – 200 с.
 - 31 Сидоркин, А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах / А. С. Сидоркин. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2000. – 240 с.

- 32 Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов / В.Л. Гинзбург [и др.] – Москва : Наука, 1990. – 412 с.
- 33 Малиновский, В.К. Об универсальных закономерностях динамики решетки сегнетоэлектриков / В.К. Малиновский, А.М. Пугачев, Н.В. Суровцев // ФТТ. – 2009. – Т. 51, вып 7 – С. 1315–1317.
- 34 Формирование ансамблей нанодоменов при переключении поляризации в монокристаллах $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6 : \text{Ce}$ / В.Я. Шур [и др.] // ФТТ. – 2011. – Т. 53, вып 11 – С. 2195–2199.
- 35 Gopalan, V. In situ video observation of 180° domain kinetics in congruent LiNbO_3 / V. Gopalan, Q. X. Jia, T. E. Mitchell // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V. 75. – P. 2482–2484.
- 36 Tip-induced domain structures and polarization switching in ferroelectric amino acid glycine / E. Seyedhosseini [et al.] // J. Appl. Phys. – 2015. – Vol. 118. – Art.num. 072008.
- 37 Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals / D.O. Alikin [et al.] // Applied Physics Letters. – 2015. – Vol. 106. – Art.num. 182902.
- 38 Селюк, Б. Пространственный компенсирующий заряд в сегнетоэлектриках / Б. Селюк // Кристаллография. – 1968. – Т. 13 – С. 447–451.
- 39 Фридкин, В. Сегнетоэлектрики-полупроводники / В. Фридкин. – Москва : Наука, 1976. – 408 с.
- 40 Вонсовский, С.В. Магнетизм / С. В. Вонсовский. – Москва : Наука, 1971.- 1032 с.
- 41 Вонсовский, С.В. Ферромагнетизм / С. В. Вонсовский и Я. С. Шур. – Москва : ОГИЗ, 1948. – 816 с.
- 42 Kinase, W. On the 180° -type domain wall of BaTiO_3 crystal / W. Kinase, H. Takahashi // J. Phys. Soc. Jpn. – 1957. – V. 12 – P. 464–476.
- 43 Boulesteix, C., A survey of domains and domain walls generated by crystallo-graphic phase transitions causing a change of the lattice / C. Boulesteix // Phys. Stat. Sol. (a). – 1984. – V. 86 – P. 11–42.

- 44 Boulesteix, C. Thickness of interfaces between twins, glide domains, and grain boundaries in oxides from HREM studies / C. Boulesteix [et al.] // *Phys. Status Solidi A*. – 1988. – V. 107 – P. 469–480.
- 45 Bursill, L. A. Electron microscopic studies of ferroelectric crystals / L. A. Bursill, P. J. Lin // *Ferroelectrics*. – 1986. – V. 70 – P. 191–203.
- 46 Foeth, M. A comparison of HREM and weak beam transmission electron microscopy for the quantitative measurement of the thickness of ferroelectric domain walls / Foeth M. [et al.] // *J. Electron. Microsc.* – 1999. – V. 48 – P. 717–723.
- 47 Hÿtch, M. Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs / M.J. Hÿtch, E. Snoeck, R. Kilaas // *Ultramicroscopy*. – 1998. – V. 74 – P. 131–146.
- 48 Stemmer, S. Atomistic structure of 90° domain walls in ferroelectric PbTiO₃ thin films / S. Stemmer [et al.] // *Phys. Mag. A*. – 1995. – V. 71 – P. 713–724.
- 49 Little, E. A. Dynamic behavior of domain walls in barium titanate / E. A. Little // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 98 – P. 978–984.
- 50 Fatuzzo, E. Switching mechanism in triglycine sulfate and other ferroelectrics / E. Fatuzzo, W. J. Merz // *Phys. Rev.* – 1959. – V. 116 – P. 61–68.
- 51 Shur, V. Ya. Formation and evolution of charged domain walls in congruent lithium niobate / V. Ya. Shur [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 77 – P. 3636–3638.
- 52 Китайгородский, А. И. Молекулярные кристаллы / А. И. Китайгородский. – Москва : Наука, 1971 – 424 с.
- 53 Китайгородский, А. И. Смешанные кристаллы / А. И. Китайгородский. – Москва : Наука, 1983 – 277 с.
- 54 Китайгородский, А. И. Строение органического вещества [т. 1-2] / А. И. Китайгородский, П. М. Зоркий, В. К. Бельский. – Москва : Наука, 1980-82.

- 55 Зоркий, П. М. Симметрия молекул и кристаллических структур / П. М. Зоркий; под ред. М. А. Порай-Кошица. – Москва : Изд-во Московского университета, 1986. – 232 с.
- 56 Ebbing, D. D. General Chemistry / D. D. Ebbing, S. D. Gammon. – Andover : Thomson Brooks/Cole – 1030 p.
- 57 Гринштейн, Дж. Химия аминокислот и пептидов / Дж. Гринштейн, М. Виниц; пер. с англ. В. К. Антонова, Э. М. Бамдас, Ю. А. Овчинникова под ред. М. М. Шемякина – Москва : Мир, 1965 – 824 с.
- 58 Ulijn, R. V. Designing peptide based nanomaterials / R. V. Ulijn, A. M. Smith // Chem. Soc. Rev. – 2008. – V. 37 – P. 664–672.
- 59 Коренева, Л. Г. Нелинейная оптика молекулярных кристаллов / Л. Г. Коренева, В. Ф. Золин, Б. Л. Давыдов. – Москва : Наука, 1985. – 200 с.
- 60 Шредер, Э. Пептиды [т. 1-2] / Э. Шредер, К. Любке; пер. с англ. Э. М. Бамдас, А. А. Кирюшкина под ред. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова. – Москва : Мир, 1967–69;
- 61 Химия полипептидов / пер. с англ. Ю. А. Давидовича, Б. Ю. Заславского под ред. П. Катсояниса. – Москва : Мир, 1977 – 462 с.
- 62 Якубке, Х.-Д. Аминокислоты, пептиды, белки / Х.-Д. Якубке, Х. Ешкайт; пер. с нем. Н. П. Запеваловой и Е. Е. Максимова под ред. Ю. В. Митина. – Москва : Мир, 1985 – 456 с.
- 63 Ariga, K. Mechanical control of nanomaterials and nanosystems / K. Ariga, T. Mori, J. P. Hill // Adv. Mater. – 2012. – Vol. 24 – P. 158–176.
- 64 Valery, C. Peptide nanotubes: molecular organisations, self-assembly mechanisms and applications / C. Valery, F. Artzner, M. Paternostre // Soft Matter. – 2011. – Vol. 7 – P. 9583–9594.

- 65 Handelman, A. Physics and engineering of peptide supramolecular nanostructures / A. Handelman [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 14 – P. 6391–6408. – DOI: 10.1039/c2cp40157f
- 66 Lehn, J.-M. Toward self-organization and complex matter / J.-M. Lehn // *Science*. – 2002. – Vol. 295 – P. 2400–2403. – DOI: 10.1126/science.1071063.
- 67 Chen, C.-L. Peptide-based methods for the preparation of nanostructured inorganic materials / C.-L. Chen, N.L. Rosi // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49 – P. 1924–1942. – DOI: 10.1002/anie.200903572
- 68 Hauser, C.A.E. Design of self-assembling peptide nanofiber biological materials / C.A.E. Hauser, S. Zhang // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – Vol. 39 – P. 2780–2790. – DOI: 10.1039/b921448h
- 69 Cavalli, S. Amphiphilic peptides and their cross-disciplinary role as building blocks for nanoscience / S. Cavalli, F. Albericio, A. Kros // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – Vol. 39 – P. 241–263. – DOI: 10.1039/B906701A
- 70 Garg, A. Self-assembly and applications of biomimetic and bioactive peptide amphiphiles / A. Garg [et al.] // *Soft Matter*. – 2006. – Vol. 2 – P. 1015–1024. – DOI: 10.1039/b608929a
- 71 Hauser, C.A.E. Peptides as biological semiconductors / C. A. E. Hauser, S. Zhang // *Nature*. – 2010. – Vol. 468 – P. 516–517.
- 72 Ferroelectric and Related Phenomena in Biological and Bioinspired Nanostructures / N. Amdursky [et al.] // *Ferroelectrics*. – 2010. – Vol. 399 – P. 107–117.
- 73 Designer self-assembling peptide nanomaterials / Y. L. Yang [et al.] // *Nano Today*. – 2009 – Vol. 4, Iss. 2 – P. 193–210.
- 74 Novel Electrochemical Biosensing Platform Using Self-Assembled Peptide Nanotubes / M. Yemini [et al.] // *Nano Lett.* – 2005. – Vol. 5 – P. 183–186.
- 75 Ryu, J. Photoluminescent Peptide Nanotubes / J. Ryu, S. Y. Lim, and C. B. Park // *Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 21, Iss. 16 – P. 1577–1581.

- 76 Bioinspired Peptide Nanostructures for Organic Field-Effect Transistors / T. Cipriano [et al.] ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – Vol. 6 – P. 21408–21415.
- 77 Self-assembled, photoluminescent peptide hydrogel as a versatile platform for enzyme-based optical biosensors / J. H. Kim [et al.] // Biosens. Bioelectron. – 2011. – Vol. 26 – P. 1860–1865.
- 78 Siddique, B. Supporting Information for Effect of Polypeptide Sequence on Polypeptide / B. Siddique, J. Duhamel // Langmuir. – 2011. – Vol. 27, Iss. 11 – P. 6639–6650.
- 79 Sinjab, F. Colocalised Raman and force spectroscopy reveal the roles of hydrogen bonds and p-p interactions in defining the mechanical properties of diphenylalanine nano- and micro-tubes / F. Sinjab, G. Bondakov, I. Notingher // Appl. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 104 – Art.num. 251905.
- 80 Bystrov, V.S. Piezoelectricity and ferroelectricity in biomaterials: Molecular modeling and piezoresponse force microscopy measurements/ V. S. Bystrov [et al.] // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 116 – Art.num. 066803.
- 81 Reches, M. Designed aromatic homo-dipeptides: formation of ordered nanostructures and potential nanotechnological applications / M. Reches, E. Gazit // Phys. Biol. – 2006. – Vol. 3 – P. S10–S19. – DOI: 10.1088/1478-3975/3/1/S02
- 82 Role of Water in Directing Diphenylalanine Assembly into Nanotubes and Nanowires / J. Kim [et al.] // Adv. Mater. – 2010. – Vol. 22, Iss. 5 – P. 583–587.
- 83 Water-Sensitive High-Frequency Molecular Vibrations in Self-Assembled Diphenylalanine Nanotubes / X. Wu [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol. 116, Iss. 17 – P. 9793–9799.
- 84 Caughey, B. Protofibrils, pores, fibrils, and neurodegeneration: separating the responsible protein aggregates from the innocent bystanders / B. Caughey and P. T. Lansbury, Jr. // Annu. Rev. Neurosci. – 2003. – Vol. 26 – P. 267–298.
- 85 Structure of the cross- β spine of amyloid-like fibrils / R. Nelson [et al.] // Nature. – 2005. – Vol. 435 – P. 773–778.

- 86 Self-assembled organic nanostructures with metallic-like stiffness / L. Adler-Abramovich [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49 – P. 9939–9942.
- 87 Charged Diphenylalanine Nanotubes and Controlled Hierarchical Self-Assembly / M. Wang [et al.] // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 5 – P. 4448–4454.
- 88 Strong thermo-induced single and two-photon green luminescence in self-organized peptide microtubes / S. Semin [et al.] // *Small*. – 2015. – Vol. 11, Iss. 9-10 – P. 1156–1160.
- 89 De La Rica, R. Applications of peptide and protein-based materials in bionanotechnology / R. De La Rica, H. Matsui // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – Vol. 39 – P. 3499–3509.
- 90 Gazit, E, Self-assembled peptide nanostructures: the design of molecular building blocks and their technological utilization / E. Gazit // *Chem. Soc. Rev.* – 2007. – Vol. 36 – P. 1263–1269. – DOI: 10.1039/b605536m
- 91 Solvent and surface controlled self-assembly of diphenylalanine peptide: from microtubes to nanofibers / R. Huang [et al.] // *Soft Matter*. – 2011. – Vol. 7 – P. 6418–6421.
- 92 Reches, M. Casting metal nanowires within discrete self-assembled peptide nanotubes / M. Reches, E. Gazit // *Science*. – 2003. – Vol. 300, Iss. 5619 – 625–627.
- 93 Reches, M. Formation of Closed-Cage Nanostructures by Self-Assembly of Aromatic Dipeptides / M. Reches, E. Gazit // *Nano Lett.* – 2004. – Vol. 4, Iss. 4 – P. 581–585.
- 94 Controlled Rod Nanostructured Assembly of Diphenylalanine and Their Optical Waveguide Properties / Q. Li [et al.] // *ACS Nano*. – 2015. – Vol. 9, Iss. 3 – P. 2689–2695
- 95 Görbitz, C. H. The structure of nanotubes formed by diphenylalanine, the core recognition motif of Alzheimer's β -amyloid polypeptide / C. H. Görbitz // *Chem. Commun.* – 2006. – Iss. 22 – P. 2332–2334.
- 96 Görbitz, C. H. Nanotube Formation by Hydrophobic Dipeptides / C. H. Görbitz // *Chem. - Eur. J.* – 2001. – Vol. 7, Iss. 23 – P. 5153–5159.

- 97 Self-assembled arrays of peptide nanotubes by vapour deposition / L. Adler-Abramovich [et al.] // *Nat. Nanotechnol.* – 2009. – Vol. 4, Iss. 12 – P. 849–854.
- 98 Ferroelectric Properties and Phase Transition in Dipeptide Nanotubes / A. Handelman [et al.]. // *Ferroelectrics*. – 2012. – Vol. 430, Iss. 1 – P. 84–91.
- 99 Lemanov, V. V. Ferroelectrics Protein Amino Acid Crystals: Structure, Symmetry, Physical Properties / V. V. Lemanov, S. N. Popov, G. A Pankova // *Ferroelectrics*. – 2003. – Vol. 285 – P. 207–216.
- 100 Nanoscale characterization of polycrystalline ferroelectric materials for piezoelectric applications / A. L. Kholkin [et al.] *J. Electroceram.* – 2007. – Vol. 19 – P. 83-96. – DOI: 10.1007/s10832-007-9045-2
- 101 Electromechanical imaging and spectroscopy of ferroelectric and piezoelectric materials: state of the art and prospects for the future / N. Balke [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2009. – Vol. 92, Iss. 8 – P. 1629-1647. – DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03240.x
- 102 Piezoelectric resonators based on self-assembled diphenylalanine microtubes / E. D. Bosne [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 102 – Art.num. 073504. – DOI: 10.1063/1.4793417
- 103 Morphology and piezoelectric properties of diphenylalanine microcrystals grown from methanol-water solution / P. S. Zelenovskiy [et al.] // *Ferroelectrics*. – 2015. – Vol. 475 – P. 127–134. – DOI: 10.1080/00150193.2015.995577
- 104 Thermometry at the nanoscale / C. D. S. Brites [et al.] // *Nanoscale*. – 2012. – Vol. 4 – P. 4799–4829.
- 105 Fletcher, P.C. Thermoelectric voltage at a nanometer-scale heated tip point contact / P. C. Fletcher, B. Lee, and W. P. King, *Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 23 – Art.num. 035401.
- 106 Nguyen, V. Epitaxial growth of vertically aligned piezoelectric diphenylalanine peptide microrods with uniform polarization / V. Nguyen, K. Jenkins, and R. Yang // *Nano Energy*. – 2015 – Vol. 17 – P. 323–329.

- 107 Pyroelectric Nanogenerators for Harvesting Thermoelectric Energy / Y. Yang [et al.] // Nano Lett. – 2012. – Vol. 12 – P. 2833–2838.
- 108 Polarization Switching Ability Dependent on Multidomain Topology in a Uniaxial Organic Ferroelectric / F. Kagawa [et al.] // Nano Lett. – 2014. – Vol. 14 – P. 239–243
- 109 Horiuchi, S. Organic ferroelectrics / S. Horiuchi and Y. Tokura // Nat. Mater. – 2008 – Vol. 7 – P. 357–366. – DOI:10.1038/nmat2137
- 110 Temperature-driven phase transformation in self-assembled diphenylalanine peptide nanotubes / A. Heredia [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43 – Art.num. 462001. – DOI:10.1088/0022-3727/43/46/462001
- 111 Polarization switching and patterning in self-assembled peptide tubular structures / I. Bdikin [et al.] // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111 – Art.num. 074104.
- 112 Light-Induced Ferroelectricity in Bioinspired Self-Assembled Diphenylalanine Nanotubes/Microtubes / Z. Gan [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed.– 2013. – Vol. 52. – P. 2055-2059.
- 113 Unusually Large Young's Moduli of Amino Acid Molecular Crystals / I. Azuri [et al.]// Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – Vol. 54, Iss. 46 – 13566-13570.
- 114 Tanaka, F. Estimation of the Elastic Modulus of Cellulose Crystal by Molecular Mechanics Simulation / F. Tanaka, T. Iwata // Cellulose. – 2006. – Vol. 13, Iss. 5 – P. 509–517.
- 115 Self-Assembled Peptide Nanotubes Are Uniquely Rigid Bioinspired Supramolecular Structures / N. Kol [et al.] // Nano Lett. – 2005. – Vol. 5. – P. 1343–1346.
- 116 Using the Bending Beam Model to Estimate the Elasticity of Diphenylalanine Nanotubes / L. Niu [et al.] // Langmuir. – 2007. – Vol. 23 – P. 7443–7446.
- 117 Why Are Diphenylalanine-Based Peptide Nanostructures so Rigid? Insights from First Principles Calculations / I. Azuri [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 136. – P. 963–969.

- 118 Janshoff, A. Piezoelectric Mass-Sensing Devices as Biosensors-An Alternative to Optical Biosensors? / A. Janshoff, H-J. Galla, C. Steinem // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – Vol. 39, Iss. 22 – P. 4004–4032.
- 119 Pimpinelli, A. *Physics of Crystal Growth* / A. Pimpinelli, J. Villain. – New York : Cambridge University Press, 1998. – 377 p.
- 120 *Resonant MEMS: Fundamentals, Implementation and Application* / Eds. O. Brand, I. Dufour, S. M. Heinrich, F. Josse. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag & Co, 2015. – 512 p.
- 121 Marazza, G. Piezoelectric Biosensors for Organophosphate and Carbamate Pesticides: A Review / G. Marazza // *Biosensors.* – 2014. – Vol. 4 – P. 301–317.
- 122 *Structural Transition in Peptide Nanotubes* / N. Amdursky [et al.]// *Biomacromolecules.* – 2011. – Vol. 12 – P. 1349–1354.
- 123 Иевлев, А. В. Формирование микро- и нанодоменных структур в сегнетоэлектрических материалах методами сканирующей зондовой микроскопии : дис. ... канд. физ-мат. наук : 08.06.12 / Иевлев Антон Владимирович. – Екатеринбург, 2012. – 146 с.
- 124 Chynoweth, G. Dynamic Method for Measuring the Pyroelectric Effect with Special Reference to Barium Titanate / G. Chynoweth // *J. Appl. Phys.* – 1956. – Vol. 27. – P. 78–84.
- 125 Король, А. Н. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии / А. Н. Король. – Москва : Химия, 1985. – 240 с.
- 126 Тесаржик, К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии / Тесаржик К., Комарек К. – Москва : Мир, 1987. – 222 с.
- 127 Айвазов, Б. В. Введение в хроматографию : учебное пособие для хим. спец. вузов / Б. В. Айвазов. – Москва : Высшая школа, 1983. – 240 с.
- 128 Liu, E. Calibration procedures for frictional measurements with a lateral force microscope / E. Liu, B. Blanpain, J. P. Celis // *Wear.* – 1996. – Vol. 192 – P. 141–150.

- 129 The International System of Units (SI) / Paris : Stedi Media, 2006. – 186 p.
- 130 Oliver, W. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. Oliver, G. Pharr // J. Mater. Res. – 1992. – Vol. 7. – P. 1564–1583.
- 131 Сканирующий нанотвердомер NanoScan-4D : руководство по эксплуатации / Москва : ФГБНУ ТИЧУМ, 2015. – 109 с.
- 132 Tooley, M. H. Electronic circuits: fundamentals and applications / M. H. Tooley. – Oxford : Newnes, 2006. – P. 77–78.
- 133 Thompson, C.V. Solid-State Dewetting of Thin Films / C. V. Thompson // Annu. Rev. Mater. Res. – 2012. – Vol. 42. – P. 399–434.
- 134 Formation of Crystalline Hollow Whiskers as Relics of Organic Dissipative Structures / D. Martins [et al.] // Cryst. Growth Des. – 2011. – Vol. 11, Iss. 7 – P.3020–3026.
- 135 De Gennes, P. G. Wetting: statics and dynamics / P. G. de Gennes // Rev. Mod. Phys. – 1985. – Vol. 57 – P. 827–863.
- 136 Самосборка наночастиц в микрообъеме коллоидного раствора: физика, моделирование, эксперимент / П. В. Лебедев-Степанов [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т. 8 – С. 5–23.
- 137 Thomson, J. On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors / J. Thomson // Phil. Mag. – 1855. – Vol. 10 – P. 330–333.
- 138 Hu, H. Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet / H. Hu, R. G. Larson // Langmuir. – 2005. – Vol. 21 – P. 3972–3980.
- 139 Vekilov, P. G. What Determines the Rate of Growth of Crystals from Solution? / P. G. Vekilov // Cryst. Growth Des. – 2007. – Vol. 7 – P. 2796–2810.
- 140 Weeks, J. D. Dynamics of Crystal Growth. In: *Advances in Chemical Physics* / J. D. Weeks, G. H. Gilmer; eds: I. Prigogine, S. A. Rice. – New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 1979. – Vol. 40 – P. 157–228.

- 141 Burton, W. K. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces / W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank // Phil. Trans. R. Soc. A. – 1951. – Vol. 243, Iss. 866 – P. 299–358. – DOI: 10.1098/rsta.1951.0006
- 142 Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops / R. D. Deegan [et al.] // Nature. – 1997. – Vol. 389 – P. 827–829.
- 143 Hu, H. Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions / H. Hu, R. G. Larson // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110 – P. 7090–7094.
- 144 Delgado, J.M.P.Q. Molecular Diffusion Coefficients of Organic Compounds in Water at Different Temperatures / J. M. P. Q. Delgado // J. Phase Equilib. Diff. – 2007. – Vol. 28 – P. 427–432.
- 145 Yuea, W. Crystal orientation dependence of piezoelectric properties in LiNbO_3 and LiTaO_3 / W. Yuea, J. Yi-jian // Opt. Mater. – 2003. – Vol. 23 – P. 403–408.
- 146 Vasilev, S. Piezoelectric properties of diphenylalanine microtubes prepared from the solution / S. Vasilev [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. – 2016. – Vol. 93. – P. 68–72.
- 147 Най, Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц / Дж. Най; пер. с англ. Л. А. Шувалова. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1960. – 386 с.
- 148 Electromechanical detection in scanning probe microscopy: Tip models and materials contrast / E. A. Eliseev [et al.] // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 102. – Art.num. 014109.
- 149 Mele, E. J. Screening of a point charge by an anisotropic medium: Anamorphoses in the method of images / E. J. Mele // Am. J. Phys. – 2001. – Vol. 69 – P. 557–562. – DOI: 10.1119/1.1341252
- 150 BioFerroelectricity: Diphenylalanine Peptide Nanotubes Computational Modeling and Ferroelectric Properties at the Nanoscale / V. S. Bystrov [et al.] // Ferroelectrics. – 2012. – Vol. 440 – P. 3–24.

- 151 Kalinin, S.V. Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces / S. V. Kalinin, D. A. Bonnell // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65 – Art.num. 125408. – DOI: 10.1103/PhysRevB.65.125408
- 152 Effects of cantilever buckling on vector piezoresponse force microscopy imaging of ferroelectric domains in BiFeO₃ nanostructures / R. Nath [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 96 – Art.num. 163101.
- 153 Cole, A. G. Heat capacities from 11 to 305°K. and entropies of L-phenylalanine, L-proline, L-tryptophane, and L-tyrosine. Some free energies of formation / A. G. Cole, J. O. Hutchens, J. W. Stout // *J. Phys. Chem.* – 1963. – Vol. 67 – P. 1852–1855.
- 154 Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications / C. R. Bowen [et al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – Vol. 7 – P. 25–44.
- 155 Анкудинов, А. В. Диагностика наноустройств методами Сканирующей Зондовой Микроскопии : дис. ... д-ра физ-мат. наук : 30.10.15 / Анкудинов Александр Витальевич. – Санкт-Петербург, 2015. – 303 с.