

На правах рукописи



ВАСИЛЬЕВ Семен Григорьевич

**ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И УПРУГИЕ СВОЙСТВА МИКРОТРУБОК ДИФЕНИЛАЛАНИНА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена на кафедре компьютерной физики Института естественных наук ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор
Шур Владимир Яковлевич

Официальные оппоненты: **Анкудинов Александр Витальевич**, доктор физико-математических наук, ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических свойств полупроводников;

Раевский Игорь Павлович, доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», заведующий лабораторией мультиферроиков Научно-исследовательского института физики

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Защита состоится «17» июня 2016 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, И-420 (Зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=256061>

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее проработанности. Пьезоэлектрические и пироэлектрические 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 пироэлектрическими 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 нанотрубок 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 нанотрубок FF, а также их пьезоэлектрические, пироэлектрические и упругие свойства недостаточно изучены.

Данная работа направлена на исследование формирования и роста нанотрубок FF, а также детальное измерение их пьезоэлектрических, пироэлектрических и упругих свойств. Был детально исследован механизм роста нанотрубок 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 нанотрубок 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 нанотрубок 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 нанотрубок FF.
- 2) Произвести измерение матрицы локальных пьезоэлектрических коэффициентов и исследовать температурную зависимость коэффициента d_{15} в нанотрубках FF.
- 3) Измерить величину и температурную зависимость пироэлектрического коэффициента нанотрубок 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, пирозлектрические 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 диффузией агрегации.
- 3) Впервые определена полная матрица локальных пьезоэлектрических коэффициентов, и прямым методом измерена температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента d_{15} микротрубок FF.
- 4) Впервые измерен пирозлектрический коэффициент микротрубок FF и его температурная зависимость.
- 5) Наличие пирозлектрического 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) 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 пьезоэлектрического эффекта и визуализация доменов являются экспериментальным подтверждением того, что микротрубки FF являются сегнетоэлектриками.
- 4) Пьезоэлектрический коэффициент d_{15} и пьезоэлектрический ток необратимо уменьшаются при нагреве микротрубок FF выше 70°C .

Методология и методы

Подробные экспериментальные исследования пьезоэлектрических, пьезоэлектрических 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; пьезоэлектрические 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 sci-

entific 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.У30.15.6554-МК), Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт 02.А03.21.0006).

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 пироэлектрических 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 лабораторией 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, определен объект исследований, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Кратко изложены ос-

новные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

Первая глава является обзорной. В ней представлены основные свойства пьезоэлектриков и пирозлектриков, современные представления о молекулярных кристаллах и их особенности. Указано, что многие пептиды могут создавать в процессе самосборки молекулярные кристаллы. Рассмотрены методы выращивания, исследования и применения различных нано- и микроструктур дифенилаланина, особенности их морфологии и физических свойств.

Показано, что микротрубки FF представляют собой кристалл с точечной группой симметрии $P6_1$ [3]. Они состоят из нанотрубок, которые связаны между собой Ван-дер-Вальсовыми силами и водородными связями. Нанотрубки формируются из шести молекул FF, которые образуют кольцо с молекулами воды в середине [4]. Отмечено, что в микротрубках FF, при 140°C , существует необратимый структурный фазовый переход из нецентросимметричной в центросимметричную фазу, сопровождающийся исчезновением спонтанной поляризации [5].

Вторая глава является методической и содержит параметры образцов, описание экспериментальных установок и методик.

Формирование микротрубок FF происходило в испаряющейся капле раствора, лежащей на подложке. В качестве подложек использовалось предметное стекло и кристалл кремния, покрытый платиной (Inostek, Южная Корея). Микротрубки дифенилаланина (FF) были получены из двух типов растворов.

1) Серия растворов FF в метаноле с добавлением воды от 0% до 35%. Исходный порошок растворялся в метаноле с концентрацией 5 мг/мл (ИОС УрО РАН). Затем добавлялось необходимое количество воды, после чего капля раствора помещалась на подложку. Сушка капли происходила при комнатной температуре и относительной влажности 50%.

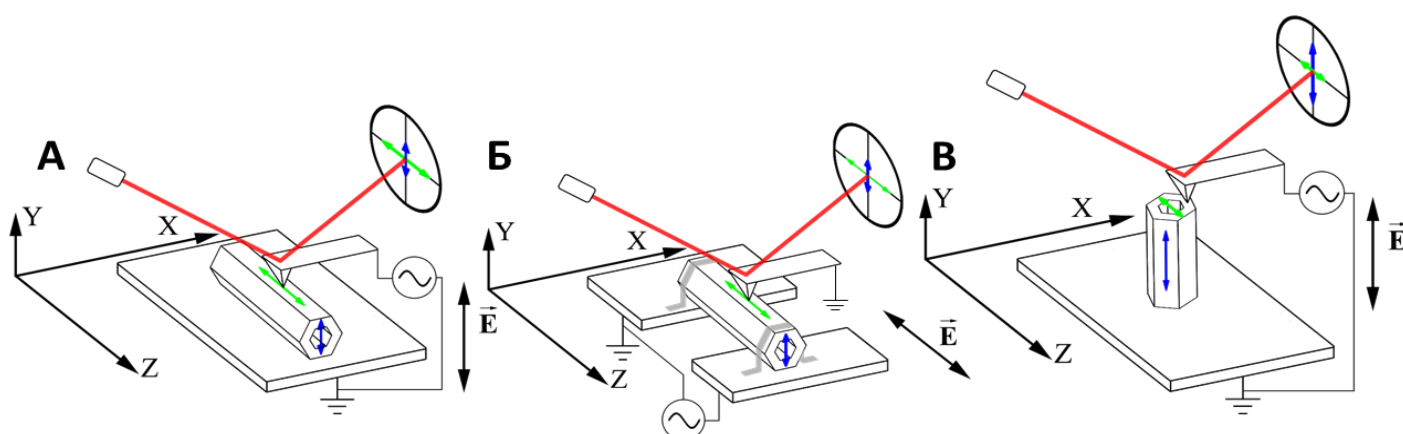


Рисунок 1 – Схема измерения пьезоэлектрических коэффициентов микротрубок FF: а) d_{15} и d_{14} ; б) $d_{33\text{сжатый}}$ и d_{31} ; в) d_{33} . Латеральное и вертикальное смещения поверхности микротрубки показаны двойными стрелками

2) Порошок FF (Vachem, Швейцария) растворялся в 1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-пропанол (HFP, Sigma-Aldrich, США) в концентрации 100 мг/мл. Затем на подложку помещалась капля деионизованной воды объемом 98 мкл, поверх которой наносилась капля раствора FF в HFP объемом 2 мкл. Итоговая концентрация FF в капле раствора на подложке составляла 2%. Сушка капли происходила при комнатной температуре и относительной влажности 50%.

В качестве методики для проверки кристаллической структуры микротрубок FF использовался конфокальный микроскоп комбинационного рассеяния света Alpha 300 AR (WiTec GmbH, Германия).

Визуализация и кинетика роста. Визуализация морфологии полученных микроструктур и исследование кинетики роста микротрубок FF из раствора производились с помощью оптического микроскопа Olympus VX-51 (Япония). Визуализация микротрубок с высоким пространственным разрешением производилась с помощью зондовой нанолаборатории Ntegra Prima (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактной моде и с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Auriga CrossBeam (Carl Zeiss, Германия) в режиме детектирования вторичных электронов. Для визуализации методом СЭМ на образцы напыляли слой Au/Pd толщиной 6 нм.

Пьезоэлектрические свойства исследовались с помощью СЭМ 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.

Величина пьезоэлектрических коэффициентов d_{15} , d_{31} и d_{33} *зажатый* определялась методом сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО). В процессе сканирования области размерами 0.5×1.5 мкм² амплитуда переменного электрического напряжения, подаваемого на зонд, дискретно увеличивалась. Величина пьезоэлектрического отклика, полученная при одной амплитуде, усреднялась для получения зависимости отклика от напряжения, из которой 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 1.

Пироэлектрические свойства. Исследования пироэлектрических свойств производились с помощью модифицированного метода Чайновиса [6] (рисунок 2). Микротрубка размещалась между двумя иглообразными держателями и фиксиро-

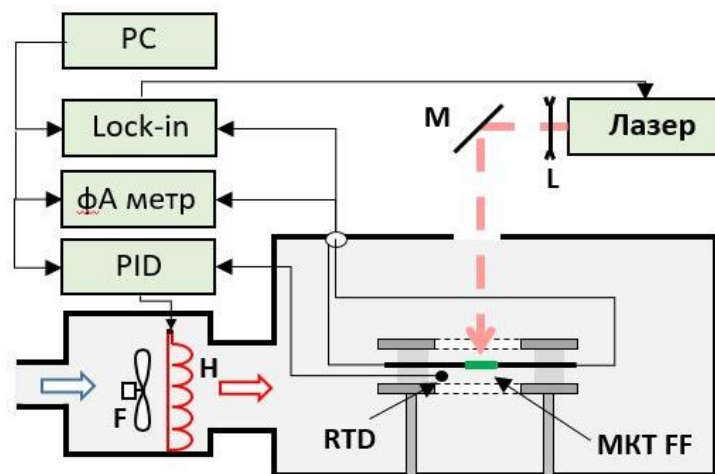


Рисунок 2 – Схема установки для измерения пироэлектрического тока. PC – управляющий компьютер, Lock-in – селективный усилитель, PID – блок управления температурой, F – вентилятор, H – нагревательный элемент, M – зеркало, L – линза, RTD – термопара, МКТ FF – образец микротрубка FF

вался проводящим клеем. Токи утечки держателя не превышали единиц фемтоампер. Держатель помещался в металлический контейнер для изоляции от электромагнитных помех, потоков воздуха и акустических воздействий. Образец нагревался с помощью расфокусированного излучения импульсного CO₂ лазера VL300 (VersaLaser, Австралия) с длиной волны 10,6 мкм и максимальной мощностью 40 Ватт. Пироэлектрический ток регистрировался с помощью селективного усилителя SR-830A (Stanford Research, США) с использованием токового входа и субфемтоамперметра с токовым предусилителем Keithley 6430 (США).

Упругие свойства. В работе измерялись модуль Юнга и контактный пьезоэлектрический резонанс микротрубок FF. Модуль Юнга измерялся с помощью сканирующего нанотвердомера NanoScan 4D (ТИСНУМ, Россия) с индентором Берковича (алмазной пирамидой). Величина модуля определялась из кривых нагрузки-разгрузки по методу Оливера и Фарра [7].

Контактный пьезоэлектрический резонанс микротрубок FF исследовался с помощью СЗМ Asylum MFP-3D. Измерялась частотная зависимость пьезоэлектрического отклика в диапазоне частот 10-2000 кГц. Были подготовлены три типа образцов (рисунок 1). «Трубка 1», закрепленная на металлизированной подложке. «Трубка 2», перекинута мостом между электродами и закрепленная на них. «Трубка 3», установленная вертикально на заземленной подложке.

В третьей главе приводятся результаты исследования влияния содержания воды в растворе, температуры раствора и материала подложки на морфологию образующихся микро- и наноструктур FF.

Содержание воды в растворе и температура раствора. Для исследования влияния содержания воды в растворе на морфологию микро- и наноструктур использовался раствор FF в смеси метанола с добавлением от 10 до 35% воды. Было показано, что высушивание капли раствора FF объемом около 100 микролитров на стеклянной подложке приводило к образованию двух типов микрокристаллов FF: микротрубок и островковых структур. Микротрубки росли от края медленно высыхающей капли, а островковые структуры возникали при быстром высыхании микрокапель, на которые распадается капля незадолго до полного высыхания.

Показано, что соотношение микрокристаллов FF разных типов зависит от содержания воды в растворе. При низкой концентрации воды диаметр островковых структур не превышал 300 мкм (Таблица 1).

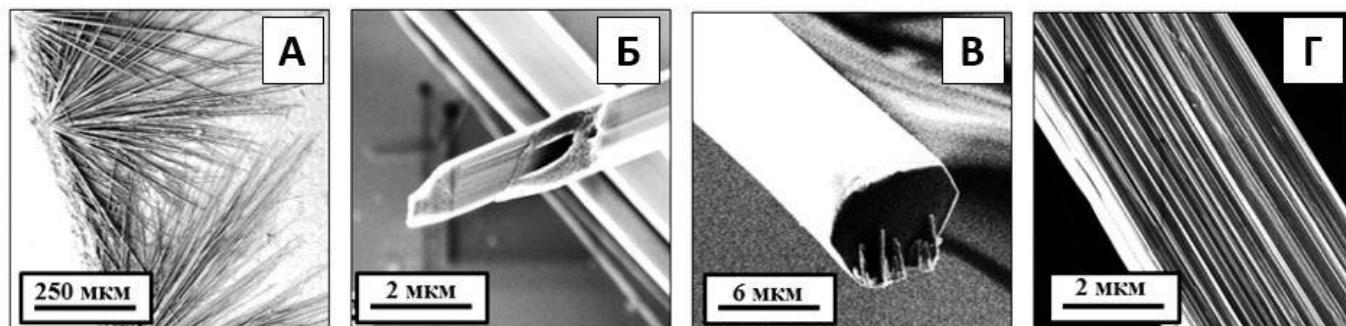


Рисунок 4 – СЭМ изображение микротрубок FF: а) край высохшей капли, б) кончик микротрубки FF, в) кончик микроствержня FF, г) микротрубка FF, состоящая из нанотрубок FF

Увеличение концентрации воды приводило к уменьшению диаметра островковых структур и увеличению средней длины микротрубок. Микротрубки длиной до 750 мкм образовывались при высыхании раствора FF с концентрацией воды более 25% (Таблица 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. Рост микротрубок возможен только в медленно высыхающей капле. На заключительной стадии на поверхности подложки образуется тонкая пленка раствора, которая затем разрывается в случайных местах (эффект dewetting) [8]. Быстрое высыхание островков приводит к формированию островковых структур. При содержании воды менее 15% раствор быстро испаряется, наступает вторая стадия процесса, что приводит к формированию островковых структур, состоящих из нанотрубок. Показано, что для эффективного роста микротрубок содержание воды должно превышать 25%.

Таблица 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

Скорость испарения капли можно уменьшать за счет увеличения относительной влажности воздуха и за счет повышения температуры раствора (Таблица 2). Варьирование этих параметров позволяет управлять длиной микротрубок.

Таблица 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

Материал подложки. В качестве материала подложек использовались предметные стекла и пластины кремния, покрытые слоем платины. Эксперименты показали, что тип подложки практически не влияет на морфологию микротрубок FF, поэтому для большинства экспериментов использовались металлизированные подложки для удобства проведения измерений методом СМПО.

Морфология островковых структур. Метод СЗМ показал, что островковые структуры имеют округлую форму с диаметром, изменяющимся от 1 до 300 мкм в зависимости от содержания воды. В центральной части островков пик высотой до

2 мкм, затем плато высотой до 500 нм, а на границе области толщиной до 2 мкм со сложной структурой (рисунок 3). Статистический анализ показал, что средний диаметр островковых структур в образце с 15% воды меньше, чем в образце с 10% (таблица 1).

Микротрубки и микростержни. В ходе экспериментов было установлено, что большая часть микротрубок растет от края капли параллельно или под небольшим углом к подложке (рисунок 4а). Микрокристаллы FF вырастают в форме микротрубок (рисунок 4б) и микростержней (рисунок 4в). Кроме того, встречаются микротрубки с несколькими отверстиями или с одним отверстием, смещенным от оси симметрии. Возможно, отверстия не являются сквозными, и существуют полости внутри микрокристалла. Аналогичные дефекты, наблюдающиеся при росте молекулярных кристаллов вытянутой формы, относят за счет неравномерного поступления мономера [9].

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 микрокристаллы FF, принадлежащие к точечной группе симметрии $P6_1$ состоят из нанотрубок диаметром около 2.5 нм (рисунок 4г). Поэтому в литературе принято подобные морфологии микрокристаллов FF называть микротрубками [3].

Оптимальные условия синтеза. 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 должна быть не более 30°C, необходимо исключить потоки воздуха. Исходный порошок FF необходимо растворять в спирте. В качестве растворителя следует использовать спирты с максимальной растворимостью FF, например, НФР. Дозированный объем спиртового раствора добавлять в каплю воды, размещенную на подложке. Для НФР оптимальным является 98% воды и 2% раствора FF в НФР. Для выращивания микротрубок FF миллиметровой длины необходимо, чтобы диаметр капли на подложке был около 10 мм.

Глава четвертая посвящена исследованию процесса самосборки микротрубок FF из раствора и описанию модели роста.

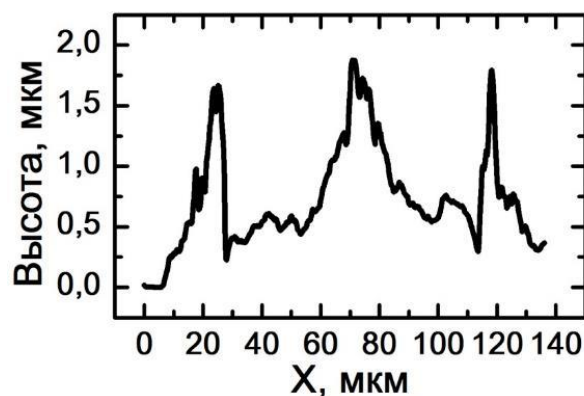


Рисунок 3 – Профиль сечение островковой структуры. Полуконтактная методика СЗМ

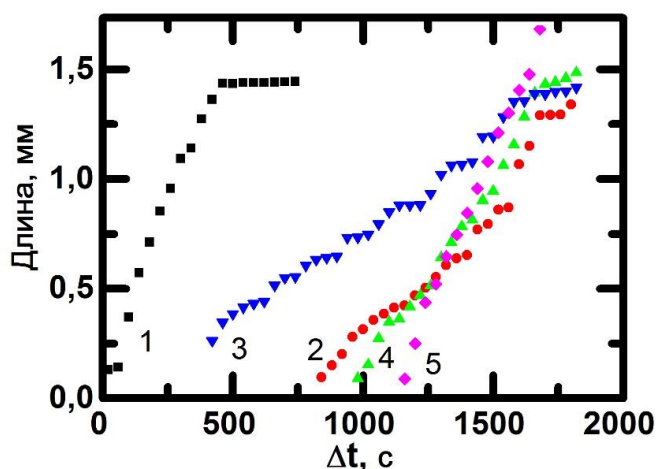


Рисунок 5 – Скачкообразный рост микротрубок FF

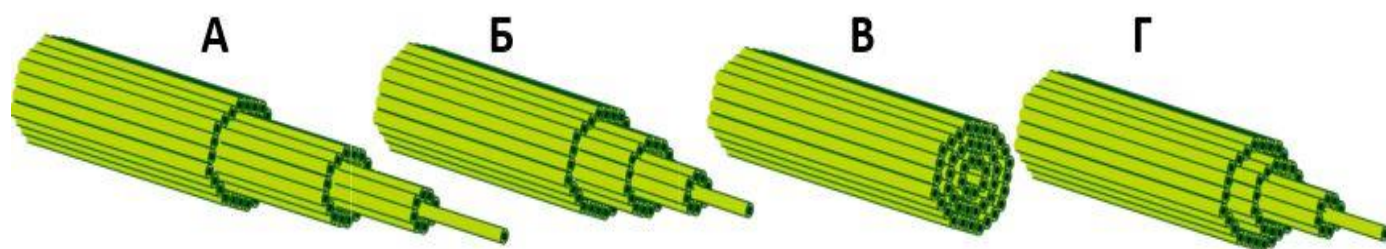


Рисунок 6 – Схема различных стадий роста микротрубки FF из раствора

In situ исследование процесса роста микротрубок FF. Визуализация роста микротрубок FF при высыхании капли раствора проводилась *in situ* с помощью оптического микроскопа. На границе капли за счет наиболее активного испарения образуется пересыщенный раствор, 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. Анализ оптических изображений позволил изучить пространственное распределение центров нуклеации и измерить зависимость от времени длины растущих трубок (рисунок 5).

Обнаружено, что вдоль границы капли вырастает большое количество коротких трубок длиной менее 100 мкм. Образующаяся структура, состоящая из множества трубок, имеет неоднородную морфологию. Наиболее длинные одиночные микротрубки вырастают в радиальных направлениях («радиальные трубки»). Они достигают длины до 2 мм при диаметре около 50 мкм. Средняя скорость роста радиальных трубок варьируется в диапазоне 1-4 мкм/с. Трубки, растущие вдоль границы, обычно имеют большую скорость роста, чем радиальные, но быстрее достигают своих максимальных размеров. Следует отметить, что нуклеация в объеме капли и расщепление существующих трубок наблюдались крайне редко.

Модель роста. Большая часть радиальных трубок демонстрирует скачкообразный рост (рисунок 6), при котором стадии роста чередуются со стадиями «покоя». Для описания скачкообразного роста микротрубок была использована модель роста кристаллов в условиях контролируемой диффузией агрегации мономеров. В общем случае скорость роста определяется локальной величиной степени пересыщения раствора вблизи точек роста. Она зависит от дефектов поверхности, наличия ступенек роста, ориентации растущей поверхности и диффузии адсорбированных частиц по поверхности роста.

Степень пересыщения раствора ($\tilde{C} - \tilde{C}_i$) представляет собой превышение концентрации мономеров FF C_i в растворе над равновесным значением в точках роста \tilde{C}_i . Поток испарения описывается соотношением

$$J(r) \propto (R - r)^{-\lambda}, \quad (1)$$

где $\lambda = (\pi - 2\theta_c)/(2\pi - 2\theta_c)$, θ_c – краевой угол смачивания, R – радиус контактной линии [10].

При $\lambda > 0$ поток достигает максимального значения на периферии капли при $r \rightarrow R$. Таким образом, пересыщение раствора увеличивается от центра к периферии капли. В этом случае нуклеация происходит на контактной линии, и рост трубок

происходит вдоль границы капли. Следовательно, скорость роста для трубок, растущих вдоль границы, выше, чем в радиальном направлении. При стационарном потоке мономеров FF к области роста длина трубок увеличивается с постоянной скоростью. Анизотропия роста микроотрубок определяется особенностями межмолекулярного взаимодействия между мономерами FF. Скорость роста микроотрубок описывается выражением:

$$\frac{\partial l}{\partial t} = 4 \frac{DC_0}{r_0 \rho}. \quad (2)$$

При $C_0 = 0,2 \text{ кг/м}^3$, $\rho = 1299 \text{ кг/м}^3$ [11] и среднем радиусе микроотрубки 2 мкм, средняя скорость роста трубки составляет 2.5 мкм/с. Тогда коэффициент диффузии:

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

Это значение типично для органических молекул в воде [12].

Скачкообразный рост может быть объяснен циклическим изменением пересыщения в точках роста. Генерация ступеней на кончике трубки и их последующий рост начинаются, когда пересыщение раствора мономером превышает критическое значение для генерации ступеней (рисунок 6а). Уменьшение концентрации мономера приводит к постепенному локальному уменьшению пересыщения, при этом сначала прекращается генерация ступеней, а их рост продолжается (рисунок 6б). После прекращения роста ступеней образуется ровный край микроотрубки (рисунок 6в). В этот момент пересыщение недостаточно для генерации новых ступеней, и рост микроотрубки прекращается. Повышение концентрации за счет диффузии мономеров на стадии «покоя» приводит к превышению порога пересыщения для генерации ступеней и возобновлению роста трубки (рисунок 6г).

Пятая глава посвящена исследованию пьезоэлектрических свойств микроотрубок FF.

Измерение матрицы локальных пьезоэлектрических коэффициентов. Матрица пьезоэлектрических коэффициентов для микроотрубок FF содержит 4 независимые компоненты (см. формулу 4).

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Для их определения проводились измерения на одиночных трубках длиной 700-1000 мкм и диаметром 20-30 мкм в трех различных конфигурациях (рисунок 1). Необходимо отметить, что из-за ограничений методики PFM, сложной топографии поверхности микроотрубок FF и регистрации пьезоэлектрического отклика с области радиусом около 400 нм, измеренные пьезоэлектрические являются эффективными. [13] Однако следует отметить, что экспериментально измеренные величины пьезоэлектрических коэффициентов близки к значениям, полученным методом молекулярной динамики [14].

Определение коэффициентов d_{15} и d_{14} производилось в конфигурации, указанной на рисунке 1а. Измерение зависимости латерального смещения поверхности микротрубки вдоль оси Z от приложенного электрического напряжения позволяло определить величину коэффициента $d_{15}=80\pm 15$ пК/Н.

Величина продольного изгиба зонда, пропорционального в этой геометрии вертикальному пьезоэлектрическому отклику [15], использовалось для определения коэффициента $d_{14}=10\pm 1$ пК/Н.

При измерении коэффициентов d_{31} и d_{33} концы микротрубки были закреплены между двумя электродами с помощью проводящего клея (рисунок 1б). Ширина между электродами составляла 600 мкм. Напряжение прикладывалось между двумя электродами, а зонд был заземлен. Величина коэффициента $d_{31}=4\pm 1$ пК/Н определялась по измерению зависимости вертикального смещения зонда от приложенного напряжения. Латеральный сигнал позволяет оценить коэффициент $d_{33\text{зажатый}}=6\pm 1$ пК/Н. Следует отметить, что этот результат можно рассматривать как приблизительный, поскольку экспериментальные условия отличаются от модельных. В частности, неоднородность электрического поля в микротрубке FF.

Более точное значение коэффициента $d_{33}=18\pm 5$ пК/Н было получено при измерении вертикального смещения вертикально ориентированных микротрубок (рисунок 1в). Следует отметить, что недавно опубликованные измерения в пленке FF [16] показали близкое значение $d_{33}=9\pm 1$ пК/Н. Существенное различие коэффициентов d_{33} и d_{31} демонстрирует сильную анизотропию пьезоэлектрических свойств микротрубок типичную для кристаллических пептидных структур. Это эффект можно отнести за счет симметрии кристалла и особенностей самосборки микротрубок FF [17].

Температурная зависимость коэффициента d_{15} (рисунок 7) измерялась прямым методом в интервале от 20 до 120°C с непосредственным измерением коэффициента, в отличие от косвенных измерений, приведенных в [5]. Установлено, что повышение температуры приводит к монотонному уменьшению d_{15} во всем температурном диапазоне. При нагреве не выше 70-80°C процесс является обратимым. При дальнейшем увеличении температуры коэффициент d_{15} уменьшается необратимо и не восстанавливается при охлаждении. При нагреве до 140°C величина коэффициента d_{15} скачком уменьшается до нуля и более не восстанавливается, что обусловлено необратимым фазовым переходом в centrosymmetric фазу [18].

В шестой главе проведено измерение пироэлектрического коэф-

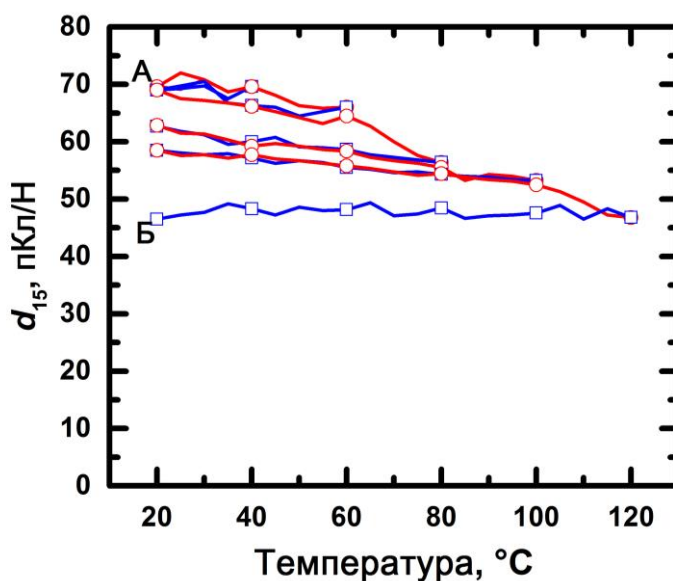


Рисунок 7 – Температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента d_{15} от температуры при циклическом нагреве и охлаждении микротрубки FF

фициента и его температурной зависимости в микротрубках FF.

Измерение пьезоэлектрического коэффициента. На рисунке 8 приведена зависимость от времени величины пьезоэлектрического тока при нагреве микротрубки лазерным импульсом длительностью 1 с и последующем охлаждении. Наблюдается зависимость типичная для пьезоэлектрического тока при циклическом изменении температуры: при нагреве ток направлен в положительном направлении, а при охлаждении – в отрицательном. Для того чтобы исключить паразитные эффекты (например, термоэлектрический вклад или электромагнитные помехи) измерялся ток от держателя без микротрубки между электродами. Было продемонстрировано, что измеряемый ток существенно превосходил шумовую компоненту. Следует отметить, что использованное оборудование не позволяло регистрировать токи порядка единиц пикоампер с необходимой скоростью. Поэтому, не удавалось получить количественные данные о пьезоэлектрическом коэффициенте по амплитуде и форме импульса тока. По этой причине величина пьезоэлектрического коэффициента при постоянной скорости нагрева и длительности импульса лазера много меньшей времени тепловой релаксации определялась из выражения

$$p = IC\rho/\gamma Wd, \quad (5)$$

где d – диаметр образца, γ – доля поглощенной энергии, p – пьезоэлектрический коэффициент, W – мощность лазерного импульса, C – теплоемкость образца, I – пьезоэлектрический ток, регистрируемый на образце, ρ – плотность микротрубки FF.

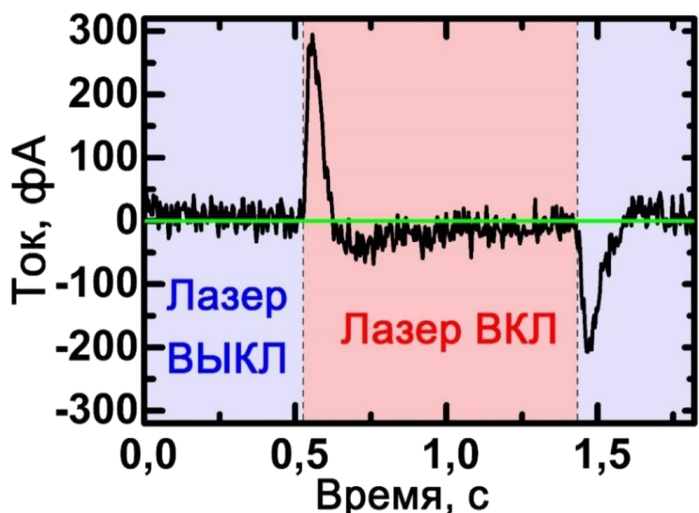


Рисунок 8 – Зависимость тока РМС от температуры при циклическом нагреве и охлаждении микротрубки FF

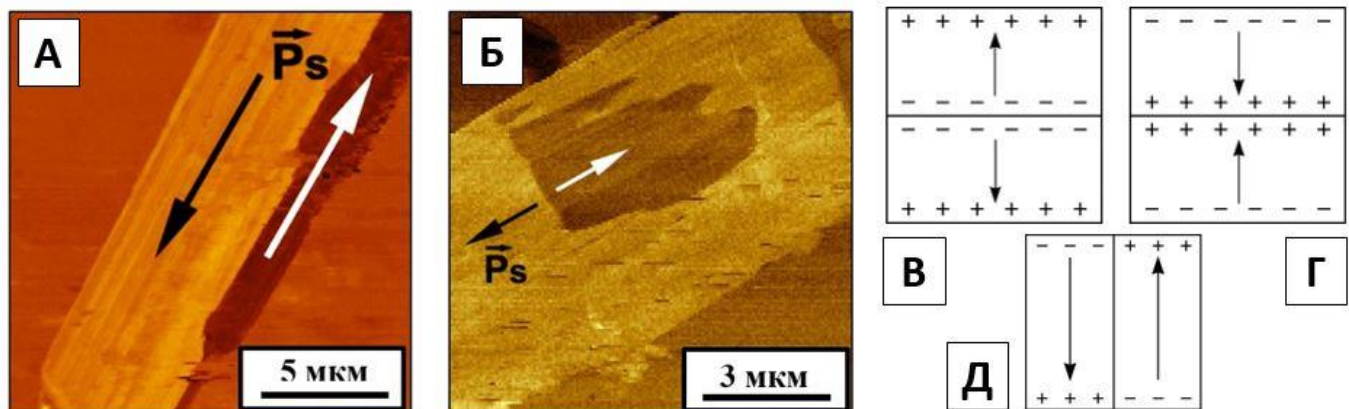


Рисунок 10 – Домены в микротрубках FF: (а), (б) фаза пьезоотклика. Схемы доменных стенок: заряженные: (в) «хвост-к-хвосту» и (г) «голова-к-голове», (д) нейтральная. Визуализация методом СМПО

Для оценки величины пьезоэлектрического коэффициента предполагалось, что микротрубка полностью поглощает падающую на нее энергию лазерного излучения ($W=20$ кВт/м²), а в качестве неизвестной теплоемкости FF использовалось значение, $C=1233$ Дж/(кг К) [19], измеренное для фенилаланина, обладающего подобной структурой, плотность микротрубки FF $\rho = 1299$ кг/м³ [11]. В связи с отсутствием точных значений ряда величин для микротрубок FF полученную величину пьезоэлектрического коэффициента $2,5 \cdot 10^{-6}$ Кл/(м²К) можно рассматривать как нижнюю оценку. Эта величина на два порядка меньше, чем в классических пьезоэлектриках, таких как триглицинсульфат и ниобат лития, но соизмерима с пьезоэлектрическим коэффициентом таких полупроводников, как AlN, CdS и GaN [20].

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

Несмотря на сравнительно небольшую величину пьезоэлектрического коэффициента, этот эффект может быть использован для преобразования энергии, поскольку эффективность преобразования может быть значительно выше, чем в обычных пьезоэлектриках из-за малой диэлектрической проницаемости микротрубок FF. Расчетная эффективность преобразования энергии около $0,025$ Вт²/Вт сравнима с параметрами материалов, используемых для сбора энергии [20].

Температурная зависимость пьезоэлектрического тока в микротрубках FF приведена на рисунке 9. Амплитуда пьезоэлектрического тока постепенно уменьшается с повышением температуры, что соответствует ранее полученным данным о температурной зависимости поляризации микротрубок [5].

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.

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

Доменная структура. Наличие зависящей от температуры спонтанной поляризации является необходимым, но не достаточным условием для существования сегнетоэлектрических свойств. Кроме того, в исследованных микротрубках FF были обнаружены области с различной фазой пьезоотклика (рисунок 10), представляющие собой сегнетоэлектрические домены.

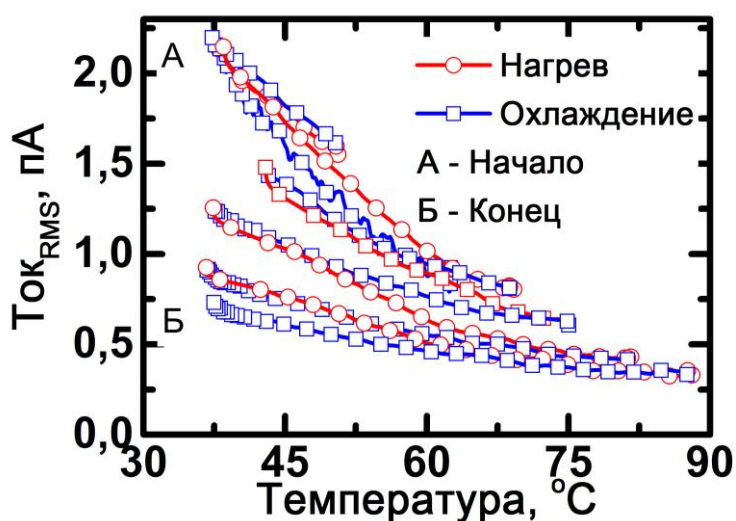


Рисунок 9 – Температурная зависимость пьезоэлектрического тока от температуры микротрубки FF при циклическом нагреве и охлаждении

Следует отметить, что качественно подобная форма доменов (рисунок 10 б), выявлена на неполярных срезах органических (глицин [22]) и неорганических (ниобат лития [23]) кристаллов. При этом нейтральные стенки ориентированы строго вдоль полярной оси (рисунок 10), а форма заряженных стенок различного типа (с разным знаком заряда) качественно различается. Отрицательно заряженные стенки (типа «хвост-к-хвосту») являются практически плоскими и ориентированными перпендикулярно полярной оси, поскольку они обладают повышенной электропроводностью. Положительно заряженные стенки (типа «голова-к-голове») с низкой электропроводностью имеют неправильную форму [24].

Приложение к проводящему зонду электрического напряжения до 200 В не позволило изменить направление поляризации, что может быть обусловлено более высоким значением порогового напряжения.

Таким образом, экспериментальное обнаружение в микротрубках FF спонтанной поляризации, ориентированной в двух направлениях, можно рассматривать как подтверждение ранее сделанных предположений [5, 25] о том, что микротрубки FF обладают сегнетоэлектрическими свойствами.

Седьмая глава посвящена исследованию упругих свойств микротрубок FF. Методом наноиндентации был измерен модуль Юнга, а также изучены контактные пьезоэлектрические резонансы.

Модуль Юнга. При наноиндентировании микротрубок FF, лежащих на твердой опоре, обнаружены два характерных значения модуля Юнга: 23 ± 7 ГПа и 9 ± 1 ГПа (рисунок 11). Первое значение совпадает с ранее опубликованными экспериментальными данными [26, 27], полученными с помощью СЗМ трёхточечной методикой, обладающей большой погрешностью. Второе значение модуля Юнга близко к результату моделирования незаполненной нанотрубки методом молекулярной динамики [28]. Поскольку процесс самосборки происходит в водном раство-

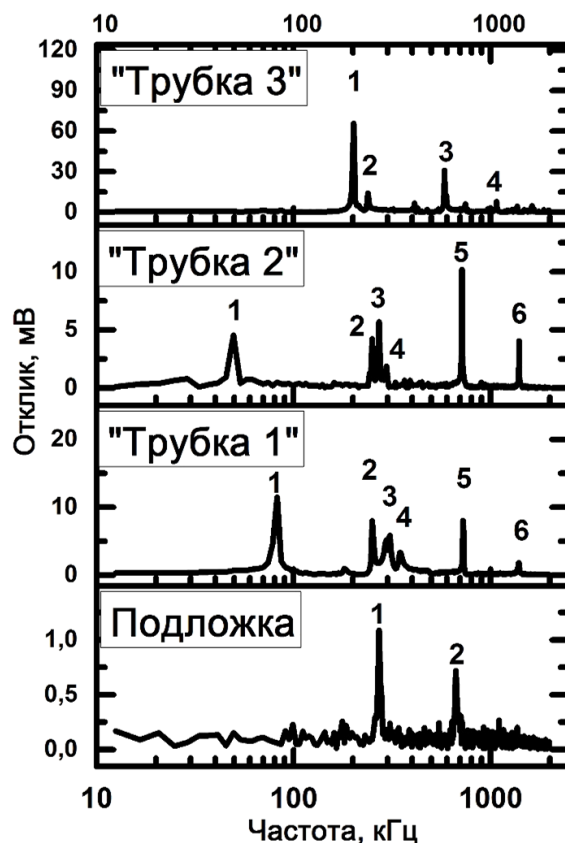


Рисунок 12 – Пьезоэлектрические резонансы. Цифрами обозначены пики резонансов (таблица 3)

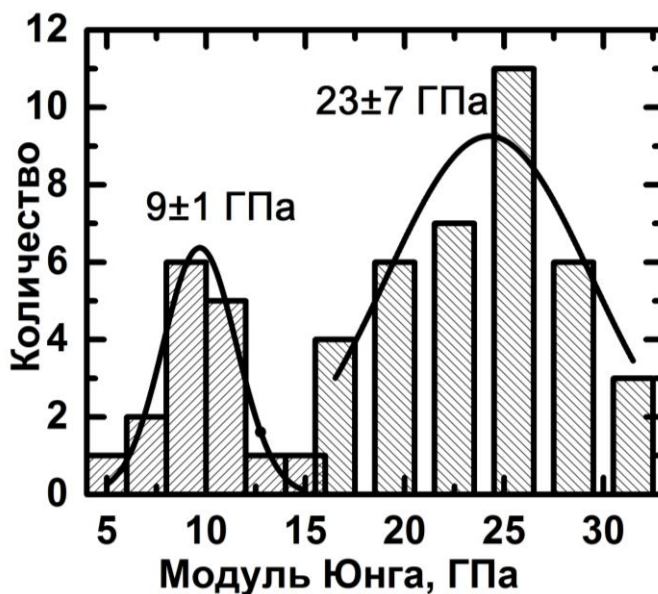


Рисунок 11 – Гистограмма распределения значений модуля Юнга

ре, то внутри каналов трубок нанотрубок остаются молекулы воды, что сильно увеличивает локальную жесткость микротрубок и модуль Юнга [29]. 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 может соответствовать различному количеству воды в каналах.

Создание резонаторов и исследование их пьезоэлектрических резонансов

Были проведены измерения свойств трех типов простейших пьезоэлектрических резонаторов на основе микротрубок FF (рисунок 1): 1) трубка лежит на твердой подложке («Трубка 1»), 2) трубка в виде «моста» («Трубка 2»), 3) вертикально стоящая трубка («Трубка 3»). Измерялись частотные зависимости пьезоэлектрического отклика в диапазоне 10-2000 кГц. Для всех прототипов резонаторов были обнаружены контактные пьезоэлектрические резонансы в форме острых пиков (рисунок 12). Максимальная добротность резонанса составляла около 260 на частоте 1394 кГц, что соответствует лучшим коммерческим органическим устройствам для микроэлектромеханических систем [30].

Таблица 3 – Частоты и добротности измеренных пьезоэлектрических резонансов. Строка 1 – номер пика, 2 – частота, кГц, 3 – добротность. Выделен лучший результат

		«Трубка 1»						«Трубка 2»						«Трубка 3»				Подложка	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	82	252	300	353	725	1388	49	250	271	296	716	1394	201	239	584	1072	270	670	
3	15	40	10	15	90	50	10	55	55	45	145	265	45	55	120	95	25	25	

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

Проведенные систематические исследования пьезоэлектрических, пироэлектрических и упругих свойств, а также процесса самосборки микротрубок FF, позволили сделать следующие основные выводы:

- 1) На основе впервые проведенной визуализации формирования микротрубок FF из капли раствора предложена оригинальная модель роста в условиях контролируемой диффузией агрегации.
- 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, а также прямым методом измерена температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента d_{15} микротрубок FF. Определен диапазон температур - 20-70°C для работы пьезоустройств на базе микротрубок FF.
- 4) Впервые выявлено наличие пироэлектрического эффекта микротрубок FF, и измерена его температурная зависимость. Наличие пироэффекта и визуализация доменов рассмотрены 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 при заполнении микротрубок 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.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 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
- 2 Strong piezoelectricity in bioinspired peptide nanotubes / A.L. Kholkin, N. Amdursky, I. Bdikin, E. Gazit, G. Rosenman // *ACS Nano* – 2010. – Vol. 4. – P. 610-614.
- 3 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. – Vol. 22. – P. 2332-2334.
- 4 Role of water in directing diphenylalanine assembly into nanotubes and nanowires / J. Kim, T.H. Han, Y.-I. Kim, J.S. Park, J. Choi, D.G. Churchill, S.O. Kim, H. Ihee // *Adv. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – P. 583–587.
- 5 Temperature-driven phase transformation in self-assembled diphenylalanine peptide nanotubes / A. Heredia, I. Bdikin, S. Kopyl, E. Mishina, S. Semin, A. Sigov, K. German, V. Bystrov, J. Gracio and A.L. Kholkin // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 43. – P. 462001.
- 6 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.
- 7 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.
8. Thompson, C.V. Solid-state dewetting of thin films / C.V. Thompson // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2012. – Vol. 42. – P. 399–434.
- 9 Formation of crystalline hollow whiskers as relics of organic dissipative structures / D. Martins, T. Stelzer, J. Ulrich, and G. Coquerel // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – Vol. 11. – P. 3020–3026.

- 10 Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops / R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten // *Nature* – 1997. – Vol. 389. – P. 827-829.
- 11 Görbitz, C.H. Nanotube formation by hydrophobic dipeptides / C.H. Görbitz // *Chem. Eur. J.* – 2001. – Vol. 7. – P. 5153-5159.
- 12 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.
- 13 Electromechanical detection in scanning probe microscopy: Tip models and materials contrast / E.A. Eliseev, S.V. Kalinin, S. Jesse, S.L. Bravina, A.N. Morozovska // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 102. – P. 014109.
- 14 Piezoelectricity and ferroelectricity in biomaterials: Molecular modeling and piezoresponse force microscopy measurements / V.S. Bystrov, E. Seyedhosseini, S. Kopyl, I.K. Bdikin, A.L. Kholkin // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 116. – P. 066803.
- 15 Effects of cantilever buckling on vector piezoresponse force microscopy imaging of ferroelectric domains in BiFeO₃ nanostructures / R. Nath, S. Hong, J.A. Klug, A. Imre, M.J. Bedzyk, R.S. Katiyar, O. Auciello // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 96. – P. 163101.
- 16 Nguen, V. Epitaxial growth of vertically aligned piezoelectric diphenylalanine peptide microrods with uniform polarization / V. Nguen, K. Jenkins, R. Yang // *Nano Energy* – 2015. – Vol. 17. – P. 323-329.
- 17 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.
- 18 Physics and engineering of peptide supramolecular nanostructures / A. Handelman, P. Beker, N. Amdursky, G. Rosenman // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 14. – P. 6391-6408.
- 19 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.
- 20 Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications / C.R. Bowen, H.A. Kim, P.M. Weaver, and S. Dunn // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – Vol. 7. – P. 25-44.
- 21 Pyroelectric nanogenerators for harvesting thermoelectric energy / Y. Yang, W. Guo, K.C. Pradel, G. Zhu, Y. Zhou, Y. Hu, L. Lin, and Z.L. Wang // *Nano Lett.* – 2012. – Vol. 12. – P. 2833-2838.
- 22 Tip-induced domain structures and polarization switching in ferroelectric amino acid glycine / E. Seyedhosseini, I. Bdikin, M. Ivanov, D. Vasileva, A. Kudryavtsev, B.J. Rodriguez, A.L. Kholkin // *J. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 118. – P. 072008.
- 23 Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals / D.O. Alikin, A.V. Ievlev, A.P. Turygin, A.I. Lobov, S.V. Kalinin, V.Ya. Shur // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 106. – P. 182902.
- 24 Formation and evolution of charged domain walls in congruent lithium niobate / V.Ya. Shur, E.L. Romyantsev, E.V. Nikolaeva, and E.I. Shishkin // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 77. – P. 3636-3638.

- 25 Light-induced ferroelectricity in bioinspired self-assembled diphenylalanine nanotubes/microtubes / Z. Gan, X. Wu, X. Zhu, and J. Shen // *Angewandte Chemie*. – 2013. – Vol. 52. – P. 2055-2059.
- 26 Using the bending beam model to estimate the elasticity of diphenylalanine nanotubes / L. Niu, X. Che, S. Allen, and S.J.B. Tandler // *Langmuir* – 2007. – Vol. 23 – P. 7443-7446.
- 27 Self-assembled peptide nanotubes are uniquely rigid bioinspired supramolecular structures / N. Kol, L. Adler-Abramovich, D. Barlam, R.Z. Shneck, E. Gazit, and I. Rouso // *Nano Lett.* – 2005. – Vol. 5. – P. 1343-1346.
- 28 Why are diphenylalanine-based peptide nanostructures so rigid? insights from first principles calculations / I. Azuri, L. Adler-Abramovich, E. Gazit, O. Hod, and L. Kronik // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136. – P. 963–969.
- 29 Unusually large young's moduli of amino acid molecular crystals / I. Azuri, E. Meirzadeh, D. Ehre, S.R. Cohen, A M. Rappe, M. Lahav, I. Lubomirsky, and L. Kronik // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2015. – Vol. 54. – P. 13566-13570.
- 30 Resonant MEMS: fundamentals, implementation and application / Eds. O. Brand, I. Dufour, S. M. Heinrich, F. Josse. – Weinheim: Wiley, 2015. – P. 512.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

- 1) **Vasilev, S.** Morphology and piezoelectric properties of diphenylalanine microcrystals grown from methanol-water solution / P.S. Zelenovskiy, V.Ya. Shur, S.G. Vasilev, D.S. Vasileva, A.S. Nuraeva, D.O. Alikin, V.P. Krasnov, and A.L. Kholkin // *Ferroelectrics*. – 2015. – Vol. 475. – P. 127-134. (0,4 п.л. / 0,2 п.л)
- 2) **Vasilev, S.** Evaporation-driven crystallization of diphenylalanine microtubes for microelectronic applications / A. Nuraeva, S. Vasilev, D. Vasileva, P. Zelenovskiy, D. Chezganov, A. Esin, S. Kopyl, K. Romanyuk, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin // *Crystal Growth & Design*. – 2016. – Vol. 16. – P. 1472-1479. (1,0 п.л. / 0,2 п.л)
- 3) **Vasilev, S.** Piezoelectric properties of diphenylalanine microtubes prepared from the solution / S. Vasilev, P. Zelenovskiy, D. Vasileva, A. Nuraeva, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2016. – Vol. 93. – P. 68-72. (0,5 п.л. / 0,3 п.л)

Другие публикации:

- 4) Исследование процесса осаждения пептидных наноструктур при различных параметрах и их пьезоэлектрических свойств / А.С. Нураева, Д.С. Петухова, **С.Г. Васильев**, Е.В. Шишкина, В.Я. Шур, М.М. Нерадовский // Тезисы докладов XIV Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-14). – Екатеринбург, Россия. – 20-26 ноября, 2013 г. – С. 281.
- 5) Исследование морфологии и пьезоэлектрических свойств микротрубок дифенилаланина / А.С. Нураева, **С.Г. Васильев**, Д.С. Петухова, Е.В. Шишкина, П.С. Зеленовский, В.Я. Шур, А.Л. Kholkin, // Конспекты лекций и тезисы докладов Третьей школы молодых ученых по физике наноструктурированных и кри-

- сталлических материалов. – Нижний Новгород, Россия. – 15-17 мая, 2014 г. – С. 90-91.
- 6) Morphology and piezoelectric properties of diphenylalanine microcrystals / A.S. Nuraeva, D.S. Petukhova, **S.G. Vasilev**, D.O. Alikin, P.S. Zelenovskiy, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin // 7. Int. Conference "Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials" with Int. Youth Conference "Functional Imaging of Nanomaterials" (PFM-2014). – Ekaterinburg, Russia. – 14-17 July, 2014. – P. 143.
 - 7) Исследование морфологии пьезоэлектрических микротрубок дифенилаланина, выращенных из смеси метанола с водой / **С.Г. Васильев**, А.С. Нураева, Д.С. Петухова, Е.В. Шишкина, П.С. Зеленовский, В.Я. Шур, А.Л. Kholkin // Тезисы XX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XX). – Красноярск, Россия. – 18-22 августа, 2014. – С. 204-205.
 - 8) Morphology and piezoelectric properties of diphenylalanine microcrystals / **S.G. Vasilev**, A.S. Nuraeva, D.S. Vasileva, P.S. Zelenovskiy, D.S. Chezganov, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin // Abstracts of 13th European Meeting on Ferroelectricity. – Porto, Portugal. – 28 June – 3 July, 2015. – P. 7_7.
 - 9) DSC and Raman study of phase transitions in diphenylalanine nanotubes / P.S. Zelenovskiy, A. Davydov, **S.G. Vasilev**, A.S. Nuraeva, K. Ryan, A. Krylov, M. Wojtas, V.Y. Shur, A.L. Kholkin // Abstracts of 8th International conference on Advanced Vibrational Spectroscopy. – Vienna, Austria. – 12-17 July, 2015. – P. MO512.
 - 10) Low- and high temperature phase transitions in diphenylalanine nanotubes / P. Zelenovskiy, A. Davydov, **S. Vasilev**, A. Nuraeva, K. Ryan, A. Krylov, M. Wojtas, V. Shur, A. Kholkin // Abstracts of International Workshop "Modern Nanotechnologies". – Ekaterinburg, Russia. – 27-29 August, 2015 – P. 35.
 - 11) Investigation of morphology and piezoelectric properties of diphenylalanine microcrystals / **S.G. Vasilev**, A.S. Nuraeva, D.S. Vasileva, P.S. Zelenovskiy, D.S. Chezganov, A.A. Esin, V.P. Krasnov, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin // Abstracts of International Workshop "Modern Nanotechnologies". – Ekaterinburg, Russia. – 27-29 August, 2015. – P. 69.
 - 12) Морфология, электрические, пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства микрокристаллов дифенилаланина / **С.Г. Васильев**, А.С. Нураева, Д.С. Васильева, П.С. Зеленовский, Д.С. Чезганов, А.А. Есин, А.С. Краснов, В.Я. Шур, А.Л. Холкин // Тезисы докладов XVI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС - 16). – 12-19 ноября, 2015. – Екатеринбург, Россия. – С. 162.