

Объединенный центр сканирующей зондовой микроскопии ООО «Нова СПб» – СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в области радиоэлектроники — центр нового типа для решения приоритетных задач

Joint center for scanning probe microscopy LLC «Nova SPb» – St. Petersburg electrotechnical university «LETI»
in the field of radio electronics is a new type center for solving priority problems



Д. А. Козодаев,
к. ф.-м. н., ООО «Нова СПб»,
Россия
✉ kozodaev@ntmtdt.nl

D. A. Kozodaev,
PhD in physics and mathematics,
LLC «Nova SPb», Russia



В. А. Мошников,
д. ф.-м. н., профессор, кафедра микро-
и наноэлектроники, Санкт-Петербургский
государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова
(Ленина), Санкт-Петербург, Россия
✉ vamoshnikov@mail.ru

V. A. Moshnikov,
doctor of physics and mathematics, professor,
department of micro- and nanoelectronics,
St. Petersburg state electrotechnical university
«LETI», Saint-Petersburg, Russia



Е. Н. Муратова,
к. т. н., доцент, кафедра микро- и наноэлектроники,
зам. декана, факультет электроники, Санкт-
Петербургский государственный электро-
технический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова
(Ленина), Санкт-Петербург, Россия
✉ sokolovaeknik@yandex.ru

E. N. Muratova,
PhD in technical sciences, associate professor,
department of micro- and nanoelectronics, deputy
dean, faculty of electronics, St. Petersburg state
electrotechnical university «LETI», Saint-Petersburg,
Russia



А. В. Соломонов,
д. ф.-м. н., профессор, кафедра микро-
и наноэлектроники, Санкт-Петербургский
государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова
(Ленина), Санкт-Петербург, Россия
✉ alexander.v.solomonov@gmail.com

A. V. Solomonov,
doctor of physics and mathematics,
professor, department of micro- and
nanoelectronics, St. Petersburg state
electrotechnical university «LETI», Saint-
Petersburg, Russia



М. А. Трусов,
к. ф.-м. н., директор по науке,
ООО «Нова СПб», Россия
✉ m.trusov@ntmtdt.nl

M. A. Trusov,
PhD in physics and mathematics, director
of science, LLC «Nova SPb», Russia

Введение. В СПбГЭТУ «ЛЭТИ» открыт Центр сканирующей зондовой микроскопии. Особенностью центра является тесная кооперация СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и группы компаний ООО «Нова СПб» — лидеров по разработке аналитического оборудования сканирующей зондовой микроскопии в России. Создание Центра обусловлено необходимостью обеспечения лидерских позиций РФ в приоритетных направлениях радиоэлектроники.

Цели работы. Данная статья освещает вопрос развития новых методов нанодиагностики и применение их в различных направлениях радиоэлектроники.

Материалы и методы. В этой части обзора рассмотрены материалы и методы, которые применялись ООО «Нова СПб» и СПбГЭТУ «ЛЭТИ» для развития возможностей нового аналитического оборудования. В основу Центра заложены принципы смены оборудования, принадлежащего ООО «Нова СПб», по мере развития новых типов приборов, подготовка профессиональных кадров для ООО «Нова СПб» и организаций, использующих ее оборудование, а также активное участие сотрудников Центра в решении современных актуальных задач науки и техники.

Результаты. Рассмотрены результаты, уже полученные в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» с использованием принципов активной метрики, и первоочередные задачи в области создания высокоэффективных солнечных элементов на основе перовскитов и тандемных конструкций с использованием перовскитов.

Заключение. Развитие методик активной метрики с открытием Центра СЗМ подтверждает перспективность их применения и позволяет расширить цели и задачи в области микро- и наноэлектроники, оптоэлектроники, сенсорики и др., а также развить работы по развитию функциональных возможностей аналитического приборостроения. Уникальное оборудование и подготовленные профессиональные кадры позволяют решать многие актуальные задачи в области радиоэлектроники и нанотехнологии.

Introduction. The Scanning Probe Microscopy Center has been opened at St. Petersburg Electrotechnical University «LETI». A special feature of the center is the close cooperation of St. Petersburg Electrotechnical University «LETI» and the LLC «Nova SPb» group of leading companies in the development of analytical equipment for scanning probe microscopy in Russia. The need to ensure the leadership position of the Russian Federation in priority areas of radio electronics is the reason for the creation of this Center.

Aim. This article covers the development of new nanodiagnosics methods and their application in various areas of radio electronics.

Materials and methods. This part of the review discusses the materials and methods that were used by LLC «Nova SPb» and St. Petersburg Electrotechnical University «LETI» to develop the capabilities of new analytical equipment and the achieved indicators. For this purpose, the Center is based on the principles of changing equipment owned by LLC «Nova SPb» as new types of devices develop, training professional personnel for LLC «Nova SPb» and organizations using its equipment, as well as the active participation of Center employees in solving modern pressing problems of science and technology.

Results. The results obtained at St. Petersburg Electrotechnical University «LETI» using the principles of active metrics, and priority tasks in the field of creating highly efficient solar cells based on perovskites and tandem structures using perovskites are considered.

Conclusion. The development of active metrics techniques with the opening of the SPM Center confirms the prospects of their application. This will allow scientists to expand the goals and objectives in the field of micro- and nanoelectronics, optoelectronics, sensors, etc., as well as develop work on developing the functionality of analytical instrumentation. Unique equipment and trained professional personnel will allow the SPM Center to solve many pressing problems in the field of radio electronics and nanotechnology.

Ключевые слова: сканирующая зондовая микроскопия, атомно-силовая микроскопия, ближнепольная оптическая микроскопия, активная метрика, солнечные элементы, нанотехнологии.

Keywords: scanning probe microscopy, atomic force microscopy, near-field optical microscopy, active metrics, solar cells, nanotechnology.

Введение

Центр сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), открытый в декабре 2023 г. в СПбГЭТУ «ЛЭТИ», пополнил перечень исследовательских центров СЗМ, работающих в России. Например, в области радиоэлектроники с 2003 г. эффективно работает региональный центр в Рязани (научный руководитель центра — д. ф.-м. н., профессор М. В. Чиркин, директор центра — к. т. н., доцент Н. В. Вишняков). В Санкт-Петербурге активно действует центр SCAMT, открытый ООО «Нова СПб» в ИТМО (руководитель — д. х. н, профессор Е. В. Скорб).

В связи с этим постушают многочисленные вопросы об особенностях вновь открытого центра в «ЛЭТИ», его целях и задачах. Если сравнивать с основными направлениями деятельности регионального центра в Рязани, то на первый взгляд многие задачи являются близкими (разработка новых принципов формирования наноструктур с использованием теории самоорганизации; развитие зондовых методов сканирующей микроскопии и нанотехнологических операций на технике атомно-силовой (АСМ) и сканирующей туннельной (СТМ) микроскопии; зондовые нанотехнологии (структурно-фазовая и нанолитографическая модификация поверхности твердых тел и квантово-размерных объектов); измерение электрофизических и фотоэлектрических параметров наноматериалов, микро- и наноструктур твердотельной электроники и солнечных элементов; разработка новых методов исследования электрофизических параметров полупроводниковых и диэлектрических материалов). Тем не менее, существуют принципиальные научно-организационные отличия.

Принципы организации работы Центра, определяющие цели, сводятся к следующим.

Во-первых, это объединенный центр СЗМ, техническое оборудование которого изготовлено и является собственностью ООО «Нова СПб» (руководитель — к. ф.-м. н. Д. А. Козодаев). Закладывая этот принцип в организацию центра, мы стремились избежать, казалось бы, неминуемого старения аналитического оборудования в центрах. В созданном центре СЗМ предусмотрено обновление оборудования на новые версии разрабатываемых сканирующих микроскопов.

Во-вторых, предполагается мощная профессиональная подготовка и переподготовка операторов технологов, владеющих передовыми знаниями как в области наноматериаловедения и нанотехнологии, так и в области приборостроения. Контингент подготавливаемых специалистов формируется из обучающихся студентов и аспирантов СПбГЭТУ «ЛЭТИ», которые,

при достижении профессионального уровня, будут привлекаться к решению новейших задач современной радиоэлектроники, а также к реализации новых приборных решений. Профессиональная подготовка будет проводиться с учетом возрастных потребностей в сотрудниках ООО «Нова СПб», а также для оказания помощи коллективам, приобретающим оборудование ООО «Нова СПб».

В-третьих, в центре будут развиваться исследования по актуальным вопросам микро- и нанoeлектроники, оптоэлектроники, сенсорики и др., а также работы по развитию функциональных возможностей аналитического приборостроения.

При этом штатный персонал как СПбГЭТУ «ЛЭТИ», так и группы компаний ООО «Нова СПб», получает возможность повышать научную квалификацию через аспирантуру и докторантуру СПбГЭТУ «ЛЭТИ» путем защиты диссертационных работ.

Задача удовлетворения желания большого количества обучающихся — пройти подготовку в центре СЗМ — будет решаться самым демократичным способом. На первом этапе зачисляются все. После изучения теоретических курсов и освоения начальных навыков экспериментальной метрики будет проведена система отборочных экзаменов.

Уже подготовлены программные вопросы по знаниям теории и достижениям передовых коллективов, работающих в направлениях радиоэлектроники. Эти программы основаны на накопленном опыте проведения видеолекций ООО «Нова СПб» с приглашением ведущих ученых России. Материалы этих видеосеминаров имеются в открытом доступе в интернете [1]. На их основе будут систематизированы программные вопросы для углубленной подготовки профессионалов материаловедов — аналитиков по избранным вопросам сканирующей зондовой микроскопии.

Занятия по профессиональной подготовке обучающихся предполагается проводить в форме общего семинара с активным обсуждением. Рассматривается вопрос о публикации базовых лекций, входящих в программу, в виде развернутых презентаций. Сформирована отборочная редколлегия во главе с Д. А. Козодаевым (ООО «Нова СПб»).

Открытие центра СЗМ в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» также имеет еще одно преимущество, связанное с существованием на базе университета федерального учебно-методического объединения (председатель — д. ф.-м. н., проф. А. В. Соломонов) по укрупненной группе специальностей и направлений 11.00.00 «Электроника, радиотехника и системы связи», включающая научно-методические советы по направлениям подготовки «Электроника и нанoeлектроника» и «Радиотехника». Таким образом, задачи центра СЗМ

всегда будут скорректированы общероссийскими задачами в области обучения по радиоэлектронике.

Уникальное оборудование и подготовленные профессиональные кадры позволят решать многие актуальные задачи в области радиоэлектроники и нанотехнологии. Они включают в себя наноскопию распределения шероховатости, фрактальности, упругости, поверхностного потенциала и др. по поверхности; наноспектроскопию электрофизических, оптических и магнитных свойств наноматериалов; новые техники нанолитографии, включая локальное анодное окисление, технологию *dir-rep* («перьевую ручку»), статическую и динамическую силовую литографию, и др., а также новые методы манипулирования атомами, молекулами, коллоидными квантовыми точками, углеродными нанотрубками. Станет возможным проведение разработок новых методик на основе концепций ориентированного сращивания, сборки мезокристаллов и мезокристаллических наноструктур с минеральными мостиками.

Материалы и методы

В идеологию развития новых методов и методик положены принципы активной метрики, согласно которой исследователь-аналитик не просто исследует образцы, полученные от технолога, а проводит целенаправленные дополнительные технологические операции для обеспечения возможности получения принципиально новых данных о свойствах материалов. Ранее авторами впервые были измерены составы конгруэнтного плавления внутри узкой области гомогенности полупроводниковых фаз переменного состава, разработаны способы разрачивания ограненных монокристаллов из паровой фазы без возникновения дополнительных блоков и другие методики, которые ранее считались принципиально невыполнимыми.

Для развития новых разделов фотоники, оптоэлектроники, одноэлектроники, сенсорики в Центре СЗМ будут осуществляться и развиваться функциональные возможности атомно-силовой микроскопии, ближнепольной микроскопии и др. видов сканирующей зондовой микроскопии, включая также оригинальные совместные с ООО «Нова СПб» разработки по модификации функциональных свойств нанозондов.

Особый интерес представляет развитие нанотехнологий для прогресса в области искусственного интеллекта (мемристоры, нейроморфные сети).

Рассмотрим подробнее имеющийся задел. В СПбГЭТУ «ЛЭТИ» есть все необходимые предпосылки для работы Центра СЗМ. Исторически учебно-методические разработки в ЛЭТИ по физике и технологии СЗМ проводятся с 2003 г. [2, 3].

Необходимо отметить, что Д. А. Козодаев — к. ф.-м. н., выпускник кафедры микроэлектроники и аспирантуры СПбГЭТУ «ЛЭТИ», а тема его диссертации «Электретный эффект в структурах Si-SiO_2 и $\text{Si-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ », защищенной в 2002 г., представляется актуальной для развития современных методов СЗМ на основе эффектов внутреннего трения.

Важным фактором являются активные совместные исследования ООО «Нова СПб» и СПбГЭТУ «ЛЭТИ», которые проводятся в течение многих лет.

Среди последних результатов следует отметить зонд ближнепольного оптического микроскопа [4], в котором ультрафиолетовым излучением возбуждается фотолюминесценция видимого диапазона перовскитных коллоидных квантовых точек. Это дает преимущество из-за отсутствия необходимости подведения электропитания. Отметим также развитие работ в данном направлении, в [5] флуоресцентный зонд выполнен на основе коллоидных квантовых точек, не содержащих токсичные атомы свинца.

Важным результатом является разработка аперидической дифракционной решетки, щели которой расположены в соответствии с распределением нетривиальных нулей дзета-функции Римана [6]. Проанализированы ряды Фурье по корням дзета-функции Римана и найдены точные количественные соотношения для положений и интенсивностей появляющихся в таких спектрах пиков. Методами силовой нанолитографии (*plowing nanolithography*) создан действующий прототип такой аперидической решетки. Экспериментально получена картина дифракции, для которой положение дифракционных пиков соответствует простым числам и их степеням.

У пользователей вызывает повышенный интерес развитие в ООО «Нова СПб» приборов с новыми функциональными возможностями [7, 8].

В течение многих лет приборы ООО «Нова СПб» отлично зарекомендовали себя в научном сообществе, как инструменты высокого класса, отлично подходящие для решения сложных задач наноматериаловедения для радиоэлектроники с исследованием распределения различных физических свойств по поверхности нанообъекта синхронно с топографической съемкой, в частности электрических, магнитных и механических. Более подробно об особенностях комплексных СЗМ методик измерений можно прочесть в книге [9].

С учетом новых возможностей оборудования ООО «Нова СПб», стало возможным получать уникальные результаты в зондовых исследованиях сегнетоэлектриков [7], особенно в силовой микроскопии пьезоотклика. Высокопрофессиональная зондово-спектральная измерительная система нового поколения конструктивно предусматривает максимально гибкую архитектуру. В ней заложено множество возможностей для реализации самых сложных научных экспериментов, как в оптической спектроскопии так и в зондовой наноскопии.

Спектральная часть новой измерительной системы ООО «Нова СПб» изначально спроектирована под удобную интеграцию с атомно-силовым микроскопом (см. рис. 1), и позволяет довольно легко выйти на режим зондового усиления спектрального сигнала, типа TERS и TEP. В настоящее время ООО «Нова СПб» ведет опытно-конструкторские работы по расширению функциональности зондово-спектральных измерительных систем в области реализации мультифотонных процессов, в том числе с высоким временным

разрешением и с возможностью построения гипер-спектральных карт нелинейных зондово-оптических взаимодействий.

Стремясь к развитию производства зондового и спектрального оборудования на территории России, группа компаний ООО «Нова СПб» уже разработала и самостоятельно серийно выпускает твердотельные термостабилизированные лазеры видимого и ближнего ИК диапазона для рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии стационарных состояний, которые можно использовать как с техникой производства ООО «Нова СПб», так и с приборами сторонних производителей.

Конструктивная схема лазерных источников построена на интеграции специально отобранных лазерных диодов с отражающими объемными брэгговскими решетками для выделения и стабилизации единственной моды в спектре излучения. Лазеры отличает высокая стабильность по мощности, узкая ширина линии излучения, гауссовский профиль пучка, высокий коэффициент подавления боковых мод. ООО «Нова СПб» выпускает лазерные источники в диапазоне мощностей от десятков до сотен мВт, в вариантах исполнения с открытым пучком на выходе и с заведением излучения в оптическое волокно.

Из-за ухода с российского рынка популярных в оптических научных лабораториях фирм – производителей ПЗС камер и матриц для них, ООО «Нова СПб» инициировала перспективный проект по собственному производству охлаждаемых малошумящих ПЗС камер видимого диапазона для спектральной техники, максимально локализованному на территории России, включая электронику и управляющее ПО. ООО «Нова СПб» планирует в скором времени выйти на серийное производство ПЗС камер; предполагается, что они будут применяться не только со спектральными приборами производства ООО «Нова СПб», но и в других сложных оптических экспериментах.

Совместно с ООО «Нова СПб» ученые из СПбГЭТУ «ЛЭТИ» проводят пионерские разработки тестовых структур с калиброванными значениями высот слоев в субнанометровом масштабе [20]. Такие структуры создаются путем циклической термической механической деформации при низких температурах с вы-

давливанием на поверхность дислокаций и появлением одноатомных ступеней.

В [10] получена метрологическая поверхность со ступенями с атомно-гладкими гранями, высоты которых имеют калиброванный размер, кратный высоте одного монослоя, на примере эпитаксиальных слоев теллурида свинца с подслоем фторида кальция на подложках монокристаллического кремния с кристаллографической ориентацией (111). Боковые стенки ступеней ограничены по кристаллографическим плоскостям, относящимся к семейству {100}, стенки ступеней наклонены на углы $54,7^\circ$ и $144,7^\circ$ к плоскости основания тестового образца. Предложены рекомендации по применению калибровочных образцов для серии эпитаксиальных слоев теллурида свинца (111) для оценки аппаратной функции зондов. Наличие таких стандартов расширяет возможности анализа особенностей взаимодействий различных сил (Ван-дер-ваальсовых, кулоновских, π - π стэкинг) в нангстромном масштабе.

Особо отметим результаты разработки ООО «Нова СПб» для наномасштабных исследований магнитных материалов [11], один из авторов которой – к. т. н. С. В. Костромин – выпускник аспирантуры кафедры микро- и нанoeлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

Из результатов этого научно-технического направления выделим генератор магнитного поля на основе постоянных магнитов, позволяющий в ходе СЗМ экспериментов наводить на образце тангенциальное поле величиной до 0,25 Тл и нормальное поле величиной до 0,11 Тл, без использования каких-либо систем охлаждения.

Также стоит обратить внимание на новый управляющий СЗМ контроллер, разработанный ООО «Нова СПб», отличающийся рекордными возможностями в части функционала обработки сигналов, гибким конфигурированием, и открытой архитектурой, и позволяющий упростить интеграцию СЗМ в более сложные нанотехнологические комплексы.

В сочетании с новым управляющим ПО такой программно-аппаратный комплекс позволит исследователям получить новые результаты в экспериментах в режиме магнитно-силовой микроскопии (об этом СЗМ методе подробно написано в [12]).

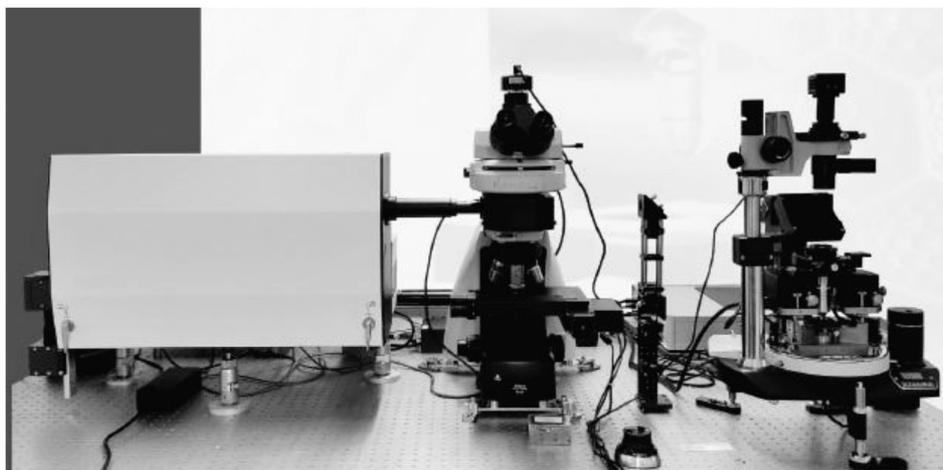


Рис. 1. Новое аналитическое оборудование ООО «Нова СПб» [11]

Результаты

Открытие объединенного центра сканирующей микроскопии в СПбГЭТУ «ЛЭТИ», несомненно, окажет влияние на повышение уровня научных исследований по приоритетным направлениям, возрастут возможности реализации активной метрики с использованием нового аналитического оборудования.

Проиллюстрируем синергетический эффект применения принципа активной метрики [1] на нескольких примерах методик, разработанных в СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

На рис. 2 приведено АСМ изображение поверхности слоев $\text{PbTe}(111)/\text{BaF}_2$ с применением дополнительных процессов по принципам активной метрики [10].

Воздействием деформационных сил в переменных температурных полях из-за различия параметров кристаллических решеток формируется и выявляется тонкая структура, вскрывающая особенности протекания процессов роста. Из рис. 2 можно сделать вывод о том, что в выбранных термодинамических условиях эпитаксиальный рост слоев $\text{PbTe}(111)$ на подложках фторида бария осуществляется послойно вокруг винтовых дислокаций. Стали визуально очевидными данные о реализации условий роста, при которых скорость роста определяется скоростью встраивания атомов, адсорбированных на поверхности подложки. Причем влияние барьера Швобеля заметно и приводит к выравниванию по ширине соседних террас (ступеней роста). Ширина террас — важный параметр, также как и полосы, образованные при выдавливании дислокаций по плоскостям скольжения. Видна ориентация направления роста, соответствующая оси 3-го порядка. Столь высокое разрешение получено по методике [13] с использованием высот ступеней при определении аппаратной функции зонда.

На рис. 3 приведен пример, в котором активная метрика была применена для вскрытия процессов самоорганизации внутри зерен поликристаллических ИК-излучателей на основе твердых растворов селенида свинца-селенида кадмия. Для оптимизации свойств поликристаллических ИК-фотоприемников и излучателей традиционно применяют сенсбилизирующие отжиги. Теоретические модели подробно рассмотрены в [14].

Процессы оптимизации ИК-излучателей отличаются от процессов оптимизации свойств фотоприемников, хотя и имеют ряд похожих операций. В обоих случаях применяют отжиг в кислородсодержащей атмосфере с добавкой иода. Применение иода позволяет замедлять рост оксидной оболочки, тем самым влияя на процессы проникновения и легирования зерна кислородом, а также изменяя (из-за эффекта Киркендалла) разные значения коэффициентов диффузии кислорода вглубь зерна и диффузии свинца и кадмия из зерна через оксидную оболочку. Пока толщина оксидной оболочки не достаточно большая обмен будет приводить к образованию пустот во внутризеренном пространстве (из-за больших значений коэффициентов диффузии металлов по сравнению с коэффициентом диффузии кислорода). Вдобавок для улучшения рекристаллизации внутри зерна добавляют избыток PbJ_2 .

При температурах отжига выше температуры плавления PbI_2 происходит рекристаллизация внутри зерна, образуется система субзерен, вакансии и примеси выдавливаются на поверхность субзерен, возрастает фотолюминесценция. Концентрация «нанобугорков» возникает в исчезающих (зарастающих) остаточных местах выхода перколяционных каналов через слой оксидной оболочки, окисление добавочных избыточных атомов приводит к созданию «нанокуполов». Чем больше добавка PbI_2 в исходную шихту, тем выше и доля пустот во внутризеренном пространстве,

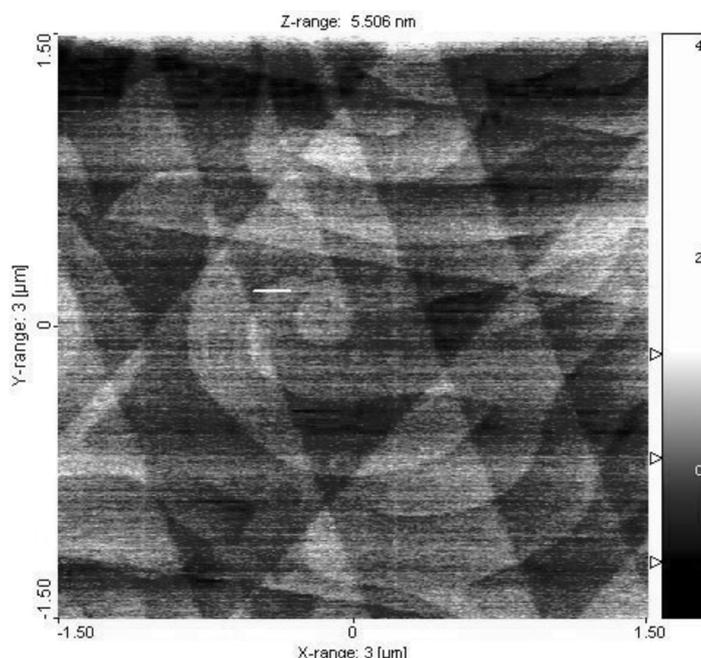


Рис. 2. Рельеф поверхности слоев $\text{PbTe}(111)/\text{BaF}_2$, размер скана 3×3 мкм: размах высот 5,5 нм

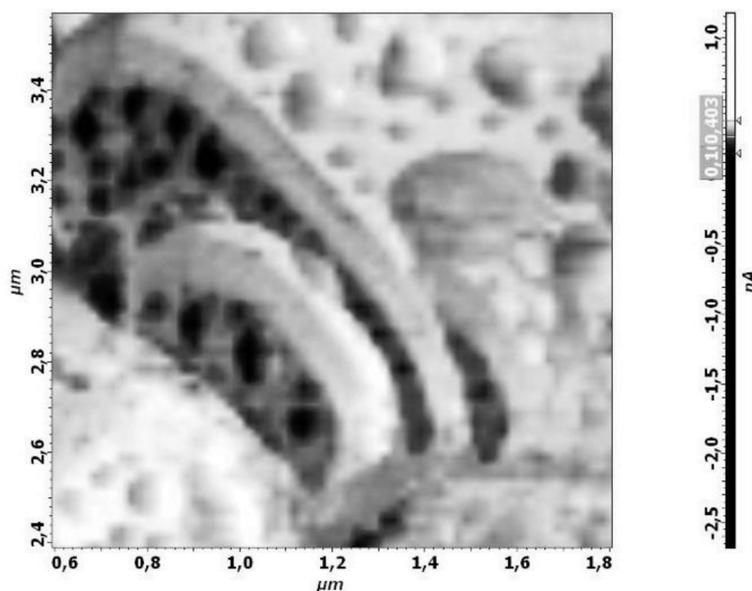


Рис. 3. Участки срезов зерен твердых растворов селенида свинца-селенида кадмия после их механического сечения зондом

которые подвергаются процессам самоорганизации [10, 14].

Из рис. 3 видно, что введение активной метрики, включающей методики на основе комбинации методов АСМ, латеральной сканирующей микроскопии и механической нанолитографии (срез зерна), впервые обеспечило уникальные возможности диагностики и контроля наноструктурированных композитных материалов, включая строение слоя, образования оксидных оболочек, внутризеренную перестройку.

Из примеров применения принципов активной метрики по модификации зондов сканирующей зондовой микроскопии для получения принципиально новых возможностей ограничимся иллюстрацией созданного в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» зонда с управляемыми

электрофизическими свойствами (рис. 4). На рис. 4 представлен модифицированный промышленный проводящий зонд марки NSG03/W2C, с созданным на острие шариком из полианилина (PANI), что позволяет без замены зонда использовать АСМ-методику. Это обусловлено способностью полианилина на много порядков изменять электропроводность от проводящего до диэлектрического состояния.

Специальные вопросы получения самоорганизованных слоев полианилина, использованные в этой методике модификации, изучались в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и подробно рассмотрены в [15].

Научно-технические решения, обеспечивающие формирование «шарика» только на острие зонда, давно актуальны для сканирующей зондовой микроскопии.

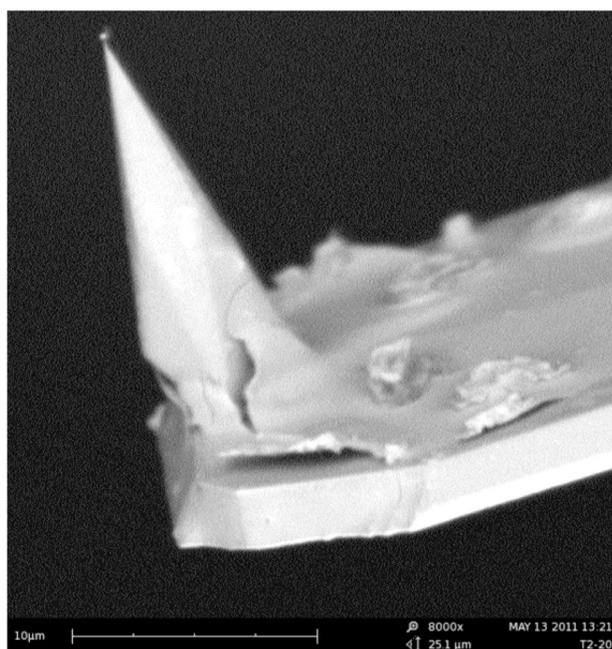


Рис. 4. Промышленный проводящий зонд марки NSG03/W2C, модифицированный созданным на острие шариком из полианилина

Особенно востребованы такие зонды при анализе полимеров и биологических объектов. Но также можно создавать зонды для локальной нанометровой диагностики магнитных свойств (частицы из магнитных материалов), для регистрации отдельных спинов с помощью эффекта детектирования и магнитного резонанса (частицы наноалмазов с азотными вакансиями), для усиления оптического сигнала в конфокальном микроскопе, интегрированном в АСМ с помощью эффекта гигантского усиления комбинационного рассеяния света (золотые или серебряные частицы) [16]. Основа методик процитированных авторов состоит в обработке кончика зонда клеящим материалом при небольших каплях клея.

Методика, разработанная в СПбГЭТУ «ЛЭТИ», основана на процессах самоорганизации при полимеризации.

Первая стадия состояла в формировании на острие зонда капли водного раствора окислителя (пероксидисульфата аммония) и ее высушивании. Затем острие подводили к раствору анилина в толуоле. Все манипуляции подвода и погружения зонда в каплю реакционной среды проводятся с использованием Ntegra Thermo устройства. Взаимодействие окислителя с анилином приводит к росту полимерных цепей. Поскольку мономер находился в органическом растворителе, где персульфат не растворяется, полимеризация анилина протекала только в зоне локализации окислителя. Данным методом была проведена функционализация серии новых зондов марок NSG01 и NSG03/W₂C.

Особо отметим, что методика синтеза PANI на зонде с использованием пероксидисульфата аммония была успешной и приводила к нанесению прочно закрепленного «островка» полианилина на острие. Хорошая адгезия объяснялась тем, что на зонд сорбировался не готовый полимер, а низкомолекулярные интермедиаты окислительной полимеризации — циклические димеры анилина, которые затем инициировали гетерофазный рост полимерных цепей непосредственно на поверхности зонда [16].

Из запланированных совместных работ СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и ООО «Нова СПб» выделим исследования, направленные на расширение аналитических возможностей при решении материаловедческих

задач в области современных солнечных элементов. В СПбГЭТУ «ЛЭТИ» выполняется международный грант совместно с Республикой Беларусь по развитию солнечных элементов. За текущий год получены новые результаты по созданию солнечных элементов с улучшенной конструкцией активного слоя и транспортных слоев для носителей заряда [17-19].

Исследования солнечных элементов на основе перовскитов — глобальная всемирная тема, в которой задействованы сотни организаций. Это обусловлено тем, что в последние годы на органико-неорганических галогенид-перовскитовых солнечных элементах (PSC) получены очень высокие фотоэлектрические показатели при простом и недорогом процессе производства. Этому способствуют сильное поглощение в видимом диапазоне света, регулируемая запрещенная зона и высокая подвижность носителей перовскитных пленок.

Однако для достижения коммерческого уровня стабильность PSC должна быть значительно улучшена. Слой транспорта дырок (HTL) и слой транспорта электронов (ETL) в PSC относительно стабильны, а потеря эффективности и стабильности связана с деградацией перовскитных пленок. Таким образом, огромные усилия прикладываются к поиску эффективных способов пассивации дефектов перовскитных пленок для улучшения качества кристаллизации перовскита с целью достижения высокой эффективности и длительного срока службы.

Из работ по оптимизации эффективности и стабильности PSC известно, что разложение перовскитов обычно начинается на интерфейсах между перовскитами и дырочным/электронным транспортирующими уровнями (HTL/ETL).

Для пассивации дефектов разрабатывают многочисленные способы регулирования поверхностных потенциалов перовскитов, многие исследования проведены по модификации интерфейса органическими/полимерными молекулами с функциональными группами. Считаются перспективными и методики, использующие низкоразмерные перовскиты. Проводятся эксперименты по созданию 2D/3D пассивирующих гетероструктур на основе перовскитов [20].

Методики формирования 2D/3D пассивирующих гетероструктур основаны на целенаправленном отклонении от устойчивой структуры путем легирования и выхода за пределы принципа толерантности Гольдшмидта. Иными словами уже возникли новые научные направления: аддитивная инженерия, инженерия интерфейсов, стратегия 2D/3D пассивирующих гетероструктур.

Много попыток посвящено созданию смешанных перовскитов для повышения устойчивости к воздействию излучения, тепла, кислорода и влаги. В смешанных кристаллах возникают барьеры и повышается энергия активации диффузионных процессов ионов, возникающих при деградации. К задачам, требующим применения локальных методов анализа, относятся и такие как модификация перовскито-перовскитных тандемов, тандемов «перовскит-кремний», варизонных структур активного слоя, поисковые работы по созда-

Таблица 1
Характеристики объемных перовскитных материалов

Перовскит	Фактор толерантности	Ширина запрещенной зоны
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	0,83	1,55
CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	0,83-0,85	1,85
CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Br _x	0,81-0,83	1,6-2,3
CH ₃ NH ₃ PbBr _{3-x} Cl _x	0,81-0,85	2,2
CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	0,81	2,3
CsPbI ₃	0,81	1,65
CH ₃ NH ₃ SnI ₃	0,97	1,30

нию эффективных перовскитных солнечных элементов, не содержащих токсичные атомы свинца.

Известны значения ширины запрещенной зоны и рассчитанные значения фактора толерантности для объемных перовскитных материалов для солнечной энергетики (табл. 1).

Однако, для развития знаний о деградации и создании новых методик аддитивной инженерии, инженерии интерфейсов, стратегии 2D/3D пассивирующих гетероструктур представляются важными реализации локального наноанализа с использованием потенциальных возможностей центра сканирующей зондовой микроскопии.

Заключение

В статье рассмотрены современные состояния нанодиагностики методами сканирующей зондовой микроскопии, развитыми в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и реализованными на базе Центра СЗМ. Показана важность и актуальность открытия объединенного Центра, который, несомненно, окажет влияние на повышение

уровня научных исследований по приоритетным направлениям. Это в свою очередь приведет к расширению возможностей реализации активной метрики с использованием нового аналитического оборудования.

Отмечена перспективность применения методов СЗМ для решения актуальных задач по повышению эффективности и улучшению стабильности солнечных элементов на основе перовскитов. С открытием центра сканирующей микроскопии в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» возникли условия создания новых методик активной метрики для наноскопии поверхности в слоях и на интерфейсе, снятия характеристик деградации перовскитов с анализом диффузии ионов и перераспределения электрических зарядов методом зонда Кельвина, развития экспериментальных техник локальной рамановской спектроскопии и ближнепольной оптической микроскопии.

* * *

Авторы выражают благодарность за частичную финансовую поддержку гранта российского научного фонда № 23-42-10029 от 20.12.2022, <https://rscf.ru/project/23-42-10029>.

Список использованных источников

- <https://ntmdt-russia.com/application/webinar>.
- В. А. Мошников, Ю. М. Спивак, П. А. Алексеев, Н. В. Пермяков. Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. 144 с.
- Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование/Под ред. В. А. Мошников, О. А. Александровой. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015. 248 с.
- А. О. Белорус, А. И. Пастухов, С. Ю. Краснобородько и др. Зонд ближнепольного оптического микроскопа. Патент на изобретение RU 2731164 C1, 31.08.2020. Заявка № 20201101147 от 11.03.2020.
- Д. А. Козодаев, О. А. Корепанов, В. А. Мошников. Флуоресцентный зондовый датчик на основе ККТ систем I-III-VI//Сборник трудов: «Химическая термодинамика и кинетика». Сборник научных трудов XII Международной научной конференции. Великий Новгород, 2022. С. 154-155.
- A. E. Madison, D. A. Kozodaev, A. N. Kazankov et al. Aperiodic diffraction grating based on the relationship between primes and zeros of the Riemann zeta function//Technical Physics. 2024. Vol. 69. № 4. P. 620-624.
- Д. А. Козодаев, С. И. Нестеров, М. А. Трусов. Современные научные инструменты для наномасштабных исследований ферроэлектрических материалов//XXIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы. Тверь, 2023. С. 30.
- И. А. Новиков, Д. А. Козодаев, В. А. Мошников. Исследование наноразмерных структур с использованием эффекта внутреннего трения//В кн.: Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника. Тезисы докладов Всероссийской научной молодежной конференции. Санкт-Петербург, 2023. С. 30.
- S. Kalinin, A. Gruverman (eds.). Scanning Probe Microscopy of Functional Materials: Nanoscale Imaging and Spectroscopy. Springer, 2010. 563 p.
- Д. А. Козодаев, А. Ю. Гагарина, Ю. М. Спивак и др. Тестовые структуры на гетероэпитаксиальных слоях PbTe(111)-on-Si со ступенчатым характером субмикронного рельефа поверхности//Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2023. № 15. С. 127-134. doi: 10.26456/pcascpn/2023.15.127.
- Д. А. Козодаев, С. В. Костромин, М. А. Трусов. Современные научные инструменты для наномасштабных исследований магнитных материалов//VIII Всероссийская конференция по наноматериалам. Москва. 21-24 ноября 2023 г. Сборник материалов. М.: ИМЕТ РАН, 2023. 348 с.
- Н. Р. Hopster. Eperen. Magnetic microscopy of nanostructures. Springer, 2005. 334 p.
- В. А. Мошников, Ю. М. Спивак. Метрологический тестовый образец. Патент РФ № 95396 U1. Оpubл. 27.06.2010. Бюл. №18. МПК G01B15/00 2010.
- В. А. Мошников, Ю. М. Спивак, Е. В. Мараева. Глава 1. Методики атомно-силовой микроскопии для диагностики наноструктурированных слоев в монографии «Физика и технология наноструктурированных функциональных материалов»/Под ред. С. Д. Ханина и Ю. А. Кумзерова. СПб.: Изд. Военной академии связи, 2023. 392 с.
- M. Shishov, V. Moshnikov, I. Sapurina. Self-organization of polyaniline during oxidative polymerization: formation of granular structure//Chemical Papers. 2013. Vol. 67. № 8. P. 909-918.
- Н. В. Пермяков, Ю. М. Спивак, В. А. Мошников и др. Новые возможности зондов атомно-силовой микроскопии при функционализации полианилином//Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2018. Т. 60. № 3 С. 262-272. doi: 10.7868/S2308112018030100.
- А. А. Рябко, М. К. Овезов, А. И. Максимов и др. Конкурирующие механизмы роста при формировании поликристаллической пленки MAPbI₃//Вестник НовГУ. 2023. 3 (130). С. 365-373. doi: 10.34680/2076-8052.2023.1(132).365-373.
- Е. Н. Муратова, И. А. Врублевский, А. К. Тучковский и др. Получение пленок меди с развитой морфологией поверхности и микрокристаллической структурой при высоких плотностях тока//Вестник НовГУ. 2023. 3 (132). 357-364. doi: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).357-364
- Е. Н. Муратова, В. А. Мошников, А. Н. Алешин, и др. Исследование и оптимизация процессов кристаллизации растворов гибридных галогенидных перовскитов состава CH₃NH₃PbI₃//Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 6. С. 662-671. doi: 10.31857/S013266512360022X.
- Y. Huang, Z. Yuan, J. Yang et al. Highly efficient perovskite solar cells by building 2D/3D perovskite heterojunction in situ for interfacial passivation and energy level adjustment//Sci China Chem. 2023. 66. P. 449-458. <https://doi.org/10.1007/s11426-022-1436-7>.

References

- <https://ntmdt-russia.com/application/webinar/>
- V. A. Moshnikov, Yu. M. Spivak, P. A. Alekseyev, N. V. Permuakov. Atomno-silovaya mikroskopiya dlya issledovaniya nanostrukturirovannykh materialov i pribornykh struktur [Atomic force microscopy for the study of nanostructured materials and instrumental structures]. Textbook. manual, St. Petersburg: Publishing house of St. Petersburg Electrotechnical University «LETI», 2014. 144 p.
- Novyye nanomaterialy. Sintez. Diagnostika. Modelirovaniye [New nanomaterials. Synthesis. Diagnostics. Modeling]: monograph/Ed. V. A. Moshnikov, O. A. Alexandrova. St. Petersburg: Publishing house of St. Petersburg Electrotechnical University «LETI», 2015. 248 p.
- A. O. Belorus, A. I. Pastukhov, S. Yu. Krasnoborod'ko et al. Zond blizhnepol'nogo opticheskogo mikroskopa [Near-field optical microscope probe]. Patent RU 2731164 C1, 31.08.2020. № 20201101147, 2020.
- D. A. Kozodayev, O. A. Korepanov, V. A. Moshnikov. Fluorestsennyy zondovyy datchik na osnove KKT sistem I-III-VI [Fluorescent probe sensor based on CQD systems I-III-VI]//Collection of works: «Chemical thermodynamics and kinetics». Collection of scientific papers of the XII International Scientific Conference. Veliky Novgorod, 2022. P. 154-155.
- A. E. Madison, D. A. Kozodaev, A. N. Kazankov et al. Aperiodic diffraction grating based on the relationship between primes and zeros of the Riemann zeta function//Technical Physics. 2024. Vol. 69. № 4. P. 620-624.
- D. A. Kozodayev, S. I. Nesterov, M. A. Trusov. Sovremennyye nauchnyye instrumenty dlya nanomasshtabnykh issledovaniy ferroelektricheskikh materialov [Modern scientific

- instruments for nanoscale research of ferroelectric materials]//XXIII All-Russian Conference on the Physics of Ferroelectrics. Theses. Tver, 2023. P. 30.
8. I. A. Novikov, D. A. Kozodayev, V. A. Moshnikov. Issledovaniye nanorazmernykh struktur s ispol'zovaniyem effekta vnutrennego treniya [Study of nano-sized structures using the effect of internal friction]//In the book: Physics of semiconductors and nanostructures, semiconductor opto- and nanoelectronics. Abstracts of reports of the All-Russian Scientific Youth Conference. St. Petersburg, 2023. P. 30.
 9. S. Kalinin, A. Gruverman (eds.). Scanning Probe Microscopy of Functional Materials: Nanoscale Imaging and Spectroscopy. Springer, 2010. 563 p.
 10. D. A. Kozodayev, A. Yu. Gagarina, Yu. M. Spivak et al. Testovyye struktury na geteroepitaksial'nykh sloyakh PbTe(111)-on-Si so stupenchatym kharakterom submikronnogo rel'yefa poverkhnosti [Test structures on heteroepitaxial layers of PbTe(111)-on-Si with a stepped nature of the submicron surface relief]//Physico-chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. 2023. № 15. P. 127-134. doi: 10.26456/pcascnn/2023.15.127.
 11. Kozodayev D.A., Kostromin S.V., Trusov M.A. Sovremennyye nauchnyye instrumenty dlya nanomasshtabnykh issledovaniy magnitnykh materialov [Modern scientific instruments for nanoscale research of magnetic materials]. VIII All-Russian Conference on Nanomaterials. Moscow. November 21-24, 2023 / Collection of materials. M.: IMET RAS, 2023. P. 348.
 12. H. P. Hopster. Oepen. Magnetic microscopy of nanostructures. Springer, 2005. 334 p.
 13. V. A. Moshnikov, Yu. M. Spivak/ Metrologicheskiy testovyy obrazets [Metrological test sample]. Patent RF № 95396 U1, 2010.
 14. V. A. Moshnikov, Yu. M. Spivak, E. V. Maraeva. Metodiki atomno-silovoy mikroskopii dlya diagnostiki nanostrukturirovannykh sloyev [Atomic force microscopy techniques for diagnosing nanostructured layers]. Chapter 1 in the monograph: Physics and technology of nanostructured functional materials/Ed. S. D. Khanina and Yu. A. Kumzerova. St. Petersburg: Publishing House of the Military Academy of Communications, 2023. 392 p.
 15. M. Shishov, V. Moshnikov, I. Sapurina. Self-organization of polyaniline during oxidative polymerization: formation of granular structure//Chemical Papers. 2013. Vol. 67. № 8. P. 909-918.
 16. N. V. Permyakov, Yu. M. Spivak, V. A. Moshnikov et al. Novyye vozmozhnosti zondov atomno-silovoy mikroskopii pri funktsionalizatsii polianilinom [New possibilities of atomic force microscopy probes during functionalization with polyaniline]//High-molecular compounds. Series A. 2018. Vol. 60. № 3. P. 262-272. doi: 10.7868/S2308112018030100.
 17. A. A. Ryabko, M. K. Ovezov, A. I. Maksimov et al. Konkuriyushchiye mekhanizmy rosta pri formirovani polikristallicheskoy plenki MAPbI3 [Competing growth mechanisms during the formation of a polycrystalline film MAPbI3]//Bulletin of Nov State University. 2023. 3 (130). P. 365-373. doi: 10.34680/2076-8052.2023.1(132).365-373.
 18. E. N. Muratova, I. A. Vrublevsky, A. K. Tuchkovsky et al. Preparation of copper films with developed surface morphology and microcrystalline structure at high current densities [Preparation of copper films with developed surface morphology and microcrystalline structure at high current densities]//Bulletin of NovSU. 2023. 3 (132). 357-364. doi: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).357-364.
 19. E. N. Muratova, V. A. Moshnikov, A. N. Aleshin et al. Issledovaniye i optimizatsiya protsessov kristallizatsii rastvorov gibridnykh galogenidnykh perovskitov sostava CH3NH3PbI3 [Research and optimization of crystallization processes for solutions of hybrid halide perovskites with the composition CH3NH3PbI3]//Physics and Chemistry of Glass. 2023. Vol. 49. № 6. P. 662-671. doi: 10.31857/S013266512360022X.
 20. Y. Huang, Z. Yuan, J. Yang et al. Highly efficient perovskite solar cells by building 2D/3D perovskite heterojunction in situ for interfacial passivation and energy level adjustment//Sci China Chem. 2023. 66. P. 449-458. <https://doi.org/10.1007/s11426-022-1436-7>.