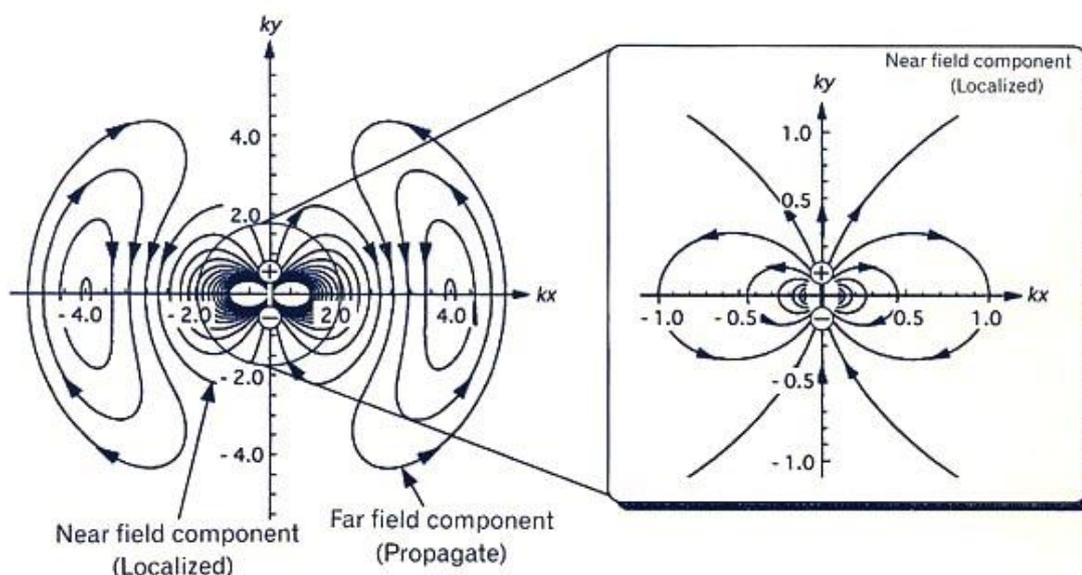


А.В. Федоров, А.В. Баранов, А.П. Литвин, С.А. Черевков

Специальные методы измерения физических величин

Учебное пособие



Санкт-Петербург

2014

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И
ОПТИКИ**

А.В. Федоров, А.В. Баранов, А.П. Литвин, С.А. Черевков

Специальные методы измерения физических величин



Санкт-Петербург

2014

Федоров А.В., Баранов А.В., Литвин А.П., Черевков С.А. Специальные методы измерения физических величин. Учебное пособие. – СПб: НИУ ИТМО, 2014. – 127 с. Рис.78. Библ. 127.

В учебном пособии рассматриваются современные экспериментальные методы изучения наноструктур, включая электронную и атомно-силовую микроскопию, рентгеновскую спектроскопию, а также стационарную и нестационарную оптическую спектроскопию.

Учебное пособие предназначено для обучения магистров по направлению 200700 «Фотоника и оптоинформатика» в рамках Магистерской программы 200700.68 «Физика наноструктур» для изучения дисциплины «Специальные методы измерения физических величин». Материал может быть рекомендован для студентов старших курсов физико-технических специальностей, а также при подготовке магистров и аспирантов, специализирующихся в области применения оптических методов в нанотехнологиях.

Рекомендовано УМО вузов Российской Федерации по образованию в области приборостроения и оптоэлектроники для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки магистратуры 12.04.03 (200700) «Фотоника и оптоинформатика». Протокол заседания Президиума УМО № 2 от 09.04.2014.



© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2014

© Федоров А.В., Баранов А.В., Литвин А.П., Черевков С.А. 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
Список основных обозначений	9
РАЗДЕЛ 1. НАНОСТРУКТУРЫ. МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ДИАГНОСТИКИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ	11
Глава 1. Общие представления о наноструктурах, методах и технике исследования и диагностики нанобъектов	11
§ 1.1. Типы наноструктур	11
§ 1.2. Технологии формирования наноструктур	18
1.2.1. Нанолитография	19
1.2.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия	20
1.2.3. Осаждение из газовой фазы	21
1.2.4. Металлоорганический синтез коллоидных квантовых точек	23
§ 1.3. Методы определения морфологии наноструктур	24
1.3.1. Электронная микроскопия	24
1.3.2. Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия	28
1.3.3. Малоугловое рентгеновское рассеяние, рентгено- фазовый анализ	31
1.3.4. Спектроскопия низкочастотного комбинационного рассеяния света	32
§ 1.4. Методы оптической характеристики химического состава, электронной и колебательной энергетической структуры нанобъектов	33
1.4.1. Абсорбционно-люминесцентная спектроскопия	33

1.4.2.	Спектроскопия комбинационного рассеяния света	34
1.4.3.	Ближнепольная сканирующая оптическая микроскопия	35
Глава 2. Электронная микроскопия		37
§ 2.1.	Просвечивающая электронная микроскопия	37
2.1.1.	Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа	37
2.1.2.	Прямые методы исследования объектов пленка-подложка и дисперсных объектов	39
2.1.3.	Исследование процессов зарождения и роста тонких пленок	41
2.1.4.	Изучение нанорельефа массивных образцов с помощью просвечивающего электронного микроскопа	43
2.1.5.	Анализ кристаллической структуры образцов методом дифракции электронов с помощью просвечивающего электронного микроскопа	44
§ 2.2.	Сканирующая электронная микроскопия	45
2.2.1	Формирование изображения	45
§ 2.3.	Химический анализ нанообъектов с помощью электронных микроскопов	46
Глава 3. Сканирующая зондовая микроскопия		45
§ 3.1.	Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)	47
3.1.1.	Физические принципы работы СТМ	47
3.1.2.	Принцип работы туннельной ячейки СТМ	48
3.1.3.	Конструктивные особенности СТМ и основные режимы работы	49
3.1.4.	Формирование и обработка изображений в зондовой микроскопии	50
3.1.5.	Примеры применения СТМ, предельно достижимые параметры, уникальные исследования	49
§ 3.2.	Атомно-силовая микроскопия	50
3.2.1.	Описание и принцип действия АСМ	50

3.2.2.	Зонды атомно-силовых микроскопов	51
3.2.3.	Основные режимы работы АСМ	53
3.2.4.	Примеры применения АСМ, предельно достижимые параметры, уникальные исследования	53
Глава 4. Методы рентгеновской диагностики наноструктур		56
§ 4.1.	Рентгеновский фазовый анализ. Определение химического состава и размера наночастиц. Формула Шерера	56
§ 4.2.	Малоугловое рентгеновское рассеяние. Определение размеров наночастиц. Формула Гинье	59
РАЗДЕЛ 2. МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ НАНОСТРУКТУР		61
Глава 5. Оптическая микроскопия наноструктур		61
§ 5.1.	Введение в оптическую микроскопию	61
§ 5.2.	Традиционная оптическая микроскопия	61
5.2.1.	Методы светлого и темного поля, фазового и интерференционного контрастов	62
5.2.2.	Поляризационная микроскопия анизотропных материалов	66
§ 5.3.	Люминесцентная микроскопия	66
5.3.1.	Люминесцентные лазерные сканирующие микроскопы	70
5.3.2.	Конфокальная люминесцентная микроскопия	70
5.3.3.	Техника микрофлюориметрии и микро комбинационного рассеяния света	72
Глава 6. Ближнепольная оптическая микроскопия		75
§ 6.1.	Физические основы ближнепольной оптической микроскопии (БСОМ)	75
§ 6.2.	Апертурная БСОМ	76
§ 6.3.	Безапертурная БСОМ	78
§ 6.4.	Усиленное острием комбинационное рассеяние света нанообъектов (TERS-спектроскопия)	80

РАЗДЕЛ 3. СТАЦИОНАРНАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОСТРУКТУР	82
Глава 7. Измерение параметров электронной энергетической структуры наночастиц	82
§ 7.1. Методы абсорбционной спектроскопии	84
§ 7.2. Выжигание долгоживущих спектральных провалов в неоднородно уширенном спектре поглощения	85
§ 7.3. Методы люминесцентного анализа	88
7.3.1. Метод заполнения электронных состояний	89
7.3.2. Анализ спектров возбуждения люминесценции	92
7.3.3. Размерно-селективные люминесцентные методы	93
Глава 8. Особенности комбинационного рассеяния света наноструктурами	98
§ 8.1. Физические основы комбинационного рассеяния света	99
8.1.1. Нерезонансное комбинационное рассеяние, классическое описание	99
8.1.2. Нерезонансное комбинационное рассеяние, основы квантового описания	103
8.1.3. Резонансное комбинационное рассеяние	104
§ 8.2. Спектры возбуждения резонансного комбинационного рассеяния и их использование для изучения электронной структуры квантовых нанокристаллов	105
§ 8.3. Особенности фононного спектра нанокристаллов.	106
§ 8.4. Низкочастотное комбинационное рассеяние на акустических фононах - определение размеров нанокристаллов	108
Глава 9. Методы и техника исследования динамики электронных возбуждений	110
§ 9.1. Понятие об иерархии характерных времен эволюции возбуждений в полупроводниковых структурах	110
§ 9.2. Метод синхронного детектирования в регистрации оптических откликов	111

§ 9.3.	Прямые измерения кинетики люминесценции: техника коррелированного счета одиночных фотонов и стрик-камера	112
9.3.1.	Техника коррелированного счета одиночных фотонов	112
9.3.2.	Стрик-камера	114
§ 9.4.	Техника ап-конверсии	116
§ 9.5.	Использование метода накачка-зондирование	117
§ 9.6.	Когерентный контроль квазиупругого вторичного свечения, вторичного свечения с участием фононов и термализованной люминесценции	118
	Список литературы	120

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий учебный курс представляет собой развернутое введение к магистерской дисциплине «Специальные методы измерения физических величин». В рамках курса студенты должны получить представление о физических основах и приборной реализации современных экспериментальных методов измерения физических величин, характеризующих параметры наноструктур, наноматериалов и наносистем. Студенты должны понять роль различных методов, используемых при исследовании наноструктурных объектов, ознакомиться с инструментальным обеспечением измерений, получить представление о конструктивных решениях применяемой аппаратуры и организации эксперимента. Студенты должны изучить достижения микроскопии в области исследования и контроля параметров наноструктурных систем при использовании методов электронной микроскопии, сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии, а также рентгеновской спектроскопии, позволяющих проследить процессы зарождения и роста наноструктур и определять морфологию исследуемых образцов, в том числе, размеры, форму и взаимное положение единичных нанообъектов. Магистранты должны получить представление об особенностях методов оптической спектроскопии в контексте изучения энергетических и динамических характеристик наносистем. В данном курсе особое внимание уделяется спектроскопии комбинационного рассеяния, спектроскопии выжигания долгоживущих провалов и кинетической спектроскопии сверхвысокого временного разрешения, методам определения химического состава, строения и внутренних напряжений в наноструктурах. На конкретных примерах магистранты должны проследить алгоритм и логику современного эксперимента с наноструктурными объектами и их аналогами.

Список основных обозначений

КТ – квантовая точка

КЯ- квантовая яма

КР – комбинационное рассеяние света

ГКР – гигантское КР

БСОМ – ближнепольная сканирующая оптическая микроскопия

УОКР – усиленное острием КР

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscopy

СЗМ – сканирующий зондовый микроскоп

СТМ – сканирующий туннельный микроскоп

АСМ – атомно-силовой микроскоп

НКР – низкочастотное комбинационное рассеяние света

РМУ – рентгеновское рассеяние под малыми углами

РФС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФА – рентгеновский фазовый анализ

МЗС – метод заполнения состояний

ВДСП – выжигание долгоживущих спектральных провалов

СВЛ – спектр возбуждения люминесценции

КСОФ – коррелированный счет одиночных фотонов

ПЗС-матрица – (сокр. от «прибор с зарядовой связью») или CCD-матрица (сокр. от англ. CCD, «Charge-Coupled Device»)

ТКР – температурный коэффициент расширения

SPSTM – spin polarized scanning tunneling microscopy

e и h – электрон и дырка

v и c – обозначения валентной зоны и зоны проводимости полупроводника, соответственно

E_{Ex} и E_g – энергии экситона и запрещенной зоны в объемном материале, соответственно

$\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ – приведенная масса электрона и дырки с массами m_e и m_h , соответственно

$M = m_e + m_h$ – трансляционная масса экситона

$\hbar\omega_B$ и $\hbar\omega_L$ – энергии возбуждающего и испущенного фотонов

$\gamma_{n,n-1}$ – скорость релаксации носителя из n -го состояния в $n-1$

FLN – Fluorescence Line Narrowing – метод сужения линии люминесценции

КТ – квантовая точка

LO-фонон – продольный оптический фонон
 Ti:Spph – кристалл сапфира, активированный титаном
 РЛ – резонансная люминесценция
 ϵ_0 и ϵ_∞ – статическая и высокочастотная диэлектрические
 проницаемости среды, соответственно
 ϵ – тензор поляризуемости материала (тензор КР)
 e_L, e_S – единичные вектора поляризации возбуждающего и рассеянного
 света
 $d\sigma^{KP}/d\Theta$ – дифференциальное сечение КР
 k_L, k_s и q – волновые вектора возбуждающего света, рассеянного света и
 фонона
 СВ КР – спектр возбуждения КР
 РКР – резонансное КР
 ТО-фононы – поперечные оптические фононы
 СО-фононы – поверхностные оптические фононы
 АФ – акустические фононы
 РНКР – резонансное НКР
 ПМ – поляризационная микроскопия
 DIC – метод дифференциального интерференционного контраста
 ЛП – локальные плазмоны
 TERS – Tip-Enhanced Raman Scattering (усиленное острием КР)
 НЗ – метод накачка-зондирование

РАЗДЕЛ 1. НАНОСТРУКТУРЫ. МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ДИАГНОСТИКИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ

Глава 1. Общие представления о наноструктурах, методах и технике исследования и диагностики нанобъектов

§ 1.1. Типы наноструктур

Наноструктурами называются материальные объекты с характерными размерами от 1 до 100 нм, по крайней мере, в одном измерении. Наноструктуры обладают уникальными физико-химическими параметрами, которые существенно отличаются от свойств атомов, молекул и твердых тел и которые зависят от характерного размера наноструктур. Последнее обстоятельство открывает широкие возможности целенаправленной манипуляции физико-химическими параметрами наноструктур путем изменения не только их химического состава, но главным образом их размеров и формы. Именно эта обстоятельство определяет практический интерес к *нанотехнологии* – разработке и использованию методов управления уникальными физико-химическими параметрами наноструктур. Нанотехнология включает в себя развитие научных основ возникновения уникальных свойств наноструктур и разработку технологий формирования наноструктур с заданными свойствами для различных приложений.

Наноструктуры являются основой практически всех современных приборов и устройств электроники, фотоники и оптоинформатики, которые широко применяются в повседневной жизни, например, аудио и видео системы, мобильные телефоны и компьютеры, а также в большинстве областей человеческой деятельности, начиная от производства и кончая медициной и образованием (Рис. 1.1 и 1.2).

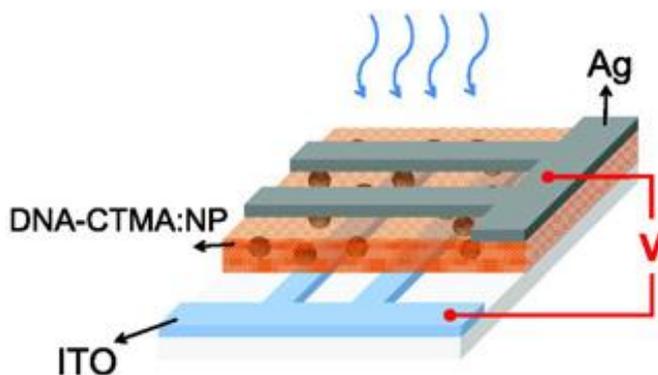


Рис 1.1. Фотохимический сенсор на основе наночастиц (NP).

Можно сделать вывод, что уровнем проникновения наноструктур в жизнь человека, определяется ее качество. В связи с этим, первостепенное значение приобретают технологии создания наноструктур различного типа, их развитие и совершенствование.

Фундаментальные и прикладные исследования в области нанотехнологий должны привести к революционным изменениям в материаловедении и производстве, нанoeлектронике, медицине и здравоохранении, энергетике, биотехнологиях, информационных технологиях и национальной безопасности.

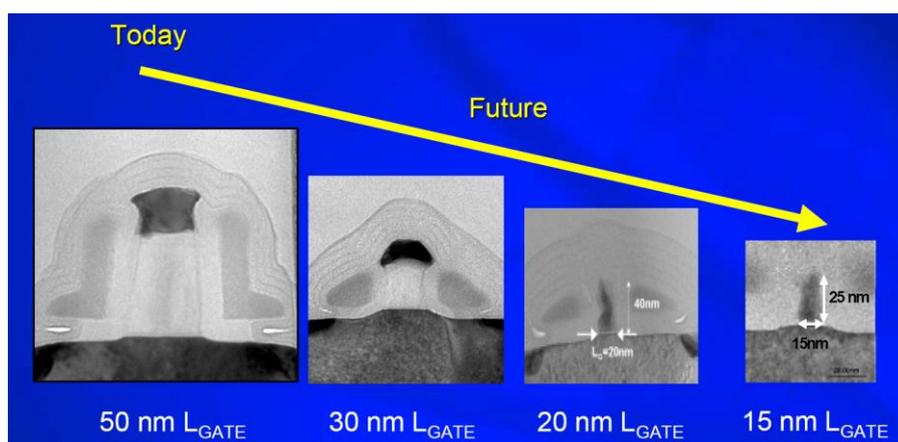


Рис. 1.2. Транзисторы фирмы Intel [1.1].

Следует различать единичные наноструктуры (тонкие пленки, нанонити, наночастицы, нанокластеры) и более сложные наноструктурированные объекты, сформированные тем или другим способом из упорядоченных или разупорядоченных единичных наноструктур, используемых в качестве «строительных» блоков. Примерами таких сложных наноструктур являются многослойные (до нескольких сотен слоев) структуры из тонких пленок, одно- и многослойные структуры из нанонитей, наночастиц и нанокластеров, дендритные структуры и кластеры микронных размеров из разупорядоченных нанокристаллов. Физические свойства сложных наноструктур часто определяются не только свойствами единичных наноструктур, но и их взаимодействием между собой и окружением.

Анализ современных методов и техники экспериментального исследования параметров наноструктур наиболее полно можно провести на примере наночастиц, для изучения которых используется весь арсенал современной техники физического эксперимента. Остановимся на типах наночастиц более подробно. *Наночастицы* это диэлектрические, полупроводниковые или металлические образования с характерными размерами от 1 до 100 нм. Они могут иметь четкую фазовую границу (частицы одного материала в другом, включая вакуум

или воздух) или не иметь ее (структурные неоднородности внутри одного материала (ситаллы), стационарные или динамические кластеры).

Наночастицы с фазовой границей обладают механическими, термодинамическими и химическими (каталитическими) свойствами, отличающимися от свойств обычных материалов. Различия возникают в основном из-за того, что по мере уменьшения размеров наночастиц их физико-химические параметры все в большей степени определяются эффектами, связанными с наличием поверхности, в то время как вклад эффектов объема, которые в основном и определяют физические параметры макрообъектов, уменьшается. Дальнейшее уменьшение размеров наночастиц ниже некоторого предела, определяемого их материалом, приводит к пространственному квантованию трансляционного движения элементарных возбуждений (экситонов, электронов, дырок, фононов и др.) в наночастицах (квантовых точках) и, следовательно, к существенному изменению энергетической структуры квазичастиц и взаимодействия между ними. Это в свою очередь приводит к формированию уникальных оптических и электрических параметров наночастиц и их сильной зависимости от размера и формы.

В тоже время, существующие технологии не позволяют получать наночастицы одинакового размера. Всегда возникают ансамбли наночастиц, характеризующиеся некоторым распределением по размерам, что приводит к соответствующему разбросу физических параметров ансамбля и, в частности, к неоднородному уширению их оптических спектров. Поэтому при исследовании наноструктур особую важность приобретают оптические методы исследования неоднородно уширенных систем, позволяющие извлекать информацию о параметрах одиночной наноструктуры.

Поскольку физико-химические параметры наночастиц существенным образом зависят от их геометрических параметров, то экспериментальные исследования наночастиц начинаются с определения их размера, формы и взаимного расположения.

Рассмотрим несколько примеров наноструктур. Как отмечалось выше, свойства материалов в нанометровом масштабе могут сильно отличаться от свойств материалов большого размера (объемных материалов). Когда размер материала уменьшается, то вначале его свойства не меняются, затем при уменьшении размера возникают небольшие изменения свойств и, наконец, когда размер материала становится меньше 100 нм могут возникнуть драматические изменения свойств материала [1.2-1.4].

Если материал пространственно ограничен в одном, двух, трех измерениях, то возникают

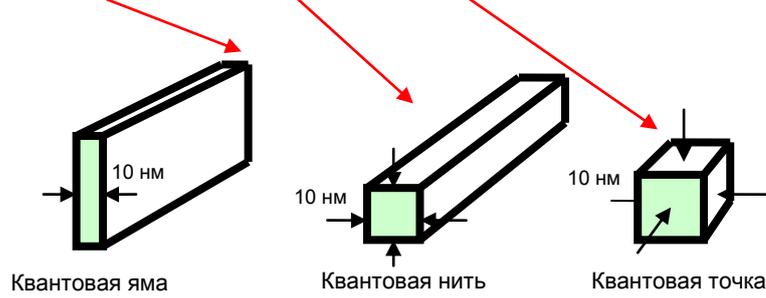


Рис. 1.3. Элементарные наноструктуры.

Определение «квантовая» в терминах квантовая яма, нить и точка показывает, что в этих объектах имеет место эффект размерного квантования. Эффект размерного квантования связан с тем, что пространственное ограничение движения электронов, дырок, экситонов, колебаний решетки и других волн и частиц приводит к сильной перестройке их энергетического спектра и модификации взаимодействия волн и частиц друг с другом и внешними полями. В результате физические свойства наноструктур существенно отличаются от свойств объемных материалов. На рис. 1.4 – 1.6 представлены примеры изображений реальных наноструктур, полученные с помощью электронного микроскопа.

Примеры единичных наноструктур

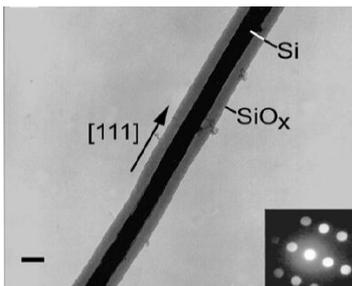
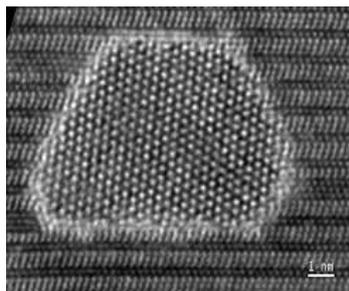
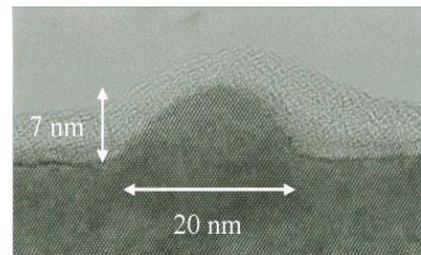


Рис. 1.4. Квантовая нить [1.1].



Квантовая точка CdSe в SiO₂.



Квантовая точка InAs в GaAs

Примеры сложных наноструктур, образованных из единичных: квантовых ям (Рис. 1.5)

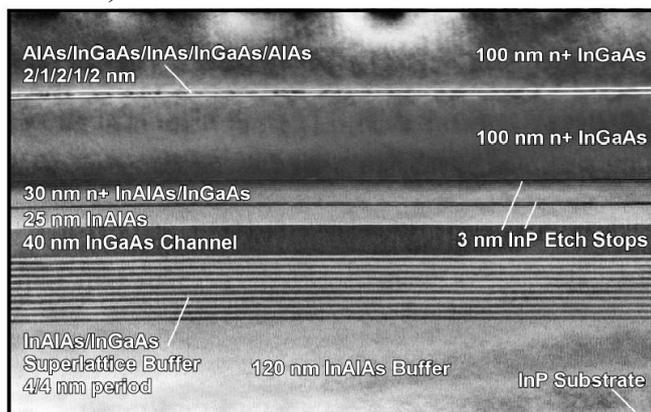


Рис. 1.5. Сложная наноструктура, состоящая из многих квантовых ям.

и квантовых точек

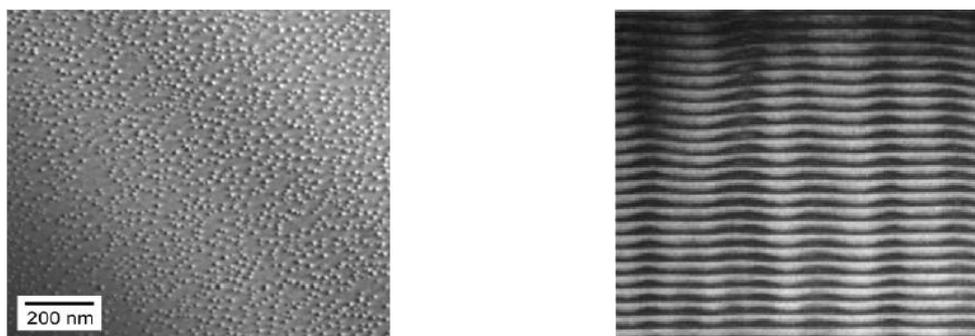


Рис. 1.6. Двухмерные и трехмерные массивы квантовых точек.

Существуют еще, по крайней мере, три элементарных нанообъекта, привлекающие внимание исследователей и разработчиков. Речь идет о фуллеренах, углеродных нанотрубках и графене.

Фуллерены— молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода (другие формы — алмаз, карбин и графит) и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трехкоординированных атомов углерода [1.5,1.6]. В молекулах фуллеренов атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, из которых составлена поверхность сферы или эллипсоида. Самый симметричный и наиболее полно изученный представитель семейства фуллеренов — фуллерен C_{60} , в котором углеродные атомы образуют усеченный икосаэдр, состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников и напоминающий футбольный мяч (рис. 1.7).

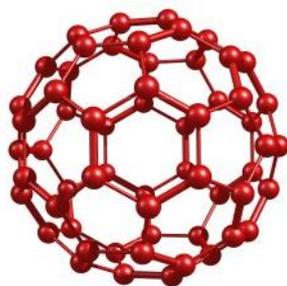


Рис. 1.7. Схематическое изображение молекулы фуллерен C_{60} [1.6].

Следующим по распространённости является фуллерен C_{70} , отличающийся от фуллерена C_{60} вставкой пояса из 10 атомов углерода в экваториальную область C_{60} , в результате чего молекула C_{70} оказывается вытянутой и напоминает своей формой мяч для игры в регби.

Углеродные нанотрубки— это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена [1.5].

Идеальная нанотрубка представляет собой свёрнутую в цилиндр графитовую плоскость, то есть поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода (рис. 1.8). Результат такой операции зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации, в свою очередь, задаёт хиральность нанотрубки, которая определяет, в частности, её электрические характеристики.

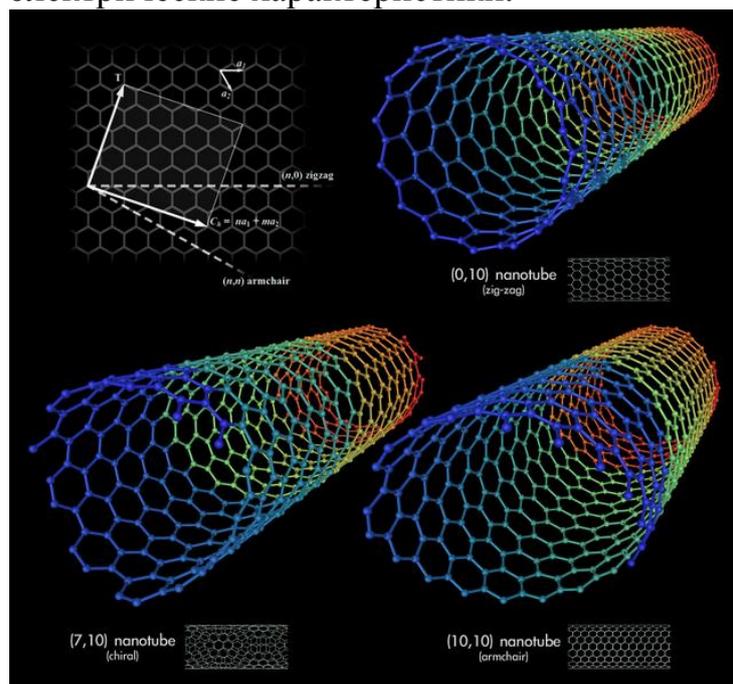


Рис. 1.8. Типы однослойных углеродных нанотрубок.

Углеродные нанотрубки бывают однослойными (одностенными) и многослойными (многостенными). Многослойные нанотрубки (рис. 1.9) отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций.

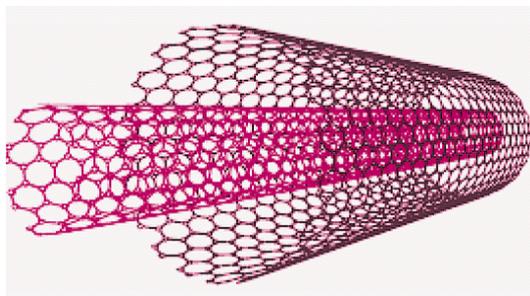


Рис. 1.9. Схематическое изображение многостенной углеродной нанотрубки.

Графен (*graphene*) — двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, соединенных посредством sp^2 связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку (рис. 1.10) [1.5].

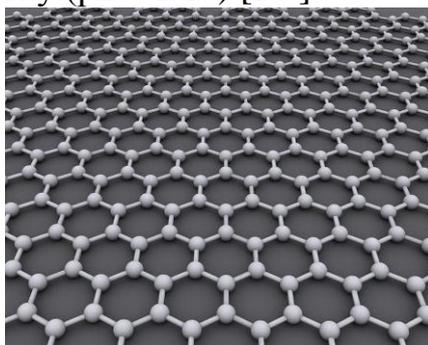


Рис. 1.10. Схематическое изображение «листа» графена.

Его можно представить как одну плоскость графита, отделённую от объёмного кристалла. По оценкам, графен обладает большой механической жёсткостью и хорошей теплопроводностью (~ 1 ТПа и $\sim 5 \times 10^3$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ соответственно). Высокая подвижность носителей заряда делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности, как будущую основу нанoeлектроники и возможную замену кремния в интегральных микросхемах.

Один из существующих в настоящее время способов получения графена, в условиях научных лабораторий основан на механическом отщеплении или отшелушивании слоёв графита. Он позволяет получать наиболее качественные образцы с высокой подвижностью носителей. Такой метод не предполагает использования в масштабном производстве, поскольку это ручная процедура. Другой известный способ — метод термического разложения подложки карбида кремния

гораздо ближе к промышленному производству. Поскольку графен впервые был получен только в 2004 году, он ещё недостаточно хорошо изучен и привлекает к себе повышенный интерес. Из-за особенностей энергетического спектра носителей графен проявляет специфические, в отличие от других двумерных систем, электрофизические свойства.

§ 1.2. Технологии формирования наноструктур

Нанотехнологии стали востребованы после того, как появились технологии и инструменты, позволяющие манипулировать веществом на наноскопическом уровне, а также осуществлять контроль и диагностику нанообъектов [1.8].

Важнейшим направлением в нанотехнологии является постоянное совершенствование методов нанопроизводства. В нанотехнологиях применяются два принципиально разных подхода к обработке вещества и созданию наноизделий и наноструктур: технологии **«сверху-вниз»** (top-down) и **«снизу-вверх»** (bottom-up). Подход **«сверху-вниз»** - обработка вещества с последовательным уменьшением размеров до требуемых (нанометровых) размеров (рис. 1.11). Наноструктура создается в объемном материале. К технологиям, которые используют подход **«сверху-вниз»** можно отнести фотолитографию и рентгенолитографию. Если в результате применения этих методов получают нанообъекты, то они могут быть названы нанолитографией.



Рис. 1.11. Схематическое изображение подход **«сверху-вниз»** - обработки вещества с последовательным уменьшением размеров до нанометровых размеров [1.8].

Подход **«снизу-вверх»** заключается в том, что при создании наноструктур набирают и выстраивают отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру. Этот подход также осуществляется с помощью самосборки или некоторой последовательности химических реакций. Примерами технологий изготовления наноструктур с использованием подхода **«снизу-вверх»** являются молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE - Molecular Beam Epitaxy), различные методы осаждение из газовой фазы (VD - Vapour Deposition), включая осаждение металлоорганических соединений из газовой фазы (MOCVD –

Metalorganic Chemical Vapour Deposition), металлоорганический синтез коллоидных нанокристаллов, методы самоорганизации и т.д.

1.2.1. Нанолитография

Нанолитография [1.9] является естественным развитием методов, используемых на протяжении многих лет в микроэлектронике для производства различных приборов и устройств, в том числе и больших интегральных схем. Традиционно рисунок будущих приборов и схем создается с помощью фотолитографии следующим образом. На первом этапе каким-либо образом изготавливают увеличенное изображение (маску) прибора. Затем это изображение с уменьшением переносится на полупроводниковую пластинку, которая покрыта фоточувствительным слоем (резистом), то есть фотографируется с уменьшением. На рис. 1.12 дано схематическое изображение проекционной системы для процесса фотолитографии.

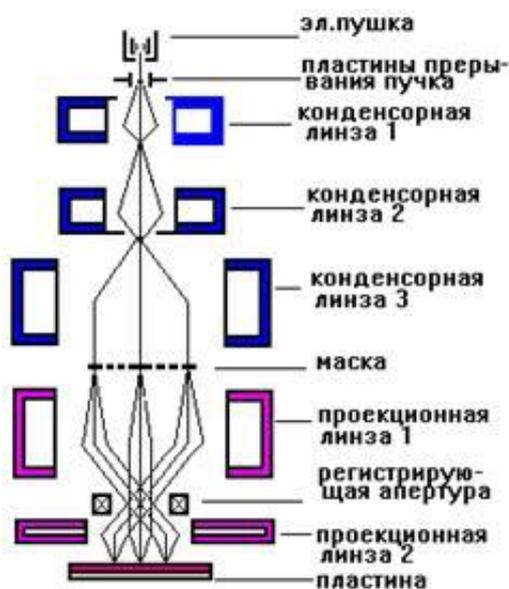


Рис. 1.12. Схематическое изображение проекционной системы для процесса фотолитографии.

После обработки освещенного фоторезиста в специальном составе, удаляющем растворимые участки, образуется рельефное изображение, которое должно быть устойчивым к воздействию технологических факторов, в частности кислот, с помощью которых стравливается полупроводниковая структура.

Следует отметить, что кроме фотолитографии существуют электронно-лучевая и ионно-лучевая литография (рис. 1.13 и 1.14), которые позволяют добиться очень высокого пространственного разрешения создаваемых наноструктур. В этих методах нанобъекты рисуются электронным или ионным пучком.



Рис. 1.13. Электронно-лучевой литограф JBX-9300FS фирмы JEOL [1.11].



Рис. 1.14. Ионно-лучевой литограф ionLine фирмы Raith GmbH [1.12].

1.2.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МВЕ) представляет собой усовершенствованную разновидность метода термического напыления материалов в условиях сверхвысокого вакуума [1.13]. Идею метода МВЕ можно пояснить с помощью блок-схемы технологической установки, изображенной на рис. 1.15. Потoki атомов или молекул создаются в зоне генерации (I) за счет испарения жидких или сублимации твердых материалов, помещенных в эффузионные ячейки (источники). Эффузионная ячейка – это цилиндрический либо конический тигель, на выходе которого имеется круглое отверстие (диафрагма). Для изготовления тиглей часто используют пиролитический графит высокой чистоты или нитрид бора BN. Потoki атомов (молекул) направляются на подложку и осаждаются на ней, образуя пленку из вещества требуемого состава.

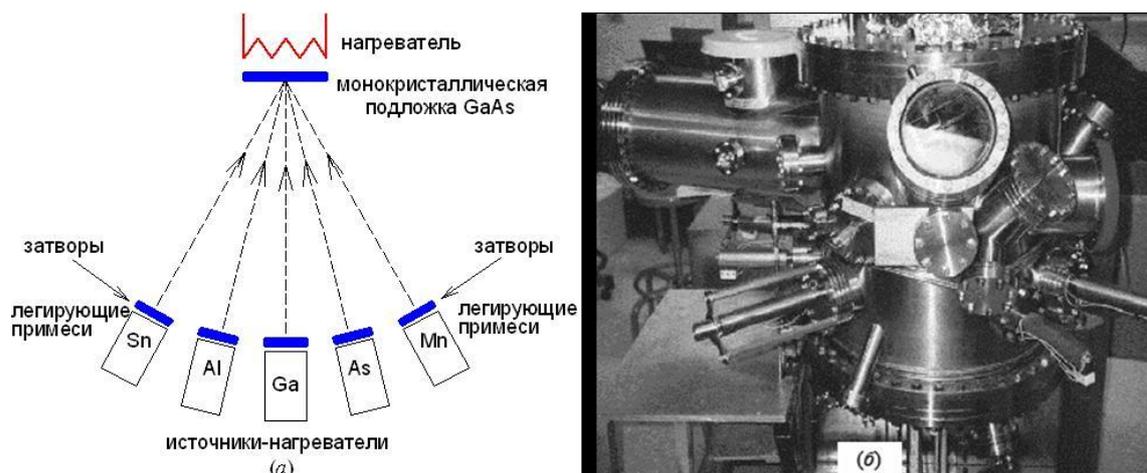


Рис. 1.15. Схема (а) и внешний вид (б) установки для молекулярно-пучковой эпитаксии.

Метод МВЕ позволяет выращивать гетероструктуры заданной толщины с моноатомно гладкими гетерограницами и с заданным профилем легирования. В установках МВЕ имеется возможность исследовать качество пленок «in situ» (то есть прямо в ростовой камере во время роста). Метод МВЕ используется для изготовления квантовых точек, квантовых нитей, квантовых ям, сверхрешеток, плоских волноводов, псевдоаморфных пленок и различных наноструктур для полупроводниковых приборов, например, транзисторов с высокой подвижностью электронов, лазеров, зеркал и т.п. К недостаткам метода можно отнести высокую цену оборудования и исходных материалов, малую скорость роста, сложность поддержания высокого вакуума.

1.2.3. Осаждение из газовой фазы (MOCVD)

В методе MOCVD осуществляется эпитаксиальный рост материалов путем осаждения на подложку продуктов термического разложения (пиролиза) молекул органических газов, содержащих необходимые химические элементы, называется методом осаждения металлоорганических соединений из газообразной фазы. В отличие от МВЕ при MOCVD рост происходит не в вакууме, а в присутствии газа при умеренных давлениях. При комнатных температурах металлоорганические соединения находятся в жидком или даже твердом состоянии. Поскольку эти вещества, как правило, имеют высокое давление паров, их можно легко доставить в зону химической реакции путем продувки газа носителя через жидкости или над твердыми телами, играющими роль источников. В качестве газа носителя используют водород или инертные газы (гелий, аргон). Идею метода MOCVD можно проиллюстрировать с помощью рисунка, схематически изображающего реактор, в котором происходит эпитаксиальный рост структуры (рис. 1.16).

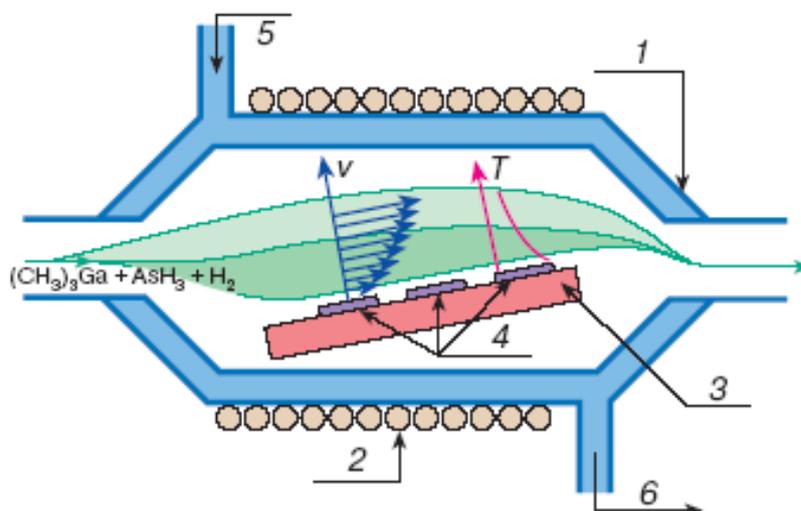


Рис. 1.16. Схема горизонтального реактора открытого типа с охлаждаемыми стенками для MOCVD: 1 – кварцевый корпус, 2 – катушка высокочастотного генератора для нагревания подложки, 3 – блок нагревания, 4 – подложки, 5 – водяное охлаждение (впуск), 6 – водяное охлаждение (выпуск).

Схематически показано распределение скоростей v и температуры T в газовом потоке в диффузионном слое вблизи подложки.

<http://plasma.karelia.ru/>

Кристаллизация материала на нагретой подложке, расположенной в реакторе с холодными стенками, осуществляется при пропускании над ней однородной газовой смеси реагентов с газом-носителем. В результате пиролиза, при котором газообразные соединения разлагаются на компоненты на горячей поверхности, образуется стабильное твердое полупроводниковое соединение. Температура пиролиза составляет 600-800°C. Подложка и растущая пленка обычно нагреваются высокочастотным генератором с частотой 450 кГц. Пиролиз происходит в открытом реакторе при атмосферном или пониженном давлении (~70 мм рт. ст.). Снижая давление газовой смеси при выращивании соединений можно управлять градиентом изменения состава основных компонент и примесей в гетероструктуре. При пониженных давлениях выращивание ведется при больших, чем при атмосферном давлении скоростях газового потока, что позволяет получать более однородные слои.

Методом MOCVD могут быть последовательно выращены многослойные, многокомпонентные эпитаксиальные структуры в едином ростовом цикле, поскольку к реактору можно подключить несколько источников различных материалов и изменять состав газовой смеси в реакторе. Скорость, с которой можно обеспечить нужное изменение, зависит от геометрии реактора и величины полного потока газа через реактор. При высоких скоростях потока изменение состава можно осуществлять достаточно быстро и, следовательно, можно

получать гетеропереходы с резкой гетерограницей. Методом MOCVD можно выращивать структуры достаточно высокого качества с толщиной отдельных слоев, составляющих всего 5-6 межатомных расстояний.

Достоинством технологии MOCVD является возможность получать структуры большой площади с высокой скоростью роста, удовлетворяющие требованиям массового промышленного производства. Следует подчеркнуть, что MOCVD метод является лишь одной, хотя и широко используемой, разновидностью производства наноструктур путем осаждения из газообразной фазы (VP - Vapour Deposition). VP методы можно разделить на два больших класса: химическое (CVD – Chemical Vapour Deposition) и физическое (PVD – Physical Vapour Deposition) осаждение из газообразной фазы [1.14,1.15].

При физическом осаждении (PVD) материал покрытия переходит из твердого состояния в газовую фазу в результате испарения под воздействием тепловой энергии или в результате распыления за счет кинетической энергии столкновения частиц материала. Испарение осуществляется за счет резистивного сопротивления, индукционного нагрева, электронно-лучевых пучков, низковольтной дуги, полого катода, катодной или анодной дуги, лазерного луча. Процессы могут проходить с дополнительной ионизацией или без нее, в среде реакционного газа или без него, с напряжением смещения или без него. Распыление бывает диодное или магнетронное, при постоянном токе или токе высокой частоты, в среде реакционного газа или без него, с напряжением смещения или без него, с дополнительной модификацией магнитного поля (несбалансированной или с замкнутым полем) или без нее.

1.2.4. Металлоорганический синтез коллоидных квантовых точек

Кроме MBE и PVD и CVD технологий, основанных на подходе «снизу-вверх», крайне важным являются использующие тот же подход методы изготовления коллоидных квантовых точек [1.16,1.17]. Коллоидные квантовые точки представляют особый интерес, поскольку являются нанообъектами, которые не связаны жестко с какой-либо матрицей или подложкой. В результате открывается возможность манипуляции этими квантовыми точками при создании композитных материалов или наноустройств. Они могут быть встроены в разнообразные матрицы, высажены на различные поверхности, соединены с другими наночастицами или молекулами, а также использованы в качестве «строительных блоков» при создании наноприборов и изготовлении наноструктур, базирующемся на процессах самоорганизации и фотоиндуцированной и шаблонной наносборки упорядоченных структур с заданными оптическими параметрами.

Основным базовым методом изготовления коллоидных квантовых точек является металлоорганический синтез, в результате которого получаются гидрофобные нанокристаллы. Существуют способы модификации поверхности квантовых точек, позволяющие сделать их гидрофильными. На рис. 1.18 схематически показана квантовая точка типа ядро/оболочка. Именно такие структуры представляют наибольший интерес для приложений, поскольку обладают наибольшим (до 90%) квантовым выходом люминесценции, что позволяет анализировать получаемые нанообъекты оптическими методами.

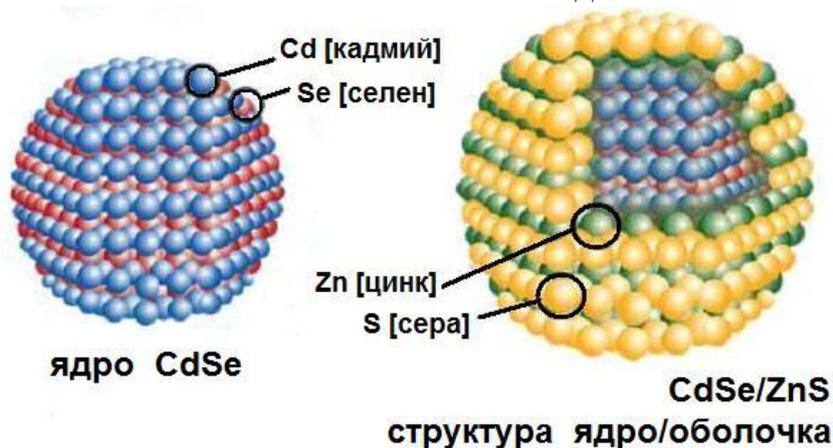


Рис. 1.17. Структура типа ядро/оболочка на примере квантовой точки CdSe/ZnS

§ 1.3. Методы определения морфологии наноструктур

Стремительное развитие нанотехнологий обеспечивается разработкой, совершенствованием и производством соответствующей измерительной и диагностической аппаратуры. Среди всего многообразия измерительно-диагностических систем, используемых в нанотехнологической области, следует выделить наиболее важные группы: электронные микроскопы, зондовые атомно-силовые и туннельные микроскопы, системы широко- и малоуглового рентгеновского рассеяния

1.3.1. Электронная микроскопия

Наиболее распространенными методами определения геометрических параметров наночастиц и взаимного расположения наночастиц на подложках различного типа являются электронная микроскопия, которая разделяется на два типа: просвечивающая электронная микроскопия, ПЭМ (Transmission Electron Microscopy, TEM) и сканирующая электронная микроскопия, СЭМ (Scanning Electron Microscopy, SEM).

Техника электронной микроскопии основана на том, что движущиеся электроны обладают волновыми свойствами аналогичными свойствам пучка электромагнитного излучения (света) и могут быть использованы для формирования изображений, принципиально не отличающихся от изображений формируемых оптическим микроскопом. Как и в оптике, пространственное разрешение определяется здесь дифракционным пределом, то есть длиной волны излучения. Поскольку длина волны движущихся электронов, определяемая их массой и скоростью, на 3-4 порядка меньше длины волны оптического излучения, пространственное разрешение электронной микроскопии может достигать сотых долей нанометра. Поэтому она широко используется для анализа топологии наноструктур с необходимым пространственным разрешением.

В электронном микроскопе электроны, генерируемые обычно за счет термоэлектронной эмиссии, ускоряются электрическим потенциалом и фокусируются электростатическими и электромагнитными линзами на образец. Прошедший или отраженный пучок содержит информацию об электронной плотности участков образца, которая и используется для построения топологического изображения объекта.

Просвечивающая электронная микроскопия использует пучок электронов, который проходит через тонкий образец, взаимодействуя с его элементами по мере прохождения. Изображение, образованное прошедшими электронами, усиливается и фокусируется на приемную площадку детектора. В качестве детектора может использоваться флуоресцирующий экран, с последующей записью и анализом оптического изображения, фотопленка или многоканальные сенсоры типа ПЗС камеры. Более детальное описание техники ПЭМ, ее возможностей и методов использования для анализа наноструктур будет дано ниже в Главе 2. Отметим здесь только, что современные высокоразрешающие ПЭМ (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) [1.62], где изображение формируется в результате интерференции электронных волн с разными фазами (фазово-контрастная техника), а сферические aberrации корректируются специальными программными методами, позволяют исследовать структуры с разрешением до 0,05 нм при увеличении до $5 \cdot 10^7$ раз.

В сканирующем электронном микроскопе, изображение формируется не самим пучком высокоскоростных электронов, а путем детектирования низкоэнергетических вторичных электронов, эмитируемых исследуемой поверхностью под воздействием первичного электронного пучка. В сканирующем электронном микроскопе электронный пучок производит сканирование поверхности образца, при этом детектор регистрирует параметры вторичных электронов в каждой

точке поверхности, таким образом, создавая изображение поверхности объекта. Важно, что с помощью СЭМ можно анализировать не только двумерную, но и трехмерную топологию поверхности объекта, поскольку эта техника имеет существенно большую глубину зрения, чем ТЕМ. В то же время, пространственное разрешение СЭМ, как правило, на порядок величины меньше, чем у ПЭМ и может достигать 0,5–5 нм.

При облучении поверхности пучком быстрых электронов помимо низкоэнергетических вторичных электронов, наблюдается также избирательное отражение быстрых электронов, эмиссия характерного рентгеновского излучения и света (катодолюминесценция). Анализ изображений, формируемых последними двумя процессами, позволяет изучать не только топологию, но и химический состав исследуемой структуры вблизи ее поверхности.

Следует отметить, что техника электронной микроскопии обладает рядом недостатков. В случае ПЭМ она предполагает использование различных достаточно сложных и дорогостоящих процедур приготовления очень тонких образцов (менее 1 мкм), прозрачных для электронного пучка. ПЭМ и СЭМ требуют проведения измерений в условиях высокого вакуума. Кроме того, во многих случаях существует опасность разрушения образца электронным пучком.

На рис. 1.18 показан один из лучших растровых электронных микроскопов высокого разрешения JSM-7500F фирмы JEOL с возможностью анализа углеродных наноматериалов и диэлектрических композитов на их основе. В его конструкции реализована возможность исследования объектов без напыления проводящих покрытий на поверхность образца. Она основана на возможности работы микроскопа в низковольтном режиме «Gentle Beam» (торможение электронов перед образцом и снижение энергии первичного пучка до 100 эВ). В JSM-7500F используется особый электростатический фильтр внутри объективной линзы (г-фильтр) для фильтрации по энергии регистрируемых электронов. С помощью этого фильтра обеспечивается формирование сигнала изображения с управляемой пропорцией долей отражённых и вторичных электронов. Микроскоп может быть укомплектован системой энергодисперсионного микроанализа производства фирмы JEOL. В этом случае аббревиатура модели JSM-7800FA.



1.18. Растровый электронный микроскоп сверхвысокого разрешения JSM-7800F фирмы JEOL.

На рис. 1.19 в качестве примера показан автоэмиссионный просвечивающий электронный микроскоп LIBRA@200FE фирмы Carl Zeiss. Прибор оснащен энергетическим ОМЕГА-фильтром и предназначен для проведения работ и научных исследований в естественных, биологических науках; материаловедении и многих др.



Рис. 1.19. Просвечивающий электронный микроскоп LIBRA@200FE фирмы Carl Zeiss.

Автоэмиссионный просвечивающий электронный микроскоп LIBRA® 200FE объединяет в себе встроенный в колонну энергетический ОМЕГА-фильтр, высокоэффективный автоэмиссионный эмиттер и чрезвычайно эффективную систему освещения образца по Кёлеру. Использование ОМЕГА-фильтра позволяет проводить спектральный анализ для определения химического состава вещества при исследованиях полупроводников, материаловедческом анализе и исследованиях в других областях, а также обеспечивает интегральную фильтрацию изображения. LIBRA®200FE обеспечивает превосходное качество изображения и высокое разрешение на различных образцах во всех режимах.

1.3.2. Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия

В этих методах изображение исследуемой поверхности создается путем растрового (линия за линией) сканирования образца зондом и регистрации взаимодействия зонд/поверхность как функции координаты положения зонда. В сканирующей зондовой микроскопии используются разные типы взаимодействий, в частности, в *сканирующем туннельном микроскопе*, *СТМ (Scanning Tunneling Microscope, STM)* используется эффект квантового туннелирования заряда между проводящими поверхностями. При приближении проводящего зонда к поверхности (полупроводник или металл) на расстояния в единицы нанометров между ними возникает туннельный ток. В процессе сканирования игла движется вдоль поверхности образца (рис. 1.20), туннельный ток поддерживается стабильным за счёт действия обратной связи, и показания следящей системы меняются в зависимости от топографии поверхности.



Рис. 1.20. Схема работы сканирующего туннельного микроскопа.

Для достижения наилучшего пространственного разрешения СТМ техника требует особенно чистых поверхностей и максимально острого зонда. Оптимальным разрешением здесь считается 0.1 нм вдоль поверхности и 0.01 нм в направлении перпендикулярном поверхности. Техника СТМ может быть использована не только в условиях высокого вакуума, но также в воздухе, инертных газах и ряде жидкостей, что позволяет изучать биологические объекты. Рабочий температурный диапазон от нуля до нескольких сотен градусов кельвина.

Атомно-силовой микроскоп (АСМ, AFM — atomic-force microscope) — сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения, основанный на взаимодействии зонда кантилевера с поверхностью исследуемого образца (рис. 1.21). Кантилевер представляет собой массивное прямоугольное основание, размерами примерно $1.5 \times 3.5 \times 0.5$ мм, с выступающей из него балкой (собственно кантилевером), шириной порядка 0.03 мм и длиной от 0.1 до 0.5 мм. Одна из сторон балки является зеркальной (иногда для усиления отражённого лазерного сигнала на неё напыляют тонкий слой металла, например, алюминия), что позволяет использовать оптическую систему контроля изгиба кантилевера. На противоположной стороне балки на свободном конце находится игла, взаимодействующая с измеряемым образцом (рис. 1.22).

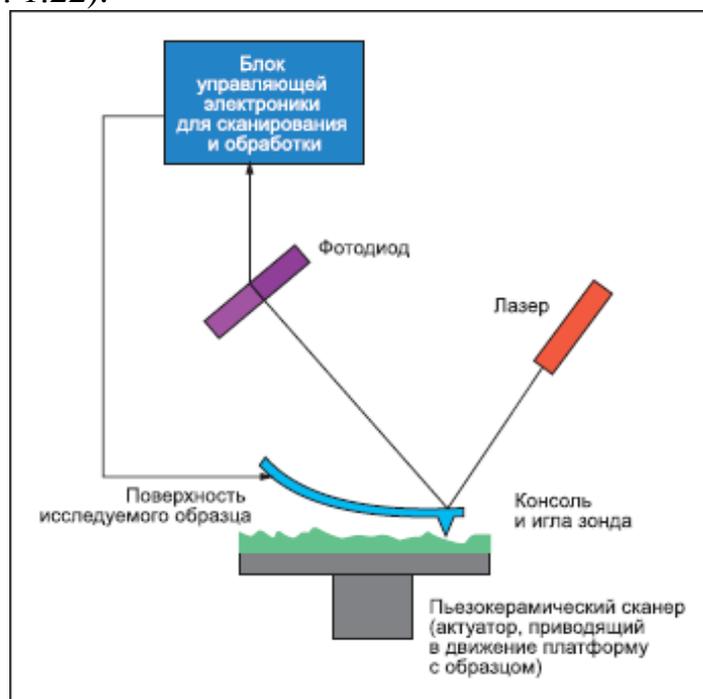


Рис. 1.21. Схема работы атомно-силового микроскопа.

Форма иглы может значительно изменяться в зависимости от способа изготовления. Радиус острия иглы промышленных кантилеверов находится в пределах 5—90 нм, лабораторных — от 1 нм.

Обычно под взаимодействием понимается притяжение или отталкивание зонда кантилевера, вызванное силами Ван-дер-Ваальса. При использовании специальных кантилеверов можно изучать электрические и магнитные свойства поверхности.

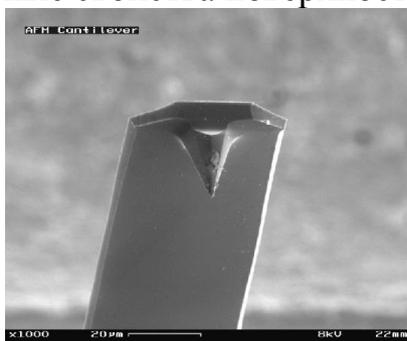


Рис. 1.22. Изображение кантилевера, полученное с помощью растрового электронного микроскопа (увеличение 1000×).

В отличие от сканирующего туннельного микроскопа, с помощью АСМ можно исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности. Кроме того, АСМ способен измерять рельеф образца, погружённого в жидкость, что позволяет работать с органическими молекулами, включая ДНК. Пространственное разрешение атомно-силового микроскопа зависит от радиуса кривизны кончика зонда. Разрешение достигает атомарного по вертикали и существенно превышает его по горизонтали.

В сравнении со сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) атомно-силовой микроскоп обладает рядом преимуществ. Так, в отличие от СЭМ, который даёт псевдотрёхмерное изображение поверхности образца, АСМ позволяет получить истинно трёхмерный рельеф поверхности. Кроме того, непроводящая поверхность, рассматриваемая с помощью АСМ, не требует нанесения проводящего металлического покрытия, которое часто приводит к заметной деформации поверхности. Для нормальной работы СЭМ требуется вакуум, в то время как большинство режимов АСМ могут быть реализованы на воздухе или даже в жидкости.

К недостатку АСМ при его сравнении с СЭМ также следует отнести небольшой размер поля сканирования. У АСМ максимальный перепад высот составляет несколько микрон, а максимальное поле сканирования в лучшем случае порядка 150×150 микрон². Другая проблема заключается в том, что при высоком разрешении качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе зонда приводит к появлению артефактов на получаемом изображении.

Обычный АСМ не в состоянии сканировать поверхность также быстро, как это делает СЭМ. Для получения АСМ-изображения,

требуется от нескольких минут до нескольких часов, в то время как СЭМ после откачки способен работать практически в реальном масштабе времени, хотя и с относительно невысоким качеством. Из-за низкой скорости развёртки АСМ получаемые изображения оказываются искажёнными тепловым дрейфом [1.18,1.19], что уменьшает точность измерения элементов сканируемого рельефа. Для увеличения быстродействия АСМ было предложено несколько конструкций [1.20,1.21], среди которых можно выделить зондовый микроскоп, названный видео-АСМ. Видео-АСМ обеспечивает получение удовлетворительного качества изображений поверхности с частотой телевизионной развёртки, что даже быстрее, чем на обычном СЭМ. Для коррекции вносимых термодрейфом искажений было предложено несколько методов [1.18,1.19].

Кроме термодрейфа АСМ-изображения могут также быть искажены из-за таких свойств пьезокерамики, как нелинейность, крип и гистерезис [1.20] и перекрёстными паразитными связями, действующими между X, Y, Z-элементами сканера. АСМ можно использовать для определения типа атома в кристаллической решётке [1.21].

1.3.3. Малоугловое рентгеновское рассеяние, рентгено-фазовый анализ

Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР или РМУ, SAXS - Small-angle X-ray scattering) является широко известным аналитическим методом для анализа наноструктур. МУРР представляет собой метод, в котором упруго рассеянное рентгеновское излучение (длина волны от 0.1 до 0.2 нм) от образца с неоднородностями в нанометровой области, регистрируется под малыми углами (типично $0.1 - 10^\circ$) к направлению возбуждающего излучения. Этот угловой диапазон содержит информацию о форме и размере неоднородностей, характеристических размерах частично упорядоченных материалов, размерах пор и другие данные. МУРР способен дать структурную информацию о неоднородностях (например, квантовых точках) с размерами от 5 до 25 нм и об областях упорядоченности частично упорядоченных систем вплоть до 150 нм.

В МУРР приборе монохроматический рентгеновский пучок направляется на образец, в котором он частично рассеивается, в то время как его большая часть проходит через образец без взаимодействия с образцом. Рассеянное рентгеновское излучение образует диаграмму рассеяния, которая затем регистрируется детектором, обычно представляющим собой двухмерный плоский рентгеновский приемник, расположенный за образцом перпендикулярно направлению

возбуждающего пучка. Диаграмма рассеяния содержит информацию о структуре исследуемого образца. Основная проблема МУРР приборов – отделение слабого сигнала рассеяния от сильного сигнала возбуждающего излучения. Чем меньше угол рассеяния, тем сложнее решить эту проблему.

Метод МУРР точный, экономичный, не деструктивный и обычно нуждается в минимальной пробоподготовке. Более того, МУРР позволяет исследовать взаимодействия между молекулами в режиме реального времени. Эти взаимодействия приводят к самосборке и к изменению структуры в макромасштабе, на этом часто основаны свойства материала или биологические процессы. На рис. 1.23 показана современная рентгеновская система для анализа наноструктур SAXSess mc^2 фирмы Anton Paar. Она совмещает в себе возможности исследования мало и широкоугольного рентгеновского рассеяния.



Рис. 1.24. Рентгеновская система для анализа наноструктур SAXSess mc^2 фирмы Anton Paar.

1.3.4. Спектроскопия низкочастотного комбинационного рассеяния света

Низкочастотное комбинационное рассеяние света, НКР (Low-Frequency Raman Scattering, LFRS) является одним из вариантов спектроскопии комбинационного рассеяния света, используемым для определения размеров как наночастиц различных материалов, так и структурно-химических неоднородностей нанометрового масштаба в одном материале. В НКР анализируются спектры КР акустических фононов в наночастицах с частотами меньшими 100 см^{-1} . Анализ спектров позволяет определить размеры, а в ряде случаев форму и состав наночастиц, используя тот факт, что частота акустических фононов в объектах конечного размера прямо пропорциональна скорости звука в материале и обратно пропорциональна размеру объекта. Диапазон размеров наночастиц, измеряемый методом НКР, составляет от 1 нм до

50-70 нм, которым, в зависимости от материала, соответствуют спектральные полосы со стоксовыми сдвигами от нескольких десятков до единиц см^{-1} . Поскольку частоты фононов малы и соответствующие полосы в спектрах НКР мало отличаются от частоты возбуждающего излучения (стоксов сдвиг) для реализации метода требуется предпринять специальные меры по подавлению возбуждающего излучения. Это достигается использованием двойных или даже тройных монохроматоров для спектральной селекции рассеянного излучения.

§ 1.4. Методы оптической характеристики химического состава, электронной и колебательной энергетической структуры нанообъектов

Определение химического состава, строения и локальных внутренних напряжений в наноструктурах также необходимо для прогнозирования и создания наноструктур с необходимыми физико-химическими свойствами. В настоящее время для этих целей используются в основном рентгеновские и оптические методы. Среди первых следует отметить рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, РФС (X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) и рентгеновский фазовый анализ, РФА). Однако, анализ рентгеновских методов выходит за рамки настоящего курса, поэтому мы остановимся ниже на оптических методах характеристики химического состава, строения и внутренних напряжений наноструктур.

1.4.1. Абсорбционно-люминесцентная спектроскопия

Спектры поглощения и люминесценции являются характерными для обычных материалов, поскольку определяются электронной энергетической структурой материалов, поэтому анализ положения и относительных интенсивностей полос в спектрах часто используется для определения химического состава и напряжений в исследуемых объектах. Для этих целей они также могут применяться и при исследовании наночастиц, но лишь в диапазоне их размеров (15-100 нм), когда для большинства материалов отсутствует размерная зависимость электронной энергетической структуры. Люминесцентные методы являются более предпочтительными. С одной стороны, они на несколько порядков более чувствительны, чем абсорбционные, а с другой они могут быть использованы при изучении наноструктур на непрозрачных подложках, тонких слоях наночастиц или даже единичных наночастиц, когда регистрация спектров поглощения невозможна. При меньших размерах наночастиц (случай квантовых точек), положение полос в спектрах определяется скорее их размером и формой, чем химическим составом. Например, при изменении размера нанокристаллов CdSe от 2 до 7 нм положения характерных полос в спектрах их люминесценции

изменяются от 450 нм до 650 нм. Наличие размерных зависимостей делает практически невозможным измерение напряжений внутри таких нанокристаллов, поскольку напряжения также приводят к смещению полос в спектрах поглощения и люминесценции.

1.4.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Комбинационное рассеяние света, КР (Raman scattering, RS) возникает в результате неупругого рассеяния света материальным объектом. В результате этого процесса исходный фотон возбуждающего излучения с энергией $h\nu_B$ исчезает, испускаются фотоны с другой энергией $h\nu_P$, а в объекте возникают элементарные возбуждения, в частности, фононы, или колебания с энергией $h\nu_\Phi$: $h\nu_P = h\nu_B \pm h\nu_\Phi$.

Спектры КР в большей степени, чем спектры люминесценции характерны для материалов. Это связано с тем, что частоты фононов однозначно определяются химическим составом материала и внутренними напряжениями в нем, а соответствующие полосы КР, как правило, в десятки раз уже, чем полосы люминесценции, что повышает избирательность определений. В то же время, интенсивность КР на 3-5 порядков меньше, чем интенсивность люминесценции, поэтому для возбуждения спектров КР обычно используется интенсивное узкополосное лазерное излучение. Малая интенсивность КР требует применения специальных мер по подавлению интенсивного «паразитного» фона, возникающего при рассеянии возбуждающего излучения на неоднородностях образца. Это достигается путем использования двойных монохроматоров или специальных полосовых фильтров, избирательно подавляющих возбуждающее излучение. Хотя имеется ряд эффектов, приводящих к размерной зависимости параметров фононов, они проявляются только при размерах наночастиц в несколько постоянных решетки, поэтому спектроскопия КР может быть использован для характеристики наноструктур с размерами более 1-2 нм.

Эффективность КР может быть резко увеличена при использовании спектроскопии, т.н. гигантского КР, ГКР (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) [1.69]. Эта техника использует эффект усиления напряженности оптических полей вблизи поверхности наночастиц или шероховатостей серебра и золота при резонансном возбуждении в них коллективных колебаний электронного газа – плазмонов. Такие ГКР-активные среды формируются либо на поверхности подложек, либо в виде коллоидных растворов наночастиц. При локализации наноструктуры вблизи поверхности наночастиц или шероховатостей, интенсивность КР от нее может увеличиться на 3-6 порядков в зависимости от материала, формы и размера частицы металла.

Указанные традиционные оптические методы хорошо зарекомендовали себя как высокоинформативные методы быстрого неразрушающего контроля химического состава и других параметров наноструктурированных объектов и ансамблей наночастиц. Однако их предельное пространственное разрешение определяется дифракционным пределом, что в случае использования конфокальной микролюминесцентной и микро-рамановской техники составляет примерно половину длины волны света (200–350 нм), позволяя получать лишь усредненную по наноструктуре или по ансамблю наночастиц информацию.

1.4.3. Ближнепольная сканирующая оптическая микроскопия

Возможности оптической характеристики объектов с субдифракционным пространственным разрешением предлагает техника ближнепольной сканирующей оптической микроскопии, БСОМ (Scanning Near-field Optical Microscopy, SNOM). Эта техника использует эффекты пространственной локализации световых полей в области 10-50 нм вблизи выходной апертуры металлизированных волоконно-оптических зондов (апертурная БСОМ) или вблизи острия металлического зонда (безапертурная БСОМ). Это поле используется для возбуждения люминесценции или КР в локальной области исследуемого объекта, что в результате сканирования зонда (или объекта) позволяет получить двумерное люминесцентное (рамановское) изображение с нанометровым пространственным разрешением, необходимым для характеристики локального состава и напряжений в наноструктурах. Особый интерес представляет техника безапертурной БСОМ, использующая эффект резкого усиления напряженности оптических полей вблизи острия металлического зонда при резонансном возбуждении плазмонов в кончике острия – частный случай ГКР. Этот метод, оптимальный для регистрации и последующего анализа спектров КР, позволяющих получать информацию о локальном химическом составе и механических напряжениях единичных наноструктур, получил название усиленное острием КР, УОКР (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, TERS).

Пример рамановского спектрометра ИНТЕГРА фирмы NT-MTD, обладающего возможностью регистрации TERS сигналов, представлен на рис. 1.24.



Рис. 1.24 – Спектрометр ИНТЕГРА фирмы NT-MTD для получения TERS сигналов.

Глава 2. Электронная микроскопия

§ 2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

2.1.1. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа

Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) – это электронно-оптический прибор, в котором для наблюдения и регистрации увеличенного в 50 – 500 000 раз изображения объекта вместо световых лучей используются пучки электронов, ускоренных до энергии 50–1000 кэВ в условиях высокого вакуума (10^{-5} – 10^{-10} мм. рт. ст.). ПЭМ служит для получения информации о геометрических характеристиках, морфологии, кристаллографической структуре и локальном элементном составе объекта. Он позволяет изучать непосредственно тонкие объекты (толщиной до 1 мкм), островковые пленки, нанокристаллы, дефекты в кристаллических решетках с разрешением до 0,1 нм и косвенно (методом реплик) – поверхность массивных образцов с разрешением до 1 нм. Электронные микроскопы позволяют увидеть и изучить строение отдельных молекул, коллоидов, вирусов, кристаллические решетки материалов и многое другое. Наивысшим достижением современной электронной микроскопии является визуализация отдельных атомов тяжелых элементов и прямое наблюдение кристаллической решетки. Электронные микроскопы получили широкое распространение в практике научно-исследовательских работ. Практически в каждом институте физико-химического и биологического профиля используется электронный микроскоп.

Электронный микроскоп принадлежит к числу наиболее полезных приборов в области методов исследования микроструктуры вещества. Разрешающая способность микроскопа - способность давать отдельное изображение точек расположенных в непосредственной близости друг к другу. В световой оптике предел разрешения равен примерно половине длины волны используемого в микроскопе излучения (500 нм) и равен примерно 250 нм. Длина волны электронов в ПЭМ при энергии электронов 100 кэВ равна 0,0037 нм, но разрешение электронного микроскопа равное половине длины не удается получить из-за наличия некорректируемых aberrаций электронной оптики. В настоящее время гарантированное разрешение серийных ПЭМ с ускоряющим напряжением 100-300 кэВ равно 0,1-0,2 нм. Столь высокое разрешение, превышающее разрешение светового микроскопа в несколько тысяч раз, позволяет наблюдать атомы тяжелых металлов в отдельных молекулах. Электронный микроскоп широко используется в различных областях науки и техники. Например, с помощью электронного микроскопа в биологии исследуются элементы клеток, структура белков, нуклеиновые кислоты, вирусы и др. В материаловедении электронный микроскоп

позволил изучить процессы роста и кристаллизации тонких пленок, структурные превращения в процессе термической обработки и механического воздействия.

На рисунке 2.1 приведен общий вид электронно-оптической колонны ПЭМ.

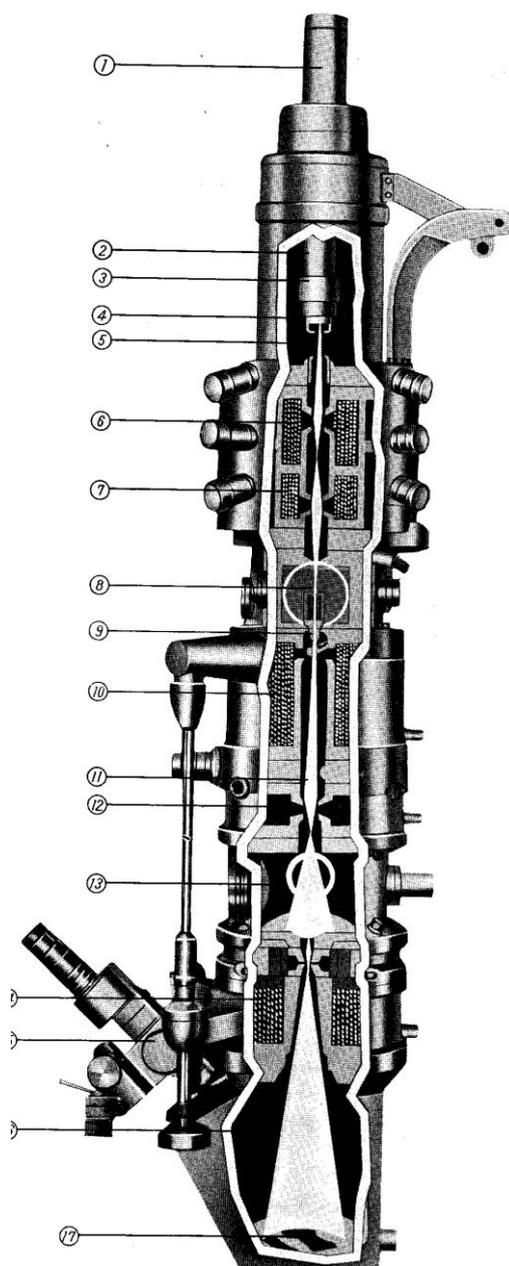


Рис. 2.1. Общий вид колонны ПЭМ: 1 - высоковольтный кабель, 2 - электронная пушка, 3 - катодный узел, 4 - управляющий электрод, 5 - анод, 6 - первая конденсорная линза, 7 - вторая конденсорная линза, 8 - отклоняющая система юстировки осветителя, 9 - камера образцов, 10 - апертурная диафрагма объектива, 11 - объективная линза, 12 - полевая диафрагма, 13 - промежуточная линза, 14 - дифракционная камера, 15 - проекционная линза, 16 - микроскоп, 17 - камера наблюдения, 18 - катодoluminesцентный экран.

В его электронно-оптической колонне с помощью вакуумной системы создается глубокий вакуум с давлением 10^{-5} – 10^{-10} мм. рт. ст. Пучок электронов, источником которых служит тонкая вольфрамовая нить, нагреваемая переменным током температуры 2700°C , формируется в электронной пушке и затем дважды фокусируется первой и второй конденсорными линзами. Эти линзы создают на объекте электронное пятно, диаметр которого может меняться от 1 мкм до 100 мкм. После прохождения сквозь объект часть электронов рассеивается и задерживается апертурной диафрагмой. Нерассеянные электроны проходят через отверстие диафрагмы и фокусируются объективом в предметной плоскости промежуточной электронной линзы. Здесь формируется первое увеличенное изображение. Последующие линзы создают второе, третье и последующие изображения. Последняя (проекторная) линза электронно-оптической колонны ПЭМ формирует изображение на катодолюминесцентном экране, который светится под воздействием электронов.

Степень и характер рассеяния электронов в различных точках объекта зависят от толщины, плотности, структуры и химического состава объекта. Соответственно изменяется число электронов, прошедших через апертурную диафрагму, а, следовательно, и плотность тока на экране. Так возникает амплитудный контраст, который преобразуется в световой контраст на экране. Под экраном располагается магазин с фотопластинками. При фотографировании экран убирается и электроны воздействуют непосредственно на фотоэмульсионный слой.

Изображение фокусируется объективной линзой путем плавной регулировки тока, изменяющей ее фокусное расстояние. Токами других электронных линз регулируется увеличение ПЭМ. CCD-камера позволяет регистрировать изображение и управлять микроскопом с помощью компьютера.

2.1.2. Прямые методы исследования объектов пленка-подложка и дисперсных объектов

Объект, исследуемый в ПЭМ, должен быть приготовлен либо в виде тонкой пленки, либо в виде отдельных тонко диспергированных частиц. Объект должен обладать достаточной прочностью, не разрушаться и не заряжаться под действием электронного облучения в вакууме. При энергии электронов в пучке около 100 кэВ максимальная толщина объекта, проходя через которую электроны испытывают в основном только упругое рассеяние, составляет для неорганических объектов 100–200 нм и для органических до 1000 нм. Объекты больших толщин

вызывают уменьшение энергии электронов и появление хроматической aberrации, которая снижает разрешение микроскопа.

Наиболее распространенным способом помещения исследуемого объекта в ПЭМ является нанесение его на тонкую пленку-подложку, лежащую на микросетке диаметром 3 мм с ячейками диаметром 50–100 мкм. Микросетка монтируется в объектодержателе и устанавливается на микрометрический столик ПЭМ через шлюзовую камеру.

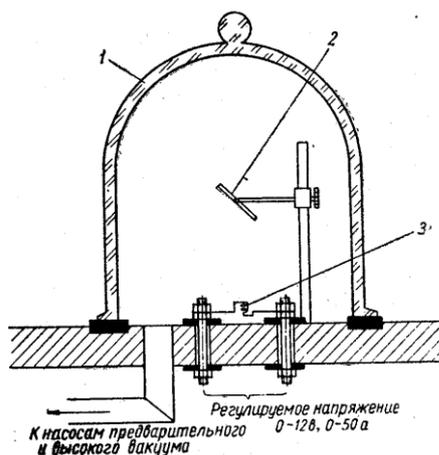


Рис. 2.2. Схема вакуумной камеры для испарения углерода: 1 – стеклянный колокол, 2 – поворотный столик для объектов, 3 – спираль испарителя.

Пленка-подложка, выполняющая роль предметного стекла в световом микроскопе, должна быть по возможности более прозрачной для электронов и не иметь собственной структуры, влияющей на качество изображения. Для этого она должна изготавливаться из вещества с малым удельным весом и с низкой рассеивающей способностью, быть достаточно прочной, чтобы выдерживать все необходимые манипуляции, изменение давления, электронную бомбардировку и нагревание. Подложка не должна заряжаться под действием электронной бомбардировки.

Наиболее подходящие пленки как по свойствам, так и по простоте изготовления получают термическим испарением углерода в вакууме. Углеродные пленки аморфны, химически инертны, гидрофобны, прочны и хорошо переносят электронную бомбардировку.

Испарение углерода производят в вакуумных установках при разрежении 10^{-5} – 10^{-8} мм. рт. ст. На рис. 2.2 показана схема вакуумной камеры для испарения углерода. В качестве источника углерода применяют спектрально чистые стержни диаметром 2–6 мм. Обычно слой углерода наносят на пленку из поливинилового спирта, покрывающую предметное стекло.

2.1.3. Исследование процессов зарождения и роста тонких пленок

Электронная микроскопия в сочетании с дифракцией электронов представляет собой наиболее действенное средство для исследования процессов роста в тонких слоях. При исследовании напыленных слоев, полученных конденсацией паров в вакууме на поверхностях твердых тел, ПЭМ позволяет получать сведения, имеющие принципиальное значение, уже на ранних стадиях формирования слоя.

Рост тонких слоев, полученных напылением и роль различных факторов, определяющих их структуру и значение электронно-микроскопических наблюдений, детально обсуждаются в ряде монографий [2.1-2.5]. Обычно, для исследования тонких слоев в ПЭМ производится напыление исследуемого вещества в специальной вакуумной установке или непосредственно в камере образцов электронного микроскопа. В первом случае после напыления на пленку-подложку или массивный образец объект переносится в электронный микроскоп.

При этом, для того чтобы проследить кинетику процесса необходимо повторять процесс напыления несколько раз при разных условиях. Во втором случае исследование производится непосредственно в процессе напыления (in-situ): объектодержатель с пленкой-подложкой устанавливается в предметную плоскость объективной линзы и производится нанесение на нее исследуемого вещества из расположенного рядом испарителя. В этом случае удается проследить все стадии формирования слоя и зарегистрировать процесс роста при разных условиях с помощью видеокамеры. На рис. 2.3 показано изменение структуры напыленного слоя при увеличении количества нанесенного металла.

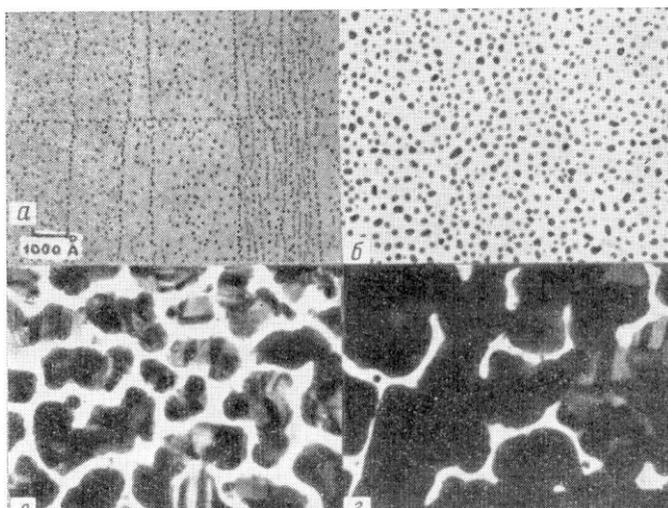


Рис. 2.3. Изменение структуры напыленного слоя золота на разных стадиях образования и роста зародышей на поверхности каменной соли: а – г соответствует толщине пленки 0,5, 3, 30 и 50 нм.

Впечатляющим методическим достижением исследований с помощью ПЭМ является получение изображений изолированных одиночных атомов тяжелых металлов. На рисунке 2.4 приведено изображение графитовой чешуйки до (а) и после (б) напыления атомов вольфрама внутри микроскопа. Видно, что атомы прилипают к поверхностным ступенькам. Та же область чешуйки после пятиминутного облучения электронным пучком (в). Атомы мигрируют друг к другу, формируя частички металлического вольфрама.

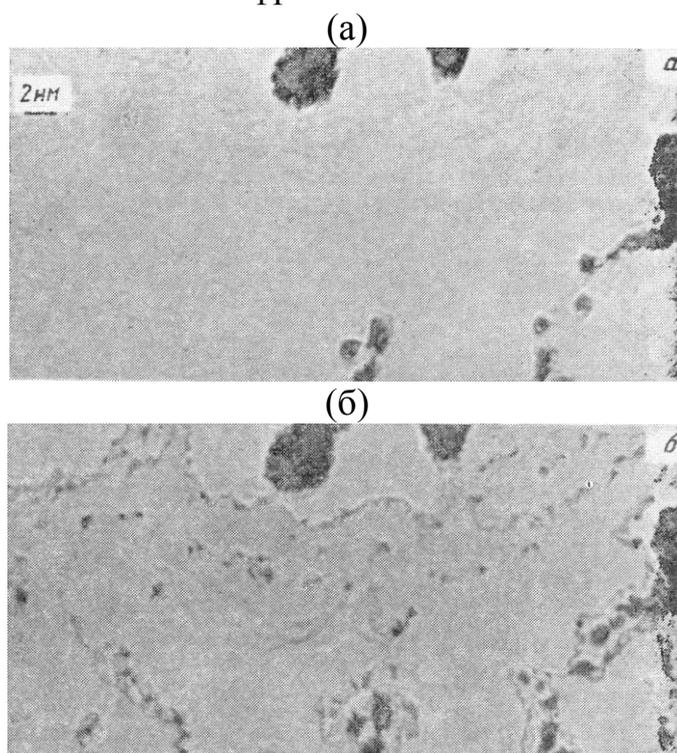


Рис. 2.4. Изображение графитовой чешуйки до (а) и после (б) напыления атомов вольфрама внутри микроскопа.

ПЭМ часто используется для получения изображений кристаллической решетки с высоким разрешением (Рис.2.5). Главной целью таких исследований является визуализация деталей наноструктуры несовершенных кристаллических материалов. В настоящее время не существует других методов, способных давать такую информацию на атомном уровне разрешения или на уровне разрешения элементарной ячейки. ПЭМ позволяет проводить исследования очень маленьких кристаллов, от которых нельзя получить картину рентгеновской дифракции.

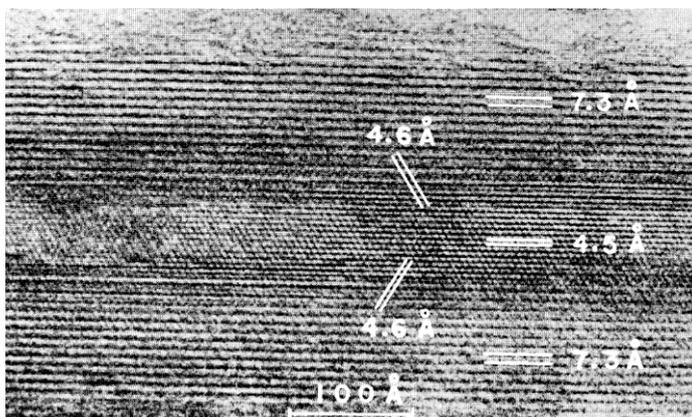


Рис. 2.5. Микрофотография атомных плоскостей в кристалле хризотиласбеста, полученная в электронном микроскопе «Хитачи 11В».

2.1.4. Изучение нанорельефа массивных образцов с помощью просвечивающего электронного микроскопа

В настоящее время широко распространенным методом изучения поверхности твердых материалов стали сканирующая электронная микроскопия, зондовые атомно-силовая и электронная туннельная микроскопия. Однако существуют области, в которых только метод реплик может обеспечить выполнение исследований при изучении морфологии поверхности с более высокой разрешающей способностью, чем та, которую обеспечивают сканирующие микроскопы.

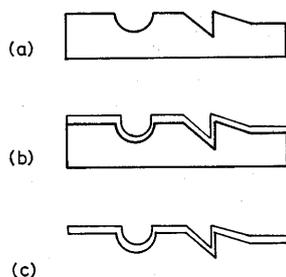


Рис. 2.6. Схема получения реплики: а – образец, б – углеродное покрытие, с – окончательная реплика.

Цель метода реплик – как можно полнее воспроизвести топографию поверхности образца в форме наиболее пригодной для изучения в электронном микроскопе. Реплика представляет собой тонкую пленку из материала, прозрачного для электронов, которая точно соответствует поверхностной топографии образца. На рисунке 2.6 графически представлен процесс получения реплики.

Наиболее подходящие как по свойствам, так и по простоте изготовления пленки получают термическим испарением углерода в

вакууме. Углеродные пленки аморфны, химически инертны, гидрофобны, прочны и хорошо переносят электронную бомбардировку.

На поверхность массивного образца наносится тонкая пленка таким образом, чтобы при отрыве она сохраняла детали поверхности. Эта пленка затем исследуется в электронном микроскопе. Контраст, получаемый при исследовании изображения реплики обычно очень низок, и возникает необходимость увеличить его с помощью метода оттенения. Этот метод сводится к наклонному напылению в вакууме тонкого слоя материала, мало прозрачного для электронов, на поверхность образца или реплики. Эффект оттенения состоит в том, что позади выступа на поверхности образца образуется тень, не содержащая тяжелого элемента. Простейший способ оттенения, известный как самооттенение, заключается в одновременном испарении углерода и платины. Для этого вдоль оси заостренного углеродного стержня просверливают тонкий канал, в который помещают кусочек платиновой проволоки. При нагревании острия электрическим током происходит одновременное испарение углерода и платины. Отделение углеродно-платиновой реплики от поверхности массивного образца осуществляется такими же методами, как и при получении свободных пленок – подложек.

2.1.5. Анализ кристаллической структуры образцов методом дифракции электронов с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Каждый раз, когда на экране ПЭМ образуется изображение, в задней фокальной плоскости объективной линзы возникает дифракционная картина. Это происходит независимо от того является образец аморфным или кристаллическим. При прохождении коллимированного пучка электронов через кристаллический объект происходит рассеяние в соответствии с законом Брэгга.

В ПЭМ пучки, рассеянные под малыми углами (от 1° до 2°) по отношению к освещающему пучку, фокусируются объективной линзой, и формируют дифракционную картину в задней фокальной плоскости объектива. Изменяя фокусное расстояние промежуточной линзы, можно отобразить любую плоскость, расположенную ниже объектива, в предметную плоскость проекционной линзы. Таким образом, на экране ПЭМ можно последовательно наблюдать увеличенное изображение объекта и дифракционную картину от освещенного участка объекта.



Рис. 2.7. Изображение монокристалла МоО и наложенная на него дифракционная картина от выбранной области.

При работе с широким освещающим пучком уменьшить площадь объекта, от которой наблюдается дифракционная картина можно с помощью селекторной диафрагмы которая устанавливается между промежуточной и объективной линзами в плоскости изображения последней. Такой метод получения дифракции от ограниченного участка объекта получил название «микродифракция». В зависимости от режима работы оптики микроскопа, наименьший диаметр участка, от которого регистрируется дифракционная картина, может составлять 20–200 нм. На рисунке 2.7 показано изображение монокристалла МоО и наложенная на него дифракционная картина от выбранной области.

§ 2.2. Сканирующая электронная микроскопия

2.2.1. Формирование изображения

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) работает на принципе последовательного перемещения тонкого электронного пучка по поверхности объекта от точки к точке по строке и кадру. Исследуемый объект может быть массивным или в виде тонкой пленки. Разрешающая способность СЭМ во многом определяется диаметром электронного зонда, который существенно зависит от электронной яркости пушки. Разрешение микроскопа с термоэмиссионной пушкой составляет 5–10 нм, а с автоэмиссионной 1-3 нм. Ускоряющее напряжение обычно регулируется в диапазоне от 0,5 кВ до 50 кВ.

Основное достоинство СЭМ – высокая информативность, обусловленная возможностью наблюдать изображения, используя сигналы различных детекторов. С помощью СЭМ можно исследовать нанорельеф и локальное распределение химических элементов по поверхности объекта, *p-n* переходы, катодолюминесценцию и др. При увеличении ускоряющего напряжения первичные электроны проникают на большую глубину, происходит их рассеяние во всех направлениях,

диаметр зоны облучения увеличивается, а разрешающая способность СЭМ падает. Детектор вторичных электронов состоит из сцинтиллятора и фотоэлектронного умножителя. Число вспышек сцинтиллятора пропорционально числу вторичных электронов, вылетевших из данной точки объекта. Величина сигнала в каждой точке раstra зависит от топографии образца, элементного и химического состава, наличия локальных электрических и магнитных полей. Разрешение изображения, получаемого с помощью вторичных электронов, почти на порядок выше, чем разрешение с помощью отраженных.

Отраженные электроны улавливаются полупроводниковым детектором. Контраст изображения обусловлен зависимостью количества отраженных электронов от угла падения освещающего луча в данной точке объекта и от атомного номера вещества. Вследствие прямолинейного полета отраженных электронов информация об отдельных участках объекта теряется, возникают тени. Для устранения потерь информации, а также для формирования изображения рельефа образца, на который не влияет его элементный состав и, наоборот, для формирования картины распределения химических элементов в объекте, на которую не влияет его рельеф, применяются детекторные системы, позволяющие суммировать и вычитать сигналы от сопряженных детекторов.

§ 2.3. Химический анализ нанообъектов с помощью электронных микроскопов

Для проведения локального спектрального анализа элементного состава рентгеновское характеристическое излучение из облучаемой точки образца регистрируется кристаллическим (волноводисперсным) или полупроводниковым (энергодисперсным) спектрометрами, которые взаимно дополняют друг друга. Кристаллический спектрометр с помощью кристалла-анализатора дискриминирует с высоким спектральным разрешением характеристический спектр по длинам волн, перекрывая диапазон элементов от Ве до U. Полупроводниковый спектрометр дискриминирует рентгеновские кванты по их энергиям и регистрирует одновременно все элементы от В до U. Его спектральное разрешение ниже, чем у кристаллического спектрометра, но выше чувствительность.

Глава 3. Сканирующая зондовая микроскопия

§ 3.1. Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) – микроскоп, получающий изображение поверхностей путем сканирования образца зондом [3.1].

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) – это сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения, основанный на эффекте туннелирования электронов между острием и образцом, предназначен для получения изображений проводящих поверхностей. СТМ [3.2, 3.3] дал начало целому семейству СЗМ [3.2].

3.1.1. Физические принципы работы СТМ

Физической основой СТМ является квантово-механический эффект туннелирования электронов. В основе этого эффекта лежит конечная вероятность прохождения частицей сквозь энергетический барьер, величина которого больше энергии частицы. Когда проводящее острие приближается очень близко к металлической или полупроводящей поверхности, взаимное влияние между ними может позволить электронам туннелировать через вакуум между ними. Величина такого туннельного тока зависит от величины и ширины потенциального барьера, а также, для низких напряжений является функцией локальной плотности состояний на уровне Ферми (E_f) образца (Рис. 3.1).

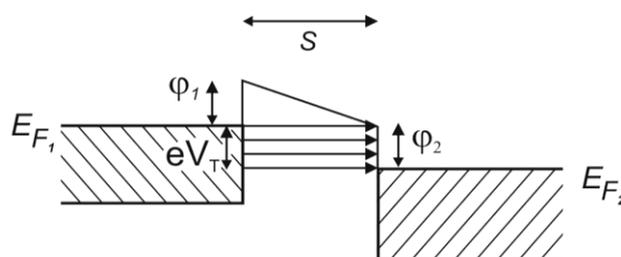


Рис. 3.1. Энергетическая диаграмма туннельного перехода в системе металл-окисел-металл, имеющего трапециевидный барьер $|\phi_1, \phi_2|$ толщиной S . Электроны туннелируют из занятых состояний в интервале между E_{F1} и $E_{F2} - eV_T$ в свободные состояния между E_{F2} и $E_{F2} + eV_T$

В принципе действия СТМ используется чрезвычайно сильная экспоненциальная зависимость туннельного тока от ширины туннельного промежутка. Туннельный ток изменяется приблизительно на порядок величины при изменении расстояния на 1Å , и в случае, если один из электродов имеет форму острия, эффективный диаметр сечения туннельного тока может быть достаточно малым для острия малого радиуса (рис. 3.2). Разрешение микроскопа в плоскости поверхности δ_{XY} связано с радиусом острия R и величиной туннельного промежутка S

зависимостью $\delta_{XY} \sim 2[(S+R)K_0]^{1/2}$, так что, если острие оканчивается единичным атомом, разрешение уменьшается до атомных размеров.

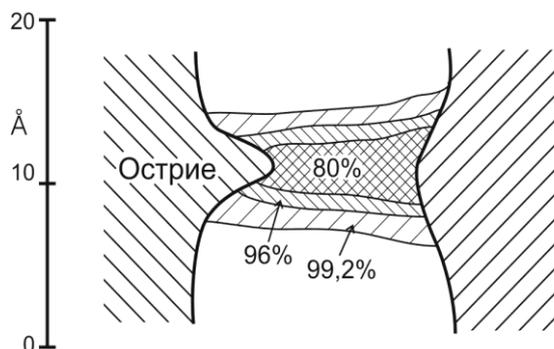


Рис. 3.2. Рассчитанное распределение плотности тока при туннелировании из острия в поверхность при предположении эффективной высоты барьера – 2,41 эВ, радиуса острия 1,7 Δ и расстоянии $S = 4 \Delta$.

Среди недостатков СТМ можно упомянуть сложность интерпретации результатов измерений некоторых поверхностей, поскольку СТМ изображение определяется не только рельефом поверхности, но также и плотностью состояний, величиной и знаком напряжения смещения, величиной тока. Например, на поверхности высокоориентированного пиролитического графита можно видеть обычно только каждый второй атом. Это связано со спецификой распределения плотности состояний.

3.1.2. Принцип работы туннельной ячейки СТМ

Острие жестко связано с расположенными ортогонально пьезоэлектрическими элементами p_x , p_y , p_z , осуществляющими сканирование в плоскости XY за счет напряжений V_x и V_y , и перемещение перпендикулярно поверхности – за счет напряжения V_z . Система управления изменяет напряжение V_z с таким расчетом, чтобы при фиксированной высоте барьера V_T ток туннелирования, а следовательно, и ширина туннельного зазора S , поддерживались постоянными. При этом информация о топографии поверхности (пунктирная линия на рисунке 3.3а) фактически содержится в величине напряжения V_x , V_y , V_z а осциллограмма напряжения V_z являющееся своего рода репликой поверхности образца.

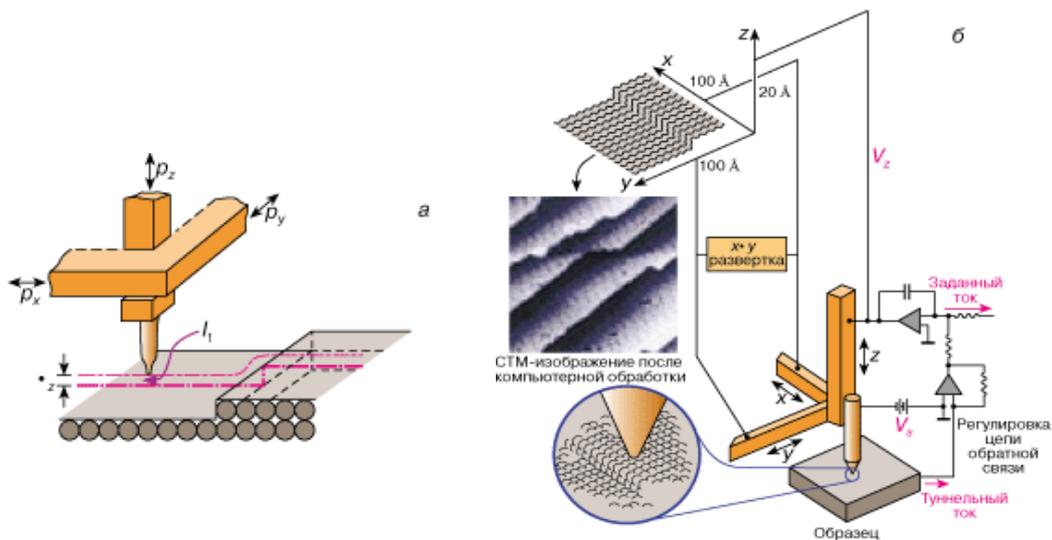


Рис. 3.3. Принцип действия СТМ:

а – туннельная ячейка СТМ: p_x , p_y , p_z – пьезоэлементы, δ_z – туннельный вакуумный промежуток между острием-зондом и образцом; I_T – туннельный ток. б – устройство СТМ и его работа. На пьезоэлемент p_z подается напряжение с выхода усилителя обратной связи, на пьезоэлементы p_x и p_y подаются пилообразные напряжения развертки. Осциллограммы напряжения V_z преобразуются компьютером в зависимость $z(x, y)$ [3.4].

В процессе сканирования острие движется вдоль образца, туннельный ток поддерживается стабильным за счёт действия обратной связи, и удлинение следящей системы меняется в зависимости от топографии поверхности. Такие изменения запоминаются компьютером, и на их основе строится карта высот. Как правило, записанные сигналы подвергаются фильтрации и дополнительной компьютерной обработке, позволяющей представить туннельные изображения в режиме так называемой серой шкалы, в котором контраст изображения коррелирует с рельефом поверхности: светлые пятна соответствуют более высоко расположенным областям и наоборот.

3.1.3. Конструктивные особенности СТМ и основные режимы работы

В состав СТМ входят металлическое острие, пьезодвижители, система грубого позиционирования образца, система обратной связи, управляющий компьютер, система виброизоляции, электроника, вакуумная система.

Для изготовления зондов обычно используют вольфрам, золото и сплав Pt-Ir. Рабочей средой может быть воздух, вода, вакуум, азот.

Пьезокерамика, используемая для перемещения острия, первоначально выполнялась в форме ортогональных балок, сейчас – в виде монолитного стержня.

Электроника включает в себя предусилитель туннельного тока, систему обратной связи, компьютерный интерфейс (для хранения данных и управления) и высоковольтный блок перемещения острия.

Базой СТМ является механическая система, включающая механизм перемещения острия, виброизоляцию и систему грубого приближения образца. Виброизоляция достигается жесткостью конструкции, применением демпферов или активной виброзащитой. Для борьбы с температурным расширением применяются материалы с низким ТКС или термокомпенсацию [3.5, 3.6].

Из основных методов и режимов работы стоит отметить следующие [3.2, 3.7]:

- режимы постоянного тока/постоянной высоты;
- режим отображения плотности состояний;
- режим отображения работы выхода;
- режим сканирующего туннельного потенциометра (Scanning Tunneling Potentiometry, STP);
- спин-поляризованная туннельная микроскопия (spin polarized scanning tunneling microscopy, SPSTM);
- метод исследования диэлектрических образцов (напыление проводящей пленки);
- метод СТМ-литографии (формирование изображения на поверхности).

Из отдельных методов, не связанных непосредственно с работой АСМ, отметим:

- методы калибровки системы (проводятся обычно по монокристаллическим или дифракционным решеткам);
- методы изготовления зондов (преимущественно травление).

3.1.4. Формирование и обработка изображений в зондовой микроскопии

Термин «микроскоп» употребляется в названии рассматриваемых методов не совсем верно, поскольку метод СЗМ подразумевает не наблюдение, а собирание информации путем «ощупывания» поверхности зондом [3.3,3.8]. Такая информация, полученная с помощью зондового микроскопа, в компьютере представляется в виде двумерной матрицы чисел. Каждое число в этой матрице, в зависимости от режима сканирования, может являться значением туннельного тока, или значением отклонения кантиливера, или значением какой-то более сложной функции.

Для преобразования к виду, удобному для восприятия, в зондовой микроскопии используется несколько методов обработки информации:

- Трехмерное представление и двумерное полутоновое (или цветное).

- Вычитание среднего наклона (коррекция дрейфа, нелинейности сканатора или наклона поверхности).
- Усреднение по строкам (выравнивание уровня строк без изменения их профиля).
- Подавление шумов – усреднение (устранение «выбросов»), медианная фильтрация (то же, но с меньшим сглаживанием) и высокочастотная фильтрация.
- Подсветка (выявление мелких деталей поверхности).
- Гистограммное выравнивание, регулировка яркости/контрастности.
- сверточный фильтр (convolution filter, свертка двух функций для повышения резкости и наложения бликов).
- статистическое различение (statistical differencing, способ повышения контраста).

3.1.5. Примеры применения СТМ, предельно достижимые параметры, уникальные исследования

Манипулятор почти всех СЗМ позволяет при габаритах в несколько сантиметров передвигать иглу с разрешением лучше $0,1 \text{ \AA}$, максимальный размер поля сканирования составляет $\sim 150 \times 150 \text{ мкм}^2$ при допустимом максимальном перепад высот в несколько микрон. Для СТМ хорошим разрешением считается $0,1 \text{ нм}$ для поперечного разрешения и $0,01 \text{ нм}$ для вертикального. СТМ может использоваться не только в высоком вакууме, но и в воздухе и различных газовых или жидкостных окружениях, а также при температурах в диапазоне от абсолютного нуля до нескольких сот градусов Цельсия. Характерные величины туннельных токов, регистрируемых в процессе измерений, являются достаточно малыми – вплоть до 0.03 нА , что позволяет также исследовать плохо проводящие поверхности, в частности, биологические объекты (например мембраны).

Основная область применения СТМ – физика поверхности твердых тел, визуализация атомной и молекулярной структуры поверхностей. Уже первые исследования показали разрешение прибора порядка нескольких ангстрем. На рисунке 3.4 в качестве иллюстрации приведены СТМ-изображения поверхности образцов золота и кремния с атомным пространственным разрешением. Слева - исторически самое первое СТМ-изображение поверхности золота $\text{Au}(110)$ с атомным разрешением, полученное изобретателями метода Биннигом и Рорером в марте 1982 года.

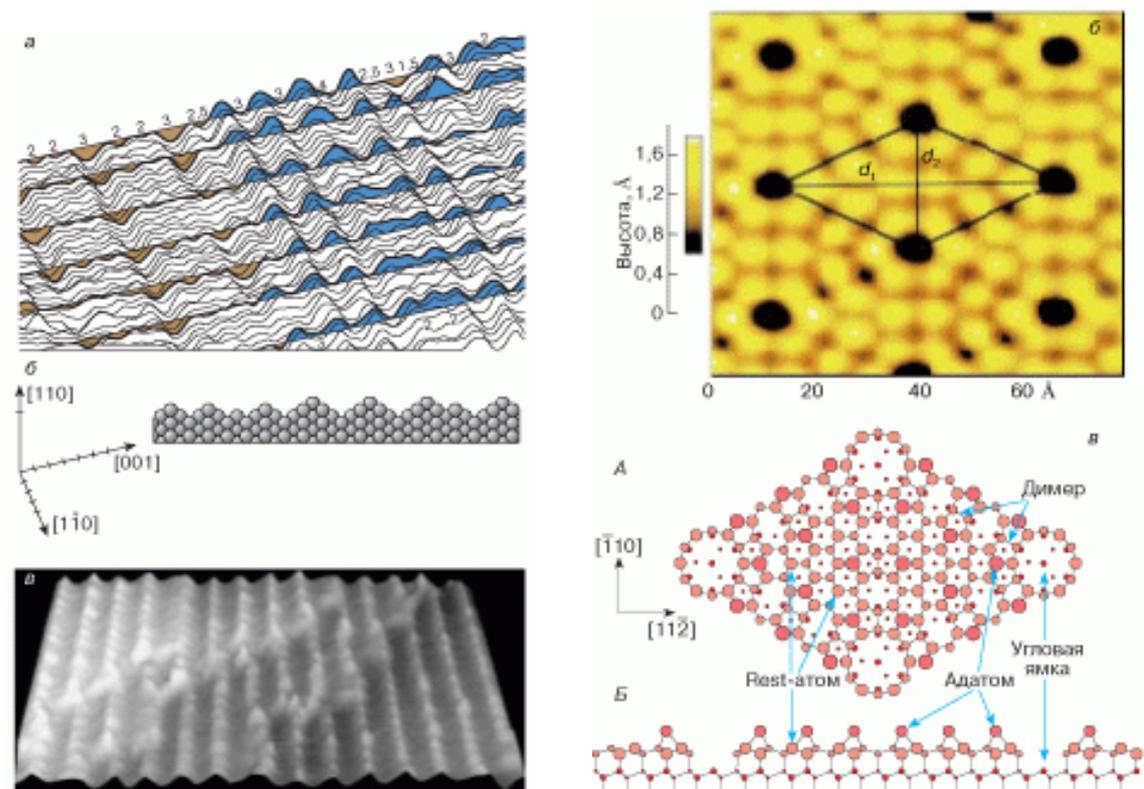


Рис. 3.4. Слева – поверхность золота Au(110): а – профили сканирования, б – структурная модель поверхности Au(110), в – полутонное 3D изображение. Справа – поверхность кремния Si(111)-7x7: вверху – полутонное 2D изображение записи осциллограмм напряжения V_z , внизу – модель кристаллической решетки Si [3.4].

§ 3.2. Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) – это сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения, основанный на силовом взаимодействии иглы кантиливера (зонда) с поверхностью исследуемого образца, позволяющий получать изображения безотносительно к физико-химическим свойствам материала поверхности. Кантиливер АСМ – это миниатюрная упругая балка, используемая в качестве зонда в АСМ, на свободном конце которой находится острие.

3.2.1. Описание и принцип действия АСМ

В основе работы атомно-силового микроскопа [3.9] лежит использование различных видов силового взаимодействия зонда с поверхностью (это силы Ван-дер-Ваальса, электростатические, магнитные, капиллярные, химические, силы эффекта Казимира и сольватации и пр.). На больших расстояниях между острием и образцом действуют силы притяжения, на малом, из-за электростатического взаимодействия электронных облаков атомов – силы отталкивания (рис.

3.5). Эти силы уравниваются при расстоянии порядка двух ангстрем.

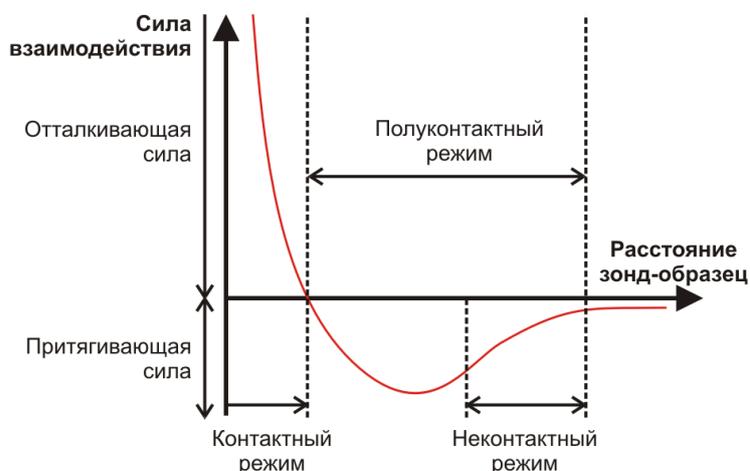


Рис. 3.5. Зависимость силы взаимодействия острия зонда и образца от расстояния и основные режимы работы.

В качестве зонда атомно-силового микроскопа используют кантилевер, на свободном конце которой методами литографии формируют острие из твердого материала (нитрида кремния, кремния). При перемещении зонда вдоль поверхности регистрируют отклонения кантилевера, возникающие под действием сил взаимодействия в соответствии с законом Гука. Величину отклонения в общем случае отслеживают по отклонению лазерного луча, отражающегося от поверхности кантилевера (рис. 3.6).

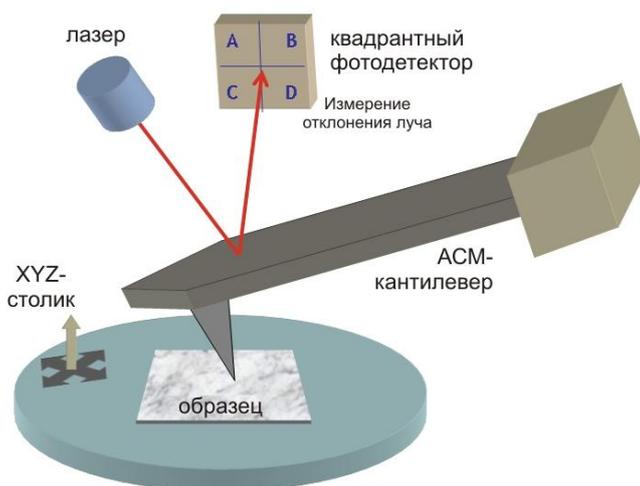


Рис. 3.6. Схема общего принципа работы атомно-силового микроскопа

Во влажном воздухе на поверхности образца присутствует слой воды. Возникают капиллярные силы, дополнительно прижимающие кантилевер к образцу. Достаточно часто может возникать электростатическое взаимодействие между кантилевером и образцом.

Это может быть как отталкивание, так и притяжение. Перечисленные выше силы взаимодействия в области касания иглы с поверхностью образца и силы, действующие на иглу со стороны деформированного кантиливера, в равновесии компенсируют друг друга.

3.2.2. Зонды атомно-силовых микроскопов

Принципиальное конструктивное отличие от СТМ – тип используемого зонда [3.10] и способ детектирования отклонения. Остальные системы, такие как виброизоляция, позиционирование, электроника, обработка данных, как и для большинства других методов СЗМ, принципиально не отличаются.

Зонды-кантиливеры являются важнейшей составляющей АСМ, от их свойств напрямую зависят свойства микроскопа. Кантиливер представляет собой гибкую балку (усредненные данные $175 \times 40 \times 4$ мкм³) с определенным коэффициентом жесткости, на конце которой находится микро игла (Рис. 3.6). Диапазон изменения радиуса закругления R наконечника иглы с развитием АСМ изменялся от 100 до 5 нм. Очевидно, что с уменьшением R микроскоп позволяет получать изображения с более высоким пространственным разрешением. Угол при вершине иглы α – также немаловажная характеристика зонда, от которой зависит качество изображения. α в различных кантиливерах меняется от 20° до 70° . Чем меньше α , тем выше качество получаемого изображения.

Качество и достоверность изображений зависят от физических и химических свойств зонда. Как правило, зонды изготавливаются из Si, SiO₂ и Si₃N₄, также существуют зонды с различными химическими покрытиями. Так для получения магнитного профиля образца используются иглы со специальным напылением тонких пленок ферромагнитных материалов (Fe, Ni, Co, CoPtCr). Для изучения электрических свойств поверхности используют зонды из низкоомного кремния или на зонд напыляют слой металла (Pt, Au, Ag, Ti) толщиной порядка 10 нм, использование таких зондов вызывает некоторые трудности, так как после нескольких сеансов сканирования напыленный слой может разрушаться. К тому же, при напылении происходит заметное увеличение радиуса острия иглы R . Этому пытаются избежать, используя также алмазные иглы с внедренными в них ионами В⁺ или Р⁺.

Для работ по обнаружению отдельных молекул к кончику зонда крепят молекулу-сенсор, например в методе Immunogold-AFM – антитело.

3.2.3. Основные режимы работы АСМ

С точки зрения типа и степени взаимодействия зонд-поверхность можно различить несколько режимов работы [3.7, 3.10] атомно-

силового микроскопа (рис. 3.5). В контактном режиме острие зонда непосредственно контактирует с поверхностью образца в процессе сканирования. Соответственно, в бесконтактном режиме острие зонда непосредственно не контактирует с поверхностью, а в полуконтактном – контактирует частично (слегка «постукивая» по поверхности образца). Бесконтактный и полуконтактный режимы работы атомно-силового микроскопа реализованы на основе использования модуляционных методик. Основные виды бесконтактного режима – tapping-mode и shear-force, различающиеся продольным и поперечным направлением колебаний зонда, соответственно. В модуляционных методиках амплитуда колебаний может измеряться не только по отклонению луча лазера (рис. 3.6), но и с помощью пьезорезонаторов, возбуждающих колебания и отслеживающих их амплитуду (с помощью обратного и прямого пьезоэффекта, соответственно).

В зависимости от вида отслеживаемого взаимодействия АСМ-методики также делятся на несколько групп: визуализация топографических, отталкивающих, торсионных (приводящих к скручиванию кантиливера), электрических, магнитных, упругих, вибрационных свойств, трения и пр. [3.11].

3.2.4. Примеры применения АСМ, предельно достижимые параметры, уникальные исследования

АСМ в условиях вакуума способен обеспечить реальное атомное разрешение по горизонтали и превысить его по вертикали: разрешение по горизонтали для контактных методов – до 0,1 нм, по вертикали – до 0,01 нм; для бесконтактных методов – до нескольких нанометров по горизонтали и долей нанометра – по вертикали. С помощью АСМ возможна манипуляция атомами, «отрыв» атомов от поверхности и перемещение вдоль нее, а также измерение сил, необходимых для проведения такой манипуляции: метод АСМ-литографии [3.12]. Возможно обнаружение единичных атомов или молекул на поверхности при использовании специальных молекул-сенсоров. В последнее время появились работы, в которых АСМ применяется для исследования живых биологических объектов – бактерий, вирусов, клеток, в частности прямого наблюдения динамики образования микропор в бактериальной стенке при воздействии ионов кальция. И наконец, АСМ широко применяется в составе ближнепольных микроскопов в качестве узла, обеспечивающего топографическое изображение наноструктурированных объектов.

Глава 4. Методы рентгеновской диагностики наноструктур

§ 4.1. Рентгеновский фазовый анализ. Определение химического состава и размера наночастиц. Формула Шерера

Определение химического состава, строения и локальных внутренних напряжений в наночастицах необходимо для прогнозирования и создания наноструктур с необходимыми физико-химическими свойствами. Для исследования неоднородностей нанометрового масштаба, включая нанокристаллы, используется рентгеновский структурный анализ – метод исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения [4.1]. В основе метода лежит дифракция, возникающая при взаимодействии рентгеновского излучения с исследуемым образцом. В зависимости от состояния исследуемого образца и его свойств, а также от характера и объёма информации, которую необходимо получить, применяют различные методы рентгеновского структурного анализа. Среди этих методов следует отметить рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФС, XPS - X-ray photoelectron spectroscopy), рентгеновский фазовый анализ (РФА) и рассеяние рентгеновского излучения под малыми углами (РМУ, SAXS – small angle X-ray scattering).

Метод рентгеновского фазового анализа основан на явлении отражения рентгеновского излучения от кристаллографических плоскостей с характерным только для данного материала набором брэгговских углов φ и относительных интенсивностей дифракционных отражений (рис. 4.1).

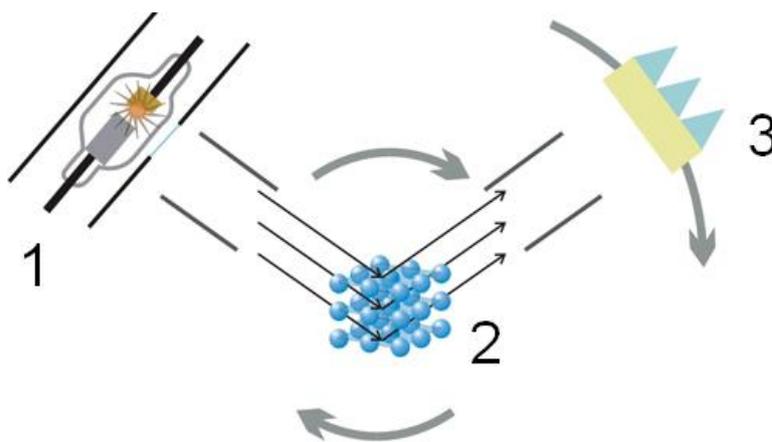


Рисунок 4.1 – Схема экспериментальной установки рентгенофазового анализа: 1 – источник излучения, 2 – образец, 3 – детектор излучения

По положению дифракционных максимумов определяют углы φ , а затем значения характерных наборов расстояний между параллельными

кристаллографическими плоскостями d , рассчитывают в соответствии с условием Брэгга-Вульфа по уравнению: $2d/\sin(\theta) = \lambda$, где λ - длина волны рентгеновского излучения, или из таблиц, в которых приводятся значения $d(\theta)$ при различных λ . Если в качестве объекта использовать мелкокристаллический материал с различным образом ориентированными кристалликами (например, нанесенными на подложку нанокристаллами), то при взаимодействии с ним монохроматических рентгеновских лучей для каждого сорта плоскостей всегда найдется определенное число кристалликов, попавших в «отражающее» положение. В этом случае под углом θ будет наблюдаться дифракционный максимум для данного сорта плоскостей. Угловое положение максимума будет определяться значением d , а последнее – геометрией кристаллической решетки. Существенно, что по положению и ширине пиков на диффрактограмме можно рассчитать размеры нанокристаллов по формуле Шерера [4.2, 4.3]:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot (\Delta 2\theta)}, \quad (4.1)$$

где λ - длина волны рентгеновского излучения, $\Delta(2\theta)$ - ширина отражения на половине высоты в радианах, k - константа.

Этот метод использовался для определения размеров коллоидных нанокристаллов PbS, приведенном ниже в качестве примера.

Определение размеров нанокристаллов PbS

Линейный размер PbS нанокристаллов, D , определялся экспериментально с помощью метода рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku. В результате проведения исследований на дифрактометре были получены диффрактограммы в виде зависимости интенсивности рассеянного света от двойного угла падения на образец рентгеновского излучения для образцов PbS квантовых точек разного размера. Примеры полученных спектры PbS КТ разного размера показаны на рисунке 4.2.

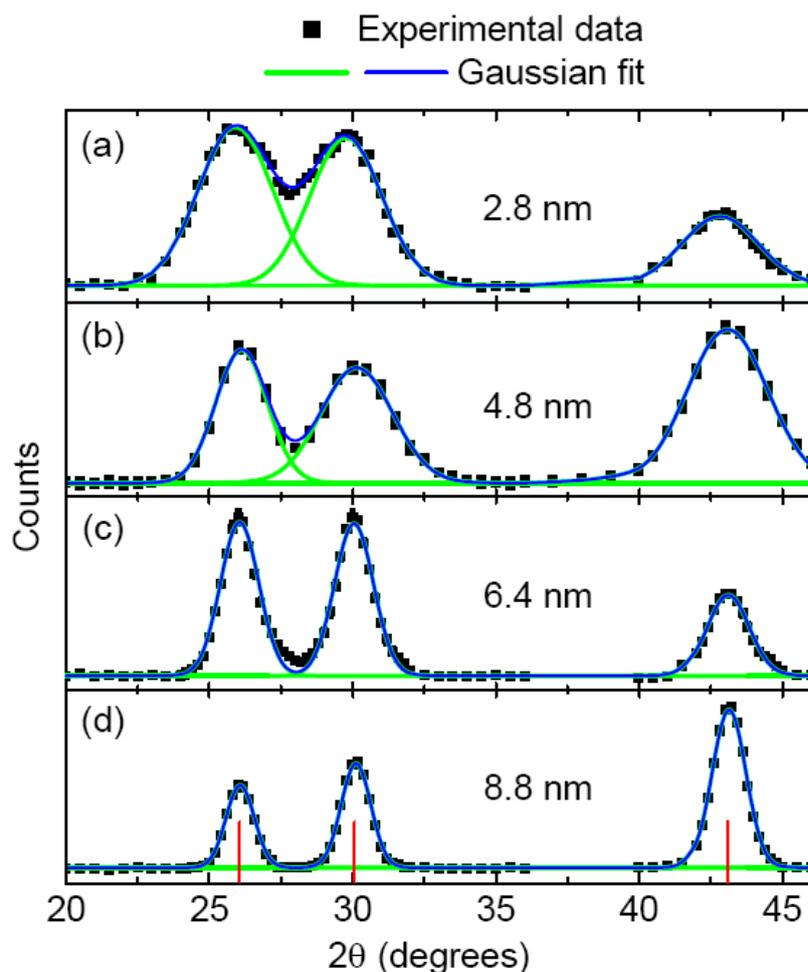


Рис. 4.2 - Диффрактограммы образцов PbS КТ разного размера. Вертикальные линии показывают, что положение пиков соответствует объемному PbS. Показана аппроксимация пиков гауссовскими контурами.

Положение пиков на диффрактограмме для квантовых точек PbS разных размеров практически совпадает с положением дифракционных пиков для объемного PbS с кристаллической структурой (rock-salt) с постоянной решетки равной 0.5936 нм. С уменьшением размера КТ дифракционные пики уширяются из-за конечных размеров нанокристаллов и возможного наличия структурных дефектов. По положению и ширине пиков из данных РФА были вычислены диаметры PbS КТ по формуле Шерера (4.1). При расчетах значение константы k принималось равным 1 [4.3]. Диаметр нанокристалла определенного размера вычислялся как среднеарифметическое от диаметров, вычисленных по формуле (1.9) для каждого пика на диффрактограмме. Полученные значения диаметров нанокристаллов PbS сведены в таблицу 4.1.

Таблица 4.1 – Размерная зависимость положения фундаментального оптического перехода PbS КТ

Образец	Положение нижайшего по энергии оптического перехода в спектре поглощения		Экспериментально полученные значения диаметра, Å		
	ΔE, мкм	ΔE, эВ	РФА	РМУ, 2R ₀	РМУ, 2R*
1	0,76	1,63	36	27	35
2	0,985	1,26	36	28	36
3	1,23	1,01	42	32	41
4	1,52	0,82	56	52	66
5	1,54	0,81	67	89	115
6	1,73	0,72	84	71	91
7	1,91	0,65	89	72	94

* - Для сферических частиц радиус инерции R₀ и их геометрический радиус связаны соотношением $R^2 = 5/3 \cdot R_0^2$

§ 4.2. Малоугловое рентгеновское рассеяние. Определение размеров наночастиц. Формула Гинье

Для определения размеров нанокристаллов PbS также может быть использована техника упругого рассеяния рентгеновских лучей с длинами волн 0.1–0.2 нм под малыми углами – малоугловое рентгеновское рассеяние, РМУ. В этом случае интенсивность рассеянного рентгеновского излучения анализируется вблизи первичного пучка — в области малых углов рассеяния (0.1–10⁰).

В изотропной дисперсной системе интенсивность рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами определяется формулой Гинье [4.3]:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \ln(Nn^2 I_e) - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} \cdot R_0^2 \cdot \varepsilon^2, \quad (4.2)$$

где I₀ – интенсивность первичного пучка, N – число частиц в системе, n – число электронов в частице, $\varepsilon = 2\theta$, $I_e = I_0 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^2} \cdot \frac{1}{r^2}$ – интенсивность по Томсону. Отрезок, отсекаемый по оси ординат графика зависимости, позволяет определить число частиц в системе – N, а угловой коэффициент наклона – электронный радиус инерции R₀. Анализ углового распределения интенсивности рассеяния позволяет определить размеры и форму неоднородностей, а также среднее расстояние между ними. Характерный диапазон размеров нанонеоднородностей, доступный для измерения этим методом, составляет 2–25 нм в

зависимости от материала при среднем расстоянии между ними до 150 нм.

Также размеры PbS квантовых точек были измерены с помощью метода рассеяния рентгеновского излучения под малыми углами. Полученная типичная зависимость для одного из исследуемых образцов PbS квантовых точек приведена на рисунке 4.3.

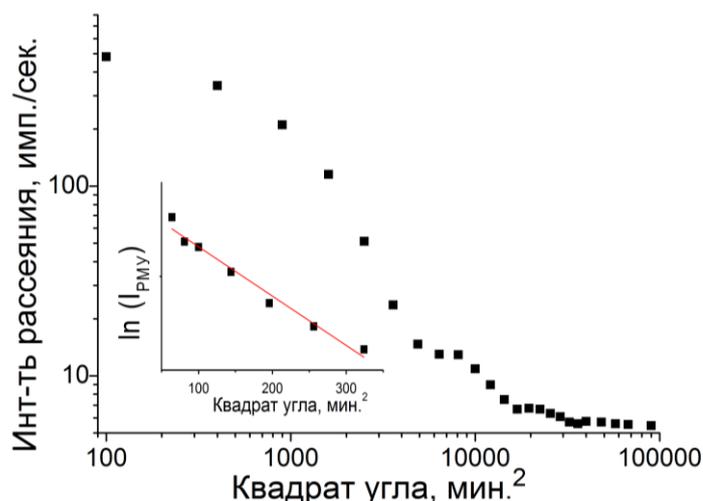


Рис. 4.3 – Типичная зависимость интенсивности рассеяния от квадрата угла рассеяния для квантовых точек PbS1910. На вставке: зависимость натурального логарифма относительной интенсивности рассеяния от квадрата угла рассеяния

Электронный радиус инерции квантовых точек оценивался по угловому коэффициенту наклона зависимости натурального логарифма интенсивности рассеяния, определяемой формулой Гинье. Для сферических частиц радиус инерции R_0 и их геометрический радиус связаны соотношением $R^2 = 5/3 \cdot R_0^2$. В предположении рассеяния кристаллическими частицами сферической формы их геометрический радиус должен быть близок к половине линейного размера нанокристаллов, получаемого из данных РФА, а, соответственно, радиус инерции в 1.29 раз меньше половины линейного размера. При кубической форме рассеивающих частиц радиус инерции, полученный по данным РМУ, должен быть равен половине линейного размера НК, определяемого методом РФА. Таким образом, были вычислены значения среднего диаметра PbS нанокристаллов, полученные данные приведены в таблице 4.1.

Полученные экспериментально радиусы инерции PbS нанокристаллов в ≈ 1.24 раза меньше половины линейного размера НК, определяемого методом РФА. Следовательно, исследуемые PbS квантовые точки имеют сферическую форму.

РАЗДЕЛ 2. МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ НАНОСТРУКТУР

Глава 5. Оптическая микроскопия наноструктур

§ 5.1. Введение в оптическую микроскопию

В настоящее время оптическая микроскопия – это целый комплекс методов получения сильно увеличенных изображений объектов и деталей их структуры [5.1]. С помощью микроскопов определяют форму, размеры, строение и многие другие характеристики микрообъектов. Микроскоп должен обеспечить различение как можно более мелких элементов структуры препарата. В то же время, разрешающая способность микроскопа имеет предел, обусловленный волновыми свойствами света. Тогда, изображение точечного источника монохроматического света вследствие дифракции является круглым пятном (диск Эри) диаметра $d = 1,22 \lambda / A$, где λ – длина волны света, A – *числовая апертура* объектива, равная $A = n \times \sin(u_m)$ (n – показатель преломления среды между светящейся точкой и объективом, u_m – половина угла раствора светового пучка, исходящего из точки и попадающего в объектив). Для несамосветящихся объектов предельное разрешение составляет $d_{np} = 1,22 \lambda / (A + A'')$, где A и A'' – числовые апертуры объектива и конденсора микроскопа (значения апертур гравированы на оправках). Повысить разрешающую способность микроскопа можно, только увеличивая A за счет повышения показателя преломления n . Это осуществляется в иммерсионных системах, в которых предельное значение A может быть увеличено до 1,4 за счет помещения жидкости с $n > 1$ между объектом и объективом. В результате, оптический микроскоп позволяет различать элементы структуры с расстоянием между ними до 0,20 мкм. Хотя эта величина существенно больше, чем характерные размеры единичных наноструктур, оптические микроскопы различного типа широко применяются для изучения структуры и строения объектов микронных размеров – одно-, двух- и трехмерных упорядоченных структур с уникальными оптическими свойствами, образованных при индуцированной или самоорганизации наночастиц разных материалов на поверхностях различного типа [5.2].

§ 5.2. Традиционная оптическая микроскопия

Приведем здесь краткое описание методов, используемых в оптической микроскопии [5.3-5.5]. Структуру объекта можно различить, если различные его элементы по-разному поглощают или отражают свет, либо отличаются друг от друга (или от окружающей среды) показателем преломления. Эти свойства приводят к разнице амплитуд и фаз световых волн, прошедших через различные участки препарата, от чего, в свою очередь, зависит контрастность изображений элементов. Поэтому методы наблюдения в микроскопе выбираются (и обеспечиваются

конструктивно) в зависимости от характера и свойств изучаемых объектов.

5.2.1. Методы светлого и темного поля, фазового и интерференционного контрастов

Метод светлого поля в проходящем свете (МСПП) применяется при исследовании прозрачных препаратов с включенными в них структурами, поглощающими свет. Таковы, например, окрашенные срезы биологических тканей, тонкие шлифы минералов, полупроводниковые и металлические наноструктуры. В отсутствие структуры пучок света из конденсора, проходя через объектив, дает в плоскости изображения равномерно освещенное поле. Появление изображения обязано наличием в препарате элементов, частично поглощающих или рассеивающих проходящий свет. Метод может быть полезен и при наблюдении не поглощающих объектов, но лишь в том случае, если они рассеивают освещающий пучок настолько сильно, что значительная часть его не попадает в объектив. На рисунке 5.1 представлена оптическая схема микроскопа проходящего света.

Метод светлого поля в отраженном свете (МСПО) применяется для наблюдения непрозрачных отражающих свет объектов, например шлифов металлов или полупроводниковых структур на непрозрачных подложках. Освещение препарата производится сверху, через объектив, который одновременно играет и роль конденсора (рис. 5.2). В изображении, создаваемом объективом, структура видна из-за различия в отражающей способности ее элементов; на светлом поле выделяются также неоднородности, рассеивающие падающий на них свет.

Метод темного поля в проходящем свете (МТПП) применяется для получения изображений прозрачных не поглощающих объектов (рис. 5.3). Часто таковыми являются неокрашенные биологические объекты или диэлектрические наноструктуры. Свет от осветителя направляется на препарат конденсором специальной конструкции – т. н. конденсором темного поля. В поле зрения на темном фоне видны светлые изображения элементов структуры препарата, отличающихся от окружающей среды показателем преломления. У крупных частиц видны только светлые края, рассеивающие лучи света. В этом методе нельзя определить бóльший или мёньший показатель преломления они имеют по сравнению с окружающей средой.

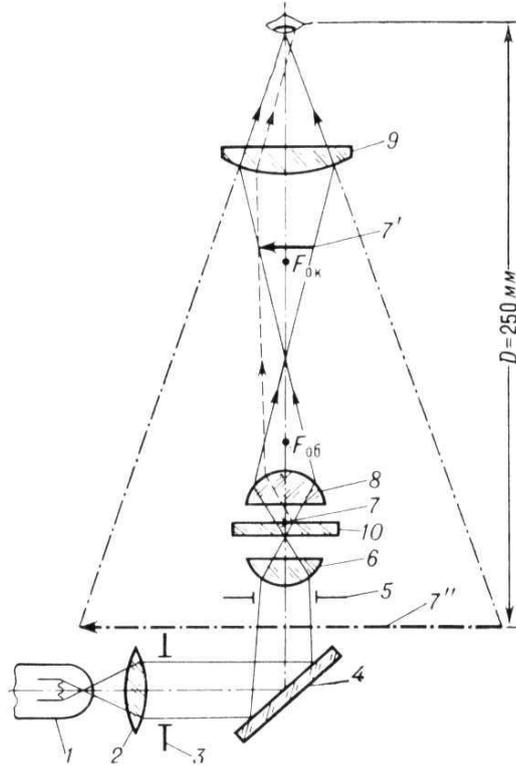


Рис. 5.1. Оптическая схема микроскопа проходящего света. 1 – источник света; 2 – коллектор; 3 – полевая диафрагма; 4 – поворотное зеркало; 5 – апертурная диафрагма; 6 – конденсор; 7 – объект (7' – перевернутое и увеличенное действительное изображение объекта, 7'' – мнимое изображение объекта); 8 – объектив; 9 – окуляр; 10 – предметное стекло.

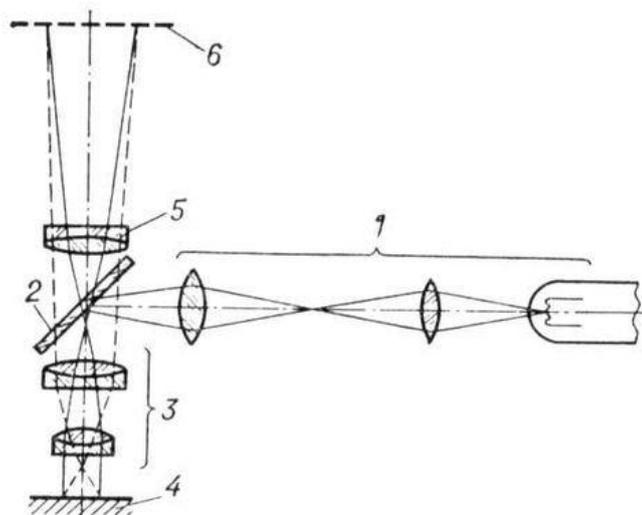


Рис. 5.2. Оптическая схема микроскопа, используемая в методе светлого поля в отраженном свете для наблюдения непрозрачных отражающих свет объектов. 1 – осветитель; 2 – полупрозрачное зеркало; 3 – объектив; 4 – препарат; 5 – тубусная линза.

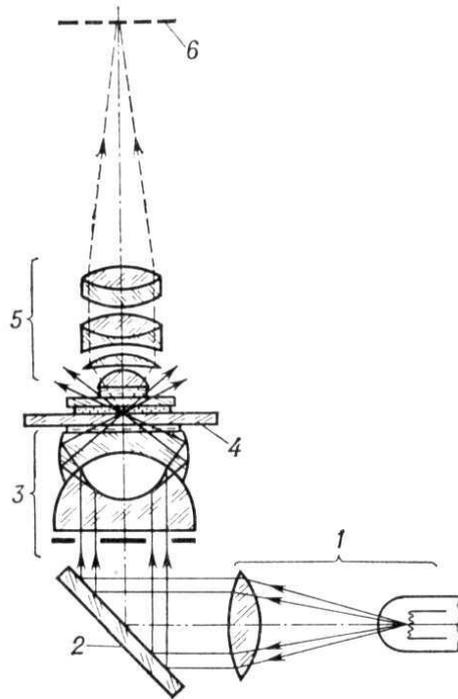


Рис.5.3. Оптическая схема микроскопа, используемая в методе темного поля в проходящем свете для получения изображений прозрачных неабсорбирующих объектов, невидимых при освещении по методу светлого поля. 1 – осветитель; 2 – поворотное зеркало; 3 – конденсор темного поля; 4 – препарат; 5 – объектив; 6 – плоскость изображения объекта.

При наблюдении по методу темного поля в отраженном свете (МТПО) непрозрачные препараты или структуры на непрозрачных подложках освещают сверху – через специальную кольцевую систему, расположенную вокруг объектива (так называемого эпиобъектива).

Метод фазового контраста (МФК) служит для получения изображений прозрачных и малоконтрастных объектов, невидимых при наблюдении по методу светлого поля. Типичная оптическая схема, используемая в МФК, показана на рисунке 5.4. К числу таких объектов относятся, например, поликристаллические диэлектрические структуры. Метод основан на том, что даже при очень малых различиях в показателях преломления разных элементов препарата световая волна, проходящая через них, претерпевает разные изменения по фазе (изображение приобретает так называемый фазовый рельеф). Другими словами, в получаемом видимом изображении распределение яркостей (амплитуд) воспроизводит фазовый рельеф. Такое изображение называется фазово-контрастным.

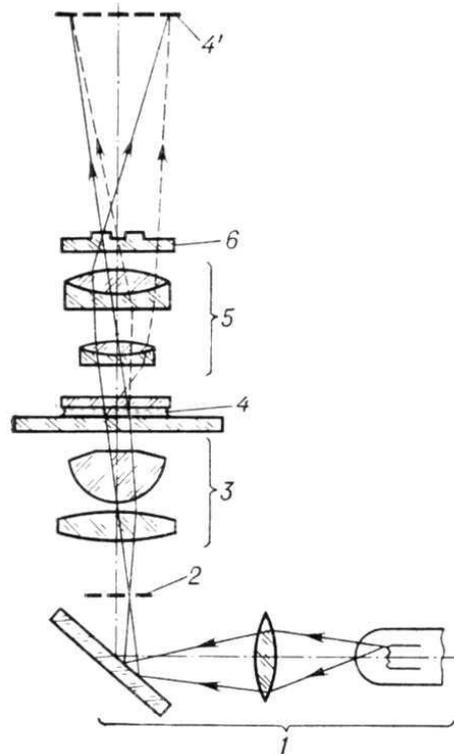


Рис. 5.4. Типичная оптическая схема микроскопа в методе фазового контраста: 1 – осветитель; 2 – апертурная диафрагма конденсора в форме кольца; 3 – конденсор; 4 – препарат (4 – плоскость изображения препарата); 5 – объектив; 6 – фазовая пластинка, на поверхности которой имеется кольцевой выступ или кольцевая канавка, называемая фазовым кольцом.

Метод интерференционного контраста (МИК) состоит в том, что каждый луч, входящий в микроскоп, раздваивается; один из полученных лучей направляется сквозь наблюдаемую структуру, а второй — мимо нее по той же или дополнительной оптической ветви микроскопа. В плоскости изображения оба луча вновь соединяются и интерферируют между собой. Результат интерференции определяется *разностью хода* лучей h , которая выражается формулой $h = \lambda (n_0 - n_m)t$, где λ – длина волны света, n_0 , n_m – показатели преломления частицы и окружающей среды, соответственно, а t – толщина частицы. Этот метод является модификацией МФК: оба они основаны на интерференции лучей, прошедших через микрообъект и миновавших ее. Как и МФК, этот метод позволяет наблюдать прозрачные и малоконтрастные объекты, но в случае МИК их изображения могут быть и разноцветными (интерференционные цвета). Отличие МИК заключается главным образом в возможности, используя специальные компенсаторы, с высокой точностью (до $1/300 \lambda$) измерять разности хода, вносимые микрообъектами. Частным случаем МИК является метод дифференциального интерференционного контраста (ДИК), при котором

раздвоение лучей в плоскости объекта рассчитывается равным (или меньшим) предела разрешения конкретного объектива.

5.2.2. Поляризационная микроскопия анизотропных материалов

Метод наблюдения в поляризованном свете (поляризационная микроскопия, ПМ) служит для микроскопического исследования препаратов, включающих оптически анизотропные элементы (или целиком состоящих из таких элементов). К ним относятся многие минералы, зерна в шлифах сплавов, упорядоченные и разупорядоченные структуры из самоорганизованных нанокристаллов и пр. Оптические свойства анизотропных объектов проявляются по-разному в зависимости от ориентации этих объектов относительно направления наблюдения и плоскости поляризации света, прошедшего или отраженного от объекта. Свет от осветителя пропускают через поляризатор. При прохождении поляризованного света через препарат (или отражении от него) поляризация света меняется. Эти изменения изучаются с помощью анализатора и различных оптических компенсаторов. По таким изменениям можно судить об основных оптических характеристиках анизотропных объектов: силе двойного лучепреломления, количестве оптических осей и их ориентации, вращении плоскости поляризации, дихроизме и т.д.

Узлы таких микроскопов обычно выполняются так, чтобы обеспечить точные измерения взаимной ориентации плоскости поляризации и объекта: окуляры снабжаются перекрестием, микрометрической шкалой или сеткой; вращающийся предметный столик — угломерным лимбом для измерения угла поворота; часто на предметном столике крепится столик Федорова, дающий возможность произвольно поворачивать и наклонять препарат для нахождения осей. Объективы поляризационных микроскопов специально подбираются так, чтобы в их линзах отсутствовали внутренние напряжения, приводящие к деполяризации света. В микроскопе этого типа обычно имеется включаемая и выключаемая вспомогательная линза (т. н. линза Бертрана), используемая при наблюдениях в проходящем свете; она позволяет рассматривать интерференционные фигуры, образуемые светом в задней фокальной плоскости объектива после прохождения через исследуемый объект.

§ 5.3. Люминесцентная микроскопия

Рассмотрим более подробно технику люминесцентной микроскопии (ЛМ) [5.6], которая широко используется в микробиологии, в микрохимическом анализе, в дефектоскопии, а также для изучения морфологии структур, образованных люминесцирующими полупроводниковыми или металлическими нанокристаллами.

Люминесцентная микроскопия заключается в наблюдении свечения объектов, возбужденных внешним источником света. При этом в оптическую схему микроскопа вводятся два *светофильтра*. Первый из них помещают перед конденсором; он пропускает от источника-осветителя излучение только тех длин волн, которые возбуждают люминесценцию либо самого объекта (собственная люминесценция), либо специальных красителей, введенных в препарат и поглощенных его частицами (вторичная люминесценция). Второй светофильтр, установленный после объектива, пропускает на приемник свет люминесценции. В люминесцентной микроскопии используют как освещение препаратов сверху (через объектив, который в этом случае служит и конденсором), так и снизу, через обычный конденсор. Для документирования изображений, изучения объектов используются видеосъемка люминесцентных изображений с их визуализацией на экране монитора компьютера и записью в цифровой форме. Видеосъемка необходима при исследовании процессов, развертывающихся во времени (протекания реакций). Многие современные микроскопы имеют вмонтированные адаптеры, позволяющие присоединять к микроскопу фото- или видеокамеры и проектировать изображения объектов на двухмерную ПЗС-матрицу детектора.

Люминесцентные микроскопы обычно оснащаются набором сменных светофильтров, подбирая которые можно выделить в излучении осветителя часть спектра, возбуждающую люминесценцию конкретного исследуемого объекта. Подбирается также светофильтр, пропускающий от объекта только свет люминесценции. Свечение многих объектов возбуждается УФ лучами или коротковолновой частью видимого спектра; поэтому источниками света в люминесцентных микроскопах служат дающие именно такое излучение лампы сверхвысокого давления (газоразрядные источники света). В качестве источника возбуждения также применяются наборы светодиодов или лазерных диодов, излучающих узкополосный свет на разных длинах волн. В этом случае не требуется применения светофильтров в канале возбуждения.

Схема получения изображения объекта в свете люминесценции (в отраженном свете) представлена на рисунке 5.5. Для разделения возбуждающего и люминесцентного излучения используют интерференционную светоделительную пластинку (опак–иллюминатор).

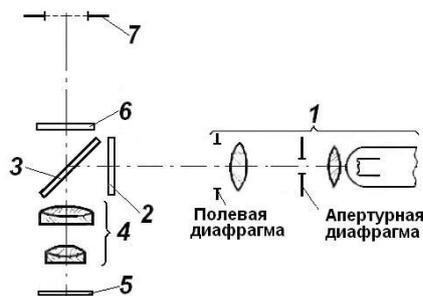


Рис. 5.5. Схема получения изображения объекта в свете люминесценции: 1 – осветитель; 2 – возбуждающий светофильтр; 3 – интерференционная светоделительная пластинка (дихроичное зеркало); 4 – объектив; 5 – препарат; 6 – запирающий светофильтр; 7 – плоскость изображения (сопряженная плоскости полевой диафрагмы).

Она используется в большинстве промышленно изготавливаемых люминесцентных микроскопов. На рисунке 5.6 в качестве примера приведена фотография люминесцентного микроскопа Leica DM RXA2, выпускаемого фирмой Leica Microsystems.



Рис. 5.6. Люминесцентный микроскоп Leica DM RXA2 фирмы Leica Microsystems.

Важно заметить, что при возбуждения люминесценции в сине-фиолетовой, а особенно в УФ области спектра, объективы, предметные и покровные стёкла, а также иммерсионные среды не должны обладать собственной люминесценцией.

В качестве примера использования люминесцентной микроскопии при исследовании морфологии микроструктур, образованных путем самоорганизации люминесцирующих полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS [5.2], на рисунке 4.7 показаны люминесцентные изображения: (а) упорядоченной 2D-структуры с фотоннокристаллическими свойствами, сформированной из сферических кластеров, состоящих из плотноупакованных нанокристаллов, и (б) дендритных структур, образованных из нанокристаллов CdSe/ZnS.

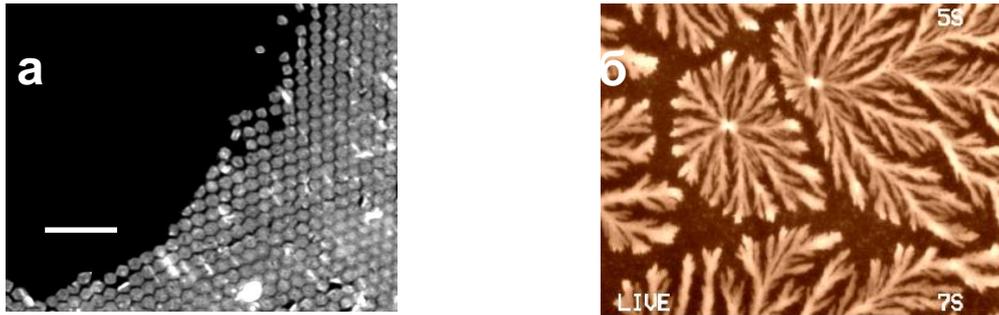


Рис. 5.7. Люминесцентные изображения: (а) упорядоченных 2D-структур, сформированных из сферических микрочастиц их плотноупакованных люминесцирующих нанокристаллов CdSe/ZnS. Масштабная метка – 20 мкм. (б) дендритных структур, состоящих из люминесцирующих нанокристаллов CdSe/ZnS. Размер микрофотографии по ширине – 40 мкм.

Использование поляризационной люминесцентной микроскопии, где для возбуждения используется линейно поляризованное излучение, и проводится поляризационный анализ люминесценции, позволяет определить степень ориентации и упорядочения нанокристаллов в наноструктурированных объектах, а также их анизотропию. На рисунке 4.8 показаны примеры поляризационных люминесцентных изображений дендритных структур их квантовых точек, демонстрирующие разную структуру дендритов (I и II), полученных в разных условиях [5.2].

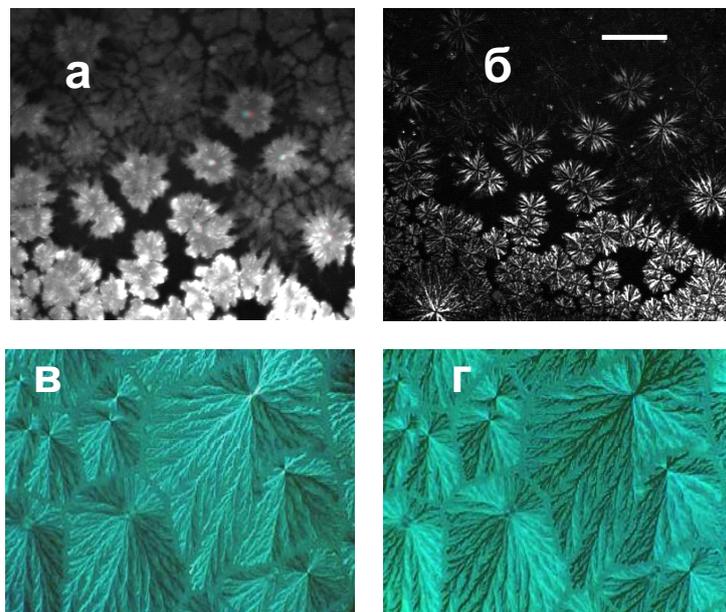


Рис. 5.8. Дендритные структуры из квантовых точек CdSe/ZnS. (а) и (б) Люминесцентное изображение дендритов (I) и поляризационное люминесцентное изображение дендритов (I), демонстрирующее четырехкратную симметрию двулучепреломления дендритов. (в) и (г) Поляризационное люминесцентное изображение дендритов (II), демонстрирующее двукратную симметрию двулучепреломления; наблюдаемую в скрещенных поляроидах с ориентацией относительно друга на 45° .

5.3.1. Люминесцентные лазерные сканирующие микроскопы

Развитие техники люминесцентной микроскопии привело к созданию люминесцентных лазерных сканирующих микроскопов [4.6], которые позволяют получать люминесцентные изображения с дифракционно ограниченным пространственным разрешением. Здесь в качестве источника возбуждения используется набор лазеров, излучающих коллимированное монохроматическое излучение с различными длинами волн. В этом случае возбуждающее излучение удается сфокусировать объективом в пятно минимального размера, в котором локально возбуждается люминесценция, собираемая тем же объективом. Для построения люминесцентного изображения проводится пошаговое XY сканирование либо предметного столика с объектом относительно фокусного пятна, либо с помощью специальной оптики фокусное пятно сканируется по поверхности объекта. В каждой точке регистрируется интенсивность люминесценции, зависимость которой от координат точки и представляет собой люминесцентное изображение. Шаг сканирования (до 10 нм), время накопления сигнала в каждой точке, число точек и другие параметры регистрации изображения могут быть заданы программным образом.

5.3.2. Конфокальная люминесцентная микроскопия

Описанная выше техника микроскопии, позволяет получать и анализировать двумерные (XY) люминесцентные изображения объектов. Дальнейшее усовершенствование этой техники привело к появлению конфокальной люминесцентной микроскопии [5.7], которая позволяет получать трехмерные (XYZ) пространственные изображения исследуемых объектов. Основная особенность конфокального микроскопа - использование пространственного фильтрования для выделения излучения, идущего исключительно от фокусного пятна возбуждающего излучения. Конфокальная микроскопия обеспечивает улучшение оптического разрешения как вдоль оптической оси (Z), так и в плоскости объекта (X и Y) по сравнению с традиционной «широкопольной» люминесцентной микроскопией.

Принцип работы конфокального микроскопа

В настоящее время наибольшее распространение получила лазерная сканирующая конфокальная микроскопия (LSCM – Laser Scanning Confocal Microscopy) [5.8, 5.9]. Простейшая схема, иллюстрирующая принцип действия LSCM приведена на рисунке 5.9

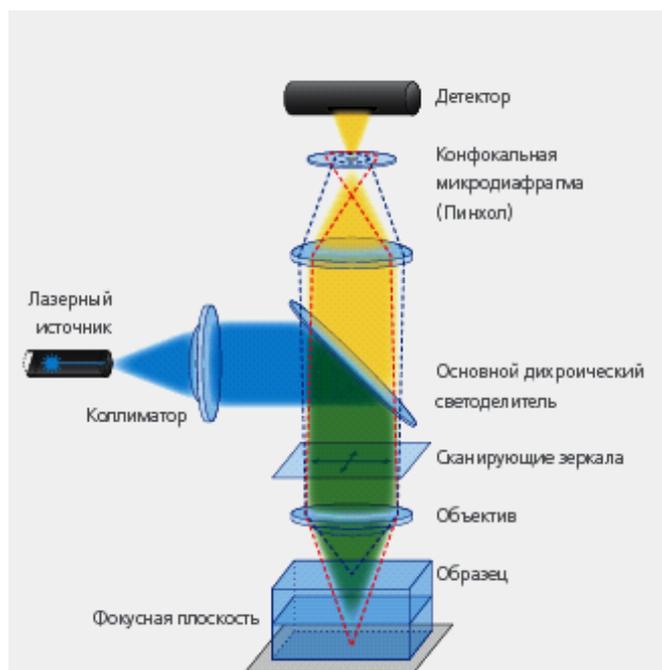


Рис. 5.9. Схема, иллюстрирующая принцип действия лазерного сканирующего конфокального микроскопия.

Люминесценция, возбуждаемая монохроматическим лазерным излучением, сфокусированным в дифракционное пятно, проектируется объективом на отверстие микронных размеров ("pinhole", ~50-150 μm). Диафрагма с отверстием расположена перед приемником излучения и играет роль пространственного фильтра. Она пропускает в основном люминесценцию, возбуждаемую в фокальном объеме лазерного излучения, и отсекает излучение от участков образца, находящихся вне фокусного объема. Дихроичный фильтр играет здесь ту же роль, что и в обычном люминесцентном микроскопе. В каждый момент времени регистрируется люминесценция одной точки объекта с координатой (x_k, y_k) , находящейся в фокальной плоскости с вертикальной координатой (z_n) . Далее путем сканирования образца или перемещения лазерного фокуса строится двумерное люминесцентное изображение z_n -среза образца. При пошаговой перефокусировке объектива или смещении образца по вертикали фокальное пятно перемещается в новые плоскости (срезы), для каждой из которых получают двумерные люминесцентные изображения. Набор 2D изображений используется для компьютерного синтеза трехмерного (XYZ) люминесцентного изображения объекта и его анализа с использованием многочисленных пакетов программ обработки изображений.

Конструкция лазерных сканирующих конфокальных микроскопов основана на штативе обычного вертикального или инвертированного оптического микроскопа.

Достоинства и недостатки конфокальной микроскопии

Основным достоинством лазерной сканирующей конфокальной микроскопии является возможность последовательного получения люминесцентных изображений тонких (от 0,4 до 1,5 мкм) срезов люминесцирующих объектов с толщиной до 50 мкм или более с дифракционным пространственным разрешением с возможностью дальнейшего программного построения трехмерных изображений. Конфокальная микроскопия обеспечивает увеличение контраста изображения, что приводит к возможности разрешения элементов объекта, имеющих разницу в интенсивности люминесценции до 200:1.

Неудобства конфокальной микроскопии определяются, прежде всего, значительным временем получения объемного изображения – от десятков минут до нескольких часов, ограниченным числом длин волны лазеров. Наконец, высокая стоимость конфокальных микроскопов, которые могут стоить на порядок выше, чем сопоставимые традиционные люминесцентные микроскопы.

§ 5.3.3. Техника микрофлуориметрии и микро комбинационного рассеяния света

Основной задачей люминесцентной микроскопии является определение формы, размеров и взаимного расположения люминесцирующих или помеченных люминесцирующими метками элементов исследуемых объектов. Обычно спектральное положение полос люминесценции элементов или люминесцентных меток известно, поэтому для выделения интересующих полос люминесценции используют стандартные наборы полосовых фильтров. Однако в ряде случаев происхождение и спектры люминесценции элементов неизвестны и требуют выяснения. Различные элементы микроструктур могут физически или химически взаимодействовать друг с другом, приводя к изменению их исходных спектров люминесценции, причем по-разному в разных участках микроструктуры. В таких ситуациях возникает необходимость в спектральном анализе люминесценции. Для этих целей используются ***микроспектрофлуориметры*** – люминесцентные микроскопы, в которых вместо полосовых светофильтров в канале регистрации используются спектрометры различного типа с одно или многоканальными детекторами, позволяющие регистрировать спектры люминесценции элементов структуры. Очевидно, что в случае лазерных сканирующих микроскопов спектр люминесценции можно записать от любой точки объекта с размерами в пределах дифракционного предела. В результате, можно получить набор спектров от разных точек и построить двух-, а в случае конфокального микроскопа даже и трехмерное спектральное

изображение исследуемой структуры. Существенным параметром, ограничивающим использование микроспектрофлуориметров, является большое время получения таких данных, поэтому время регистрации одного спектра является критическим.

Особое место среди приборов такого типа занимают микроспектрометры для регистрации спектров комбинационного рассеяния – спектрометр микро-КР (MicroRaman Spectrometer). С помощью такого спектрометра возможно получение спектров КР и, следовательно, информации о химическом составе, структуре и напряжениях в исследуемых образцах с дифракционным пространственным разрешением. В общих чертах конструкция микро-рамановского спектрометра аналогична конструкции микроспектрофлуориметра на основе лазерного сканирующего микроскопа. Однако, особенности процесса КР: существенно более низкая эффективность, узость спектральных линий и их близость к частоте возбуждающего излучения, важность поляризационных измерений и ряд других приводят к специальным требованиям к конструкции прибора. Надо также учитывать, что спектры микро-КР могут быть получены только в геометрии обратного рассеяния, с чрезвычайно сильным уровнем рассеянного (или отраженного) возбуждающего излучения. Поэтому прибор должен обладать высокими чувствительностью, необходимым спектральным разрешением, а также сильным подавлением возбуждающего света. Для спектрального анализа рассеянного света используются максимально светосильные спектрометры с достаточно большой разрешающей способностью, оборудованные многоканальным детектором (как правило, это ПЗС-камера с максимально возможным вплоть до температуры жидкого азота охлаждением для уменьшения собственных шумов). Использование многоканального детектора, одновременно регистрирующего большой участок спектра КР, существенно повышает чувствительность измерений. Для подавления возбуждающего света используются полосовые голографические фильтры (ночь-фильтры, Notch-Filter) с коэффициентом подавления до 10^6 - 10^7 раз. К сожалению, ширина полосы таких фильтров достаточно велика, что обычно делает невозможным регистрацию спектров КР в области частот меньших 100 см^{-1} (исключение составляет узкополосный фильтр NExT Renishaw, позволяющий получать спектры КР в области до 10 см^{-1} для спектрометра микро-КР “InVia”). Использование для подавления двойных монохроматоров как это делается в традиционных схемах регистрации КР исключено, поскольку они обладают малой светосилой. Следует отметить здесь следующее обстоятельство: использование в спектрографах микро-КР объективов с большой численной апертурой (до 0.95) для сбора света позволяет собрать практически на порядок

больше рассеянного света, чем в традиционных спектрометрах КР. На рисунке 4.12 приведена типичная схема спектрометра микро-КР с двумя лазерами для возбуждения КР, голографическим notch-фильтром для подавления возбуждающего излучения и спектрографом с многоканальным ПЗС-детектором. Такой прибор позволяет наблюдать изображение исследуемого объекта в белом свете, выбирать интересный для анализа элемент и записывать его спектр КР.

Использование XY сканирующего пьезостолика с помещенным на него образцом позволяет контролируемо перемещать образец относительно фокального пятна возбуждения и таким образом получать двухмерные карты спектров КР и на основе их анализа строить соответствующие двумерные карты химического состава элементов образца или механических напряжений в образце, что в принципе невозможно в случае традиционной техники КР.

Следует отметить, что при фокусировке лазерного луча в пятно ~ 1 мкм плотность мощности излучения существенно больше, чем в традиционной спектроскопии КР. Это может вызвать локальный нагрев освещаемой области и привести к неконтролируемым изменениям в спектрах КР или даже разрушению образца. Поэтому в каждом эксперименте должна быть решена проблема оптимальной интенсивности возбуждения спектров.

Спектрометры микро-КР, позволяющие получать карты КР образцов с высоким пространственным и спектральным (менее 1 см^{-1}) разрешением серийно выпускаются несколькими фирмами, среди которых следует отметить Renishaw, Англия [5.11] с прибором "InVia" и HoribaJobinYvon, Франция со спектрометром микро-КР "LabRAM" [5.12].

Глава 6. Ближнепольная оптическая микроскопия

Развитие наноиндустрии требует методов экспресс-контроля параметров наноструктур таких как размер, форма и взаимное расположение, а также химический состав, внутренняя структура и наличие локальных механических напряжений с пространственным разрешением в единицы и десятки нм.

Этим условиям удовлетворяет современная *ближнепольная сканирующая оптическая микроскопия, БСОМ (Near-field Scanning Optical Microscopy, NSOM [6.1])*, использующая в качестве светоподводящих элементов сверхтонкие оптические или металлические зонды. Эта техника позволяет получать сигналы люминесценции и комбинационного рассеяния света с субдифракционным пространственным разрешением.

§ 6.1. Физические основы ближнепольной оптической микроскопии (БСОМ)

Ближнепольная оптическая микроскопия (БСОМ) основана на возможности использования эффектов пространственной локализации электромагнитного поля в т.ч. и оптического в области меньше длины волны. Возникновение такой локализации может быть проиллюстрировано на примере электромагнитных полей, генерируемых осциллирующим электрическим диполем, показанных на рисунке 6.1. Одно поле, силовые линии, которого показаны в виде замкнутой петли, представляют собой распространяющуюся в дальнюю зону волну. Именно оно и регистрируется наблюдателем. Другое поле локализовано вокруг электрического диполя в пространственном объеме $\sim R^3$, где R – плечо диполя, и не распространяется, образуя так называемое эванесцентное, или ближнее поле.

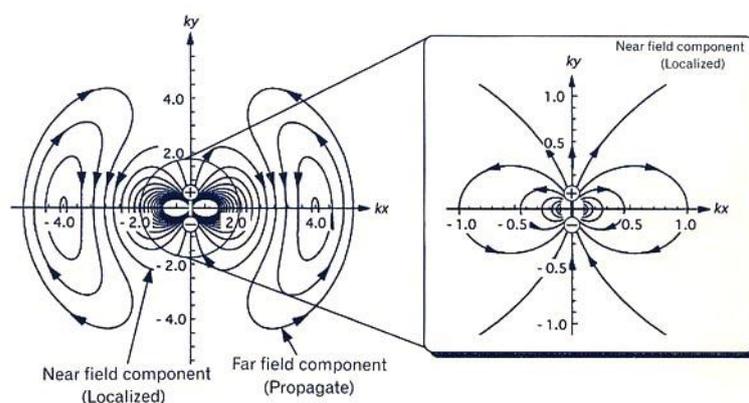


Рис. 6.1. Электромагнитные поля, генерируемые осциллирующим электрическим диполем. Справа показано увеличенное изображение силовых линий ближнего поля диполя.

Это поле с большой напряженностью недоступно наблюдателю, хотя энергия, сосредоточенная в ближней зоне диполя, многократно превосходит энергию в распространяющейся волне. Анализ пространственной структуры ближнего поля может быть произведен с помощью пробного диполя малых размеров, пространственно перемещаемого (сканируемого) в области ближнего поля и возбуждаемого им. При этом регистрируется излучение пробного диполя в дальней зоне. С другой стороны, если локализованное ближнее поле сканировать вблизи исследуемой структуры, то можно локально возбуждать только те элементы структуры, которые попадают в область ближнего поля. Собственно в этом и заключается основная идея достижения высокого пространственного разрешения в ближнепольной оптической микроскопии.

Рассмотрим два основных метода реализации пространственной локализации оптических полей. Первый – возникновение эванесцентного поля, соответствующего ближнему полю диполя, при прохождении света через (отверстие) апертуру с размерами много меньше длины волны ($d \ll \lambda$, например 10 nm) в непрозрачном экране или на конце заостренного оптического волновода, покрытого слоем металла. Поле локализовано в области апертуры и быстро затухает на расстояниях порядка диаметра отверстия [6.2]. Это так называемый апертурный метод. Второй метод – это использование реального электрического диполя с размерами $\ll \lambda$, осциллирующего в оптической области спектра – безапертурный метод. Хорошими кандидатами здесь являются полупроводниковые квантовые точки и металлические наночастицы, помещенные на острие диэлектрического зонда, или полностью металлические заостренные зонды с радиусом кривизны острия в единицы и десятки нм. Они являются диполями с большой силой осциллятора оптического перехода.

Таким образом, в БСОМ образец сканируется в непосредственной близости от апертуры или диполя. При этом разрешающая способность БСОМ будет, в первую очередь, определяться диаметром апертуры на конце волноводного оптического зонда, размером квантовой точки или радиусом кривизны острия металлического зонда и может достигать 5-30 нм. Общая идея БСОМ была высказана еще в 1928 году [5.3], но для использования в оптике метод апертурной БСОМ был предложен только спустя более 50 лет [6.4].

§ 6.2. Апертурная БСОМ

В зависимости от типа используемых зондов, различают апертурный и безапертурный БСОМ. Остановимся сначала на наиболее распространенной апертурной БСОМ, в которой используются зонды,

представляющие собой заостренные оптические световоды с поверхностью покрытой слоем металла за исключением малой апертуры с размерами 10–50 нм кончике зонда. На рисунке 5.2 приведены основные схемы, используемые в апертурной БСОМ для освещения образца и сбора вторичного излучения (слева направо):

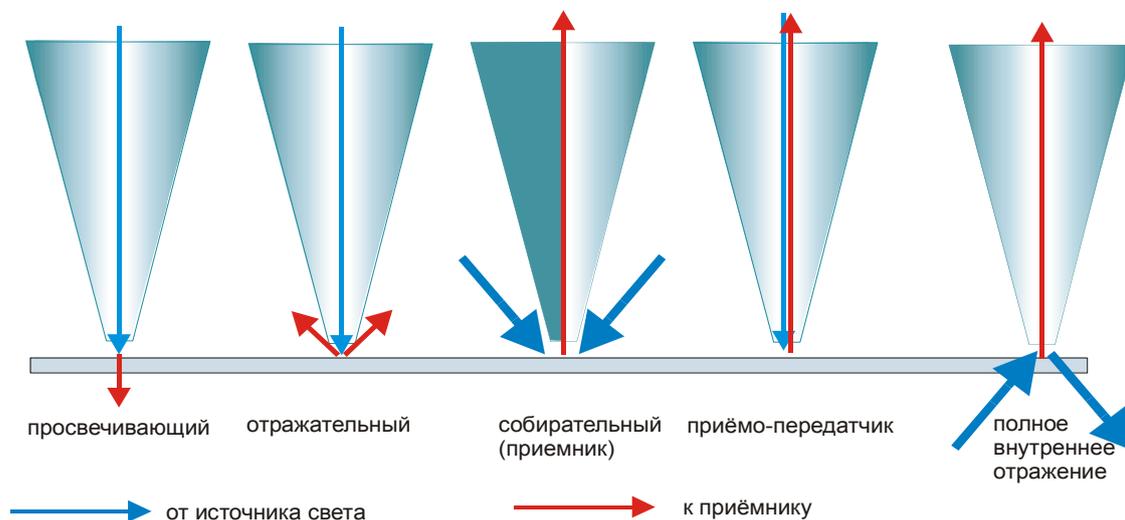


Рис. 6.2. Схемы освещения образца и сбора вторичного излучения в апертурной БСОМ.

Основными недостатками апертурного метода создания интенсивных локальных полей являются:

1. Исключительно малая пропускная способность зонда. Пропускание малой апертуры пропорциональна шестой степени отношения диаметра апертуры к длине волны, поэтому коэффициент пропускания таких зондов не лучше 10^{-4} , что ограничивает интенсивность возбуждения.
2. Низкая лучевая прочность зонда. При увеличении интенсивности лазерного излучения происходит световое разрушение металлического покрытия. Поэтому используемые мощности лазерного излучения ограничены мощностью $< 1-2$ мВт [5.5].

Указанных выше факторы приводят к малой чувствительности измерений, а попытка ее увеличения за счет увеличения апертуры приводит к ухудшению пространственного разрешения метода. Поэтому апертурная БСОМ применяется в основном для люминесцентного анализа наноструктур и не позволяет получать спектры КР от наноструктур большинства материалов. Исключениями являются материалы с экстремально большими сечениями КР, например алмаз и кремний.

Важная проблема реализация процедуры прецизионного (XY) сканирования объекта или зонда и его однозначного сопоставления с получаемыми спектрами, а также неизменности расстояния (Z) от зонда

до исследуемой поверхности решается использованием техники, развитой в атомно-силовой микроскопии. Поэтому БСОМ обычно представляет собой комбинацию люминесцентного и атомно-силового микроскопа. Причем АСМ используется также для последовательной или параллельной записи рельефа исследуемой структуры, в результате чего появляется возможность сопоставления АСМ и люминесцентного (КР) изображений объекта.

В качестве примера реализации апертурной БСОМ на рисунке 6.5 приведем данные, полученные с помощью ближнепольного рамановский спектрометра “Nanonics NSOM/AFM-100/Renishaw Raman microscope”, который представляет собой комбинированную АСМ/микро-КР систему, позволяющую проводить прямое сравнение АСМ и КР изображений.

§ 6.3. Безапертурная БСОМ

Эта техника предполагает использование сильного ближнего поля изолированного диполя с большой силой осциллятора. Наиболее подходящим кандидатом является использование коллективных колебаний электронного газа, локализованных в металлических наночастицах или вблизи острия заостренного металлического зонда (локальных плазмонах, ЛП), резонансно возбужденных светом. В англоязычной литературе этот метод получил название усиленное острием КР (Tip Enhanced Raman Scattering, TERS) [6.6-6.10]. Используется металлический зонд, вблизи острия которого резонансно возбуждаются ЛП, формирующие ближнее поле в локальном объеме вблизи острия зонда с напряженностью существенно превышающей исходное световое поле. Характерный размер области локализации усиленного поля примерно равен радиусу кривизны острия, что и определяет пространственное разрешение метода, существенно меньшее дифракционного предела (рисунок 6.3).

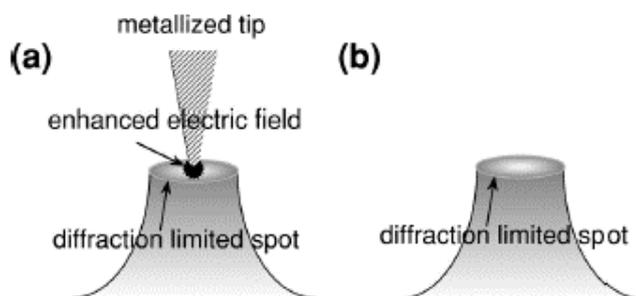


Рис. 6.3. а) Схема использования металлического зонда в безапертурной БСОМ для формирования усиленного локального электрического поля в области много меньшей, чем дифракционный предел. б) минимальная область возбуждения в обычном микро-КР.

Коэффициент усиления и пространственная конфигурация усиленного поля зависят от материала и формы острия, а также от параметров возбуждающего излучения (длина волны и направление поляризации по отношению к оси зонда). На рисунке 6.4 приведены результаты расчетов напряженности (а) и интенсивности (б) оптического поля вблизи острия золотого (а) и серебряного (б) зондов, показывающие, что у вершины зонда напряженность может увеличиться практически в ~ 20 и ~ 100 раз, соответственно: Интенсивность поля возбуждения возрастает в $|K(\omega_B, R)|^2$ раз, что приводит к соответствующему возрастанию эффективности возбуждения оптических диполей,

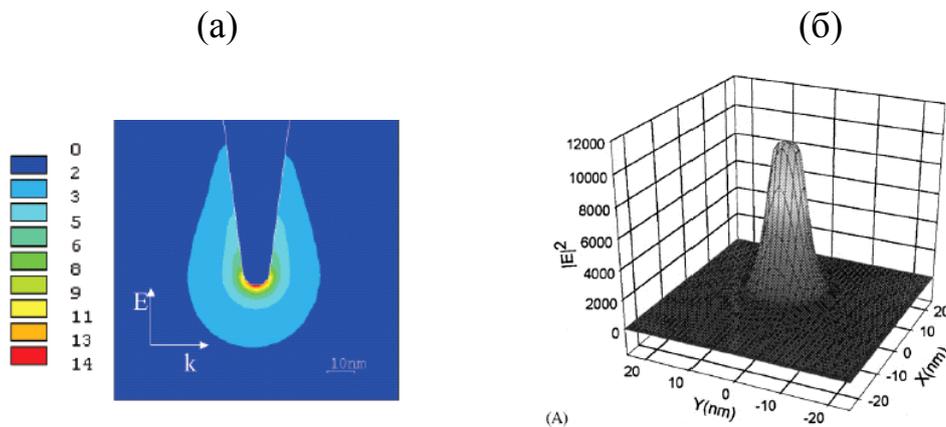


Рис. 6.4. (а) Возрастание напряженности электрического поля вблизи золотого при боковом освещении линейно поляризованным лазерным светом [6.11]. (б) Аналогичный расчет для серебряного зонда при освещении линейно поляризованным светом, падающим под углом 45° к оси зонда [6.12]. В обоих случаях считается, что реализуется оптимальное резонансное возбуждение ЛП.

В дальней зоне регистрируется также излучение ЛП на частоте вторичного свечения исследуемого объекта ω_{BT} , интенсивность которого в $|K(\omega_B, R)|^2 \times |K(\omega_{BT}, R)|^2$ раз превышает интенсивность сигналов в отсутствии зонда. Легко видеть, что для K равного 20 (Au) и 100 (Ag) увеличение интенсивности вторичного свечения у самой вершины острия может достигать величин 10^5 и 10^8 .

Метод безапертурной БСОМ имеет ряд преимуществ по сравнению с ближнепольной микроскопией, использующей металлизированные оптоволоконные зонды. Теоретический предел чувствительности и пространственное разрешение измерений может быть гораздо лучше, что делает метод подходящим для регистрации спектров КР наноструктур с размерами в 5–10 нм, которые существенно менее интенсивны, чем спектры люминесценции. Использование металлических или покрытых металлом зондов, практически

идентичных зондам атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии, позволяет одновременно получать АСМ (СТМ) и оптические (рамановские) изображения объектов (рисунок 6.5).

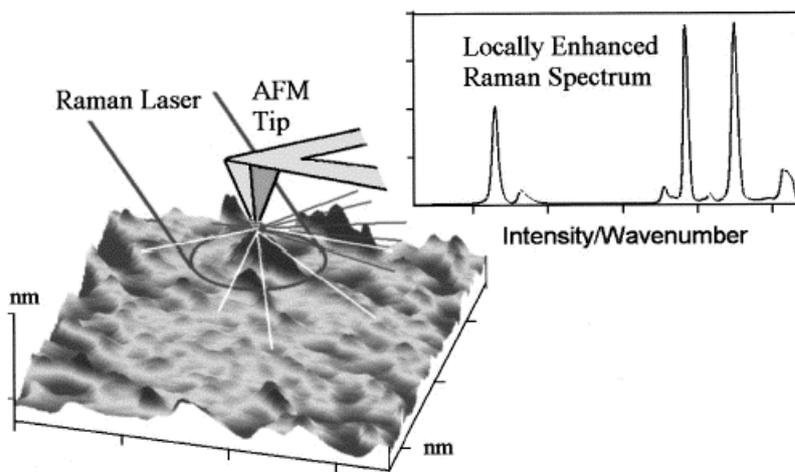


Рис. 6.5. Иллюстрация работы АСМ/КР микроскопа, который дает как АСМ, так и КР изображения с высоким пространственным разрешением. Локальная область нанометрового размера может быть проанализирована с точки зрения химического состава, структуры и напряжений.

Необходимость достижения максимальных коэффициентов усиления, диктуется также тем обстоятельством, что при фокусировке лазерного света на кончик зонда, свет также возбуждает вторичное излучение от области объекта внутри дифракционного пятна с площадью $S_{\text{диф}} \sim (\lambda)^2$. В TERS микроскопии это излучение является шумовым фоном, маскирующим полезный сигнал. Очевидно, что возможность использования TERS микроскопии возникает только в ситуации, когда сигнал от локальной области больше сигнала от дифракционного пятна: $K^4 \times S_{\text{лок}} \geq S_{\text{диф}}$, т.е. $K^4 \geq 2500$ при диаметре фокального поля в 10 нм и $\lambda = 500$ нм.

§6.4. Усиленное острием комбинационное рассеяние света нанобъектов (TERS-спектроскопия)

В качестве примера, демонстрирующего возможность использования усиленных локальных полей вблизи острия серебряного зонда в безапертурном БСОМ, работающем по схеме с совмещенными каналами возбуждения и сбора рассеянного излучения на рисунке 6.6 эффект увеличения интенсивности КР в присутствии металлического зонда показан путем сравнения спектров КР кристалла CdS и углеродных нанотрубок, полученных в условиях близости серебряного

зонда к исследуемым объектам и в отсутствии зонда [6.13].

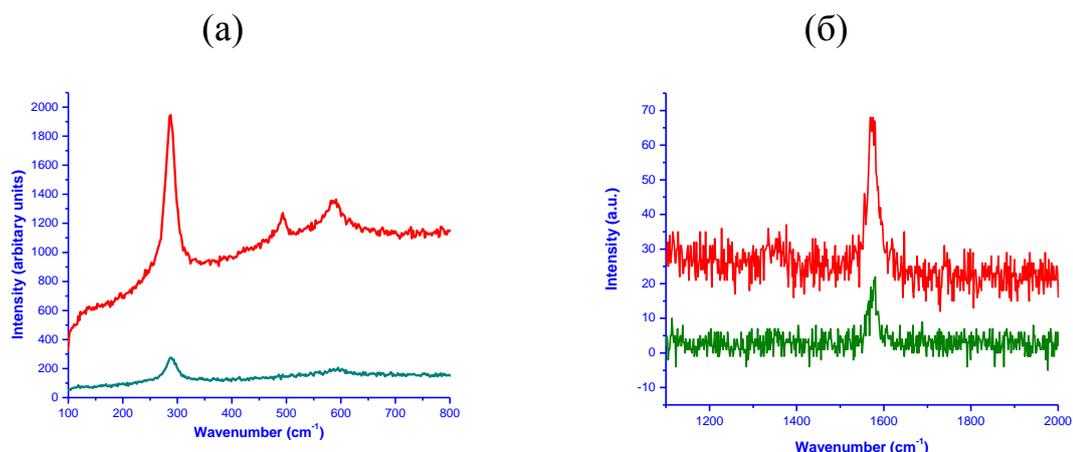


Рис. 6.6. Сравнение интенсивности спектров КР кристаллов CdS (а) и слоя углеродных нанотрубок на непрозрачной поверхности (б), полученных в присутствии зонда (верхние спектры) и без зонда (нижние кривые) [6.13].

Приведенные выше результаты демонстрируют наличие локального усиления оптических полей вблизи острий металлических зондов и возможность использования этого в БСОМ спектроскопии. Субдифракционное XY пространственное разрешение TERS микроскопии было показано на примере специально приготовленной тест-структуры, состоящей из чередующихся полосок кремния и двуокиси кремния, приведенной слева на рисунке 6.7.

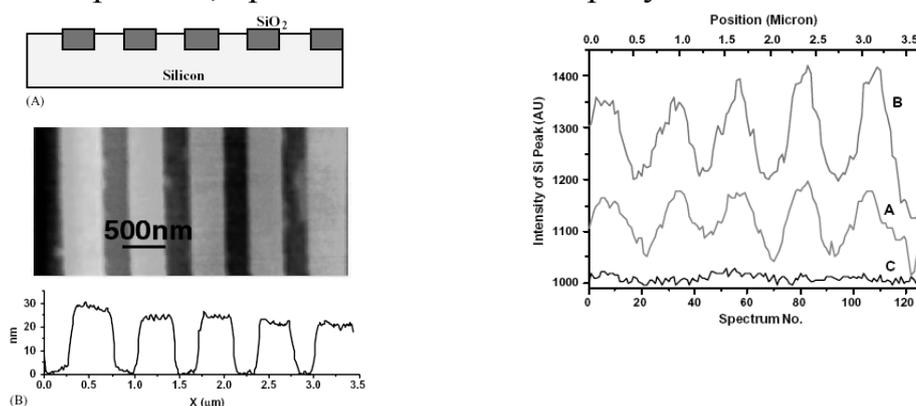


Рис. 6.7. Слева: (А) – Схематичное изображение сечения образца с чередующимися полосками Si и SiO₂; (В) – атомно-силовое изображение образца при сканировании поперек полосок. Справа: изменение интенсивности полосы КР кремния 521 см⁻¹ при перемещении серебряного зонда поперек полосок. Кривые А и В получены при использовании двух разных зондов. Кривая (С) – получена при перемещении зонда в отсутствии возбуждающего света. [6.12].

РАЗДЕЛ 3. СТАЦИОНАРНАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОСТРУКТУР

Глава 7. Измерение параметров электронной энергетической структуры наночастиц

Оптические методы являются самыми распространенными методами изучения полупроводниковых наноструктур. В ряде случаев, например, когда нанокристаллы выращены в диэлектрических матрицах, только они применимы для исследования. Они позволяют резонансно возбуждать и селективно исследовать те или иные элементарные возбуждения в наноструктурах, например электроны, дырки, экситоны и фононы, получать информацию об их энергетической структуре, о взаимодействии элементарных возбуждений между собой и с внешними полями, а также о динамике элементарных возбуждений и релаксационных процессах.

В этом разделе будут рассмотрены методы *абсорбционно-люминесцентной спектроскопии*, которые наиболее часто используются для анализа энергетической электронной структуры полупроводниковых квантовых точек. В качестве примера на рисунке 7.1 приведена схема электронных энергетических состояний в сферической квантовой точке в режиме слабого (а) и сильного (б) конфайнмента. Напомним, что в первом случае происходит квантование трансляционного движения электрон-дырочной пары (экситона) как целого, во втором случае квантуются движение как электрона (e), так и дырки (h), формируя дискретный энергетический спектр в валентной зоне (v) и зоне

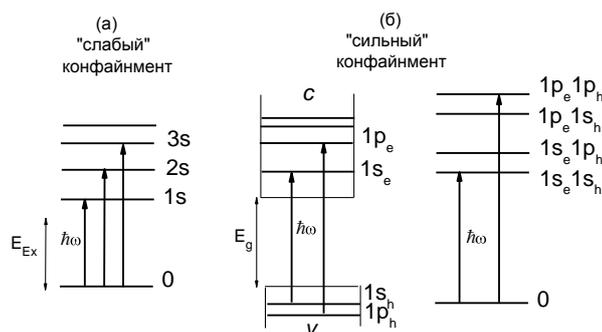


Рис. 7.1. Схемы нижних межзонных электронных переходов в сферической квантовой точке в режиме слабого и сильного конфайнмента, иллюстрирующие процессы однофотонного поглощения. E_{Ex} и E_g – энергии экситона и запрещенной зоны в объемном материале, соответственно; $1s_{e(h)}$, $1p_{e(h)}$ – энергетические состояния электрона (e) и дырки (h) с главным квантовым числом $n = 1$ и угловыми моментами $l = 0$ (s) и 1 (p); ns – состояния экситонов с $l = 0$. Справа показана эквивалентная схема переходов для режима сильного конфайнмента.

проводимости (с) полупроводникового нанокристалла.

При однофотонном поглощении в режиме сильного конфайнмента разрешены переходы с рождением электронов и дырок с одинаковыми квантовыми числами n и l , а в режиме слабого конфайнмента возникают экситоны только с нулевым угловым моментом $l=0$ [7.1]. В результате, спектр поглощения квантовой точки состоит из набора линий, соответствующих переходам с энергией: $\hbar\omega_{nl} = E_g + \frac{\hbar^2\alpha_{nl}^2}{2\mu R^2}$ для режима сильного конфайнмента и $\hbar\omega_{n0} = E_{Ex} + \frac{\hbar^2\alpha_{n0}^2}{2MR^2}$ для режима слабого конфайнмента. Здесь E_g и E_{Ex} – энергии запрещенной зоны и экситона в объемном материале, соответственно; $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ – приведенная масса электрона и дырки с массами m_e и m_h , соответственно, а $M = m_e + m_h$ – трансляционная масса экситона; α_{nl} – n -й корень сферической функции Бесселя l -го порядка $J_l(\alpha_{nl})=0$ (в частности, $\alpha_{10}=\pi$, $\alpha_{11}=4.49$, $\alpha_{12}=5.76$ и $\alpha_{20}=2\pi$). В обоих случаях энергии оптических переходов обратно пропорциональны квадрату радиуса квантовой точки, R , что и приводит к размерной зависимости их спектров поглощения. Отметим здесь, что в спектрах люминесценции возбужденных квантовых точек активны те же переходы, что и в спектрах поглощения.

Энергия нижайшего оптического перехода зависит также от материала квантовой точки, что проиллюстрировано на рисунке 6.2, где показаны диапазоны изменений энергии нижайшего оптического перехода для квантовых точек разного размера для различных материалов.

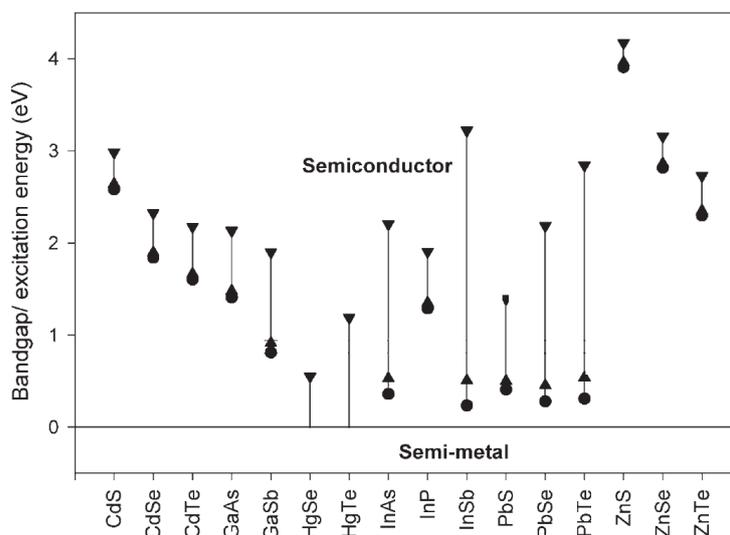


Рис.7.2. Диапазоны изменений энергии нижайшего оптического перехода рассчитанные для квантовых точек в зависимости размера для разных материалов. ● - объемный материал, ▲ и ▼ – квантовая точка диаметром 10 нм и 3 нм, соответственно. [7.2]

§ 7.1. Методы абсорбционной спектроскопии

Абсорбционные методы используются в случаях, когда квантовые точки находятся в прозрачных диэлектрических матрицах или на прозрачных подложках. Чувствительность современных абсорбционных методов позволяет регистрировать поглощение объема образца с квантовыми точками, в котором находится не менее 10^6 - 10^7 нанокристаллов. Существующие технологии, однако, не позволяют изготовить идентичные по размерам нанокристаллы, а только их ансамбль с дисперсией по размерам более 5-10%. В результате, регистрируются полосы поглощения (и люминесценции) ансамбля квантовых точек, которые неоднородно уширены из-за размерной зависимости энергий переходов. Их ширины, особенно при низких температурах, могут существенно превышать однородную ширину полос индивидуальных нанокристаллов. Форма спектральной полосы определяется распределением нанокристаллов по размерам и, в зависимости от технологии приготовления, может описываться функциями Гаусса или Лифшица-Слезова [7.3]. В этом случае ансамбль квантовых точек характеризуется средним радиусом квантовой точки R_0 .

Очевидно, что анализ таких спектров может быть использован для определения параметров электронной энергетической структуры квантовых точек только в случаях, когда энергетические зазоры между компонентами структуры больше неоднородной ширины оптических переходов, то есть в системах с узким распределением по размерам.

Для получения спектров поглощения образцов с квантовыми точками используются как стандартные спектрофотометры с одноканальной регистрацией прошедшего света с использованием ФЭУ, так и спектрометры, где для регистрации света используются многоканальные приемники. В последнем случае, образец освещается широкополосным источником света (галогеновая лампа или лампа накаливания) с известным спектром, а ослабление прошедшего света (поглощение) регистрируется сразу во всем интересующем спектральном диапазоне. Спектр поглощения получается как разность между интенсивностью спектров падающего и прошедшего излучения. Такая схема позволяющая легко сфокусировать зондирующее широкополосное излучение в выбранную область образца, используется для получения спектров поглощения образцов с квантовыми точками, подвергающихся внешним воздействиям и помещенных для этого в криостаты, соленоиды и другие устройства, геометрически несовместимые с кюветными отделениями стандартных спектрофотометров.

§ 7.2. Выжигание долгоживущих спектральных провалов в неоднородно уширенном спектре поглощения

Существует спектрально- селективный абсорбционный метод, который также позволяет устранять неоднородное уширение и при этом определять параметры всех полос, включая РЛ. Это так называемый метод выжигания долгоживущих спектральных провалов, ВДСП [7.4-7.6]. Суть метода состоит в следующем. Если широкую неоднородно уширенную полосу поглощения, состоящую из большого числа узких (ширина $\Delta\omega_{\text{КТ}}$) полос квантовых точек разного размера, освещать узкополосным лазерным излучением с энергией фотонов $E_{\text{В}}$ и спектральной шириной меньшей $\Delta\omega_{\text{КТ}}$, то произойдет селективное возбуждение квантовых точек определенного размера R_1 , энергия фундаментального оптического перехода которых совпадают с $E_{\text{В}}$. Для реализации ВДСП необходимо, чтобы после возбуждения квантовые точки испытали какое-либо превращение, в результате чего энергии их оптических переходов сильно изменятся. Это приводит к исчезновению из спектра поглощения

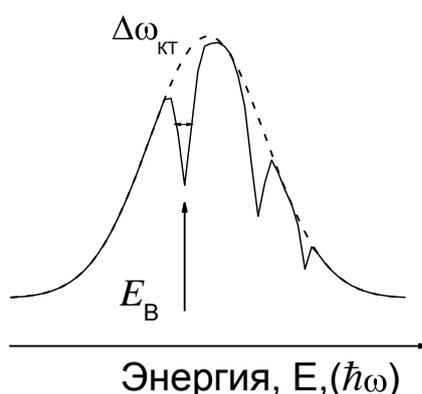


Рис. 7.3. Схематическое изображение выжигания провалов с однородной шириной $\Delta\omega_{\text{КТ}}$ в неоднородно уширенной полосе поглощения ансамбля квантовых точек при освещении ансамбля узкополосным излучением с энергией фотонов $E_{\text{В}}$.

ансамбля не только полосы поглощения с энергией $E_{\text{В}}=\hbar\omega_{\text{В}}$, но и всего набора полос оптических переходов этой квантовой точки, дающих вклад в спектр поглощения исходного образца. В результате в высокоэнергетической (антистоксовой) области от $E_{\text{В}}$ в спектре появляются провалы на соответствующих энергиях, как схематично показано на рисунке 7.3. В спектрах ВДСП, также появляются провалы и в области энергий, меньших $E_{\text{В}}$ (стоксовой области). Механизм их появления иллюстрируется на рисунке 7.4, где приведена схема формирования таких провалов в неоднородно уширенном спектре поглощения ансамбля квантовых точек при его освещении

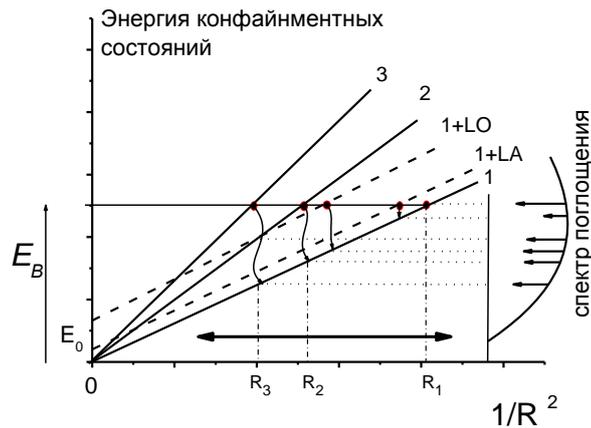


Рис. 7.4. Схема формирования провалов с энергией ниже E_B в неоднородно уширенном спектре поглощения ансамбля квантовых точек при его освещении узкополосным излучением с энергией фотонов E_B . 1, 2, 3, 1+LO и 1+LA – энергетические состояния квантовых точек. Справа – спектр поглощения ансамбля в стоксовой области, на котором стрелками показаны положения провалов. R_1 , R_2 и R_3 – радиусы квантовых точек, резонансно возбуждаемых лазером.

узкополосным излучением с энергией фотонов E_B . Видно, что в спектре поглощения исчезают полосы соответствующие также нижайшим по энергии однофотонным переходам квантовых точек с радиусами $R_3 < R_2 < R_1$. Таким образом, конфайнментные электронные и экситонные состояния, а также фоновые состояния в квантовых точках наблюдаются в стоксовой и антистоксовой областях от основного провала (0), соответствующего E_B . Из схемы на рисунке 7.4 видно, что при изменении частоты возбуждающего света в резонанс с E_B попадают квантовые точки другого размера, поэтому спектр провалов изменится. Анализ этого изменения, а так же анализ изменения спектральных ширин линий позволяет делать выводы о размерных зависимостях электронных и фоновых энергетических спектров квантовых точек, а также электрон-фононного взаимодействия в них.

Легко видеть, что метод ВДСП применим в случае, когда есть возможность получить спектры поглощения образцов, то есть для наноструктур, внедренных в прозрачные в актуальной области спектра матрицы. Примерами таких систем являются нанокристаллы полупроводников, полученные с помощью высокотемпературного синтеза в жидких растворах [7.7] и внедренные для проведения низкотемпературных измерений в полимерные матрицы или органические стекла, а также нанокристаллы получаемые при кристаллизации пересыщенного раствора в стеклянных или кристаллических матрицах [7.8].

Сформулируем ряд важных свойств долгоживущих провалов в неоднородно уширенных спектрах поглощения полупроводниковых квантовых наноструктур.

1. Провалы выжигаются при температурах $T < 100$ К. При $T \rightarrow 0$ спектральная ширина провалов уменьшается до величины, определяемой скоростью распада соответствующего электронного состояния. Время жизни провалов увеличивается с уменьшением температуры образца и максимально при $T \rightarrow 0$.
2. Глубина провалов пропорциональна потоку излучения, то есть времени выжигания при постоянной мощности засветки, и константе, характеризующей скорость перехода возбужденной квантовой точки в долгоживущее состояние.
3. Возврат квантовых точек в исходное состояние («стирание» провалов) может быть осуществлен путем нагревания образцов до температур более 70-100 К или путем освещения образца достаточно интенсивным белым светом.

Эксперименты по выжиганию провалов, как правило, проводятся с помощью лазерных источников узкополосного излучения, перестраиваемых по частоте. Для накачки перестраиваемых лазеров используются аргоновые или криптоновые ионные лазеры, а также YAG:Nd лазеры с удвоением частоты. При выжигании можно использовать мощности порядка 1–10 мВт при ширине линии 10–100 мкэВ ($\sim 0,1\text{--}1$ см⁻¹). При проведении экспериментов по определению ширины провалов желательно, чтобы спектральная ширина возбуждающего излучения была меньше однородной ширины оптического перехода в одиночной квантовой точке.

И наконец, отметим уникальные возможности спектроскопии ВДСП для изучения динамики оптических переходов, и в особенности фундаментального перехода, в квантовых точках, входящих в состав ансамбля с неоднородно уширенным спектром оптических переходов. Действительно, спектроскопия ВДСП позволяет получить информацию об однородной спектральной ширине перехода квантовых точек $\Delta\omega_{КТ}$, которая определяется полной скоростью фазовой релаксации оптического перехода γ и содержит информацию о сумме скоростей релаксации населенностей γ_1 и чистой дефазировки γ_2 : $\Delta\omega_{КТ} = \gamma = \gamma_1 + 2\gamma_2$.

Таким образом, при наличии независимых данных о γ_1 , полученных из экспериментов по измерению времен затухания люминесценции, становится возможным определение скорости чистой дефазировки перехода γ_2 . В свою очередь, зависимость этих параметров от температуры позволяет идентифицировать механизмы взаимодействия между элементарными возбуждениями в квантовых

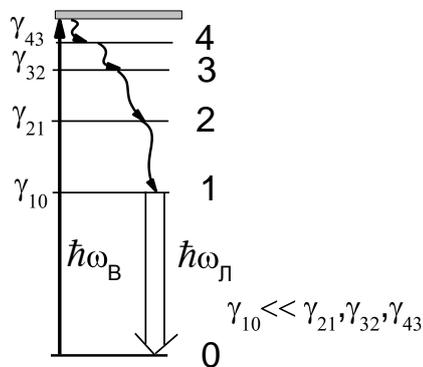
точках и определить их эффективности и размерные зависимости [7.5, 7.8-7.14].

§ 7.3. Методы люминесцентного анализа

Люминесцентные методы исследования являются более универсальными, чем абсорбционные. Очень важно, что они могут быть использованы при изучении наноструктур на непрозрачных подложках.

В спектрах люминесценции возбужденных квантовых точек активны те же переходы, что и в спектрах поглощения (рис. 7.5). Однако обычно, при генерации электрон-дырочных пар (экситонов) в высокоэнергетические состояния происходит очень быстрая безызлучательная внутризонная релаксация из верхних состояний на нижайшее по энергии наиболее долгоживущее возбужденное состояние. Поэтому при небольшой интенсивности возбуждающего излучения (малой скорости генерации электрон-дырочных пар) в спектрах люминесценции квантовых точек обычно видна одна длинноволновая полоса излучательной рекомбинации электрона и дырки (аннигиляции), соответствующая нижайшему по энергии оптическому переходу. На рисунке 7.5 (а) приведена схема, иллюстрирующая каскадную безызлучательную релаксацию энергии в квантовой точке при ее

(а)



(б)

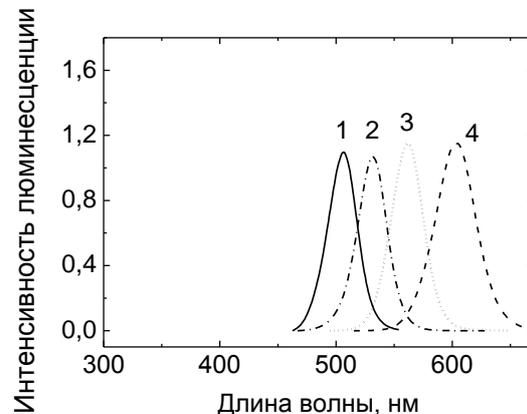


Рис.7.5. (а) Схема энергетической релаксации в квантовой точке, возбужденной в высокое энергетическое состояние; $\hbar\omega_B$ и $\hbar\omega_л$ – энергии возбуждающего и испущенного фотонов; $\gamma_{n,n-1}$ – скорость релаксации из n -го состояния в $n-1$. (б) Спектры люминесценции CdSe/ZnS квантовых точек разного среднего размера при возбуждении светом 365 нм. $R_0=2.2$ нм (1), 2.5 нм (2), 3.0 нм (3) и 4.4 нм (4).

фотовозбуждении в высшие электронные состояния и люминесценцию с нижайшего энергетического состояния, $\gamma_{n,n-1}$ – скорость релаксации из n -го состояния в $n-1$. На рисунке 7.5(б) показаны спектры люминесценции

квантовых точек CdSe/ZnS, поглощение которых приведено на рисунке 7.5 (б), полученные при возбуждении излучением с длиной волны 365 нм низкой интенсивности. Видно, что наблюдаемые полосы люминесценции неоднородно уширены и по положению практически совпадают с длинноволновыми полосами в соответствующих спектрах поглощения. Таким образом, анализ смещения полосы люминесценции в коротковолновую область спектра с уменьшением среднего радиуса нанокристаллов позволяет получить информацию о размерной зависимости энергии фундаментального оптического перехода в квантовых точках.

7.3.1. Метод заполнения электронных состояний

Люминесцентная спектроскопия позволяет также получить информацию и об энергетической структуре возбужденных состояний квантовых точек. Для этого применяется, так называемый, метод заполнения состояний, ЗС [7.15]. В нем для возбуждения систем с дискретным энергетическим спектром, в том числе и квантовых точек, в верхние электронные состояния используется достаточно интенсивное излучение, способное генерировать электрон-дырочных пары в квантовой точке со скоростью (γ_B), превышающей скорость их релаксации из нижайшего (1 на рисунке 7.5 (а)) или даже следующих по энергии состояний квантовой точки. Поскольку скорость внутризонной релаксации электронов из высокоэнергетических состояний существенно больше скорости их аннигиляции из этих же состояний, фотовозбужденные электроны быстро заполняют нижайшее возбужденное состояние, на котором согласно принципу Паули не может быть более двух электронов. В этом случае канал безызлучательной релаксации из состояния 2 в состояние 1 закрывается и электрон может релаксировать из состояния 2 только путем аннигиляции с дыркой, излучив фотон с энергией $\hbar\omega_{20}$, что приводит к появлению в спектре люминесценции полосы с энергией, соответствующей переходу 2-0. При дальнейшем увеличении интенсивности возбуждения заполняется состояние 2 и в спектре люминесценции появляется полоса с энергией, соответствующей переходу 2-0. Для количественного описания такого процесса необходимо составить уравнения баланса для всех участвующих в нем состояний с использованием данных о скоростях релаксации населенностей и скорости генерации возбужденных электронов и дырок [7.5].

На рисунке 7.6 проиллюстрировано использование ЗС для определения параметров энергетических состояний самоорганизованных квантовых точек InAs в форме дисков, выращенных методом

молекулярно-пучковой эпитаксии на подложке GaAs. Теоретически предсказывалось, что такие точки обладают эквидистантным спектром электронных и дырочных уровней. В эксперименте анализировалось изменение спектров люминесценции квантовых точек, возбуждаемых в верхние энергетические состояния, при увеличении мощности лазера от 0.2 до 2500 Вт/см². При минимальной мощности в спектре видна только одна слабая полоса (пунктир), соответствующая нижайшему по энергии оптическому переходу. При увеличении мощности возбуждения в спектре последовательно возникают дополнительные полосы с большей энергией, соответствующие оптическим переходам между высокоэнергетическими возбужденными состояниями.

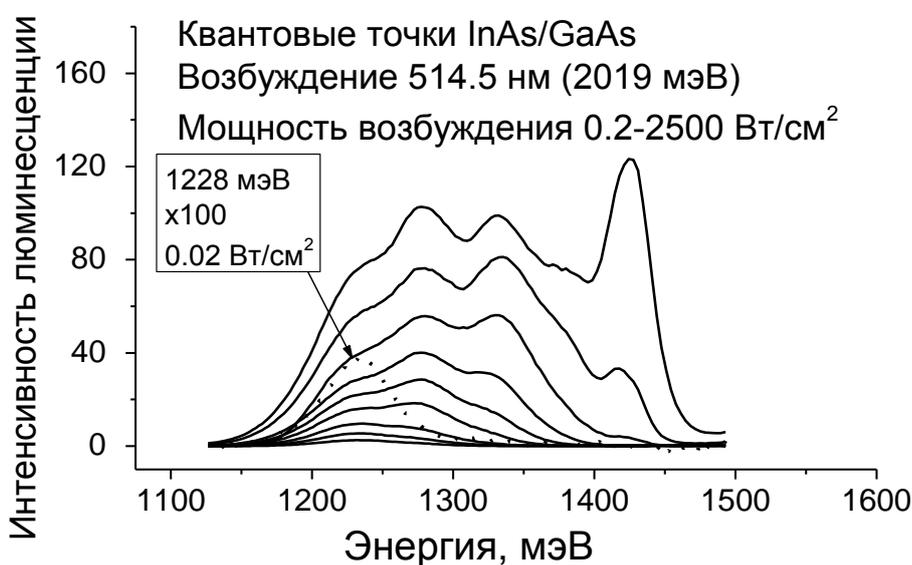


Рис.7.6. Изменение спектра люминесценции квантовых точек при увеличении мощности возбуждающего излучения за счет эффекта заполнения состояний. Пунктиром показана полоса, соответствующая нижайшему по энергии оптическому переходу (1228 мэВ), полученная при минимальной мощности возбуждения и увеличенная по интенсивности в 100 раз.

На рисунке 7.7 показан пример использования одного из этих спектров, полученного при мощности возбуждения 500 Вт/см², для анализа электронной структуры квантовых точек. Спектр хорошо описывается суммой нескольких гауссовых функций. Видно, что он состоит из нескольких почти эквидистантных полос, соответствующих оптически разрешенным переходам между уровнями электронов и дырок с одинаковыми квантовыми числами ($en-hn$, $n=0,1,2,3$), показанных на вставке к рисунку. Энергия нижайшего перехода (0-0) составляет 1228 мэВ, а энергетические зазоры между полосами переходов 0-0, 1-1, 2-2 и 3-3 составляют 53, 53 и 46 мэВ, соответственно.

Наблюдается также дополнительная полоса перехода с энергией на 34 мэВ большей, чем энергия 0-0 перехода. Она соответствует запрещенному переходу 1-0, который в данном случае слабо разрешен из-за отличия формы квантовых точек от дискообразной. Полученные

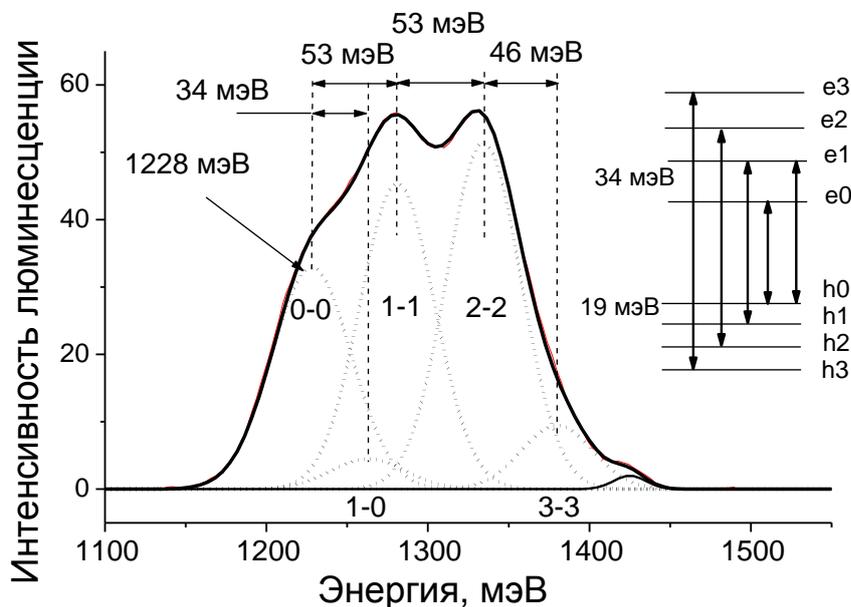


Рис. 7.7. Пример использования спектра люминесценции квантовых точек InAs/GaAs в условиях заполнения состояний для определения параметров их энергетической структуры. Справа на вставке показана результирующая схема энергетических состояний электронов и дырок, а также наблюдаемые переходы между состояниями.

экспериментальные данные подтверждают предсказанную теорией близкую к эквидистантной структуру нижних энергетических уровней электронов и дырок квантовых точек с расстоянием между уровнями 34 мэВ и 19 мэВ, соответственно.

Наблюдаемые полосы люминесценции системы квантовых точек сильно уширены из-за распределения квантовых точек по размерам, поэтому могут возникнуть проблемы с точным определением их параметров, например, полос переходов 0-1 и 3-3, показанных на рисунке 7.7. Поэтому метод ЗС информативен, когда энергетические зазоры между уровнями квантовых точек больше неоднородной ширины оптических переходов. Недостатком этого метода является также необходимость использования достаточно интенсивного возбуждающего излучения, когда в одной квантовой точке сразу находится несколько возбужденных электронов и дырок. Это приводит к возникновению специфических многочастичных эффектов, которые могут неконтролируемо менять параметры энергетической структуры квантовых точек.

7.3.2. Анализ спектров возбуждения люминесценции

Для определения параметров электронного энергетического спектра ансамблей наноструктур часто используется метод регистрации спектров возбуждения люминесценции, СВЛ (PhotoLuminescence Excitation, PLE). Как уже говорилось ранее, СВЛ представляет собой зависимость интенсивности полосы длинноволновой люминесценции образца от длины волны (энергии фотонов) возбуждающего излучения в области длин волн короче длины волны максимума полосы люминесценции. Интенсивность этой люминесценции пропорциональна числу электрон-дырочных пар (экситонов), рожденных при поглощении возбуждающего излучения, резонансно возрастает при совпадении длины волны возбуждающего света с длинами волн разрешенных оптических переходов в различные возбужденные состояния. При постоянной интенсивности возбуждения интегральная интенсивность длинноволновой полосы люминесценции в условиях резонанса определяется коэффициентом поглощения соответствующего перехода. В этом случае СВЛ совпадает со спектром поглощения ансамбля как это показано на рисунке 7.8 для ансамбля CdSe квантовых точек с радиусом 2.8 нм, внедренных в прозрачную матрицу.

Для технической реализации этого метода необходим перестраиваемый по длинам волн источник оптического излучения со спектральной шириной ΔE_B меньшей, чем характерные энергетические зазоры между компонентами исследуемой энергетической структуры и неоднородная ширина электронных переходов исследуемого ансамбля и спектрометр для селективной регистрации длинноволновой полосы люминесценции со спектральной шириной ΔE_D . В большинстве случаев, для записи СВЛ применяют стандартные спектрофлуориметры, позволяющие регистрировать люминесценцию от непрозрачных образцов. В таких приборах один монохроматор используется в качестве источника света с перестраиваемой длиной волны, а второй монохроматор служит для регистрации люминесценции от образца в геометрии.

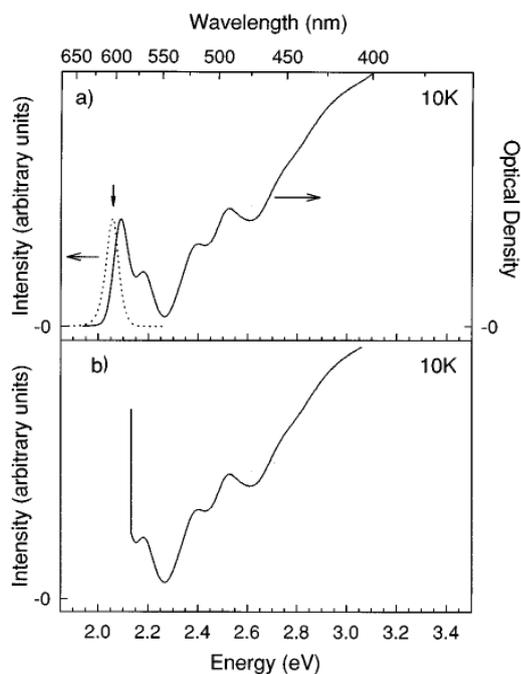


Рис.7.8. (а) Спектры поглощения (сплошная линия) и люминесценции (пунктир) CdSe квантовых точек с радиусом 2.8 нм. Люминесценция возбуждалась излучением 467 нм (2.655 эВ). Стрелкой вниз отмечена длина волны (энергия) люминесценции с шириной полосы $\Delta E_d=50$ мэВ, детектируемой при получении СВЛ. (b) Спектр возбуждения люминесценции. Спектры получены при температуре 10 К.

К достоинствам метода СВЛ следует отнести возможность исследования наноструктур на непрозрачных подложках, где нельзя получить спектры поглощения образцов.

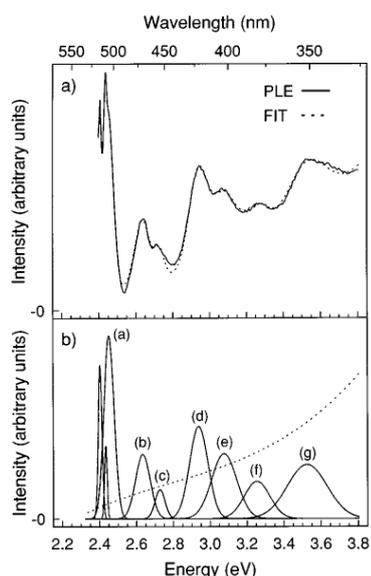
7.3.3. Размерно-селективные люминесцентные методы

Для изучения тонкой энергетической структуры в ансамбле нанокристаллов с большим неоднородным уширением спектра энергетических переходов используется размерно-селективные спектральные методы, основанные на том, что однородная ширина оптических переходов в квантовой точке может быть много меньше неоднородной ширины соответствующих переходов в ансамбле с широким распределением по размерам. Эта ситуация обычно реализуется при низких температурах. В этом случае появляется возможность изучения подансамбля нанокристаллов, мало отличающихся друг от друга по размерам, путем спектральной селекции, как при возбуждении, так и при регистрации их люминесценции. При использовании размерно-селективной модификации метода СВЛ люминесценция детектируется в узком спектральном интервале внутри широкой полосы низкоэнергетической люминесценции ансамбля квантовых точек. Положение и ширина спектрального интервала определяются энергией и шириной линии

люминесценции исследуемого подансамбля квантовых точек близкого размера [7.6]. Полученный таким способом СВЛ, соответствует спектру поглощения квантовых точек с малым разбросом по размерам, что позволяет исследовать тонкие детали их энергетической структуры. В качестве иллюстрации на Рис. 7.9(а) показан СВЛ ансамбля CdSe квантовых точек при детектировании на длинноволновом краю полосы люминесценции со спектральной шириной $\Delta E_d=5$ мэВ и результат его аппроксимации набором гауссовых контуров. Ясно видна тонкая структура нижайшего по энергии перехода.

Меняя длину волны детектирования люминесценции можно получить СВЛ квантовых точек разного размера внутри ансамбля. А анализ СВЛ нескольких образцов с квантовыми точками, отличающихся средним размером дает возможность установить размерную зависимость энергетического спектра наноструктур в широком диапазоне размеров. Отметим, что в СВЛ могут проявляться полосы, соответствующие одновременному возбуждению электрон-дырочных пар (экситонов) и фононов. Размерно-селективные СВЛ могут быть использованы для исследования люминесцирующих наночастиц практически во всех доступных системах, включая полупроводниковые гетероструктуры с квантовыми точками.

(а)



(б)

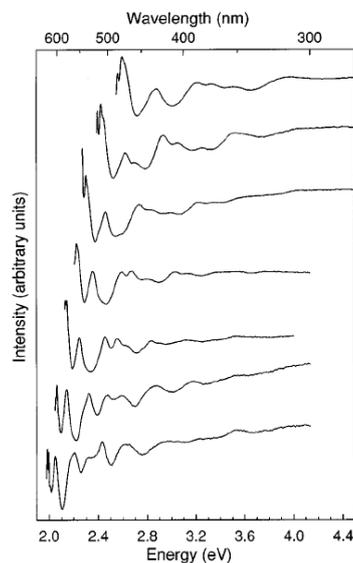


Рис. 7.9. (а) Демонстрация подгоночной процедуры, используемой для определения параметров полос в СВЛ ансамбля CdSe квантовых точек с радиусом 1,8 нм. Вверху - СВЛ (сплошная линия) и результат подгонки (пунктир); внизу показаны индивидуальные полосы оптических переходов и фон (пунктир). (б) СВЛ для семи образцов CdSe квантовых точек, отличающихся средним размером, Радиус квантовых точек возрастает сверху вниз от 1,5 до 4.3 нм. [7.16]

В другом размерно-селективном люминесцентном методе – методе сужения линии люминесценции (*Fluorescence Line Narrowing, FLN*) используется спектрально-селективное возбуждение квантовых точек одного размера в неоднородно уширенной полосе поглощения их ансамбля и регистрация спектра люминесценции. На рисунке 7.10(a) схематично показано, как широкая полоса люминесценции ансамбля квантовых точек при низкой температуре формируется из спектров люминесценции индивидуальных нанокристаллов. На рисунке 7.10(б) показан спектр FLN при

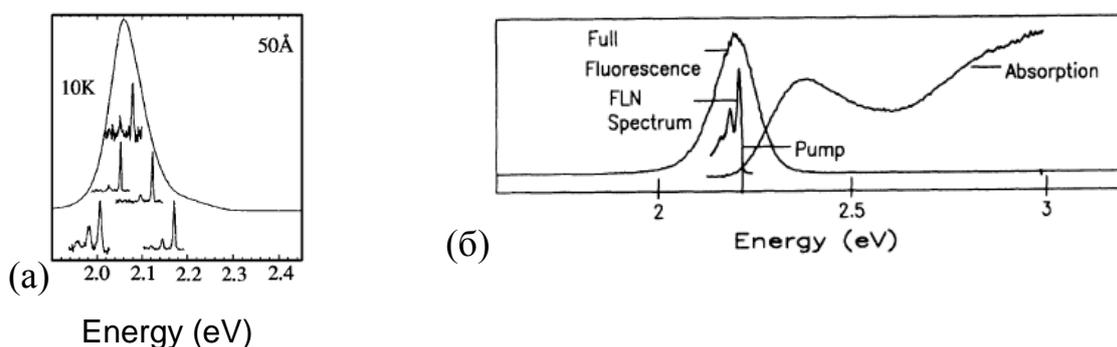


Рис. 7.10. (а) Иллюстрация формирования неоднородно уширенной полосы люминесценции ансамбля CdSe квантовых точек из спектров люминесценции индивидуальных нанокристаллов. (б) Формирование спектрально узкой люминесценции (FLN). Температура 10 K..17].

возбуждению на длинноволновом краю неоднородно уширенной полосы поглощения ансамбля квантовых точек. Узкий пик FLN соответствует в данном случае аннигиляции электрон-дырочной пары с рождением оптического фона.

На основе анализа зависимости энергии полос в спектрах люминесценции от энергии возбуждающих фотонов может быть получена информация об энергетической структуре электронных и фононных возбуждений в квантовых точках, а также о ее размерной зависимости. На рисунке 7.11 схематично показано формирование спектра люминесценции в образце, содержащем квантовые точки разных размеров, при возбуждении излучением с энергией фотонов E_B .

Поскольку энергия состояний обратно пропорциональна квадрату радиуса квантовой точки, разным состояниям на рисунке 7.11 соответствуют прямые линии, начинающиеся из состояния с энергией E_0 , равной ширине запрещенной зоны или энергии экситона в объемном материале ($1/R^2 = 0$). Энергетический зазор между ними увеличивается с уменьшением размера квантовой точки. При освещении ансамбля светом с энергией фотонов E_B , происходит резонансное возбуждение квантовых точек разных размеров в разные возбужденные состояния. В

результате быстрой внутрizonной релаксации, показанной на рисунке волнистой линией, квантовые точки оказываются в нижайших состояниях.

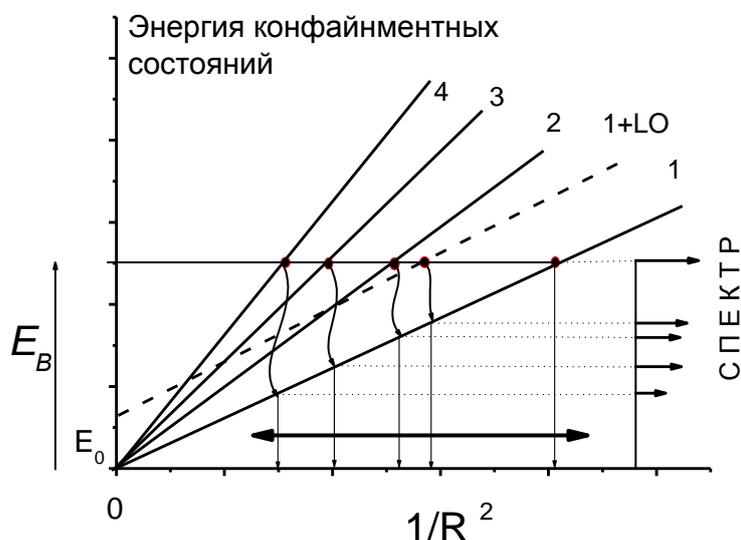


Рис. 7.11. Формирование спектра люминесценции в образце, содержащем квантовые точки разных размеров, при возбуждении излучением с энергией фотонов E_B . 1-4 – энергетические состояния, на которые разрешен оптический переход. 1+LO (пунктир) – показывает виртуальное состояние, соответствующее одновременному возбуждению фонона и состояния 1. Горизонтальной линией указан диапазон размеров квантовых точек, присутствующих в ансамбле.

Распад этих состояний с испусканием фотона формирует спектр люминесценции ансамбля. При изменении E_B свет возбуждает набор квантовых точек с другими размерами, поэтому этот спектр люминесценции будет отличаться от предыдущего положениями полос в спектре. Исключение составляет полоса, соответствующая одновременному возбуждению фонона и состояния 1 (1+LO), энергетический сдвиг которой по отношению к E_B всегда будет равен энергии фонона. Таким образом, анализ зависимости положения полос в спектрах FLN в зависимости от E_B в сопоставлении с теоретическими моделями позволяет исследовать влияние конфинмента на энергетическую структуру квантовых точек. Кроме этого, здесь может быть получена информация об однородной ширине оптических переходов, анализ температурной зависимости которой позволяет делать выводы о механизмах взаимодействия между различными элементарными возбуждениями и динамике релаксационных процессов в квантовой точке.

Спектральные ширины полос в спектрах FLN близки к однородной ширине оптического перехода в одиночной квантовой точке и могут при низких температурах иметь величины в 10-100 мкэВ. Поэтому для проведения экспериментов необходимо использовать узкополосные источники возбуждения и спектральные приборы со спектральным разрешением, позволяющим анализировать полосы с указанной выше шириной. Источники возбуждения, кроме того, должны генерировать излучение, перестраиваемое по длине волны в достаточно широкой области спектра. Регистрации спектров люминесценции от небольшого количества нанокристаллов требует использование высокочувствительных детекторов излучения. В большинстве случаев в качестве источника возбуждения используются перестраиваемые по частоте лазеры на красителях (400-660 нм) и на сапфире, активированном титаном, Ti:Spph (650-1100 нм), генерирующие непрерывное излучение необходимой спектральной ширины при оптической накачке излучением ионного аргонового лазера или излучением второй гармоники (532 нм) ИАГ:Nd лазера. Такие лазеры, выпускаются, в частности, фирмами Newport Corporation [7.8] и Tekhnoscan [7.9]. Двойной монохроматор U1000 фирмы HoribaJobinIvon [7.10] с низким уровнем рассеянного света является в настоящее время одним из самых подходящих приборов для FLN спектроскопии. В качестве приемников излучения обычно используются ФЭУ в режиме счета фотонов с термоэлектрически охлаждаемым катодом, выпускаемые различными фирмами, и лавинные диоды, среди производителей которых следует отметить фирму Micro Photon Devices [7.11].

Глава 8. Особенности комбинационного рассеяния света наноструктурами

Информация о параметрах фононной подсистемы материалов и о взаимодействии фононов с электронной подсистемой необходима для понимания оптических, электрических, термодинамических и механических свойствах исследуемых структур. В большинстве случаев она может быть получена с использованием методов оптической спектроскопии, таких как ИК-поглощение, резонансная люминесценция с участием фононов и комбинационное рассеяние света. Наибольшее распространение получила спектроскопия КР, которая используется для быстрой и неразрушающей характеристики различных материалов [8.1, 8.2]. Анализ энергий (частот) фононов, интенсивностей, ширин и поляризаций соответствующих полос в спектрах КР позволяет определять химический состав и симметрию исследуемого материала, степень кристалличности, наличие дефектов и механических напряжений в нем. Использование резонансного КР, когда возбуждающее излучение находится в резонансе с электронными уровнями материала, позволяет получить информацию об электронной подсистеме и о параметрах электрон-фононного взаимодействия. Спектроскопия КР, а особенно резонансного КР и низкочастотного КР, широко используется при изучении нанокристаллов различного состава. Здесь анализ спектров КР оптическими и акустическими фононами, возбуждаемых светом с различными длинами волн, позволяет получать уникальную информацию о химическом составе, напряжениях и размерах нанокристаллов, о взаимодействии нанокристаллов с матрицей, о размерных зависимостях электронных и фононных энергетических спектров, а также электрон-фононного взаимодействия.

Полосы КР, как правило, в десятки раз уже, чем полосы люминесценции, что повышает избирательность определений. В то же время, интенсивность КР на 3–5 порядков меньше, чем интенсивность люминесценции. Поэтому для возбуждения спектров КР необходимо использовать интенсивное узкополосное лазерное излучение, а для регистрации высокочувствительные приемники излучения, часто многоканальные. Поскольку многие характерные полосы КР в спектре сдвинуты от частоты возбуждающего излучения на относительно малый энергетический интервал ($10-1000 \text{ см}^{-1}$), то их регистрация требует применения специальных мер по подавлению интенсивного «паразитного» фона, возникающего при рассеянии возбуждающего излучения на неоднородностях образца. Для этих целей используются двойные (тройные) монохроматоры, которые к тому же обладают высоким спектральным разрешением, или специальные полосовые фильтры, подавляющие возбуждающее излучение.

§ 8.1. Физические основы комбинационного рассеяния света

8.1.1. Нерезонансное комбинационное рассеяние, классическое описание

Остановимся кратко на физических основах комбинационного рассеяния света (КР). В классической трактовке [8.1, 8.2] комбинационное рассеяние возникает в результате взаимодействия электрического поля возбуждающего оптического излучения с электронной подсистемой материала, в результате чего в среде возникает электронная поляризуемость на частоте возбуждающего света. Поскольку электронная подсистема связана с фоновой через электрон-фононное взаимодействие, то индуцированная поляризуемость приводит к возбуждению колебаний ядер, характерных для данного материала. В свою очередь, колебания ядер материала (фононы) модулируют электронную поляризуемость, приводя к возникновению в спектре вторичного излучения материала дополнительных спектральных компонент с частотами, отличными от частоты возбуждающего света.

Выражение для энергии, излучаемой диполем \mathbf{P} , колеблющемся с частотой ω , в единицу времени в единицу телесного угла $d\Theta$, имеет вид [8.3]:

$$\frac{dW}{d\Theta} = \frac{\omega^4}{(4\pi)^2 \varepsilon_0 c^3} |\mathbf{e}_s \mathbf{P}|^2, \quad (8.1)$$

где \mathbf{P} – вектор, ε_0 – статическая диэлектрическая проницаемость среды, c – скорость света в среде, \mathbf{e}_s – единичный вектор поляризации испущенного света. Величина дипольного момента \mathbf{P} , индуцированного светом с напряженностью электрического поля \mathbf{E} , определяется как

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{E}, \quad (8.2)$$

здесь $\boldsymbol{\epsilon}$ – тензор (3x3) поляризуемости материала (тензор КР) с компонентами α_{ij} (i, j – x, y и z) имеет вид:

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}. \quad (8.3)$$

Так как КР возникает в результате слабой модуляции поляризуемости колебаниями ядер, то мы можем разложить поляризуемость, соответствующую нормальному колебанию l , в ряд по координате Q_l этого колебания вблизи точки равновесия ядер:

$$\alpha_{ij}(Q_l) = \alpha_{ij}^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_l}\right)_0 Q_l + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_l^2}\right)_0 Q_l^2 + \dots, \quad (8.4)$$

Если $Q_l = Q_{0l} \times \cos(\omega_l t)$ и $E = E_0 \times \cos(\omega_l t)$, где ω_l - частота колебания, то подставляя (8.4) в (8.2) мы получим для i -ой компоненты **P**:

$$\begin{aligned}
 P_i(\omega_l, \omega_L) = & \alpha_{ij}^0 E_{0j} + \alpha_{ij}^0 E_{0j} \cos(\omega_l t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_l} \right)_0 E_{0j} Q_{0l} \cos \left[(\omega_L - \omega_l) t \right] + \\
 & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_l} \right)_0 E_{0j} Q_{0l} \cos \left[(\omega_L + \omega_l) t \right] + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_l^2} \right)_0 E_{0j} Q_{0l}^2 \cos \left[(\omega_L - 2\omega_l) t \right] + \\
 & + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_l^2} \right)_0 E_{0j} Q_{0l}^2 \cos \left[(\omega_L + 2\omega_l) t \right] + \dots
 \end{aligned}
 \tag{8.5}$$

Здесь 2-й член описывает рассеяние на частоте ω_L . Это так называемое релеевское (упругое) рассеяние, Остальные члены описывают комбинационное (неупругое) рассеяние света с рождением или уничтожением колебаний (фононов). 3-й и 4-й члены соответствуют стоксовому КР с частотой $\omega_s = \omega_L - \omega_l$, и антистоксову КР с частотой $\omega_s = \omega_L + \omega_l$, 5-й и 6-й члены - стоксову и антистоксову КР второго порядка с частотами $\omega_s = \omega_L - 2\omega_l$ и $\omega_s = \omega_L + 2\omega_l$, соответственно. Для нескольких колебаний, например двух (l и m с частотами ω_{l1} и ω_{l2}), в выражении (8.4) появятся члены $\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_l \partial Q_m} \right)_0 Q_{0l} Q_{0m}$, а в (5) косинусы с

частотами $(\omega_L + \omega_{l1} - \omega_{l2})$, $(\omega_L - \omega_{l1} + \omega_{l2})$, $(\omega_L + \omega_{l1} + \omega_{l2})$ и $(\omega_L - \omega_{l1} - \omega_{l2})$. В результате, в спектре появятся полосы с суммарными и разностными частотами. На рисунке 8.1 слева показана схема переходов, формирующих релеевское рассеяние, а также стоксову и антистоксову компоненты КР; справа схематично показано расположение полос в стоксовой и антистоксовой областях спектра.

Мощность КР, излучаемую в единицу телесного угла $d\Theta$ можно получить, подставив (8.5) в (8.1). В случае однофононного рассеяния она имеет вид:

$$\frac{dW^{KP}}{d\Theta} = \frac{\omega_s^4}{(4\pi)^2 \epsilon_0 c^3} |\mathbf{e}_s \mathbf{e}_L|^2 Q_{0l}^2 E_0^2,
 \tag{8.7}$$

где \mathbf{e}_s и \mathbf{e}_L - единичные вектора рассеянного и возбуждающего излучения, соответственно. Заметим, что мощность КР пропорциональна интенсивности возбуждающего света и квадрату амплитуды колебания. Для оценки эффективности КР используется дифференциальное сечение КР, $d\sigma^{KP}/d\Theta$, получаемое в результате деления выражения (8.7) на мощность возбуждающего излучения $W = \epsilon_0 c E_0^2$:

$$\frac{d\sigma^{KP}}{d\Theta} = \frac{\omega_s^4}{(4\pi \epsilon_0)^2 c^4} |\mathbf{e}_s \mathbf{e}_L|^2 Q_{0l}^2,
 \tag{8.8}$$

Как следует из изложенного выше, в процессе КР выполняется закон сохранения энергии, имеющий для однофононного процесса вид:

$$\hbar\omega_L = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega_v, \quad (8.9)$$

а при комбинационном рассеянии фононами в кристаллах должен также соблюдаться закон сохранения импульса (волнового вектора):

$$\mathbf{k}_L = \mathbf{k}_s \pm \mathbf{q}, \quad (8.10)$$

где \mathbf{k}_L , \mathbf{k}_s и \mathbf{q} – волновые вектора возбуждающего света, рассеянного света и фонона. Тогда выражение для интенсивностей полос в спектре КР можно записать в виде:

$$\frac{d\sigma^{KP}}{d\Omega d\omega}(\omega) \propto \text{const} \times |\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{e}_L|^2 \delta(\omega - \omega_L + \omega_v) \delta(\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_L + \mathbf{q}) \quad (8.11)$$

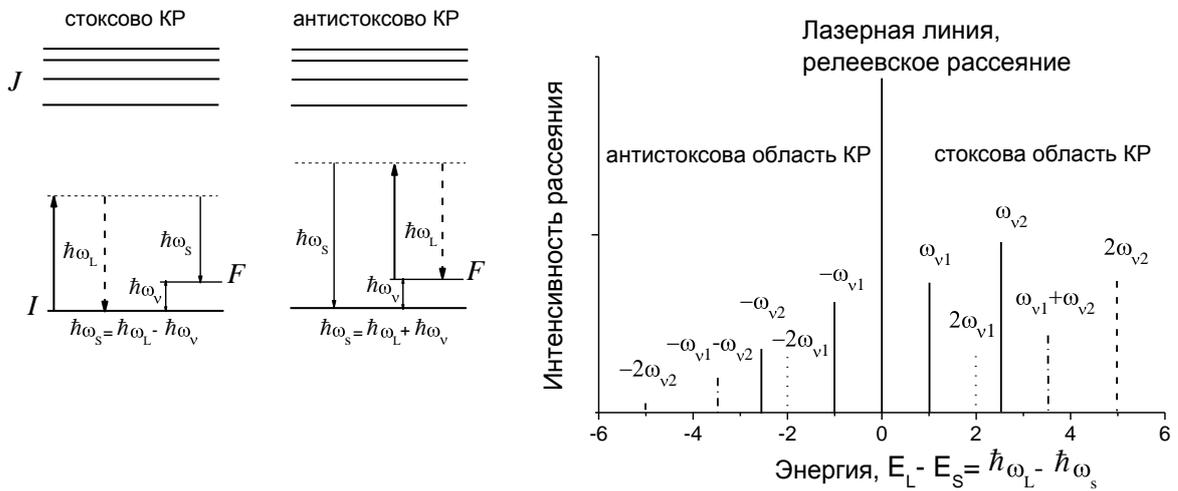


Рис. 8.1. Слева – схема переходов, формирующих релеевское рассеяние с энергией $\hbar\omega_L$, а также стоксову и антистоксову компоненты КР. I и F – начальное и конечное состояния системы, J – набор возбужденных электронных состояний системы. Справа – схематичное изображение полос в спектре КР. Показаны полосы двух колебаний ω_{v1} и ω_{v2} , их обертона $2\omega_{v1}$ и $2\omega_{v2}$, а также суммарный тон $\omega_{v1} + \omega_{v2}$.

В этом выражении мы считали, что частота колебания ω_v является монохроматической, что соответствует бесконечно узкой полосе в спектре КР. В действительности из-за затухания колебаний полосы в спектре имеют конечную ширину, поэтому дельта-функция в (8.11) должна быть заменена на функцию, описывающую форму полосы КР, например, лоренциан.

Последовательное описание правил отбора в процессе КР и интенсивностей линий в спектре возможно только в рамках квантово-

механического подхода [8.2, 8.5]. В то же время, простой взгляд на структуру выражения (8.8) показывает, что наличие линий разных колебаний в спектре КР и их интенсивности зависят не только от значений компонент тензора КР, которые определяются симметрией колебаний и электронной структуры рассеивающих центров или среды в целом [8.1, 8.2, 8.4], но и от направлений распространения (\mathbf{k}) и поляризаций (\mathbf{e}) возбуждающего и рассеянного излучения. Поэтому в спектроскопии КР используются специальные обозначения (обозначения Порто [8.5]), показывающие как волновые вектора и поляризации излучений ориентированы относительно друг друга, а также относительно компонент тензора поляризации. Ниже на рисунке 10.3 слева приведена схема, поясняющая использование этих обозначений. Для специального случая рассеяния назад ($\mathbf{k}_S = -\mathbf{k}_L$) используется черта над направлением рассеянного света: $X(ZY)\bar{X}$.

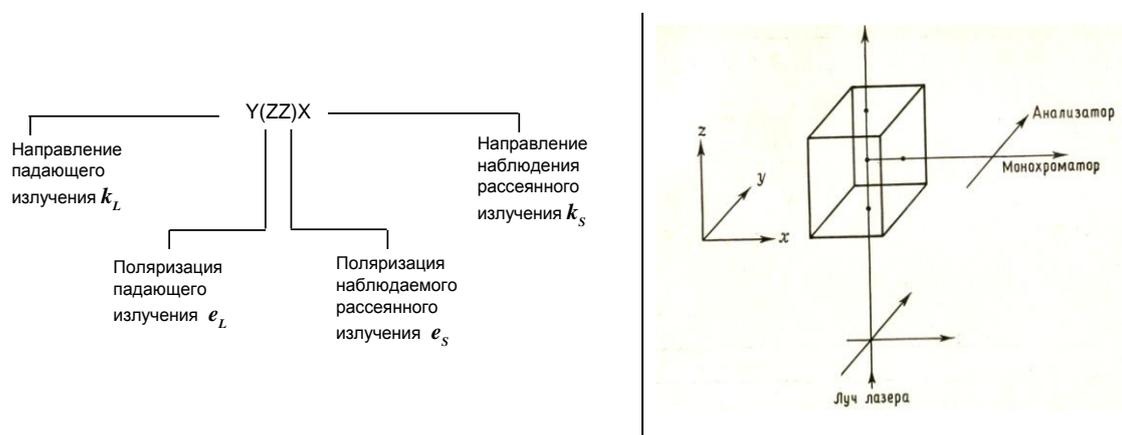


Рис. 8.2. Слева – схема, поясняющая использование обозначений Порто для описания геометрии эксперимента. Справа – схема, иллюстрирующая геометрию рассеяния под прямым углом, обозначения – $Z(YY)X$ и $Z(XY)X$.

Таким образом, спектр КР представляет собой зависимость интенсивности рассеянного света от энергии рассеянных фотонов, зарегистрированный в определенной геометрии эксперимента. Обычно по оси абсцисс откладывают не абсолютные значения энергии, а разность между энергиями возбуждающих и рассеянных фотонов $E_L - E_s = \hbar\omega_L - \hbar\omega_s$, так называемый «стоксов сдвиг», измеряемый в единицах энергии [эВ] или $[\text{см}^{-1}]$ ($1 \text{ эВ} = 8069 \text{ см}^{-1}$). Для сред со случайно ориентированными рассеивающими центрами, например, нанокристаллами в растворах или стеклах интенсивность КР пропорциональна числу центров, находящихся в освещаемом объеме, а в случае кристаллических материалов – освещаемому объему V .

8.1.2. Нерезонансное комбинационное рассеяние, основы квантового описания

В квантово-механическом описании КР рассматривается как процесс взаимодействия излучения с материальной системой, в котором исходный фотон возбуждающего излучения с энергией $\hbar\omega_L$ исчезает, испускается фотон с энергией $\hbar\omega_S$, а система переходит из исходного электронного состояния 0 в конечное электронное состояние f с рождением фонона с энергией $\hbar\omega_V$. На рисунке 8.3 показана схема переходов, соответствующая нерезонансному однофононному КР

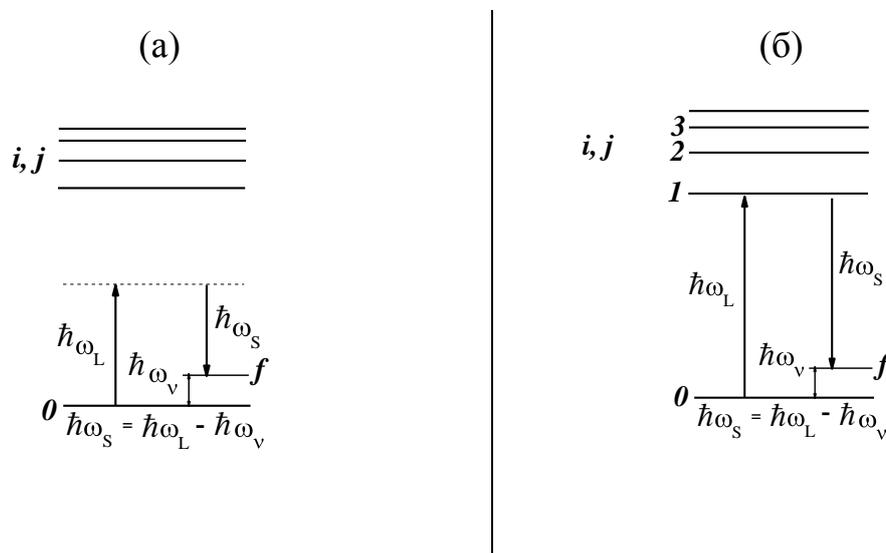


Рис. 8.3. Схемы переходов соответствующие (а) нерезонансному и (б) резонансному однофононному КР. 0 , f и i, j (1.2.3) – начальное, конечное и промежуточные состояния процесса КР.

Сечение комбинационного рассеяния для однофононного КР с рождением фонона определяется следующим выражением, аналогичным (8.11) [8.6]:

$$\frac{d\sigma^{KP}}{d\Theta}(\mathbf{k}_L\omega_L, \mathbf{k}_S\omega_S) = \frac{\omega_L^2\omega_S^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} |K_{f,0}|^2 \delta(E_f - E_L + E_S), \quad (8.12)$$

где $E_L = \hbar\omega_L$ и $E_S = \hbar\omega_S$ - энергии фотонов возбуждающего и рассеянного света, а $E_f = \hbar\omega_V$ - энергия фонона, $K_{f,0}$ – составной матричный элемент перехода системы из начального (0) в конечное (f) состояние системы:

$$K_{f,0} = \sum_{ij} \left[\frac{M_{fj} M_{ji} M_{i0}}{(\hbar\omega_L - \hbar\omega_i^e - i\hbar\gamma_i)(\hbar\omega_S - \hbar\omega_j^e - i\hbar\gamma_j)} \right]. \quad (8.13)$$

Здесь $M_{i0} \equiv \langle i | H_{MR} | 0 \rangle$, $M_{ji} \equiv \langle j | H_{EP} | i \rangle$ и $M_{fj} \equiv \langle f | H_{MR} | j \rangle$ - матричные элементы переходов из состояния $|0\rangle$ в чисто электронное состояние $\langle i|$, из состояния $|i\rangle$ в состояние электрон + фонон $\langle j|$ и из состояния $|j\rangle$ в $\langle f|$, соответственно, под действием операторов взаимодействия излучения и вещества H_{MR} и электрон-фононного взаимодействия H_{EP} ; γ_i и γ_j - спектральные ширины промежуточных состояний i и j ; а суммирование проводится по всем промежуточным электронным состояниям системы.

В знаменателе этого выражения появляются члены, показывающие насколько частота возбуждающего (1-я скобка) и рассеянного (2-я скобка) излучений отличаются от частот переходов между основным и возбужденными электронными уровнями системы. В случае нерезонансного КР (Рис.8.4(а)), когда частоты возбуждающего и рассеянного света много меньше минимальной частоты электронного перехода, эти знаменатели можно считать константой и интенсивность КР зависит от частоты возбуждающего излучения как ω_L^4 (8.12), так как $\omega_S \approx \omega_L$. В этом случае в интенсивность КР примерно равный вклад вносят все промежуточные состояния, однофотонный переход в которые разрешен правилами отбора и в спектре комбинационного рассеяния наблюдаются все разрешенные в КР колебания.

8.1.3. Резонансное комбинационное рассеяние

Другая ситуация реализуется в случае резонансного КР (РКР), когда частота возбуждающего света приближается и совпадает с частотой оптического перехода системы. На рисунке 8.4(б) показан случай резонанса с переходом $0 \rightarrow 1$. Тогда первый множитель в знаменателе (8.13), соответствующий этому переходу резко уменьшается до $(i\hbar\gamma_{01})$, а соответствующее слагаемое в сумме становится настолько больше остальных, что ими можно пренебречь и выражение для сечения КР (8.12) можно записать в виде:

$$\sigma^{KP} \equiv \frac{d\sigma^{KP}}{d\Theta} = const \times \frac{M_{01}^2 M_{11}^2 M_{01}^2}{(\hbar\omega_L - \hbar\omega_{01} - i\hbar\gamma_{01})^2} \delta(E_f - E_L + E_S). \quad (8.14)$$

В данном случае интенсивность КР зависит от частоты возбуждающего света ω_L , возрастая по мере ее приближения к частоте перехода ω_{01} в n раз, где $n = (\omega_L - \omega_{01})^2 / \gamma_{01}^2$. Для оценки возрастания интенсивности КР при переходе от нерезонансного к резонансному возбуждению возьмем характерную для полупроводниковых квантовых точек при комнатной температуре величину $\hbar\gamma_{01} = 10$ мэВ, тогда при отстройке от резонанса $\hbar(\omega_L - \omega_{01})$ на величину порядка 1 эВ мы получим $n = 10^4$. Вообще говоря форма зависимости $\sigma^{KR}(E_L)$ совпадает с формой полосы поглощения соответствующей рассматриваемому переходу и является в данном случае лоренцианом. Поскольку имеет место резонанс возбуждающего излучения с конкретным электронным состоянием, имеющим определенную симметрию, в спектрах РКР наблюдаются (резонансно усиливаются) не все возможные колебательные состояния системы, а лишь те, симметрия которых допускается правилами отбора процесса КР. Кроме того, в определенных геометриях эксперимента в спектрах РКР кристаллов появляется и испытывает резкое усиление эффективности рассеяние на ЛО фононах, которое было запрещено в случае нерезонансного КР. Последовательное квантовомеханическое описание процесса РКР молекулярными средами можно найти в книгах [8.7–8.9], РКР различными элементарными возбуждениями в кристаллах в монографиях [8.2, 8.4, 8.6 и 8.9], а теорию РКР оптическими фононами в полупроводниковых нанокристаллах в работах [8.10 и 8.11].

§ 8.2. Спектры возбуждения резонансного комбинационного рассеяния и их использование для изучения электронной структуры квантовых нанокристаллов

Зависимость интенсивности полосы КР от частоты возбуждающего излучения называется *спектром возбуждения КР, СВ КР* этой полосы. Как мы видим максимум СВ КР совпадает с энергией оптического перехода в исследуемой системе, что позволяет использовать спектроскопию РКР для определения как фононных, так и электронных состояний системы, вовлеченных в процесс КР.

Получение спектров резонансного КР от различных структур требует использования лазеров с длинами волн, находящихся в резонансе с оптическими переходами (как правило, нижайшими по энергии) исследуемого материала. В идеальном случае – узкополосных лазеров, перестраиваемых по частоте. Следует здесь обратить внимание на разницу в способе получения СВЛ и СВ КР. Для записи КР надо для каждой длины волны возбуждающего света записывать спектр КР, измерять соответствующую интенсивность полосы КР и далее строить

зависимость интенсивности КТ как функцию частоты возбуждающего света.

Использование спектроскопии РКР на самых ранних этапах исследования полупроводниковых квантовых точек позволило установить, что узкие полосы поглощения образцов с квантовыми точками принадлежат именно нанокристаллам определенного состава, а не каким-либо другим структурам [8.12].

§ 8.3. Особенности фононного спектра нанокристаллов

Трехмерное пространственное ограничение модифицирует не только электронные состояния квантовой точки, но и колебания ее решетки, т.е. оптические и акустические фононы как это показано схематически на рисунке 8.4. Наличие границ приводит к тому, что упругие колебания становятся стоячими волнами, с набором дискретных энергетических состояний с характерными квантовыми числами. Теоретическое описание параметров конфинментных фононов в нанокристаллах можно найти в [8.13].

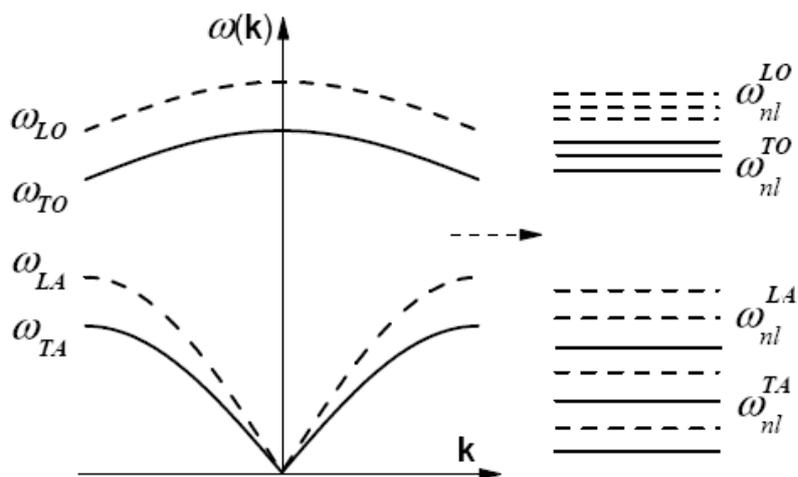


Рис.8.4. Схема, иллюстрирующая переход от непрерывного спектра продольных (L) и поперечных (Т) оптических (О) и акустических (А) фононов объемного кристалла в дискретный спектр колебательных состояний сферической квантовой точки [8.13]. n и l – главное квантовое число и угловой момент.

Отметим здесь только несколько специфических особенностей фононной структуры нанокристаллов. В связи с увеличением вклада поверхности в спектрах КР нанокристаллов помимо продольных (LO) и поперечных (ТО) оптических фононов становятся интенсивными, т. н.

поверхностные оптические фононы (SO) с частотой:

$$\omega_{SO} = \omega_{TO} \left[\frac{\varepsilon_0 \times l + \varepsilon_M (l+1)}{\varepsilon_\infty \times l + \varepsilon_M (l+1)} \right]^{1/2}, \text{ где } \omega_{TO} - \text{ частота фонона, } \varepsilon_0 \text{ и } \varepsilon_\infty -$$

статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости материала квантовой точки, а ε_M - статическая диэлектрическая проницаемость окружающей среды, $l=2, 4, 6, \dots$ - угловой момент. Наличие зависимости от ε_M предоставляет новые возможности для исследования влияния матрицы на фононную подсистему квантовых точек [8.14].

Размерные зависимости энергии оптических фононов в основном наблюдаются при размерах наночастиц всего в несколько постоянных решетки (1.5-2 нм), что связано со слабой дисперсией энергий оптических фононов в большинстве материалов (Рис. 8.4). Это обстоятельство, в частности, позволяет использовать спектроскопию КР для характеристики химического состава нанокристаллов с размерами, превышающими 1.5-2 нм.

Акустические фононы (АФ) представляют собой звуковые волны. Возникновение дискретного спектра акустических фононов и его размерная зависимость, в общем, аналогично возникновению звуковых стоячих волн в резонаторах музыкальных инструментов: чем меньше размер, тем больше частота. Акустические фононы большинства материалов обладают довольно сильной дисперсией, поэтому зависимость их частот от размеров нанокристаллов может быть зарегистрирована в широком диапазоне размеров от единиц до ста нанометров. Для нанокристаллов сферической формы спектр АФ представляет собой набор сферических (S) и крутильных (торсионных, T) мод с различными значениями углового момента и частотами, зависящими от продольной v_L и поперечной v_T скоростей звука [8.13]:

$$\omega_{nl}^{S(T)} = \frac{v_{L(T)} \xi_{nl}}{R}, \text{ где } \xi_{nl} - n\text{-й корень функции Бесселя } l\text{-го порядка}$$

($j_l(\xi_{nl})=0$). Для сфероидальных колебаний $l = 0$. Отметим здесь, что в отличие от конфинментных энергий электронов, дырок и экситонов, энергии акустических фононов растут с уменьшением радиуса нанокристаллов как $1/R$. Размерная зависимость частоты акустических фононов используется в спектроскопии КР для определения размеров наноструктур.

§ 8.4. Низкочастотное комбинационное рассеяние на акустических фононах - определение размеров нанокристаллов

При обычных для твердотельных сред скоростях звука порядка 10^4 м/с частоты акустических фононов, соответствующие наноструктурам с размерами от 2 до 100 нм, лежат в низкочастотной области спектра КР ($100 - 2 \text{ см}^{-1}$). Они являются предметом исследования одного из вариантов спектроскопии КР – низкочастотного КР, НКР (Low Frequency Raman Scattering, LFRS) – неупругого рассеяния света на акустических фононах. Особенностью технической реализации этого метода является необходимость эффективного узкополосного подавления возбуждающего излучения, отраженного от объекта или рассеянного на неоднородностях поверхности образца. Обычно для этих целей применяют двойные или тройные монохроматоры, в которых одна или две промежуточные щели служат пространственными фильтрами для подавления возбуждающего света. Хорошим примером двойного монохроматора с низким уровнем рассеянного света может служить спектрометр U1000, разработанный фирмой Horiba JobinIvon [8.10] специально для спектроскопии КР. Для уменьшения рассеяния на неоднородностях необходимо использовать образцы хорошего оптического качества и проводить измерения в 90° геометрии эксперимента. Использование многоканальных приемников, работающих с широкой выходной щелью спектрометров, возможно только в исключительных случаях образцов с практически идеальной поверхностью. То же справедливо и для использования спектроскопии микро-КР, где применяется геометрия обратного рассеяния.

В спектрах НКР обычно удается зарегистрировать одну или две самые низкочастотные полосы, что связано с уменьшением эффективности рассеяния фононами с большими волновыми векторами. Отметим также, что рассеяние, соответствующее низжайшей по частоте сферической моде, полностью поляризовано, что позволяет ее легко идентифицировать. Спектры НКР удается зарегистрировать не только от наночастиц с четко выраженной фазовой границей, но также от наноразмерных областей, отличающихся от матрицы своей структурой.

Интенсивность НКР резко увеличивается в случае, когда частота возбуждающего света совпадает с частотой оптического перехода в нанокристаллах в полной аналогии с рассмотренным выше случаем РКР. Тогда, в спектрах резонансного НКР, РНКР ансамбля квантовых точек с широким распределением по размерам и неоднородно уширенным спектром оптических переходов будут наблюдаться полосы акустических фононов, соответствующие нанокристаллам только определенного размера. Вышесказанное проиллюстрировано на рисунке 8.5.

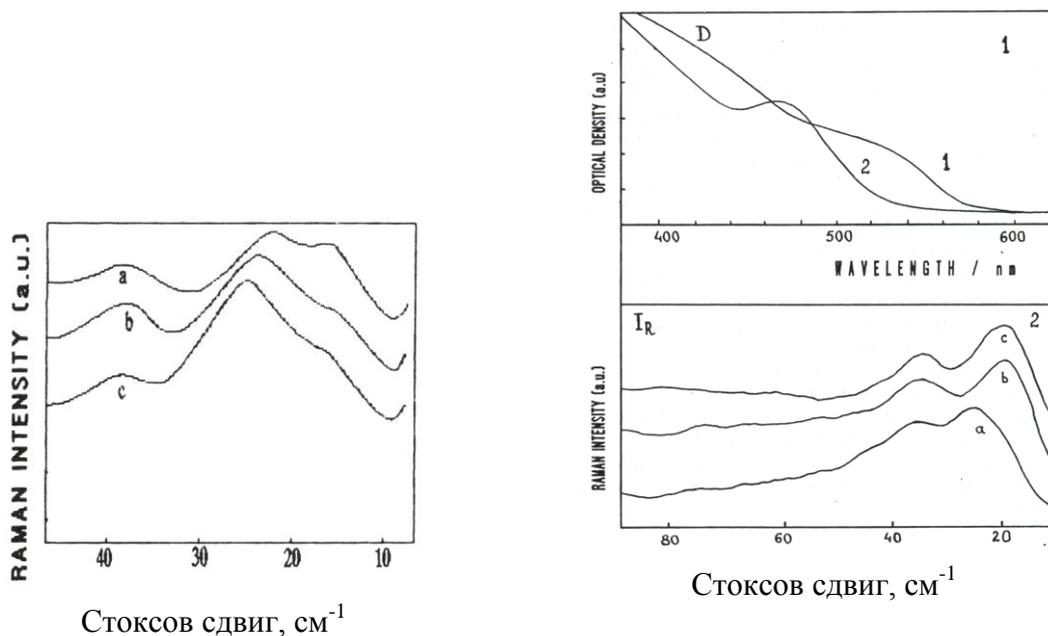


Рис. 8.5. Слева – спектры РНКР ансамбля квантовых точек с широким распределением по размерам и неоднородно уширенным спектром оптических переходов при возбуждении излучением с 514,5 нм (а), 501,7 нм (b) и 496,5 нм (с). Справа – (1) спектры поглощения двух ансамблей 1 и 2 с квантовыми точками разных средних размеров; (2) – спектры РНКР: (а) и (b) – ансамбля 2 при возбуждении 476,5 и 514,5 нм, (с) – ансамбля 1 при возбуждении 514,5 нм.

Глава 9. Методы и техника исследования динамики электронных возбуждений

§ 9.1. Понятие об иерархии характерных времен эволюции возбуждений в полупроводниковых структурах

Оптические свойства наноструктур во многом определяются особенностями динамики их электронных возбуждений, возникающими из-за размерной модификации взаимодействия электронной и фононной подсистем нанокристаллов с внешними полями и между собой. Для изучения динамики электронных возбуждений используются как кинетические, так и спектральные оптические методы, которые позволяют измерять времена энергетической и фазовой релаксации и их размерные и температурные зависимости, что позволяет установить наличие и эффективность взаимодействий в наноструктурах и влияние на них эффектов конфинмента.

Временной диапазон развития и затухания различных процессов в полупроводниковых нанокристаллах простирается от единиц фемтосекунд до микросекунд. Приведем здесь краткие сведения об их иерархии и характерных временах [9.1]:

1. Когерентный режим <200 фс.

Создаются реальные или виртуальные возбуждения, находящиеся в хорошо определенных фазовых соотношениях с возбуждающим электромагнитным полем. Характерные времена для процессов рассеяния носителей на носителях и рассеяния дырок на оптических фононах

2. Не термализованный режим < 2 пс.

Создаются реальные возбуждения, такие как электрон-дырочные пары или экситоны, они полностью дефазированы, но еще не термические, т.е. их функция распределения не может быть характеризована температурой. Характерные времена для процессов электрон-дырочного рассеяния, рассеяния электронов на оптических фононах, захват носителей ловушками.

3. Режим горячих носителей (~1-100 пс).

В этом диапазоне времен функция распределения элементарных возбуждений уже может быть характеризована температурой, но она существенно больше, чем температура решетки. Процессы взаимодействия горячих носителей с фононами, распад оптических фононов, рассеяние носителей на акустических фононах, внутризонная релаксация носителей.

4. Изотермический режим (> 100 пс).

Все носители, фононы и экситоны в равновесии друг с другом и могут быть описаны той же температурой, что и решетка. Часть элементарных

возбуждений начинает релаксировать излучательно или безызлучательно. Процессы: рекомбинация носителей и аннигиляция экситонов (в кристалле ~ 100 пс, в квантовых точках 10^{-1} - 10^3 нс), спиновая рекомбинация носителей – до 1 мс.

Для зондирования кинетики развития и затухания процессов используются источники световых импульсов, длительность которых должна быть меньше соответствующих характерных времен. Как правило, это лазеры, генерирующие периодическую последовательность импульсов с длительностью 0.05-100 пс. Отметим здесь наиболее часто используемые методы измерения кинетики возрастания и затухания оптических откликов ансамбля, то есть времен энергетической релаксации носителей: прямые временные измерения нарастания и затухания люминесценции с использованием техники коррелированного счета одиночных фотонов [10.2] (диапазон времен 0.1–1000 нс) и стрик-камеры [9.3] (2–100 пс), а также различные варианты техники накачка-зондирование, НЗ [9.4] и метода ап-конверсии, АП [9.5], которые имеют нижнюю границу временного разрешения, определяемую длительностью возбуждающего импульса.

§ 9.2. Метод синхронного детектирования в регистрации оптических откликов

Техника синхронного детектирования часто применяется в спектральных и временных измерениях слабых оптических откликов. Во многих случаях она позволяет улучшить отношение сигнал/шум за счет подавления фоновых засветок, а также установить соответствие наблюдаемых сигналов исследуемым процессам. На рисунке 9.1 приведена схема, иллюстрирующая принцип работы техники синхронного детектирования при возбуждении образца непрерывным источником излучения.

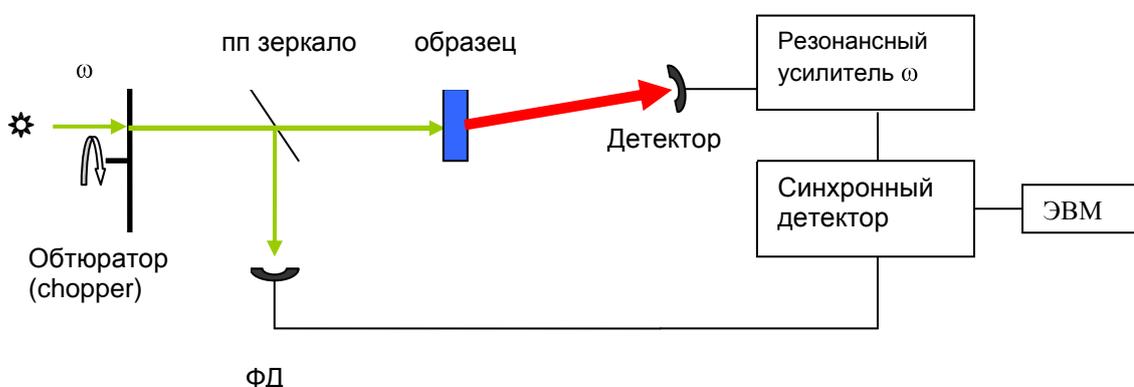


Рис. 9.1. Принципиальная схема техники синхронного детектирования

Возбуждающее непрерывное излучение прерывается обтюратором с частотой ω . Если вторичное излучение образца индуцировано возбуждающим, то в нем всегда есть компонент, модулированный с частотой ω , приводящий к появлению электрического сигнала с детектора на той же частоте. Этот сигнал усиливается узкополосным резонансным усилителем, настроенным на ω , и подается на один из входов синхронного детектора. Детектор выдает напряжение, пропорциональное амплитуде переменного сигнала только в том случае, когда на его второй вход подается опорное напряжение с той же частотой и фазой. Опорное напряжение формируется при детектировании части модулированного света, отраженного от полупрозрачного зеркала, опорным фотоприемником, обычно фотодиодом (ФД). Такая техника позволяет резко усилить сигнал с помощью высококачественных усилителей, избавиться от вклада в полезный сигнал шумов, связанных с неконтролируемыми засветками образца, и шумов детектора с отличными от ω частотами. В случае, когда изучается изменение оптического отклика образца под действием внешних воздействий (электрическое или магнитное поле), амплитуда этих воздействий так же меняется (модулируется) с небольшой частотой ω_M . Тогда может быть резонансно усилен и детектирован сигнал с частотой $\omega \pm \omega_M$. В этом случае опорное напряжение задается внешним генератором сигналов. Схема применяется и в случае импульсного возбуждения с высокой частотой повторения импульсов $\omega_{\text{п}} \gg \omega_M$.

§ 9.3. Прямые измерения кинетики люминесценции: техника коррелированного счета одиночных фотонов и стрик-камера

9.3.1. Техника коррелированного счета одиночных фотонов

Этот метод часто применяется при измерении кинетики затухания люминесценции с низкой интенсивностью, при характерных временах выше 50-70 пикосекунд.

Для возбуждения люминесценции в этом методе используется последовательность коротких возбуждающих импульсов излучения со строго фиксированным периодом следования. Вероятность детектирования люминесценции поддерживается на уровне ниже одного фотона при возбуждении объекта одним импульсом, а частота повторения возбуждающих импульсов делается как можно большей. Используется методика счета отдельных фотонов. При этом измеряется временное распределение вероятности $P(t) dt$ того, что после импульса возбуждения (момент времени $t = 0$) фотон люминесценции испущен в интервале времени от t до $t+dt$.

Экспериментально метод реализуется следующим образом. Часть возбуждающего излучения подается на опорный фотоприемник, формируя импульс запуска электронной схемы генератора пилообразного напряжения (преобразователя время-амплитуда). Принцип время-амплитудного преобразования, применяемого при измерении времен затухания методом коррелированного счета одиночных фотонов, показан на рисунке 9.2. Световой импульс одновременно с возбуждением люминесценции образца включает нарастающее напряжение $U = at$, где a - амплитуда, которое отключается первым зарегистрированным после возбуждающего импульса фотоном люминесценции. Зафиксированное в этот момент напряжение генератора пилообразного напряжения соответствует определенному каналу многоканального анализатора, где регистрируется событие прихода фотона люминесценции через время t после возбуждения. Если вероятность P обнаружения фотона люминесценции, возбужденной одним импульсом много меньше единицы, то вероятность того, что за один цикл на приемник попадут два фотона, будет пренебрежимо мала, и метод линеен по интенсивности люминесценции. В результате, распределение числа событий по номерам каналов многоканальном анализаторе показывает зависимость интенсивности люминесценции от времени, то есть, кривую распада. Этот метод особенно удобен при использовании непрерывных лазеров с синхронизацией мод с большой частотой повторения импульсов $\omega_{\text{П}}$, что обеспечивает регистрацию достаточно большого числа фотонов люминесценции за время счета ΔT :

$$N(t) = P(t) \omega_{\text{П}} \Delta T$$

В то же время, частота следования импульсов не должна быть слишком большой, поскольку необходимо, чтобы временной интервал между импульсами был, по крайней мере, в 5-10 раз больше, чем

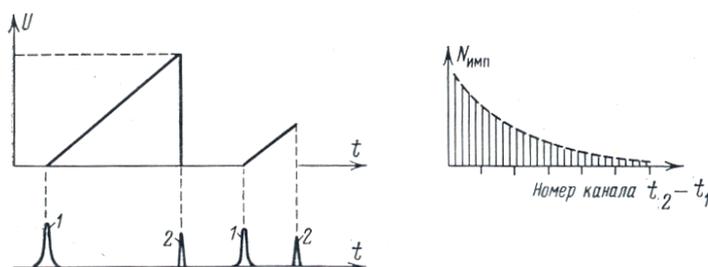


Рис. 9.2. Иллюстрация принципа время амплитудного преобразования, которое применяется при измерении времен затухания методом коррелированного счета одиночных фотонов: 1 – лазерные импульсы, 2 – фотоны люминесценции.

регистрируемое время затухания люминесценции.

Метод коррелированного счета одиночных фотонов используется, например, для измерения времен релаксации в специализированном лазерном сканирующем люминесцентном микроскопе MicroTime100 [9.6]. Прибор MicroTime100 (рис. 9.3) построен на базе «прямого» люминесцентного микроскопа. Для возбуждения используется полупроводниковый лазер с длиной волны 405 нм, максимальной частотой следования импульсов 40 МГц, длительностью импульсов ~70 пс. Частоту следования импульсов, а также интенсивность излучения можно регулировать. Излучение от диодного лазера с помощью оптоволоконного кабеля вводится в микроскоп через специальное устройство, с помощью которого лазерный луч осуществляет XY-сканирование объекта с заданным временем накопления t , позволяя фиксировать кинетику люминесценции в каждой точке объекта с пространственным разрешением 2 мкм. Излучение от образца проходит через дихроичный фильтр и с помощью оптоволоконна заводится в приемник излучения, ФЭУ с областью спектральной чувствительности в 300–820 нм. Далее сигналы с устройств подаются в компьютер, где производится анализ данных, который позволяет получать не только люминесцентные изображения области сканирования, но и двумерные карты времен затухания люминесценции.



Рис. 9.3. Лазерный сканирующий люминесцентный микроспектрометр для измерения времен затухания люминесценции MicroTime100.

9.3.2. Стрик-камера

Наилучший вариант для временных измерений в области 2 – 100 пс это стрик-камера [9.3]. Современные стрик-камеры обеспечивают суб-пикосекундное временное разрешение при однократном измерении и 10 пс в режиме синхронного сканирования при достаточно высокой чувствительности. На рисунке 9.4 приведена схема, поясняющая принцип работы стрик-камеры. Анализируемое излучение,

возбужденное коротким импульсом света, освещает фотокатод, эмитирующий фотоэлектроны, число которых пропорционально интенсивности света. Они ускоряются полем и пролетают через пластины конденсатора, на который подается линейно нарастающее напряжение, отклоняющее электроны. Как и в методе коррелированного счета одиночных фотонов, генератор пилообразного напряжения запускается опорным сигналом, формируемым тем же возбуждающим импульсом, поэтому угол отклонения, пропорционален времени между импульсом возбуждения и фотоном вторичного свечения. Электроны попадают на люминесцирующий экран, формируя временной ход затухания вторичного излучения (интенсивность свечения как функция сдвига на экране). Свечение экрана регистрируется фотоэлектрически, обычно с помощью ПЗС-матрицы.

Особый интерес представляют двухмерные стрик-камеры без входной щели, которые позволяют одновременно получать спектральную и временную информацию о сигнале. В этом случае люминесценция предварительно разлагается в спектр с помощью

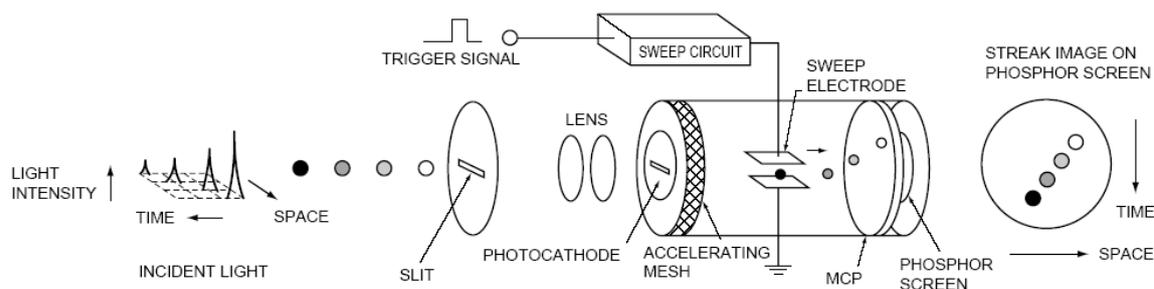


Рис. 9.4. Принципиальная схема работы стрик-камеры [9.3].

спектрографа, фокальная плоскость которого проецируется на фотокатод стрик камеры так, чтобы ось дисперсии была перпендикулярна направлению отклонения электронов.

В результате, могут быть одновременно измерены времена затухания различных участков спектра. На рисунке 9.5 работа такой стрик камеры продемонстрирована на примере измерения кинетики люминесценции полупроводника GaAlAs. Люминесценция разлагалась в спектр с помощью спектрографа и затем временная эволюция линий в спектре анализировалась с использованием стрик-камеры.

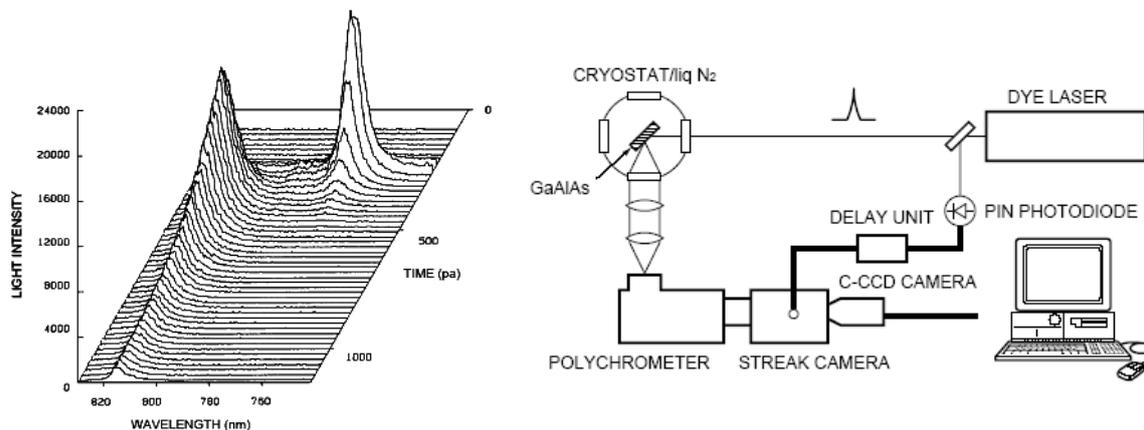


Рис. 9.5. Пример спектрально-временного анализа люминесценции соединения GaAlAs с помощью двумерной стрик-камеры [9.3].

§ 9.4. Техника ап-конверсии

Этот метод позволяет измерять слабые сигналы люминесценции с временным разрешением, ограниченным длительностью лазерного импульса. Экспериментально техника ап-конверсии реализуется следующим образом. Выходящий пучок импульсного лазера с частотой ω_B делится на два и образец возбуждается одним из пучков. Люминесценция от образца собирается с помощью высокоапертурного объектива и фокусируется на нелинейный кристалл. Второй (опорный, gating) пучок после соответствующей задержки фокусируется в ту же точку нелинейного кристалла. Схема эксперимента показана на рисунке 9.6.

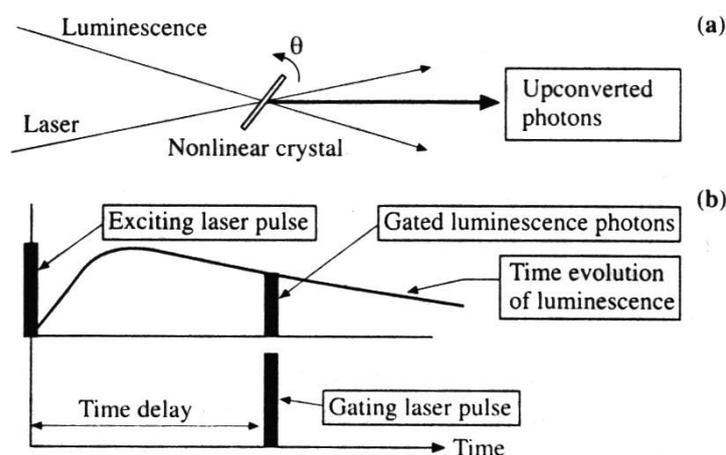


Рис. 9.6. Схема эксперимента по измерению временной эволюции люминесценции методом ап-конверсии.[9.5]

Угол между двумя пучками и кристалл сориентированы так, чтобы удовлетворялись условия фазового синхронизма для генерации суммарной гармоники частоты возбуждения и частоты максимума полосы люминесценции ($\omega_B + \omega_L$). Сигнал суммарной гармоники, который селективируется спектрально и регистрируется чувствительным ФЭУ, возникает только тогда, когда опорный импульс совпадает во времени с сигналом люминесценции. Величина сигнала суммарной гармоники пропорциональна интенсивности люминесценции в момент времени, равный времени задержки между возбуждающим и опорным импульсом. Временное разрешение определяется длительностью лазерного импульса и дисперсией групповой скорости в нелинейном кристалле. Для уменьшения последней кристалл берут максимально тонким. Как видно из рисунка 9.6, эволюция интенсивности люминесценции с данной энергией фотонов измеряется при сканировании времени задержки. Используя этот метод можно получить информацию о том, как выглядит весь спектр люминесценции в разные моменты времени после возбуждения. Для этого при выбранных фиксированных временах задержки поворачивают нелинейный кристалл так, чтобы условия фазового синхронизма последовательно выполнялись для всех длин волн компонент спектра люминесценции.

§ 9.5. Использование метода накачка-зондирование

Этот метод является одним из наиболее общих методов спектроскопии с временным разрешением. В простейшем варианте «вырожденной» НЗ спектроскопии возбуждающее импульсное излучение (обычно последовательность импульсов от лазера с синхронизацией мод) разделяется на два пучка. Образец освещается одной последовательностью импульсов (накачка), каждый из которых индуцирует изменения в образце, а второй пучок (зондирующий), импульсы которого задержаны на изменяемый промежуток времени относительно первого с помощью линии задержки, используется для зондирования изменений в образце (рис. 9.7). Временное разрешение метода определяется шириной импульса лазера и случайным рассогласованием времени задержки. В случае «невырожденной» НЗ спектроскопии используются два лазера с разными длинами волн, импульсы которых синхронизированы во времени, или лазер и синхронизованный с ним во времени импульсный источник «белого» света. Техника НЗ используется для изучения эволюции во времени самых разных оптических откликов образца после его возбуждения импульсом накачки: отражения, поглощения, люминесценции комбинационного рассеяния света. На рисунке 9.7 приведена общая

принципиальная схема использования метода накачка-зондирование для изучения временной эволюции оптических откликов образца.

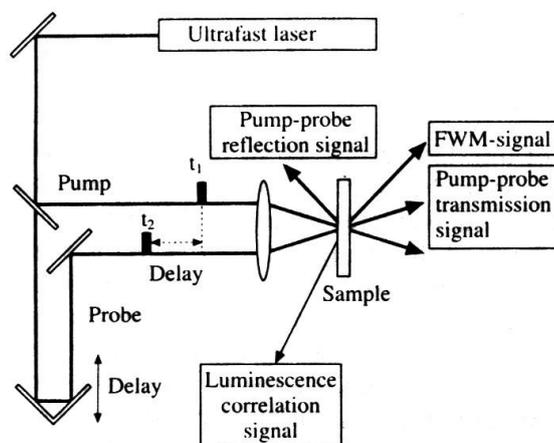


Рис. 9.7. Общая принципиальная схема использования метода накачка-зондирование для изучения временной эволюции оптических откликов образца.

В случае невырожденной НЗ спектроскопии предметом временного анализа может быть вторичное свечение образца, индуцируемое пробным пучком: люминесценция или комбинационное рассеяние света, интенсивность которых зависит от динамики релаксации фотовозбуждений в образце после импульса накачки.

§ 9.6. Когерентный контроль квазиупругого вторичного свечения, вторичного свечения с участием фононов и термализованной люминесценции

Поскольку процессы дефазировки в наноструктурах ослаблены по сравнению с объемными материалами, фемто- и пикосекундная экспериментальная техника позволяет при их изучении использовать различные схемы квантового контроля, разработанные для атомных и молекулярных систем. Самой распространенной из них является схема когерентного контроля электронной подсистемы наноструктур, резонансно возбуждаемой парой коротких сфазированных импульсов света. Эффект заключается в том, что поляризации и населенности, наведенные первым импульсом, контролируются вторым и в зависимости от времени задержки τ полные поляризации и населенности могут увеличиваться или уменьшаться, т.е. представляют собой осцилляции на частотах, близких к несущей частоте импульсов ω_L .

Благодаря конструктивной и деструктивной интерференции между поляризациями, индуцированными в исследуемой системе возбуждающими световыми импульсами, оптические отклики в зависимости от времени задержки имеют вид интерферограмм, подобных осцилляциям Рамсея. Вследствие затухания индуцированной поляризации увеличение времени задержки приводит к уменьшению амплитуды осцилляций и, следовательно, к падению эффективности когерентного контроля. В то же время, поскольку форма интерферограмм определяется скоростью потери когерентности, техника двухимпульсного возбуждения может быть использована для изучения динамики спектроскопических переходов. При этом регистрироваться могут сигналы индуцированного отражения (метод накачка-зондирование), четырехволнового смешения или спонтанного вторичного свечения как в режиме реального времени, так и интегрированные по времени. Важной особенностью схемы когерентного контроля является то, что высокочастотные осцилляции измеряемых сигналов промодулированы медленной огибающей, форма которой содержит информацию о скорости дефазировки резонансного оптического перехода.

Список литературы

Основная литература

1. *Гигантское комбинационное рассеяние*: Пер. с англ./Под ред. Р. Ченга, Т. Фуртака.-М.: Мир, 1984. -408 с.
2. Дж. Спенс. *Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения*. –М.: Наука. 1986. 320 с.
3. И.В. Яминский. *Зондовая микроскопия*. Режим доступа: http://www.nanoscopy.org/E_Book.html, свободный.
4. А.В. Федоров, А.В. Баранов. Оптика квантовых точек. В кн.: *Оптика наноструктур*. Под ред. А.В. Федорова: – СПб. Недра, 2005. с. 181.
5. Дж.Д. Смолл. Нефотохимическое выжигание стабильных провалов и дефазировка примесных электронных переходов в органических стеклах. В кн. *Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах*. Под ред. В.М. Аграновича и Р.М. Хохштрассера. – М.: Наука, 1987. С. 316-340.
6. М. Кардона. Резонансные явления. В кн.: *Рассеяние света в твердых телах*. Вып. II: Пер. с англ./Под ред. М. Кардоны и Г. Гюнтеродта. – М.: Мир. 1984, с. 35.
7. Г.Е. Скворцов, В.А. Панов, Н.И. Поляков, Л.А. Федин. *Микроскопы*. - Л.: Машиностроение, 1969. –511 с.
8. S. Nathan. *LSCM*, Режим доступа: <http://www.olympusfluoview.com/theory/LSCMIntro.pdf>, свободный.
9. *BCOM*. Режим доступа: http://en.wikipedia.org/wiki/Near-field_scanning_optical_microscope, свободный.
10. J. Shah. *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*. Springer Series in Solid-State Science, 115. Springer, new York, 1996, – 372 p.

Литература

К главе 1

- 1.1. <http://techresearch.intel.com/index.aspx>.
- 1.2. D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov. *Quantum Dot Heterostructures*. (John Wiley & Sons, Chichester, 1999).
- 1.3. *Semiconductor Quantum Dots: Physics, Spectroscopy and Applications*. Edd. by Y. Masumoto and T. Takagahara. (Springer-Verlag, Berlin, 2002).
- 1.4. С.В. Гапоненко, Н.Н. Розанов, Е.Л. Ивченко, А.В. Федоров, А.В. Баранов, А.М. Бонч-Бруевич, Т.А. Вартамян, С.Г. Пржибельский. *Оптика наноструктур*. Под ред. А.В. Федорова: СПб. Недра, 2005 г. – 326 с.
- 1.5. <http://ru.wikipedia.org/>
- 1.6. Е. Биргер. Фуллерены в роли полупроводников. NanoWeek, 8–14 сентября 2008 г., No. 34.

- 1.7. Springer Handbook of Nanotechnology. Edd. by Bharat Bhushan. (Springer-Verlag, Berlin, 2007).
- 1.8. Нанотехнологии. Состояние, направление и тенденции развития. ОНЭКСИМ группа. <http://onexim-group.livejournal.com/4189.html>.
- 1.9. Zheng Cui. Nanofabrication. (Springer, NY, 2008).
- 1.10. <http://world-of-photonics.net/link/de/19632839>.
- 1.11. <http://www.jeol.com/PRODUCTS/SemiconductorEquipment/ElectronBeamLithography/JBX5500FS/tabid/481/Default.aspx>.
- 1.12. <http://www.raith.com/?xml=solutions%7CLithography+%26+nanoengineering>.
- 1.13. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. Под ред. Л. Ченга и К. Плога. Мир. Москва. 1989.
- 1.14. Nanotechnology and Nanoelectronics. Edd. By W. R. Fahrner. (Springer, NY, 2005).
- 1.15. А.Я. Шик, Л.Г. Бакуева, С.Ф. Мусихин, С.А. Рыков. Физика низкоразмерных систем. Наука. СПб. 2001.
- 1.16. S.V. Gaponenko. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. Cambridge University Press. Cambridge. 1998.
- 1.17. C.N.R. Rao, P.J. Thomas, G.U. Kulkarni, Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications, Springer, NY, 2007).
- 1.18. HRTEM. Режим доступа: http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_6/backbone/r6_3_4.html, свободный.
- 1.19. R.V. Lapshin, Nanotechnology, **15** (9), 1135-1151 (2004).
- 1.20. R.V. Lapshin, Measurement Science and Technology **18** (3): 907-927 (2007).
- 1.21. G. Schitter, M.J. Rost, Materials Today (special issue), 40-48 (2008).
- 1.22. R.V. Lapshin, O.V. Obyedkov, Review of Scientific Instruments, **64** (10), 2883-2887 (1993).
- 1.23. R.V. Lapshin, Review of Scientific Instruments, **66** (9), 4718-4730 (1995).
- 1.24. Y. Sugimoto et al., Nature, **446**, 66 (2007).
- 1.25. Гигантское комбинационное рассеяние: Пер. с англ./Под ред. Р. Ченга, Т. Фуртака.-М.: Мир, 1984. – 408 с.
- 1.26. S. Raymond, S. Fafard, P.J. Poole, A. Wojs, P. Hawrylak, S. Charbonneau, R. Leon, D. Leonard, P.M. Petroff, J.L. Merz. *State-filling and time-resolved photoluminescence of excited states in InGaAs/GaAs self-assembled quantum dots*. Phys. Rev. B. 1996. 54. P. 11548-11557.
- 1.27. А.В. Федоров, С.Ю. Кручинин. *Акустические фононы в системе «квантовые точки – матрица»: спектроскопия выжигания провалов*. Опт. и спектр. 2004. Т. 97. С. 394–402.
- 1.28. M. Nirmal, C. V. Murray, and M. G. Bawendi. *Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots: Surface localization of the photogenerated exciton*. Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 2293-3000.

К главе 2

- 2.1. П. Хокс. *Электронная оптика и электронная микроскопия*. -М.: Мир. 1974. 318 с.
- 2.2. Р. Хейденрайх. *Основы просвечивающей электронной микроскопии*. – М.: Мир. 1966. 471 с.
- 2.3. Г. Томас, М.Дж. Гориндж. *Просвечивающая электронная микроскопия*. –М.: Наука. 1983. 316 с.
- 2.4. Г. Шиммель. *Методика электронной микроскопии*. – М.: Мир. 1972. 299 с.
- 2.5. Дж. Спенс. *Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения*. – М.: Наука. 1986. 320 с.

К главе 3

- 3.1. СЗМ. Режим доступа: http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_probe_microscopy, свободный.
- 3.2. СТМ. Режим доступа: http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_tunneling_microscope, свободный.
- 3.3. Ch.Bai. *Scanning Tunneling Microscopy and its Application*. Berlin: Springer-Verlag. 1995, – 331 p.
- 3.4. Р.З. Бахтизин. *Туннельная микроскопия*. Соросовский образовательный журнал, № 11. 2000 г. Режим доступа: <http://nature.web.ru/db/msg.html?mid=1182775&s>, свободный.
- 3.5. R. Schaefer. *Design and construction of a scanning tunneling microscope*. Carnegie Mellon, 1989. Режим доступа: <http://www.ece.cmu.edu/research/publications/1989/CMU-ECE-1989-028.pdf>, свободный.
- 3.6. СТМ. Режим доступа: http://www.all4medicine.ru/?Skaniruyushii_tunnelmznyi_mikroskop, свободный.
- 3.7. СЗМ методики. Режим доступа: <http://ntmdt.ru/SPM-Techniques/index.html>, свободный.
- 3.8. И.В. Яминский. *Зондовая микроскопия*. Режим доступа: http://www.nanoscopy.org/E_Book.html, свободный.
- 3.9. АСМ Режим доступа: http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscope, свободный.
- 3.10. АСМ Режим доступа: <http://www.nanoscopy.org/tutorial/Afm/afm.htm>, свободный.
- 3.11. АФМ. Режим доступа: http://www.pacificnano.com/files/img_13_1068824016_0.pdf, свободный.
- 3.12. К. Кузнецов. *IBM на пути к титулу Nanosconstruction Company*. Компьютерное обозрение, 11(628). Режим доступа: <http://konline.com.ua/node/35024>, свободный.

К главе 4

- 4.1. Рентгеновский структурный анализ. [Электронный ресурс] / Советская энциклопедия. 1969—1978.— Электрон. дан.- 2012.- Режим доступа: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/127154>, свободный.- Загл. с экрана.
- 4.2. Lipson H., Steeple H. Interpretation of X-ray powder diffraction patterns / H. Lipson, H. Steeple.- London/New-York: McMillan/St Martin's Press, 1970.
- 4.3. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.- 279 с.

К главе 5

- 5.1. Оптическая микроскопия. Режим доступа: <http://en.wikipedia.org/wiki/Microscopy>, свободный.
- 5.2. V. Stsiapura, A. Sukhanova, A. Baranov, M. Artemyev, O. Kulakovich, V. Oleinikov, M. Pluot, J.H.M. Cohen, and I. Nabiev. *DNA-assisted formation of quasi-nanowires from fluorescent CdSe/ZnS nanocrystals*. Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 581–587; A. Sukhanova, A.V. Baranov, T.S. Perova, J.H.M. Cohen, and I. Nabiev. *Controlled Self-Assembly of Nanocrystals into Polycrystalline Fluorescent Dendrites with Energy-Transfer Properties*. Angew. Chemie Int. Ed. 2006. V. 45. P. 2048-2052; A. Sukhanova, A.V. Baranov, D. Klinov, V. Oleinikov, K. Berwick, J.H.M. Cohen, M. Pluot, I. Nabiev. *Self-assembly of charged microclusters of CdSe/ZnS core/shell nanodots and nanorods into hierarchically ordered colloidal arrays*. Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 4223-4228; A. Sukhanova, Y. Volkov, A.L. Rogach, A.V. Baranov, J.H.M. Cohen, I. Nabiev. *Lab-in-drop: controlled self-assembly of CdSe/ZnS quantum dots and rods into polycrystalline nanostructures with desired optical properties*. Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 185602.
- 5.3. К. Михель. *Основы теории микроскопа*. – М.: ГИ технико-теоретической литературы, 1955. – 270 с.
- 5.4. Г.Е. Скворцов, В.А. Панов, Н.И. Поляков, Л.А.Федин. *Микроскопы*. – Л.: Машиностроение, 1969. – 511 с.
- 5.5. Л.А. Федин, И.Я. Барский. *Микрофотография*. – Л.: Наука, 1971. 220 с.
- 5.6. Люминесцентная микроскопия. Режим доступа: <http://micro.magnet.fsu.edu>, свободный.
- 5.7. М. Minsky. *Memoir on inventing the confocal scanning microscope*. Scanning. 1988. V. 10. P. 128–138.
- 5.8. S. Nathan. *LSCM*, Режим доступа: <http://www.olympusfluoview.com/theory/LSCMIntro.pdf>, свободный.
- 5.9. Ю.В.Ченцов. *Лазерный сканирующий конфокальный микроскоп*. Оптический журнал. 1994. Т. 12. С.18–26.

- 5.10. LSM 510 and LSM 510 МЕТА. Laser Scanning Microscopes. Operating Manual. Release 3.2.
- 5.11. Спектрометр.микро-КР. Режим доступа: <http://www.renishaw.com/en/6150.aspx>, свободный.
- 5.12. Спектрометр.микро-КР. Режим доступа: <http://www.jobinyvon.com/Raman/Microscope-LabRAMHR>, свободный.

К главе 6

- 6.1. БСОМ. Режим доступа: http://en.wikipedia.org/wiki/Near-field_scanning_optical_microscope, свободный.
- 6.2. Дж. Джексон. *Классическая электродинамика*. – М.: Мир, 1965, 702 с.
- 6.3. E.H. Syngé. *A suggested method for extending the microscopic resolution into the ultramicroscopic region*. Phil. Mag. 1928. V. 6. P. 356–366.
- 6.4. D.W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz. *Optical stethoscopy: image recording with resolution $\lambda/20$* . Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. P. 651–653.
- 6.5. B.I. Yakobson, A. LaRosa, H.D Hallen, M.A.Paesler. *Thermal/Optical effects in NSOM probes*. Ultramicroscopy. 1995. V. 61. P. 179–186.
- 6.6. S. Nie and S.R. Emory. *Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering*. Science. 1997. V. 275. P. 1102–1108.
- 6.7. S.R. Emory, S. Nie. *Single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman Scattering*. Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 2631–2639.
- 6.8. G.S. Duesberg. *Polarized Raman Spectroscopy on Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 5436–5439.
- 6.9. N. Hayazawa, T. Ichimura, M. Hashimoto, Y. Inouye, and S. Kawata. *Amplification of coherent anti-Stokes Raman scattering by a metallic nano-structure for a high resolution vibration microscopy*. J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 2676–2681.
- 6.10. H. Watanabe, Y. Ishida, N. Hayazawa, Y. Inouye, and S. Kawata. *Tip-enhanced near-field Raman analysis of tip-pressurized adenine molecule*. Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 155418.
- 6.11. M. Micic. *AFM Tip-Enhanced Surface-Enhanced Raman Scanning Microscopy*. J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 1574–1583.
- 6.12. W.X. Sun, Z.X. Shen. *Apertureless near-field scanning Raman microscopy using reflection scattering geometry*. Ultramicroscopy. 2003. V. 94. P. 237–245.
- 6.13. R.D. Hartschuh, University of Akron (2005)
- 6.14. БСОМ. Режим доступа: http://www.jasco.de/files/pdf/18_NSOM-Katalog.pdf, свободный.

К главе 7

- 7.1. А.В. Федоров, А.В. Баранов. Оптика квантовых точек. В кн.: *Оптика наноструктур*. Под ред. А.В. Федорова: – СПб. Недра, 2005. с. 181.
- 7.2. Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л. *Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре*. ФТП. 1982. Т. 16, С. 1209–1214.
- 7.1. И.С. Осадько. *Лазерная селективная спектроскопия полимеров и стекол*. Соросовский образовательный журнал. 1997. №1. С. 92–97.
- 7.2. Дж.Д. Смолл. Нефотохимическое выжигание стабильных провалов и дефазировка примесных электронных переходов в органических стеклах. В кн. *Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах*. Под ред. В.М. Аграновича и Р.М. Хохштрассера. – М.: Наука, 1987. С. 316–340.
- 7.3. Y. Masumoto. Persistent Spectral hole burning in semiconductor quantum dots. In: *Semiconductor Quantum Dots: Physics, Spectroscopy and Applications*. Ed. by Y. Masumoto and T. Takagahara (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 2002). P. 209–244.
- 7.4. Y. Masumoto. *Persistent hole burning in semiconductor nanocrystals*. J. of Lumin. 1996. V. 70. P. 386–399.
- 7.5. Celso de Mello Donegá, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh. *Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals*. Small. 2005. V. 1, P. 1152–1162.
- 7.6. А.А.И. Екимов, А.А. Онущенко. *Квантовый размерный эффект в оптических спектрах полупроводниковых микрокристаллов*. Физика и техника полупроводников. 1982. Т. 16. С. 1215–1219.
- 7.7. N. Sakakura, Y. Masumoto. Persistent spectral-hole-burning spectroscopy of CuCl quantum cubes. Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 4051–4055.
- 7.8. W.T. Kawazoe, Y. Masumoto. *Highly Efficient Persistent Hole-Burning in Cuprous Halide Quantum Dots*. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. L394.
- 7.9. L.G. Zimin, S.V. Nair, Y. Masumoto. Phys. Rev. Lett. 80, 3105 (1998).
- 7.10. С.Ю. Кручинин, А.В. Федоров. *Перенормировка энергетического спектра квантовых точек в условиях колебательного резонанса: спектроскопия выжигания долгоживущих провалов*. Опт. и спектр. 2006. Т. 100. С. 47–55.
- 7.11. J. Zhao, M. Ikezawa, A.V. Fedorov, Y. Masumoto. J. Lumin. 87–89, 525 (2000).
- 7.12. А.В. Федоров, С.Ю. Кручинин. *Акустические фононы в системе «квантовые точки -матрица»: спектроскопия выжигания провалов*. Опт. и спектр. 2004. т, 97. С. 420–427.
- 7.13. С.Ю. Кручинин, А.В. Федоров. *Спектроскопия выжигания долгоживущих провалов в системе квантовые точки – матрица: квантово-размерный эффект Штарка и электропоглощение*. Физика твердого тела, 2007. Т.49. С. 917–924.

- 7.14. S.Yu. Kruchinin, A.A. Fedorov, A.V. Baranov, T.S. Perova, K. Berwick. *Resonant Energy Transfer in Quantum Dots: Frequency-Domain Luminescent Spectroscopy*. Phys. Rev. B. 2008. V.78, P. 125311.
- 7.15. S. Raymond, S. Fafard, P.J. Poole, A. Wojs, P. Hawrylak, S. Charbonneau, R. Leon, D. Leonard, P.M. Petroff, J.L. Merz. *State-filling and time-resolved photoluminescence of excited states in InGaAs/GaAs self-assembled quantum dots*. Phys. Rev. B. 1996. 54. P. 11548-11557.
- 7.16. D. J. Norris, M. G. Bawendi. *Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 16338–16345.
- 7.17. S. A. Empedocles, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots*. Phys. Rev. Lett., 1996. V. 77. P. 3873–3876.
- 7.18. Лазеры. Режим доступа: <http://www.newport.com/3900S-CW-Tunable-Ti-sapphire-Laser/368139/1033/catalog.aspx>, свободный.
- 7.19. Лазеры. Режим доступа: <http://www.sciner.com/CDP/cwtis.htm>, свободный
- 7.20. Спектрометр КР. Режим доступа: <http://www.jobinyvon.com/Raman-Research-U1000>, свободный.
- 7.21. Спектрометры. Режим доступа: <http://www.microphotondevices.com/>, свободный.

К главе 8

- 8.1. Г.Р. Уилкинсон. Спектры комбинационного рассеяния ионных, ковалентных и металлических кристаллов. В кн.: *Применение спектров комбинационного рассеяния*. Пер. с англ./Под ред. А. Андерсона. – М.: Мир. 1977, с. 408.
- 8.2. М. Кардона. Резонансные явления. В кн.: *Рассеяние света в твердых телах*. Вып. II: Пер. с англ./Под ред. М. Кардоны и Г. Гюнтеродта. – М.: Мир. 1984, с. 35.
- 8.3. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория поля*. – М.: Наука, 1973. – 458 с.
- 8.4. R. Loudon. *Raman Effect in Crystals*. Advances in Physics. 13(52), 423–482 (1964).
- 8.5. T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell. Phys.Rev. 142, 570 (1966).
- 8.6. Р.М. Мартин, Л.М. Фаликов. Резонансное комбинационное рассеяние света. В кн.: *Рассеяние света в твердых телах*. Пер. с англ./Под ред. М. Кардоны и Г. Гюнтеродта. – М.: Мир. 1984, с. 101.
- 8.7. W. Siebrandt, M.Z. Zgerski. Resonance Raman Spectroscopy – A Key to Vibronic Coupling. In: *Excited states*. Ed. by E.C. Lim. Vol.4, New York, Academic Press, 1979, pp.1–136.
- 8.8. A.B. Myers, R.A. Mathies. Resonance Raman Intensities: A Probe of Excited-State Structure and Dynamics. In: *Biological Application of*

Raman Spectroscopy. Ed. By T.G. Spiro. Vol.2, New York, Wiley&Sons, 1987, pp. 1-58.

- 8.9. М.М. Сущинский. *Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов*. – М.: Наука, 1969, – 576 с.
- 8.10. A.V. Fedorov, A.V. Baranov, K. Inoue. *Exciton-phonon coupling in semiconductor quantum dots: resonant Raman scattering*. Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 7491–7502.
- 8.11. E. Menéndez-Proupin and Nana Cabo-Bisset. *Resonance Raman scattering in semiconductor quantum dots: Adiabatic versus time-dependent perturbation theory*. Phys. Rev. B. 2002. V.66. P. 153308.
- 8.12. A.V. Baranov, Ya.S. Bobovich, V.I. Petrov. *Evidence of quantum-size effect and electron-phonon interaction in resonance Raman scattering spectra of semiconductor nanocrystals*. J.Ram.Spectrosc. 1993. V. 24. P. 767–773.
- 8.13. А.В. Федоров, А.В. Баранов. Оптика квант точек. В кн.: *Оптика наноструктур*. /Под ред. А.В. Федорова: СПб. Недра. 2005, с. 181.
- 8.14. A.V. Baranov, Yu.P. Rakovich, J.F. Donegan, T.S. Perova, R.A. Moore, D.V. Talapin, A.L. Rogach, Y. Masumoto, I. Nabiev. *Effect of ZnS shell thickness on the phonon spectra in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 165306.
- 8.15. Z. Sunu, J.R. Shi, B.K. Tay, S.P. Lau. *UV Raman characteristics of nanocrystalline diamond films with different grain size*. Diamond and Related Materials.2000. V. 9. P. 1979–1986.
- 8.16. *Гигантское комбинационное рассеяние*: Пер. с англ./Под. ред. Р. Ченга и Т. Фуртака. – М.: Мир, 1984. – 408 с.; ГКР. Режим доступа: http://en.wikipedia.org/wiki/Surface_Enhanced_Raman_Spectroscopy, свободный.

К главе 9

- 9.1. J. Shah. *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*. Springer Series in Solid-State Science, 115. Springer, new York, 1996, – 372 p.
- 9.2. D.V.O'Connor, D. Phillips, *Time-Correlated Single Photon Counting*, Academic Press, London, 1984. – 372 p.
- 9.3. Стрик-камера. Режим доступа: http://jp.hamamatsu.com/resources/products/sys/pdf/eng/e_streakh.pdf, свободный.
- 9.4. Метод накачка-зондирование. Режим доступа: <http://www.andor.com/learn/applications/?docID=215>, свободный.
- 9.5. Ап-колнверсия. Режим доступа: <http://www.gr-photonics.com/upconversion.html>, свободный.
- 9.6. MicroTime100. Режим доступа: <http://www.picoquant.com/getfs.htm?products/microtime100/microtime100.htm>, свободный.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена программа его развития на 2009-2018 годы. В 2011 году Университет получил наименование «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО).

КАФЕДРА ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Кафедра, основанная в 2002 году в составе факультета «Фотоники и оптоинформатики» НИУ ИТМО, готовит высококвалифицированных исследователей, способных проводить научные и технологические работы мирового уровня по исследованию и разработке новых наноматериалов и наноструктур, а также нано- и микросистем на их основе. Кафедрой руководит доктор физ.-мат. наук, профессор А.В. Федоров, известный специалист в области физики наноструктур. Кафедра ведет подготовку бакалавров и магистров по направлению «200700 Фотоника и оптоинформатика» по специальностям «Оптика наноструктур» и «Физика наноструктур», а также аспирантов по специальности «Оптика».

В настоящее время на кафедре преподают: профессора: А.В. Баранов, Т.А. Вартамян, Е.А. Коншина, В.Г. Маслов Е.Ю. Перлин, А.В. Федоров, доценты: Л.П. Амосова, Г.Н. Виноградова, В.Л. Комолов, М.Ю. Леонов, А.О. Орлова, П.С. Парфенов, А.А. Старовойтов, Е.В. Ушакова.

Федоров Анатолий Валентинович

Баранов Александр Васильевич

Литвин Александр Петрович

Черевков Сергей Александрович

СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел НИУ ИТМО

Заведующая РИО

Н.Ф. Гусарова

Лицензия ИД №00408 от 05.11.99.

Подписано в печать 27.06.2014

Заказ № 3149

Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе.

Редакционно-издательский отдел
Санкт-Петербургского национального
исследовательского университета
информационных технологий, механики
и оптики

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

