## оглавление

ВВЕДЕНИЕ		7
Список	основных обозначений	8
ГЛАВА ИЗМЕР	А 1. ОСНОВНЫЕ СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕНИЙ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН	10
§ 1.1.	Основы современного количественного физического эксперимента	10
§ 1.2.	Развитие техники и методов измерений физических величин и явлений. Место оптических методов в физических экспериментах	11
§ 1.3.	Обработка и анализ экспериментальных данных. Понятие точности и наиболее вероятных искомых данных	15
§ 1.4.	Современный парк лазерных источников и методы контроля их параметров	17
ГЛАВА ИЗЛУЧ	А 2. ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОГО ЕНИЯ	18
§ 2.1.	Современный подход к измерениям параметров лазерного излучения	18
ГЛАВА ПРОЦЕ	А 3. ИЗМЕРЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ И НЕЛИНЕЙНЫХ ЕССОВ	23
§ 3.1.	Понятия о линейных и нелинейных процессах. Виды нелинейных процессов	23
§ 3.2.	Нелинейное поглощение, роль когерентности в динамике поглощения и люминесцентного отклика атомно-молекулярных систем и наноструктур при интенсивной лазерной накачке	24
§ 3.3.	Модельный эксперимент, подход к обработке данных и и их анализу	31
ГЛАВА CO CBI	А 4. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ЕРХВЫСОКИМ РАЗРЕШЕНИЕМ ВО ВРЕМЕНИ	34
§ 4.1.	Кривая Шапиро. Сверхкороткие лазерные импульсы и методы их получения. Синхронизация мод и каскадная компрессия	34
§ 4.2.	Техника контроля параметров сверхкоротких импульсов и измерения отклика исследуемых систем	37

§ 4.3.	Базовые методические и схемные решения Рассмотрение и анализ модельного эксперимента	42
ГЛАВА	5. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О ФИЗИЧЕСКИХ ОСНОВАХ И	
ПРИЬО техни	РНОИ РЕАЛИЗАЦИИ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ И	46
ΠΑΡΑΝ	ИЕТРОВ НАНОСТРУКТУР	
8 5 1	Основные метолы определения размера формы и	
y 5.1.	взаимного расположения единичных наноструктур	47
§ 5.2.	Методы оптической характеризации химического	
	состава, строения и внутренних напряжений в	
	наноструктурах	51
§ 5.3.	Особенности методов исследования электронно-	
	колебательной энергетической структуры	54
	нанокристаллов	
§ 5.4.	Оптические методы анализа динамики электронных	
	возбуждений в наноструктурах	56
ГЛАВА	6. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ	50
HAHO		58
§6.1.	Просвечивающая электронная микроскопия.	
	Принципиальная схема и конструктивные особенности	58
\$ 6 7		
§ 0.2.	Прямые методы исследования. Пленка-подложка. Исследование дисперсных объектов	61
863		01
<i>ξ</i> 0. <i>3</i> .	пленок	64
§ 6.4.	Исследование нанорельефа массивных образцов в	
-	просвечивающем электронном микроскопе	66
§ 6.5.	Исследование кристаллической структуры образцов	
	методом дифракции электронов в ПЭМ	68
§ 6.6.	Сканирующая электронная микроскопия.	
	Формирование изображения в сканирующем	69
	электронном микроскопе	
§ 6.7.	Электронно-зондовый рентгеноспектральный	
	химический анализ нанообъектов	71
ГЛАВА	7. СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ И АТОМНО-	
СИЛОН	ЗАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНООБЪЕКТОВ	72
§ 7.1.	Сканирующая туннельная микроскопия	72
§ 7.2.	Атомно-силовая микроскопия нанообъектов	77

ГЛАВА НАНОС	8. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КВАНТОВЫХ СТРУКТУР: ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ	82
СТРУК	ГУРА.	
§ 8.1.	Абсорбционные методы	84
§ 8.2.	Фотолюминесценция	86
ГЛАВА	9. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КВАНТОВЫХ	
HAHOO	СТРУКТУР: ВЫЖИГАНИЕ ДОЛГОЖИВУЩИХ	96
СПЕКТ	РАЛЬНЫХ ПРОВАЛОВ	
§ 9.1.	Выжигание долгоживущих спектральных провалов в	
	неоднородно уширенном спектре поглощения	96
	ΤΟ. ΟΠΤΗΥΕСΚΑΆ СΠΕΚΤΡΟСΚΟΠΗΆ ΤΡΥΚΤΎΡ· ΚΟΜΓΗΛΙΙΙΟΗΗΟΕ ΡΛΟΟΕЯΗΗΕ	104
CBETA	(РАМАНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ)	104
§ 10.1.	Физические основы комбинационного рассеяния света	
3	(КР)	105
§ 10.2.	Спектры возбуждения РКР и их использование для	
-	изучения электронной структуры квантовых	112
	нанокристаллов	
§ 10.3.	Особенности фононного спектра нанокристаллов.	113
§ 10.4.	Низкочастотное КР: определение размеров	116
	нанокристаллов	
§ 10.5.	Гигантское КР света – реализация усиления локальных	119
	оптических полеи волизи металлических наночастиц	
	ΤΙ. ΟΠΙΗΥΕСΚΑΆ СΠΕΚΤΡΟΟΚΟΠΗΆ ΥΤΡΥΚΤΎΡΗ ΠΡΥΧΦΟΤΟΙΙΙΟ ΡΟ2ΕΥΥΠΛΕΜΛΙΩ	101
люми	НЕСПЕННИЯ И РЕЗОНАНСНОЕ	121
ГИПЕР	КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ	
§ 11.1.	Методы и техника двухфотонно возбуждаемого	
0	вторичного свечения	121
§11.2.	Резонансное гиперкомбинационное рассеяние (РГКР) и	
	его возможности при исследовании квантовых точек	122
ГЛАВА	12. МЕТОДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ	
МИКРС	СКОПИИ И МИКРОСКОПИИ КР	127
§ 12.1.	Введение в оптическую микроскопию	127
§ 12.2.	Методы оптической микроскопии	127
§ 12.3.	Принципы люминесцентной микроскопии	132
§ 12.4.	Конфокальная люминесцентная микроскопия	137

§ 12.5.	Микроспектрофлуориметры и техника микроскопии КР	140
ГЛАВА	13. БЛИЖНЕПОЛЬНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ	145
CHEKI	ОСКОПИЯ НАНОСТРУКТУР	145
§ 13.1.	Физические основы ближнепольной сканирующей оптической микроскопии (БСОМ)	145
§ 13.2.	Апертурные методы БСОМ	147
§ 13.3.	Безапертурная БСОМ	151
ГЛАВА ИЗУЧЕН	14. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ТЕХНИКА НИЯ ДИНАМИКИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В	
HAHOC	ТРУКТУРАХ	159
§ 14.1.	Иерархия характерных времен эволюции возбуждений в полупроводниковых структурах	159
§ 14.2.	Метод синхронного детектирования в регистрации	
0	оптических откликов	161
§ 14.3.	Техника коррелированного счета одиночных фотонов	162
§ 14.4.	Стрик-камера: прямые измерения кинетики люминесценции	164
§ 14.5.	Техника ап-конверсии	166
§ 14.6.	Метод накачка-зондирование	167
ГЛАВА	15. ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКИХ	
метод	ОВ В НАНОСТРУКТУРНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ	170
§ 15.1.	Интерферометрическая литография в наноструктурных	170
ΓΠΛΟΛ		170
ОПТИЧ	ГО. ГЕАЛИЗАЦИИ УЗКОПОЛОСНОГО ЕСКОГО ФИЛЬТРА ФАБРИ-ПЕРО НА БАЗЕ	
TPEXCJ	ІОЙНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ	172
§ 16.1.	Интерференционные явления в многослойных	
0	пленочных наноструктурах	172
§ 16.2.	Элементы теории проектирования просветляющих	
	покрытий	173
§ 16.3.	Фильтр Фабри-Перо на основе сильно поглощающей	
	трехслойной наноструктуры	175
Список литературы		177

#### введение

Настоящий учебный курс «Методы и техника физического эксперимента» представляет собой развернутое введение к магистерской дисциплине «Оптика наноструктур». В рамках курса студенты должны получить представление о физических основах и приборной реализации современных методов экспериментального исследования параметров оптических методов в исследовании наноструктур. Понять роль наноструктурных объектов, ознакомиться инструментальным С обеспечением измерений, с приемниками и источниками излучения, включая лазерные, и с методами контроля их параметров. Получить представления о конструктивных решениях применяемой аппаратуры и эксперимента. Рассмотреть особенности организации методов оптической спектроскопии в контексте изучения энергетических и динамических характеристик наносистем, определения электронноколебательной структуры нанокристаллов, включая спектроскопию комбинационного рассеяния, спектроскопию выжигания долгоживущих провалов и кинетическую спектроскопию сверхвысокого временного разрешения, методы определения химического состава, строения и внутренних напряжений в наноструктурах, представления о линейных и нелинейных процессах. Изучить достижения микроскопии в области исследования и контроля параметров наноструктурных систем при использовании техники просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии, позволяющей проследить процессы зарождения и роста нанокристаллов и определять кристаллическую морфологию исследуемых образцов, в том числе, размеры, форму и взаимное положение единичных наноструктур. На конкретных примерах проследить алгоритм и логику современного эксперимента с наноструктурными объектами и их аналогами.

Список основных обозначений

- I световой поток
- *η* квантовый выход
- *∆v* ширина полосы излучения (поглощения)
- $\sigma_{\alpha}$  поперечное сечение поглощения
- $\sigma_{\gamma}$  поперечное сечение излучения
- $\Phi_{\alpha(\gamma)}$  квантовая интенсивность излучения накачки,
  - с индексом ү вынужденного излучения
- *θ* угол расходимости лазерного излучения
- λ длина волны излучения
- *w* круговая частота излучения
- *v* линейная частота излучения
- *p* степень поляризации
- Е<sub>α</sub> плотность энергии накачки
- *F* фокус линзы, объектива
- с скорость света в вакууме
- ВРМБ вынужденное рассеяние Мандельштамма-Бриллюэна
- ВКР вынужденное комбинационное рассеяние
- УКИ ультракороткий импульс
- ЭОП электронно-оптический преобразователь
- 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
- КР комбинационное рассеяние света
- ГКР гигантское КР
- БСОМ ближнепольная сканирующая оптическая микроскопия
- УОКР усиленное острием КР
- МЗС метод заполнения состояний
- ВДСП выжигание долгоживущих спектральных провалов

СВЛ – спектр возбуждения люминесценции

КСОФ – коррелированный счет одиночных фотонов

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

ТКР – температурный коэффициент расширения

SPSTM – spin polarized scanning tunneling microscopy

е и h – электрон и дырка

v и с – 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  $m_e u m_h$ , соответственно

 $M = m_e + m_h - трансляционная масса экситона$ 

 $\hbar\omega_{\rm B}$  и  $\hbar\omega_{\rm J}$  – 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

 $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_{\infty}$  — статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости среды, соответственно

**6**- тензор поляризуемости материала (тензор КР)

*e*<sub>L</sub>, *e*<sub>S</sub> – 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

SO-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

## ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

### § 1.1 Основы современного количественного физического эксперимента

Переход от качественного восприятия мира к количественному, т.е. к измерениям, несомненно, можно считать началом цивилизации. К самым первым измерениям следует отнести измерения количества предметов, расстояний, геометрических размеров, и на этой основе, фактически, как первая точная наука возникла механика, первый раздел физики.

Одним из самых ярких представителей в этой области является Архимед (200 год до нашей эры), установивший законы рычага и гидростатики, не говоря уже о разработке методов вычисления длин кривых, площадей и объемов, Его же можно отнести к ученым, сделавшим первое физическое измерение – определение силы выталкивания предмета, погруженного в жидкость, и интерпретацию этого явления.

Но, несомненно, одним из важнейших моментов в развитии науки и измерений следует считать момент, когда человечество научилось измерять достаточно короткие временные интервалы. Это произошло примерно в 1580 году, когда Галилей открыл явление изохронности маятника. Широко известна история, хотя и не достаточно достоверная, о том, как он измерял время периода качания лампы, подвешенной к своду кафедрального собора в Пизе. Измерения он проводил при помощи собственного пульса [1.1] и обнаружил, что в случае небольшого отклонения от равновесия маятник представляет собой гармонический осциллятор. Впоследствии он создал часы на основе маятника. Многие историки науки считают, что Галилей впервые на практике численно охарактеризовавший такую с одной стороны материальную, а с другой виртуальную субстанцию как время, является основоположником современной экспериментальной физики.

Галилея можно также отнести к первым экспериментаторам. которые пытались автоматизировать процесс сбора информации. Для измерения достаточно длительных процессов. В виде груза для маятника Галилей использовал сосуд с водой, ко дну которого была прикреплена трубка. Вытекающая тонкой струйкой вода из собиралась установленный под маятником стакане. Вес собранной в стакане воды затем измерялся на точных весах, по которому определялся измеряемый времени. Таким образом, исключалась утомительная интервал процедура подсчета количества периодов качания маятника.

## § 1.2. Развитие техники и методов измерений физических величин и явлений. Место оптических методов в физических экспериментах

Хотя Галилей сумел отойти от физиологических (пульс) методов измерения интервалов времени, доведя точность до секундного уровня с достаточно хорошей воспроизводимостью, вскоре стало ясно, что для измерения более быстрых процессов такого разрешения не достаточно. Возникла необходимость поиска новых методов регистрации быстрых процессов. И следующим этапом стала развертка, которая на первом этапе была чисто механическая. Так метод развертки был впервые применен исследовании постоянной времени сохранения при изображения на сетчатке человеческого глаза. В 1740 году Сегнер провел эксперимент c использованием вращающегося диска с установленным на нем светящимся угольком. Определив зависимость длины светящейся дуги, воспринимаемой глазом от скорости вращения колеса, Сегнер нашел, что изображение сохраняется на сетчатке приблизительно 150 мкс, так была измерена разрешающая способность глаза на восприятие коротких временных интервалов. По сути дела в этих опытах впервые использовался синтез оптики и механики.

Используя этот метод с определенной модернизацией Уинстон [1.2] в 1834 году измерил длительность свечения электрической искры. Для этого он использовал вращающееся зеркало со скоростью вращения до 800 оборотов в минуту и однолинзовый объектив. Он показал, что длительность свечения электрической искры в его опытах была меньше 10<sup>-6</sup> с. Суть метода иллюстрируется схемой, приведенной на рис.1.1.



**Рис.1.1.** Схема опыта Уинстона. а - искра, b - линза, c - вращающееся зеркало, d – развертка изображения искры.

Опыты Уинстона с применением линейной развертки продемонстрировали еще очень важную возможность в измерениях быстрых динамических процессов – использование импульсных источников для кадровой развертки исследуемых физических явлений.

Метод линейной развертки был использован Фуко в опытах по измерению скорости света, осуществленных им в 1850 – 1862 годах [1.3]. Важность полученных результатов для развития физики невозможно переоценить. Он определил одну из базовых констант физики – скорость распространения света и ее связь с величиной показателя преломления среды распространения. Схема опыта Фуко представлена на рисунке 1.2.



**Рис. 1.2.** Схема опыта Фуко по измерению скорости света: а возвращающее сферическое зеркало, b - вращающееся плоское зеркало, с - линзовый объектив, d - входная щель и плоскость изображения.

В качестве источника использовалось солнечное излучение, выделенное щелью. Изображение щели формировалось на экране после прохождения двойного пути по трассе – линза, плоское вращающееся зеркало и возвратное сферическое зеркало. При известных значениях скорости вращения плоского зеркала и расстояния от плоскости, в которой лежат щель и ее изображение, до сферического зеркала, достаточно легко вычисляется скорость света. По тому времени Фуко сумел достичь фантастической точности в своих экспериментах. Значение, полученное Фуко, равное 2,98х10<sup>10</sup> см/с, всего лишь на одну сто шестидесятую отличается от результатов современных измерений.

Из рассмотренного видно, что основы измерений различных кинетик были заложены на заре развития физики. Многие современные методы, применяют так называемые методы кадровой, линейной (или круговой) разверток с использованием электрических и магнитных явлений, но при этом оптика как инструментарий продолжает играть решающую роль.

Причем эти методы не всегда используются для исследований в естественных науках (таких как физика, химия или инженерные науки), но в медицине и биологии, спорте и т.д. Известен даже случай использования по кадровой развертки для разрешения спора между любителями скачек, одни из которых предполагали, что во время галопа все четыре ноги находятся в воздухе над землей, другие утверждали, что хотя бы одна нога скачущей лошади при этом касается земли. Для решения этого пари губернатор Калифорнии Стенфорд организовал в конце 19 века каскадную съемку галопирующей лошади, используя 12 фотокамер со временем экспозиции 1/500 с, расставленных в линию на расстоянии друг от друга приблизительно 50 см. Камеры включались от ног лошади при разрыве нити, запускающей затвор. Результаты съемки изображены на рис. 1.3, из которых прекрасно видно кто был прав в споре. Побочный результат этого исследования - выяснилось, что не существуют положения, когда передние ноги вытянуты вперед, а задние назад, как изображали скачущую галопом лошадь художники того времени.



Рис.1.3. Покадровая съемка галопирующей лошади.

Фактически рассмотренный опыт с галопирующими лошадьми демонстрирует вариант простейшей кадровой развертки. Сочетание кадровой и строчной (линейной) разверток уже в 20-м веке привело к реализации телевидения. Что касается кадровой развертки, то ее использование с применением фотографической техники Теплер, практически, сразу после измерений Фуко (1867 год) провел изящный

исследованию формирования и эксперимент ПО распространения Возбуждение звуковой звуковой волны. волны осуществлялось электрической искрой длительностью около 2 мкс, визуализация зарожденной электрическим пробоем в воздухе звуковой волны проводилась при помощи другой искры, включаемой с контролируемой задержкой относительно первой. Полученные снимки временной звуковой волны при различных временах задержек позволили Теплеру образование волны, летально исследовать ee распространение, амплитуду. Реализованный Теплером отражение даже способ И исследования акустической динамики в воздухе фактически явился распространенного метода прообразом современного широко кинетической спектроскопии метода "накачка-проба" (pump-prob), который будет рассмотрен в разделе, посвященном экспериментальным методам фемто-И пикосекундной спектроскопии. Прогресс В измерениях динамических процессов за период с конца шестнадцатого века до наших дней может быть проиллюстрирован так называемой кривой Шапиро изображенной на рис.1.4.



Рис. 1.4. Кривая Шапиро [1.4]. Прогресс в измерениях временных интервалов.

Сразу нужно отметить, что кривая не является гладкой функцией времени. В том, что на кривой отчетливо прослеживаются пологие и крутые участки нет ничего удивительного. Развитие науки представляет собой бесконечную последовательность взаимосвязанных открытий, сопровождаемых детальными исследованиями и использованием их в прикладных целях. Плавное течение кривой после открытия изохронности маятника приводит к первому, может быть не очень резкому, скачку, обусловленному применению механической развертки, второй, уже более резкий, использованию при исследованиях в начале 19-го века электрической искры совместно с механической разверткой. В конце 19 века разрешение во времени приближается к 10<sup>-9</sup> с за счет использования ячейки Керра. В первой половине 20 века на сцену электроника, выходит высокочастотная И. не смотря на широкомасштабные исследования в области радиолокации, связи, астрономии, ядерной физики и др., минимальный временной интервал, который удавался измерить и применить при измерениях различных динамик, оставался до начала 65 годов прошлого века на уровне 1 нс и именно в это время происходит самый резкий скачок, обусловленный появлению лазеров и реализации режима генерации с синхронизации мод. Здесь буквально за десятилетие удалось сделать рывок в уменьшении временного интервала измерений на четыре порядка.

Рассматривая исторический аспект развития методов измерений, мы не ставили задачи объять все возможные аспекты этой проблемы. Нас в большей степени интересовала роль оптики в этом развитии. Все, что было рассмотрено выше относится к развитию методик и техники эксперимента, связанных с динамическими процессами, здесь роль оптики отчетливо видна. но необходимо отметить, что оптика доминирует и в других тонких измерениях во многих областях науки и техники. Не надо забывать, что одним важным моментом для самой оптики, не менее важным, чем открытие изохронности маятника для динамики, конечно, являются опыты Ньютона по разложению белового света на спектральные составляющие, проведенные им в 1665 году.

### § 1.3. Обработка и анализ экспериментальных данных. Понятие точности и наиболее вероятных искомых данных

В основе всех оптических измерений лежат:

- 1. поглощение,
- 2. отражение (рассеяние),
- вторичное свечение (флуоресценция, фосфоресценция, комбинационное и другие виды рассеяния, лазерное излучение, генерация гармоник и т.д.).
   При этом объекты исследований могут характеризоваться различными вибронными спектрами:
- 1. линейчатыми,
- 2. диффузными,
- 3. смешанными.

Тип спектра определяет специфику измерений, подбор аппаратуры и методов обработки результатов.

Измерения не могут быть абсолютно точными [1.5]. При измерениях всегда получается результат с некоторой погрешностью (ошибкой). Измеренная величина всегда отличается от истинного ее значения на величину систематической и случайной погрешностей.

Систематическими называются погрешности, которые при многократных измерениях, проводящихся одним и тем же методом с помощью одних и тех же измерительных приборов, остаются постоянными.

Случайными называются погрешности, которые при измерениях условиях многократных В одинаковых изменяются образом. В оба непредсказуемым процессе измерения вида погрешностей проявляются одновременно, и погрешность измерения можно представить в виде суммы:

$$\mathcal{A} = \partial + u, \qquad (1.1)$$

где δ - случайная, а θ - систематическая погрешности.

При многократном повторении (K) измерений влияние случайных ошибок уменьшается в K раз Систематическая ошибка может быть минимизирована при использовании вторичных эталонов, применение которых будет рассмотрено ниже.

Оценкой истинного значения является среднее арифметическое X из результатов отдельных наблюдений *X<sub>i</sub>*,

$$\overline{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} X_i \,. \tag{1.2}$$

Часто бывает полезно найти величину, выражающую средний разброс результатов. Математически она определяется в виде:

$$\mathcal{A}x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left( X_i - \overline{X} \right).$$
(1.3)

Более важная величина, характеризующая точность измерений, называется стандартным отклонением от среднего значения  $\sigma_X$  и получается путем усреднения квадратов отклонений. Квадрат стандартного отклонения  $\sigma^2$  называется дисперсией, определяемой выражением:

$$y_{\overline{X}}^{2} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left( X_{i} - \overline{X} \right)^{2}$$
(1.4)

При количестве измерений  $K \to \infty$  определяемое значение дает истинную величину, при K конечного размера наиболее вероятное

значение дается при минимальном значении суммы квадратов отклонений:

$$\frac{d}{dx}\sum (X - X_i)^2 = 0.$$
 (1.5)

При нормальном распределении значений измеряемых величин (Гауссовом распределении) эта величина принимает среднеарифметическое значение.

### § 1.4. Современный парк лазерных источников и методы контроля их параметров

Лазеры на сегодняшний день являются одними из основных источников излучения в физических экспериментах, использующих Существующий методы исследований. парк лазеров оптические достаточно велик и разнообразен и позволяет сделать необходимый выбор решения той или иной поставленной для перед экспериментатором задачи. Обычно первая классификация лазеров проводится по типу рабочего тела: твердотельные (на кристаллах, стеклах, полупроводниках), жидкостные (на растворах органических и неорганических соединений) и газовые (включая лазеры на свободных электронах). Можно также классифицировать лазеры по способу накачки (оптическая, электрическая, химическая), по режиму работы непрерывный, на фиксированной частоте (импульсный, или С перестройкой полосы генерации). Парк лазерных источников дополняется генераторами гармоник, параметрическими генераторами ВКР- или рамановскими генераторами и т.д. Спектральный диапазон современных лазерных источников перекрывает область от ближнего вакуумного ультрафиолета (ВУФ) до дальнего ИК (субмиллиметровые волны), уровень мощности излучения - от единиц микроватт до гига- и более ватт, не говоря о специальных многокаскадных лазерных установках, на пример, для термоядерного синтеза, где мощности в импульсе достигают тысяч и более тераватт.

Основные параметры лазерного излучения:

- мощность (в случае импульсного режима – энергия в импульсе, длительность, средняя и пиковая мощность);

- спектр генерации;
- расходимость;
- поляризация;
- распределение поля генерации в поперечном сечении;
- когерентность.

Для контроля перечисленных выше характеристик требуется специальный инструментарий и методики измерений, которые должны

обеспечить достоверное определение параметров лазерного излучения, которое предполагается использоваться в физических экспериментах.

## ГЛАВА 2. ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

## § 2.1. Современный подход к измерениям параметров лазерного излучения [2.1, 2.2-2.4]

Современный подход к измерениям должен обеспечить комплексный контроль всех параметров лазерного излучения, которые определяют точность физического эксперимента и используются для обработки экспериментальных данных. Причем желательно получать их в реальном времени с автоматической записью данных.

Современный инструментарий предполагает использование в качестве основания для построения оптических измерительных схем плоский оптический полигон (оптический стол) с соответствующим набором механических держателей и юстировочных устройств (рис. 2.1), а также набором оптических элементов, таких как линзы, зеркала, светоделители, нейтральные и спектральные фильтры, поляризаторы и т.п. который дополняется объективами, коллиматорами, телескопами и юстировочными лазерами (см., например, [2.5]).



Рис.2.1. Пример комплекта оптико-механических узлов комплекса ПУЛС [2.5].

Измерения энергетических параметров излучения осуществляются Дж- или Вт-метрами, использующими в качестве приемных устройств полупроводниковые вакуумные или приборы, болометры, термоэлектрические устройства, пироприемники и калориметры. Выбор типа приемного устройства определяется спектральным диапазоном контролируемого излучения, его энергетическим уровнем И необходимым быстродействием.

Длительность в случае импульсного режима до наносекундного уровня измеряется обычно осциллографической аппаратурой с использованием быстрых фотоэлектрических приемников. Для измерения длительности и формы импульсов субнаносекундной и менее применяются скоростные щелевые ЭОП-камеры или аппаратура корреляционных измерений на основе нелинейной оптики.

Пространственное распределение излучения контролируется с помощью фотопластинок, TV- или фотокамерами на основе ПЗС (CCD)матриц или суперкремниконовых трубок.

Измерения спектров излучения проводятся при помощи спектрометров или полихроматоров, при измерениях сверхузких линий эти измерения дополняются интерферометрами, обычно эталонами Фабри-Перо.

Когерентность контролируется интерферометрическими приборами, наиболее часто для этой используется интерферометр Майкельсона.

Пример схемы измерения энергии и длительности световых импульсов показан на рис.2.2.



**Рис. 2.2.** Схема измерения энергии и длительности импульсного лазера: а-оптический клин, b-измеритель энергии, с-измеритель формы импульсов (длительности).

Перед применением набора нейтральных стеклянных или любых других фильтров-ослабителей всегда необходимо проверить их на отсутствие нелинейностей в их пропускании в том диапазоне мощностей (энергий), в котором их предполагается использовать.

Перед проведением измерений при градуировке измерительных каналов при использовании наборов фильтров желательно переставить фильтры в обратном порядке, чтобы убедится в независимости пропускания фильтров от величины мощности или энергии, отсчет не должен зависеть от порядка расположения фильтров.

Измерения угла расходимости обычно проводятся по схеме, представленной на рис. 2.3. На выходе лазера устанавливается линза с известным фокусным расстоянием, а ее фокальной плоскости панорамный фотоприемник, например, ПЗС-камера или любой другой приемник (в самом простом случае – фотопластинка), способный зарегистрировать распределение поля в фокальной плоскости линзы.



**Рис.2.3.** Схема измерения угла расходимости: а - объектив (положительная линза), b - панорамный приемник.

Полная величина угла по уровню 1/е расходимости  $\theta$  определяется по формуле:

$$\theta = d/F. \tag{2.1}$$

Распределение поля излучения в ближней и дальней зонах контролируются также с помощью панорамных приемников, только для регистрации распределения поля в ближней зоне линза устанавливается на двойном фокусном расстоянии как показано на рис.2.4 (это известная схема переноса изображения).



**Рис.2.4.** Схема контроля распределение поля излучения в ближней зоне: а - объектив (положительная линза), b - панорамный приемник.

Распределение поля в дальней зоне измеряется или при помощи панорамного приемника без входной оптики, установленного от выходного зеркала лазерного источника на расстоянии  $r \ge D^2/\lambda$ , где D - линейная апертура пучка, или по схеме, приведенной на рисунке 2.3.

Степень поляризации лазерного излучения измеряется при помощи призм Глана-Томпсона или специальных поляризационных пластин с многослойным диэлектрическим покрытием (рис 2.5).



**Рис. 2.5.** Схема измерения степени поляризации: a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> – измерители излучения, b – призма Глана-Томпсона

Степень поляризации определяется выражением:  $P = \frac{E_p - E_s}{E_p + E_s}$ .

Спектры лазерного излучения (положение и ширина полосы) измеряются при помощи спектрометров или полихроматоров, где дисперсионным элементом обычно является нарезная или голографическая дифракционная решетка. Обязательные атрибуты всех спектрометров, независимо от схемы их построения, - входная микрометрическая щель и линзовый или зеркальный изображающий объектив, в ряде схем функцию объектива может выполнять вогнутая дифракционная решетка. Одним из важных моментов процедуры к спектральным измерениям правильное подготовки заполнение излучением рабочего поля дифракционной решетки, т.е. подбора и установки внешнего конденсора перед входная микрометрической щелью (см. рис. 2.6).



**Рис. 2.6.** Пример схемы измерения спектра излучения: М – зеркала, L – линза (входной конденсор), S – входная щель.

Только в этих условиях реализуются предельные параметры спектрального прибора по разрешению и светосиле. Сразу заметим, что предельное разрешение определяется аберрационными искажениями элементов спектрального прибора и шириной щели, которая является главной аппаратной функцией, вносящей свой вклад в результат измерения ширины полосы измеряемого спектра излучения, так как отображаемый в выходной плоскости прибора сигнал является сверкой реального спектра и изображения входной щели.

Важным параметром, отличающим лазерное излучение от теплового, является когерентность. Степень когерентности определяется по данным измерений контраста  $c = \frac{I_1 - I_2}{I_1}$  интерференционных полос

на выходе интерферометра Майкельсона (рис. 2.7), где  $I_1$  - интенсивность светлых полос, а  $I_2$  -темных.





Определение длины когерентности  $l=c/\Delta v=\lambda^2/\Delta\lambda$  осуществляется перемещением зеркала  $M_2$  до положения, когда величина контраста падает в два раза.

Обеспечение точности измерений требует постоянной поверки метрологическими службами, которые измерительных средств используют для этих целей эталонные приборы и различные наборы эталонов. Первичные эталоны определяют единство измерений в стране и в мире. Вторичные эталоны более доступны и позволяют производить оперативный контроль измерительных средств, непосредственно применяемых в экспериментах. Для градуировки измерительных схем используются эталонные зеркала, поглотители, специальные спектральные которые лампы И так далее, позволяют при необходимости корректировать получаемые при измерениях результаты.

23

## ГЛАВА 3. ИЗМЕРЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ И НЕЛИНЕЙНЫХ ПРОЦЕССОВ

# § 3.1 Понятия о линейных и нелинейных процессах. Виды нелинейных процессов

К линейным процессам относятся явления, в которых отклик системы на воздействие остается линейной функцией типа  $Y = \kappa X$ . В до лазерный период оптика практически не сталкивалась в своей практике с нелинейными явлениями. т.е. зависимостью ОТ интенсивности падающего света таких основных физических параметров, объекты, характеризующих оптические как поглошение И люминесценция. Хотя справедливости ради надо отметить, что еще в 1923 году С.И. Вавилов совместно с В.С. Левшиным наблюдали поглощение уменьшение урановым стеклом при увеличении интенсивности возбуждающего света.

Начало современного этапа развития оптики, включающего нелинейную оптику, связано с созданием лазеров в 1961 году. Это открыло возможность изучения и использования нелинейных явлений фактически во всех областях физики и прикладной оптики. С помощью лазерных источников когерентного излучения можно получить напряженности светового поля, сравнимые или даже превышающие внутри атомные поля.

К основным нелинейным явлениям в оптике относятся нелинейное поглощение, приводящее к просветлению или затемнению оптических сред, преобразование частоты исходного излучения (генерация гармоник, генерация разностных или суммарных частот, вынужденное комбинационное рассеяние) изменения направления распространения света под действием изменения показателя преломления от величины лазерного поля (n =  $n_0 + n_2(E^2)$ ), при этом при  $n_2 > 0$  самофокусировка, а при  $n_2 < 0$  самодефокусировка. Сюда же относится самомодуляция фазы, приводящая к генерации спектрального континуума.

Исследования нелинейных явлений внесли достаточно много новых представлений в естественных науках, особенно в физике. Не исключено, что именно развитие нелинейных методов исследований помогут найти объяснения ряда явлений, которые на сегодняшний день не имеют адекватных физических моделей, например, таких как широко известное явление возникновение в атмосфере шаровой молнии. Это не удивительно, ведь на сегодняшний день все электромагнитные процессы представлены на базе теории электромагнитного поля Майкла Фарадея и Джеймса Максвелла, построенной XIX веке, в которой описываются изменения в пространстве и времени векторов электрического и магнитного полей в зависимости от распределения электрических зарядов и токов. При этом система уравнений Максвелла всегда остается линейной, не зависимо от величины заряда (какой ни большой он может быть). Впервые подойти к проблемам связи величины заряда и отклика на него электромагнитного поля с нелинейных позиций сделали Ч. Янг и Р. Миласс, которые в 1954 году опубликовали теорию, в которой уравнения, очень напоминающие уравнения Максвелла, являются нелинейными. Реакция мирового сообщества на их работу была такова – все признавали, что их построения достаточно красивы математически, но абсолютно бесперспективны для каких либо прикладных применений. И, тем не менее, уже в 1974 году на основе этой теории была предсказана особая частица — монополь Хофта-Полякова, на основе которого удалось объяснить ряд непонятных явлений, например, переполюсовку солнца, которая происходит каждые 11 лет.

По теории Янга-Миласса зависимость напряженности электрического поля от величины заряда носит синусоидальный характер. На основе этой теории делается попытка построить аналитическую модель земных магнитных полей, в аналитическом виде определить распределение зарядов и температур в атмосфере земли по высоте, а также разобраться с устойчивостью существования в атмосфере шаровой молнии.

Практически все основные нелинейные оптические явления легли в основу спектроскопических методов лазерной спектроскопии [3.1], применяемых для исследования газов, жидкостей и твердых тел, и, конечно, объектов нанотехнологий.

### § 3.2. Нелинейное поглощение, роль когерентности в динамике поглощения и люминесцентного отклика атомно-молекулярных систем и наноструктур при интенсивной лазерной накачке

Метод нелинейного поглощения достаточно часто используется для исследования атомных и молекулярных состояний и их взаимодействия, откликов нанообъектов на световое воздействие.

В линейном случае поглощение определяется законом Бугера-Ламберта-Берра:

$$-\frac{\partial I}{I} = kn\partial x, \qquad (3.1)$$

где: *I* - световой поток, *k* - коэффициент поглощения оптического центра, *x* - толщина слоя, *n* -концентрация оптических центров.

Сразу заметим, что выражение (3.1) справедливо для приближения тонкого слоя. В реальном случае слой толщиной *l* представляет собой последовательность тонких слоев, для которых справедливо выражение (3.1). Перепишем выражение (3.1) в виде:

$$-\partial logI(x) = kn\delta x, \qquad (3.2)$$

и проинтегрируем это выражение от значения  $I_0$  (x=0) до  $I_l$  (x=l):  $\log(I_l) - \log(I_0) = -knl$ 

или  $\log\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = -knl$ .

Отсюда следует обычная запись закона Бугера-Ламберта-Берра:

$$\frac{I_l}{I_0} = e^{-knl} , \qquad (3.3)$$

Фактически выражение (3.3) определяет пропускание оптического образца толщиной *l* излучения *I* вблизи длины волны λ:

$$T = \frac{I_l(\pi)}{I_0(\pi)} = e^{-y(\pi)nl} , \qquad (3.4)$$

В этом выражении коэффициент поглощения оптического центра k заменен на сечение поглощения  $\sigma$ , определяемое из спектров поглощения вещества. Непосредственно поглощение A определяется выражением A = 1 - T.

На практике для характеризации ослабления света в оптических образцах часто пользуются таким понятием как оптическая плотность D. Оптическая плотность определяется как десятичный логарифм величины, обратной пропусканию  $D=lg(I_0/I_l)$ . Пользоваться оптической плотностью D много удобнее при вычислениях по сравнению с пропусканием T или поглощением A, т.к. значения A и T для различных образцов или участков спектра могут изменятся на порядки величины, D при этом будет изменяться на единицы. И второе, величина D прямо пропорциональна концентрации поглощающих оптических центров. При известных сечениях поглощения по измеренной величине D легко определить концентрацию в оптическом ансамбле. Отметим, что оптическая плотность D смеси нереагирующих друг с другом веществ равна сумме D отдельных компонентов.

При больших значениях плотности оптического излучения закон Бугера-Ламберта-Берра перестает работать. Все эти выражения работают только в линейном случае, т.е. когда A и T не зависит от  $I_0$ . При больших значениях  $I_0$  процесс поглощения становится нелинейным.

Рассмотрим некий модельный объект, энергетические состояния которого можно представить системой синглетных и триплетных электронных состояний, схематически энергетические уровни этих состояний и переходы между ними изображены на рис 3.1.



**Рис.3.1.** Модельная схема энергетических уровней: 1, 2, 4 –синглетные уровни; 3, 5 - триплетные уровни. Сплошные линии - вынужденные переходы, пунктирные прямые — спонтанные с излучением переходы, волнистые — безызлучательные переходы.

Реальные спектры поглощения и люминесценции многоатомных молекул могут быть представлены переходами схемы рисунка 3.1. Например, для родамина 6Ж (см. рис. 3.2), обратимое оптическое просветление которого будет рассмотрено ниже.



Рис. 3.2. Модельные спектры поглощения и люминесценции раствора родамина 6Ж.

При накачке исследуемого образца излучением  $\Phi_{\alpha}$  динамику заселенности *n* энергетических уровней можно описать следующей системой кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{1}}{dt} &= -n_{1}y_{12}^{\delta}U_{\delta} + n_{2}y_{21}^{\alpha(\gamma)}U_{\delta} + n_{2}k_{21} + n_{3}k_{31} \\ \frac{dn_{2}}{dt} &= -n_{2}y_{24}^{\delta}U_{\delta} - n_{2}y_{21}^{\alpha(\gamma)}U_{\delta} - n_{2}k_{23} + n_{1}y_{12}^{\alpha}U_{\alpha} + n_{1}y_{12}^{\delta}U_{\delta} + n_{4}k_{42} \\ \frac{dn_{3}}{dt} &= -n_{3}y_{35}^{\alpha}U_{\delta} + n_{5}k_{53} - n_{3}k_{31} + n_{2}k_{23} \\ \frac{dn_{4}}{dt} &= n_{2}y_{24}^{\delta}U_{\delta} - n_{4}k_{42} \\ \frac{dn_{5}}{dt} &= n_{3}y_{35}^{\delta}U_{\delta} - n_{5}k_{53} \\ n_{0} &= n_{1} + n_{2} + n_{3} + n_{4} + n_{5} \end{aligned}$$
(3.5)  
$$\frac{D_{0}^{\delta}}{D_{0}^{\delta}}y_{12}n_{0} &= y_{12}^{\delta}\left(n_{1} - \frac{y_{21}^{\delta}}{y_{12}^{\delta}}n_{2}\right) + y_{24}^{\delta}\left(n_{2} - \frac{y_{42}^{\delta}}{y_{24}^{\delta}}n_{4}\right) + y_{35}^{\delta}\left(n_{3} - \frac{y_{53}^{\delta}}{y_{35}^{\delta}}n_{5}\right) \\ \text{где } \Phi \text{ [kBaht/c cm^{2]} - kBahtobas finothocts излучения, } \sigma \text{ [cm^{2]} - nonepeutuse cevenus вынужденных переходов под действием  $\Phi$ , индексы  $\alpha$  и  $\gamma$  - обозначают причастность к процессам вынужденных переходов на частоте (длине волны) накачки  $v_{\alpha}$  или на частоте (длине волны) вынужденных переходов из возбужденных состояний  $v_{\gamma}$ , k [c<sup>-1</sup>] -$$

вероятности спонтанных переходов с излучением (флуоресценция или фосфоресценция) и безызлучательных переходов.

Эта система уравнений достаточно легко решается аналитически, если предположить, что импульс накачки имеет П-образную форму с длительностью, превышающей времена естественных процессов оптического центра в синглетном состоянии. В этом случае без большой погрешности можно положить, что  $\frac{dn}{dt} = 0$  для населенности уровней 1, 2, и 4. Населенность уровней 3 и 5 определяется соответствующим интегрированием кинетических уравнений для населенностей n<sub>3</sub> и n<sub>5</sub> При сегодняшних возможностях использования персональных компьютеров такие системы уравнений легко решаются численными методами с реальными импульсами (здесь уже не надо предполагать искусственную форму импульса и соотношения его параметров со скоростями переходов между энергетическими состояниями). Рисунок.3.1 дает необходимые пояснения к системе уравнений (3.5)

На рис.3.3 показан модельный вариант развития нелинейного поглощения как функция плотности мощности накачки (вариант просветления образца).



Рис. 3.3. Кривая нелинейного поглощения в зависимости от плотности энергии накачки родамина 6Ж

Если поле накачки достаточно велико, т.е.  $\mathcal{U}_{\delta} \to \infty$ , поглощение приходит к насыщению, спонтанными процессами можно пренебречь и, фактически, все переходы реализуются в пределах электронно-колебательных (вибронных) уровней 1 и 2.

$$n_0 \rightarrow n_1 + n_2$$

а населенность стремится к значению:

$$\frac{n_2}{n_1} \to \frac{y_{\delta}^{12}}{y_{\delta}^{21}}$$
(3.6)

Все рассмотренное выше справедливо для случая оптически неплотных объектов, т.е. для образцов с невысокой концентрацией оптических центров. Реальный эксперимент показывает, что кривая просветления оптически плотных сред сдвинута в сторону более высоких значений плотностей энергий накачки (при больших концентрациях поглощающих центров смещение от расчетного по классической модели, рассмотренной выше, может составлять порядок и более).

Это обусловлено тем, что лазерное излучение обладает свойством когерентности и, как следствие этого, в оптически плотных ансамблях из-за развития коллективного процесса [3.2] формируется состояние «вещество-поле». Такой коллективный процесс может происходить с участием двух волн накачки и двух колебаний нулевого вакуума. При достаточно высоких плотностях поля и концентрациях вещества при их взаимодействии в системе «вещество-поле» возникает светоиндуцированная люминесценция, которая начинает управлять динамикой заселенности возбужденных состояний, и, как следствие кинетикой этого, поглошения вторичного излучения. И Светоиндуцированная люминесценция развивается только В присутствии поля накачки (так называемая конденсация люминесценции

29

в поле накачки), она была обнаружена при исследованиях люминесцентного отклика растворов сложных молекул, возбуждаемых пикосекундными импульсами [3.3]. В этом случае активация процесса свечения (т.е. практическое увеличение η) должна сопровождаться сближением кинетики такой люминесценции с кинетикой импульса накачки. На рис. 3.4 приведены измеренные кривые кинетики флуоресценции родамина 6Ж, при различных уровнях возбуждения, здесь же приведен импульс накачки.



**Рис. 3.4**. Кинетика флуоресценции раствора родамина 6Ж в этаноле (C =  $1.7 \times 10^{-17}$  см<sup>-3</sup>) и импульсов накачки (более толстая линия): а - E<sub>H</sub>/S = 6 Дж/см<sup>2</sup> (Ig E/S = 0.78); б - E<sub>H</sub>/S = 0,01 Дж/см<sup>2</sup>, (Ig E/S = -2). Измерения проведены при помощи скоростной время анализирующей камеры.

Из рисунка 3.4 видно, что при увеличении плотности энергии накачки люминесценция стягивается во временную зону импульса возбуждения и при достаточно большой накачке хвост естественной флуоресценции существенно гасится. Процесс конденсации люминесценции В поле накачки вызывает эффект увеличения естественного квантового выхода η, характеризующего спонтанную люминесценцию. Этот эффект проиллюстрирован на рисунке 3.5, где зависимость энергии люминесценции для образцов с показано искусственно измененным квантовым выходом за счет использования тушителей флуоресценции.



**Рис. 3.5.** Логарифмические зависимости энергии флуоресценции от плотности энергии возбуждения для растворов родамина 6Ж в этаноле (C =  $1,7 \times 10^{-17}$   $1/cm^3$ ) с различными добавками тушителя (I –  $\eta$  = 0,96, II –  $\eta$  = 0,1, III –  $\eta$  = 0,04).

Верхняя зависимость – раствор родамина 6Ж в этаноле с  $\eta = 0,96$ . Последующие – растворы такого же родамина 6Ж с введенным в раствор тушителем флуоресценции. В качестве тушителя использован Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O, введение которого приводит к тушению флуоресценции вследствие внутримолекулярного переноса синглетного возбуждения в долгоживущее триплетное состояние.

Из-за этих эффектов расчет зависимости пропускания оптических ансамблей от плотности поля накачки по классическим уравнениям баланса дает хорошее соответствие с экспериментом только на качественном уровне, т.к. светоиндуцированная люминесценция при своем развитии начинает управлять заселенностями электронных уровней. Это должно учитываться при количественных расчетах нелинейных процессов особенно в концентрированных средах (атомный и молекулярный газ, растворы, твердые тела и т.д.).



Рис. 3.6. а) Зависимость пропускания растворов родамина 6Ж (C =  $2.7 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>) в этаноле от плотности энергии пикосекундных импульсов ( $\Delta t \approx 10$  пс): A - экспериментальная кривая, B – компьютерные расчеты (по трехуровневой схеме, слева вверху). б) Зависимость пропускания раствора родамина 6Ж (C =  $2.7 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>) в этаноле от плотности энергии наносекундных импульсов ( $\Delta t = 12$  нс). A - эксперимент, B – расчет по 5-уровневой схеме (слева вверху).

Рис.3.6 иллюстрирует расхождение экспериментальных результатов и расчетных данных, полученных из классических представлений без учета коллективных процессов рассмотренных выше.

Светоиндуцированная люминесценция по своей природе ближе к рассеянию и является конкурирующим процессом заселения возбужденных состояний оптических центров, в отличие от обычного резонансного комбинационного рассеяния при светоиндуцированной люминесценции в молекулярных средах процесс рассеяния включает колебательную релаксацию.

Расчет динамики поглощения и излучения с учетом развития светоиндуцированной люминесценции в оптически плотных средах при возбуждении достаточно базируется лазерном сложен, ОН на формализме матрицы плотности, ознакомиться методом расчета можно в работе [3.2]. На качественном уровне при инженерных расчетах можно пользоваться классическими представлениями, не забывая при этом о необходимости количественной коррекции сделанных оценочных расчетов.

### § 3.3. Модельный эксперимент, подход к обработке данных и их анализу

Экспериментально измерения нелинейного поглощения производятся на оптическом стенде с использованием излучения импульсного лазера на основной частоте или ее гармониках.

Наиболее часто используемый вариант измерительной схемы измерений представлен на рисунке.3.7.



**Рис. 3.7.** Схема измерений нелинейного поглощения:  $I_{H}$  – импульс накачки,  $Ph_{1}$ ,  $Ph_{2}$  – импульсные фотометры, PC – панорамный приемник, BS-клиновой светоделитель,  $F_{1}$ ,  $F_{2}$  – нейтральные светофильтры,  $L_{1}$  – фокусирующая линза с фокусным расстоянием f,  $L_{2}$  – изображающая линза с фокусным расстоянием f,  $K_{2}$  – исследуемый образец толщиной I,  $S_{1}$  – расстояние между образцом и линзой,  $S_{2}$  – расстояние между линзой и панорамным приемником ( $S_{1}=S_{2}$ )

Фокусирующая  $L_1$ необходима линза для обеспечения необходимой плотности мощности (энергии) излучения в образце, быть фокусное расстояние ее должно таково, чтобы вариация поперечного размера каустики на длине исследуемого образца не превышала 10%. Это проверяется в канале свидетеля с панорамным излучения РС, контролирующего приемником размер И форму поперечного распределения поля в образце. Распределение размера сечения каустики осуществляется трансляцией панорамного приемника РС в пределах толщины образца *l*. Для исключения влияния на измерений индивидуальных параметров применяемых результаты импульсных фотометров  $Ph_1$   $Ph_2$  варьирование плотностью накачки в объекте исследований осуществляется перестановкой фильтров  $F_1$ ,  $F_2$  из первой позиции во вторую. При этом величина отсчета фотоприемных устройств будет меняться незначительно (обычно в пределах порядка), тогда как величина накачки в образце может меняться на несколько порядков. Такая методика измерений дает возможность приемникам работать в линейном режиме и не требует дополнительной градуировки измерительного тракта. Перед началом измерений зависимости поглощения образца от величины накачки определяется его оптическая плотность  $D_0$  (пропускание) на обычном спектрофотометре в режиме линейного поглощения и затем сравнивается с данными измерений пропускания при положении всех фильтров F<sub>1.2</sub> перед образцом.

Рассмотрим эксперимент с исследованием оптических ограничителей на основе фуллеренов [3.4]. Переставляя фильтры в канале образца, определяем величину проходящей через ограничитель энергии в зависимости от энергии на входе. Полученные зависимости представлены на рис. 3.7. В качестве образцов использованы растворы в толуоле: 1 - чистый фуллерен  $C_{60}$  (•), 2-  $C_{60}$ +перилен (\*) 3 -  $C_{60}$ +3,3<sup>1</sup>,5,5<sup>1</sup>- тетраметилбензидин (•), 4- $C_{60}$ +3,3,5,5-тетраметилбензидин+перилен ( $\blacktriangle$ ).



**Рис. 3.8**. Зависимость плотности энергии излучения с λ=532 нм (400 пс) на выходе кюветы от плотности энергии на входе.

Из рис.3.7 видно, что добавка к исходному раствору С<sub>60</sub> перилена не влияет на ход кривой, а добавка тетраметилбензидина ведет к некоторому падению эффективности ограничения. В то же время, одновременное добавление в исходный раствор и перилена и тетраметилбензидина существенному приводит увеличению эффективности ограничения по сравнению с исходным раствором, что по видимому связано с переносом электрона на катион-радикал тетраметилбензидина, который способствует росту числа нерекомбинированных анион-радикалов С<sub>60</sub>. Продуктом такой реакции является катион-радикал перилена, максимум полосы поглощения которого лежит в области 535-545 нм, что обуславливает увеличение эффекта ограничения использованного для накачки излучения.

### ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ СО СВЕРХВЫСОКИМ РАЗРЕШЕНИЕМ ВО ВРЕМЕНИ

### § 4.1. Кривая Шапиро. Сверхкороткие лазерные импульсы и методы их получения. Синхронизация мод и каскадная компрессия

Возвратимся к кривой, построенной в конце 20 столетия известным американским физиком С.Шапиро (рисунок 1.4 [4.1]). Резкое сокращение контролируемых при измерениях интервалов времени, реализованное во второй половине 20 века стало возможно благодаря реализации специального режима генерации лазеров — режима синхронизации мод.

Впервые генерацию с синхронизацией мод осуществили Моккер и Коллинз при пассивной модуляции добротности рубинового лазера раствором криптоцианина. Это произошло в 1965 году, длительность полученных импульсов составила 10<sup>-10</sup> с. Через год Де Мария в лазере на неодимовом стекле на порядок сократил длительность генерируемых импульсов, которые совершенствовании затем при методов синхронизации довести мод удалось ДО единиц пикосекунд. Использование в качестве активных лазерных элементов сред с широкой полосой усиления (таких как растворы органических красителей) позволило перейти от пикосекундного диапазона к фемтосекундному. реализованная длительность Сегодня ультракоротких импульсов составляет значение 10<sup>-14</sup> с, а это означает, что длительность такого импульса составляет всего около 10 периодов колебаний световой волны.

Каким образом удается получать столь удивительные результаты? Синхронизация мод – это реализация определенным образом в лазерном резонаторе двух нелинейностей – насыщение усиления в активной среде и насыщения поглощения пассивном затворе. Поле в резонаторе определяется распределением продольных и поперечных мод, причем каждой поперечной моде резонатора соответствует набор продольных мод, которые разнесены по частоте на величину  $\Delta v = c/2L$ , где L - длинаоптического пути между зеркалами. Современные лазеры работают на одной поперечной моде, что достаточно легко реализуется применением соответствующих схем резонатора, использованием диафрагм и т.д. Генерация ультракоротких импульсов требует определенный набор продольных мод с совершенно определенным соотношением фаз. В этой ситуации выходное излучение представляет собой цуг импульсов с длительностью, определяемой шириной полосы усиления, следующей из соотношения неопределенностей Гейзенберга  $\Delta v \Delta t > 1$ , интервал между которыми задается аксиальным периодом резонатора и равен T=2L/c, этот процесс наглядно иллюстрируется на рисунке 4.1.



**Рис.4.1**. (*a*) – распределение продольных мод резонатора, (*b*) – полоса усиления, (*c*) – спектр генерации.

Сразу заметим, что предельными (transform-limited) импульсами называются импульсы, длительность которых ограничена спектром генерации.

Каноническая схема резонатора лазера с синхронизацией мод может быть представлена схемой рис.4.2.



Рис.4.2. Каноническая схема резонатора лазера с пассивной синхронизацией мод

а – активный элемент, b – диафрагма, c – выходное зеркало, d – глухое зеркало, coвмещенное с пассивным модулятором.

В реальной жизни схемы конечно сложней, они включают в себя пространственные селекторы, элементы обратной связи и т.п.

В принципе получить ультракороткие импульсы можно и в свободном пространстве, не ограниченном резонатором. Это было продемонстрировано изящными опытами чл.-корр. РАН В. Чеботаева с сотрудниками при помощи четырех газовых непрерывных лазеров с фазовыми модуляторами на выходе (см. рисунок 4.3).



**Рис. 4.3.** Иллюстрация получения импульсов в свободном пространстве из набора непрерывных излучений. а) – непрерывные газовые лазеры, b) – фазовые модуляторы.

Еще один способ формирования ультракоротких импульсов, предложил С. Паперный в ГОИ им. С.И. Вавилова метол последовательной компрессии наносекундного импульса, заключающийся в укорочении импульса при обратном вынужденном рассеянии Мандельштамма-Бриллюэна (ВРМБ) последующим С укорочением при обратном вынужденном комбинационном рассеянии (ВКР) полученного на первой стадии сокращения исходного импульса. Этот метод также достаточно часто применяется для получения ультракоротких импульсов для измерений различных быстрых динамических процессов [4.2]. Чем он еще интересен – используя различные ВКР-активные среды для компрессии импульсов можно получать набор частот, т.е. осуществлять дискретную перестройку частоты ультракоротких импульсов. Схема, иллюстрирующая процесс формирования пикосекундных импульсов из наносекундных при помощи ВРМБ и ВКР компрессии, показана на рис. 4.4.



**Рис.4.4.** Схема лазера с ВРМБ и ВКР компрессией импульсов: *Nd-YAG* лазер:  $3_1$ ,  $3_2$  – глухое и выходное зеркала резонатора, Nd-YAG – активный элемент,  $T_1$  – телескоп, LiF – модулятор добротности, Д – апертурная диафрагма, С – селектор продольных мод, ПП – поляризационная пластина;  $\lambda/4$  – пластина  $\lambda/4$ ,  $3_3$  – дополнительное зеркало,  $T_2$  – расширяющий телескоп,  $\Pi_1$  – фокусирующая линза, CCl<sub>4</sub> – кювета с CCl<sub>4</sub> для генерации ВРМБ в обратном направлении;  $3_4$  – коммутационное зеркало, KTP – генератор второй гармоники на кристалле KTP, Ф – светофильтр,  $3_5$  – спектроделительное зеркало,  $\Pi_2$  – фокусирующая линза, BKP – кювета с газом высокого давления для генерации ВКР назад.

Получение ультракоротких импульсов вызвало чрезвычайно быстрое развитие кинетической спектроскопии, новых информационных технологий, новых подходов в решении энергетических проблем, их

применение в нанотехнологиях, в обрабатывающей промышленности еще дадут ускорение в развитии этих направлений.

## § 4.2. Техника контроля параметров сверхкоротких импульсов и измерения отклика исследуемых систем

Применение ультракоротких импульсов для измерений или какихлибо других целей требуют новых подходов, отличных от классической оптики, оперирующей со световыми лучами. Ультракороткий световой импульс в пространстве является не лучом, а скорее пластинкой, похожей на монетку, толщиной, определяемой его длительностью  $\Delta l = c \Delta t/n$  [6, 10, 11]. Для справки, импульс длительностью 1 пс имеет толщину (протяженность в воздушном пространстве) 300 мкм (0,3 мм), а 1 фс – 300 нм (0,0003 мм).

Чтобы использовать такие короткие импульсы для измерений необходимо знать их параметры, то есть:

- 1. длительность (форму),
- 2. распределение поля в поперечном сечении,
- 3. энергию.

Методики измерения параметров по пунктам 2 и 3 рассмотрены в главе 2, и особых проблем при переходе к ультракоротких импульсам Измерения длительности, практически нет. то есть формы требуют ультракоротких импульсов, специальной аппаратуры И специальных методик.

Первые измерения длительности ультракоротких импульсов были осуществлены автокорреляционным методом по двухфотонной люминесценции от распространяющихся навстречу друг другу импульсов частотой  $\omega$  в среде с основной полосой поглощения в области  $2\omega$  (см. рисунок 4.5).



**Рис.4.5.** Справа: корреляционные измерения длительности УКИ методом двухфотонной люминесценции. Слева: схема энергетических уровней регистрирующей среды, справа — схема автокоррелятора

Измеренное пространственное распределение люминесценции описывается корреляционной функцией 2-го порядка  $G^2(\tau)$  следующим образом:
$$I(\tau) = A[G^{2}(0) + 2G^{2}(\tau)],$$
  

$$G^{2}(\tau) = \int I(t) I(t + \tau) dt$$
(4.1)

Контраст при таких измерениях не велик: 1:3.

Аналогичным образом проводятся измерения при генерации гармоник: или по коллинеарной схеме, или по неколлинеарной (рис. 4.6).



Рис. 4.6. Схемы автокорреляционных измерений длительности УКИ методом генерации неколлинеарной второй гармоники: а – измерения по последовательности импульсов (по точкам), М – модулятор, D – детектор, NC – нелинейный кристалл; b – измерения длительности одиночного импульса по пространственному профилю излучения второй гармоники. М<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, - коммутационные зеркала, NC – нелинейный кристалл.

Измерения по коллинеарной схеме практически не чем не отличаются от рассмотренной методики двухфотонной люминесценции. Использовании же метода генерации неколлинеарной гармоники позволяет проводить измерения как одиночных импульсов, так и следующих на частоте. В обоих случаях здесь обеспечивается бесфоновое измерение автокорреляционной функции интенсивности ультракороткого импульса. При измерении длительности одиночных импульсов в области перекрытия световых пучков генерируется излучение второй гармоники, прочем протяженность зоны излучения определяется длительностью импульса  $\Delta t$ , определяемой как

$$\mathcal{I}t = c \frac{\sin\frac{\varphi}{2}}{u} D_{2u_{t}}, \qquad (4.2)$$

где  $D_{2\omega}$  — длина зоны, излучающей вторую гармонику (по уровню 0,5),  $\varphi$  — угол между волновыми векторами излучения основной частоты в кристалле, и — групповая скорость импульса в кристалле,  $\gamma$  коэффициент, учитывающий форму импульса (для гауссовой формы  $\gamma=1,44$ ). При использовании кристалла KDP и измерениях на длине волны основного излучения 1,06 мкм  $\Delta t = 1,26D_{2\omega}$ 

К прямым не корреляционным методам измерения формыдлительности УКИ относятся измерения с использованием скоростных щелевых камер на основе ЭОПов с разверткой (см., например, [16]). Функциональная схема щелевой камеры приведена на рисунке 4.7.





Так как запуск развертки ЭОПа скоростной щелевой камеры производится обычно pin-диодами, на формирование сигнала развертки требуется некоторое время (обычно это несколько наносекунд), поэтому в оптический канал измерений вводится оптическая линия задержки, которая может быть выполнена в виде многоходовой кюветы со сферическими зеркалами, как показано на рис.4.8. Приведенная на рис. 4.8 схема линии задержки позволяет в широких пределах варьировать временем задержки без изменения пространственных параметров излучения на выходе.



Рис. 4.8. Оптическая линия задержки, выполненная в виде многоходовой кюветы

Как и при измерениях спектров, разрешение таких скоростных камер зависит от ширины входной щели, которая является основной аппаратной функцией измерительного тракта, которая может быть учтена при определении измеренной длительности импульса, представляющей собой свертку исходного импульса и аппаратной функции. К сожалению, результат извлечения аппаратной функции из данных измерений, хотя и не сильно, зависит от формы импульса. В гауссовом приближении конечная длительность определяется по формуле:

$$\mathcal{A}t = \sqrt{d^2 - \partial^2} \,, \tag{4.3}$$

где  $\Delta t$  – определенная длительность,  $\tau$  – измеренная длительность,  $\delta$  – аппаратная функция.

Перед началом измерений определяется размер входной щели и производится градуировка развертки. Обычно градуировка производится при использовании ультракороткого импульса при помощи эталона Фабри-Перо с известным расстоянием межзеркального промежутка (см. рис 4.9) перед входом ЭОП-камеры.



Рис. 4.9. Градуировка скоростной щелевой ЭОП-камеры.

Кинетические измерения с использованием УКИ в большей части основаны на использовании комбинации импульсов, с помощью одних из них вызывается определенный эффект в исследуемом объекте, а с помощью других, задержанных во времени, производится динамическое считывание отклика объекта на воздействие стартового импульса или группы стартовых импульсов. Учитывая постоянство скорости света, процесс измерений, фактически, сводится к контролю расстояния между используемыми в эксперименте световыми импульсами. Простейший пример кинетических измерений – измерения на основе двухимпульсной методики (pump-prob) с использованием импульсов на одной частоте  $\omega_1$  $\omega_2$ Классическая иллюстрация двухимпульсной методики определение динамики восстановления поглощения В пассивных модуляторах добротности для лазеров с пассивной синхронизацией мод. Такой эксперимент представлен схемой рис. 4.10.



Рис. 4.10. Измерения кинетики просветления.

Измерения по схеме, приведенной на рис. 4.10, производятся по при изменении величины задержки вручную точкам или С использованием шагового двигателя. При необходимости произвести подобные измерения за один импульс вместо узла изменяемой линии оптический задержки устанавливается эшелон, позволяющий сформировать набор задержанных импульсов (см. рис. 4.11).



**Рис. 4.11.** Пример оптического эшелона. Временная задержка импульса между шагами эшелона составляет Δt<sub>i</sub> = (l<sub>i</sub> - l<sub>i+1</sub>)/с.

В более сложных случаях могут использоваться несколько импульсов на разных частотах. При необходимости измерения в

широком спектральном диапазоне в канале опроса применяется излучение спектрального континуума и в измерительный канал вводится спектральный прибор. Спектральный континуум формируется при пропускании УКИ через нелинейную среду (на пример, тяжелую воду), или отрезок кристалл-фотонного волокна.

Главным требованием к элементной базе, обеспечивающей кинетические измерения со сверхвысоким разрешением во времени, является сохранение формы используемых импульсов при их контакте с оптическими элементами (отсутствие разворотов волновых фронтов и дисперсионного расплывания).

# § 4.3. Базовые методические и схемные решения. Рассмотрение и анализ модельного эксперимента

При построении многоимпульсных схем с использованием УКИ на необходимо выбрать рациональный разных частотах вариант преобразователей частоты (вынужденное комбинационное рассеяние, генерация гармоник, параметрические генераторы, генератор спектрального континуума), определить технические средства контроля за пространственным перекрытием излучения различных импульсов в объекте исследования и контроля нулевой точки отсчета времени. Наиболее сложно решается вопрос определения нулевой точки отсчета времени, где трудно предложить некий универсальный вариант. Обычно эта точка определяется по генерации суммарных или разностных частот в нелинейных кристаллах или по развитию исследуемого эффекта.

В качестве примера рассмотрим реальный эксперимент по исследованию кинетики первичных фотопроцессов в микрокристаллах галогенида серебра, взвешенных в желатиновой пленке [4.3]. Размер микрокристаллов около 35 нм, толщина слоя - 6 мкм. Измерения проводились при использовании двухимпульсной методики «накачка-проба». Схема измерительной установки приведена на рис.4.12.



Рис.4.12. Схема исследований формирования скрытого изображения в фоточувствительных материалах: Laser — лазерная система на неодимовом стекле, задающий генератор с пассивной синхронизацией мод и выделением одиночного импульса, F — ослабляющие и полосовые фильтры, D — измерители энергии, KDP — генератор второй и третьей гармоник, канал измерения длительности с использованием «Фемтохрона» не показан.

Возбуждение (накачка) оптических центров осуществлялась импульсным излучением ( $\Delta t = 5$  пс) вблизи  $\lambda_1 = 0.53$  нм (3.54 эВ) или  $\lambda_2 =$ 0,35 нм (2,34 эВ). Опрос импульсами  $\lambda_3 = 1,06$  нм (1,17 эВ). Идея опыта: излучения вблизи 0,53 и 0,35 нм являются для исследуемого объекта актиничными, так как величина их квантов по величине превышает величину запрещенной зоны, то есть превышает энергию электронного проводимости, опрашивающее перехода В зону а излучение неактиничным - величина кванта меньше энергии перехода в зону проводимости. На образце актиничное излучение фокусируется в кружок диаметром 400 мкм, а опрашивающее неактиничное в туже зону с диаметром 100 мкм, как показано на рис. 4.12. Импульсы подаются на образец с взаимной задержкой, регулируемой в пределах от -30 пс до +500 пс. Диапазон плотности энергий в опрашивающем импульсе подбирается таковым, чтобы не вызывать почернения исследуемой пленки (за счет многофотонных переходов). Этот диапазон определяется облучением пленки опрашивающим излучением без сопровождения актиничного импульса.

Кинетика формирования скрытого изображения при подаче импульсов накачки и опроса контролировалась по величине плотности почернения пленки после ее проявки, определяемой при помощи микроденситометра. Нулевая задержка между импульсами определялась по генерации суммарной частоты в генераторе гармоник, устанавливаемом в канале воздействия на образец. На рис.4.13 приведены данные измерений значений плотности почернения D при

44

разных задержках между импульсами от величины плотности энергии в неактиничном импульсе (при энергии актиничного излучения = const).



**Рис. 4.13.** График плотности почернения фотопленки D от величины плотности энергии в неактиничном импульсе при разных задержках между импульсами.

В качестве актиничного импульса использовалось излучении 0,53 нм. Из приведенных данных следует, что при опережении (t= -30 пс) неактиничный импульс не оказывает влияния на почернение, вызванное актиничным ( $D_{a+H} = D_a$  при всех значениях  $E_H$ ). При совпадении импульсов во времени неактиничное облучение вызывает резкое увеличение почернения пленки, достигающее четырех- пятикратного увеличения при плотности энергии  $E_{\rm H} = 1 \, \text{Дж/cm}^2 \, (D_{\rm a+H} = 4 - 5 \, D_{\rm a}),$  т.е. наблюдается явление, обратное эффекту Гершеля. Напомним, что эффект Гершеля – уменьшение плотности почернения фотоматериала поэтапном экспонировании актиничным неактиничным при И излучениями (большая задержка BO При увеличении времени). запаздывания опрашивающего импульса это явление ослабляется при t = +420 пс избыточное почернение  $D_{a+\mu}$  лишь немного превышает  $D_a$ .

Аналогичные результаты получены и в случае актиничного излучения с  $\lambda_2 = 0,35$  нм. Полученные результаты можно объяснить, предполагая существование в изученных микрокристаллах двух типов ловушек, расположенных ниже зоны проводимости на расстоянии меньшем 1,17 эВ. Первые ловушки представляют собой центры чувствительности, образующие в дальнейшем скрытое изображение, а вторые - рекомбинационные центры, в которых время жизни электронов до рекомбинации составляет примерно 400 пс, что следует из зависимости эффекта от времени задержки t. После перехода под действием актиничного излучения из валентной зоны в зону проводимости электроны быстро распределяются между центрами в

отношении 1:4 – 1:5 в пользу рекомбинационных. Действие неактиничного излучения снова переводит фотоэлектроны ИЗ рекомбинационных центров в зону проводимости, причем переход из центров чувствительности значительно менее вероятен, чем ИЗ рекомбинационных. В результате происходит перекачка электронов в центры чувствительности. По мере уменьшения заселенности центров рекомбинации при возрастании t эффект увеличения почернения ослабляется, а при t = 400 пс должен вступать в силу «нормальный» эффект Гершеля.

Рассмотренный эксперимент может быть усложнен применением для опроса большего набора частот, который позволит определить положение всех ловушек электронов, определить их энергетическое положение и кинетику распада.

# ГЛАВА 5. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О ФИЗИЧЕСКИХ ОСНОВАХ И ПРИБОРНОЙ РЕАЛИЗАЦИИ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ И ТЕХНИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАНОСТРУКТУР

Наноструктурами называются материальные структуры С характерными размерами, по крайней мере, в одном измерении, от 1 до 100 нм. Наноструктуры обладают уникальными физико-химическими параметрами, которые существенно отличаются от свойств атомов, молекул и твердых тел и которые зависят не только от характерного размера наноструктур. Последнее обстоятельство открывает широкие возможности целенаправленной манипуляции физико-химическими параметрами наноструктур, изменяя не только их химический состав и внутреннюю структуру, но главным образом их размеры и форму. возможность определяет практический Именно эта интерес нанотехнологии – разработке и использованию методов управления уникальными физико-химическими параметрами наноструктур. Нанотехнология включает себя развитие научных основ В свойств возникновения уникальных наноструктур разработку И технологий формирование наноструктур с заданными свойствами для различных приложений.

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

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 отличными от свойств традиционных материалов. Отличия 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 объемы, которые в основном и определяют физические параметры макрообъектов, уменьшается. Дальнейшее уменьшение размеров наночастиц ниже некоторого предела, определяемого их материалом, пространственному приводит к 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, а лишь 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. Альтернативой здесь является использование специальных пространственной методов локализации одиночной (наночастицы) и ее исследование, наноструктуры как правило, высокочувствительными оптическими методами.

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.

# § 5.1. Основные методы определения размера, формы и взаимного расположения единичных наноструктур

### 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 TOM. 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, разрешение электронной пространственное 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 6. Отметим здесь только, что современные высокоразрешающие ПЭМ (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) [5.1], где изображение формируется в результате электронных разными фазами интерференции волн с (фазовосферические контрастная техника), аберрации корректируются а специальными программными методами, позволяют исследовать структуры с разрешением до 0,05 нм при усилении до  $5*10^7$  раз.

В настоящее время основными производителями ПЭМ являются JEOL [5.2], Hitachi High-technologies [5.3], FEI Company [5.4] и Carl Zeiss [5.5].

В сканирующем электронном микроскопе, изображение формируется не самим пучком высокоскоростных электронов, а путем

детектирования низкоэнергетических вторичных электронов, эмитируемых исследуемой поверхностью под воздействием первичного сканирующем электронного пучка. В 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 1–5 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.

### 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, CTM (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, изменение величины которого при сканировании зонда по поверхности отражает ее рельеф. 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.

В отличие от СТМ техника атомно-силовой микроскопии, АСМ (Atomic Force Microscope, AFM) может быть использована для изучения не только проводящих, но и диэлектрических структур. В различных вариантах этой техники в качестве сил, отвечающих за взаимодействие с поверхностью диэлектрического зонда с радиусом кривизны острия в несколько нанометров, могут выступать механические контактные силы, ван-дер-ваальсовы силы, капиллярные силы, электростатические силы и др., величина которых пропорциональна расстоянию от зонда до поверхности. При сканировании зонда вдоль поверхности они приводят к изгибу «кантиливера» - устройства, на конце которого закреплен зонд. Величина изгиба обычно измеряется по отклонению лазерного луча, отраженного от поверхности кантиливера, что в сопоставлении с геометрическими координатами зонда позволяет определить топографию поверхности образца. В зависимости от задач исследования, АСМ может работать в нескольких режимах, детальное описание которых, как и соответствующие конструктивные решения будут даны ниже.

Техника СТМ и АСМ может быть использована не только в условиях высокого вакуума, но также в воздухе, инертных газах и ряде случае АСМ это позволяет изучать жидкостей. В топологию биологических объектов. Обычно, пространственное разрешение АСМ несколько хуже, чем у СТМ и близко по параметрам к разрешению ПЭМ, хотя в ряде исследовательских работ показано, что в условиях сверхвысокого вакуума разрешение АСМ техники может быть сопоставимо с разрешением ПЭМ. Среди слабых мест АСМ техники следует отметить небольшой диапазон размеров исследуемой области: единицы микрон по вертикали и не более 200х200 мкм<sup>2</sup> в плоскости, в то время как СЭМ позволяет получать изображения с размером в единицы миллиметров.

#### 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<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>. 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 двойных достигается использованием или даже тройных монохроматоров для спектральной селекции рассеянного излучения.

## Рентгеновское рассеяние под малыми углами

Техника рентгеновского рассеяния под малыми углами, РМУ (Small-angle X-ray scattering, SAXS) использует упругое рассеяние рентгеновских лучей с длинами волн 0,1–0,2 нм макроскопическим образцом, в котором присутствуют неоднородности нанометрового масштаба, включая наночастицы, под углами 0,1–10<sup>0</sup>. 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.

## § 5.2. Методы оптической характеризации химического состава, строения и внутренних напряжений в наноструктурах

Определение химического состава, строения И локальных внутренних напряжений в наноструктурах также необходимо для прогнозирования и создания наноструктур с необходимыми физикохимическими 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 характеризации химического состава, строения и внутренних напряжений наноструктур.

### 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 слоев 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.

### 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  $hv_{\rm B}$  исчезает, испускаются фотоны с другой энергией  $hv_{P}$ , а в объекте возникают элементарные возбуждения, в частности, фононы, или колебания с энергией  $hv_{\Phi}$ :  $hv_{P} = hv_{\rm B} \pm hv_{\Phi}$ .

Спектры КР в большей степени, чем спектры люминесценции характерны для материалов. Это связано с тем, что частоты фононов определяются химическим составом материала однозначно 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 используется интенсивное обычно узкополосное лазерное излучение. Малая интенсивность КР требует специальных подавлению интенсивного применения мер по «паразитного» фона, возникающего при рассеянии возбуждающего образца. излучения на неоднородностях 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

53

быть использован для характеризации наноструктур с размерами более 1-2 нм.

КР Эффективность может быть резко увеличена при использовании спектроскопии, т.н. гигантского КР, ГКР (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) [5.6]. 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 -Такие ГКР-активные среды плазмонов. 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 хорошо методы 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 случае использования конфокальной пределом, что В 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.

#### Ближнепольная сканирующая оптическая микроскопия

Возможности оптической характеризации объектов с субдифракционным пространственным разрешением предлагает техника оптической ближнепольной сканирующей микроскопии, БСОМ (Scanning Near-field Optical Microscopy, SNOM). Эта техника использует эффекты пространственной локализации световых полей в области 10-50 вблизи апертуры металлизированных выходной волоконно-ΗМ (апертурная оптических зондов БCOM) или вблизи острия металлического зонда (безапертурная БСОМ). Это поле используется возбуждения люминесценции или КР в локальной области для исследуемого объекта, что в результате сканирования зонда (или объекта) позволяет получить двумерное люминесцентное (рамановское) изображение с нанометровым пространственным разрешением, необходимым для характеризации 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

54

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).

# § 5.3. Особенности методов исследования электронно-колебательной энергетической структуры нанокристаллов

Абсорбционно-люминесцентные методы широко используются для изучения размерных зависимостей параметров электронной и фононной подсистем в квантовых точках – полупроводниковых нанокристаллах, оптические свойства которых определяются эффектами трехмерного пространственного ограничения (конфайнмента). Размеры квантовых точек различных материалов (1–15 нм) существенно меньше объема, освещаемого сфокусированным пучком света. Поэтому в анализируется экспериментах обычно ансамбль нанокристаллов, содержащий до 10<sup>4</sup> частиц, характеризуемых распределением по размерам с дисперсией, как правило, выше 5-10%. Поскольку энергии оптических переходов в квантовых точках зависят от их размеров, регистрируемые полосы поглощения и люминесценции неоднородно уширены, а их ширины, особенно при низких температурах, могут существенно превышать однородные ширины полос индивидуальных нанокристаллов. Анализ таких спектров используется для исследования параметров электронной энергетической структуры квантовых точек в случаях, когда энергетические зазоры между компонентами структуры больше неоднородной ширины оптических переходов, например, метод заполнения состояний, M3C (State Filling, SF) [5.7]. Для исследования тонкой энергетической структуры и для получения информации об электронной структуре индивидуальных нанокристаллов внутри ансамбля используются, так называемые, размерно-селективные методы спектрального анализа. Они основаны на том, что спектрально узкое лазерное излучение, освещающее ансамбль, резонансно взаимодействует только с квантовыми точками определенного размера. Среди этих методов следует отметить выжигание долгоживущих провалов в спектрах поглощения ансамбля регистрации И метод спектров возбуждения люминесценции на длине волны, соответствующей переходу в точках, определенного размера.

### Выжигание долгоживущих спектральных провалов

Техника выжигания долгоживущих спектральных провалов (ВДСП) (Persistent Spectral Hole Burning, PSHB) основана на том, что при резонансном возбуждении квантовой точки определенного размера возбужденные электроны или дырки могут туннелировать из нее и

захватываться долгоживущие ловушки, расположенные на на поверхности квантовой точки (или вблизи) нее [5.8]. Энергетический спектр такой квантовой точки изменяется и в спектре поглощения ансамбля после облучения возникают провалы на энергиях, соответствующих переходам в невозбужденной квантовой точке. Анализ провалов позволяет определить энергетический спектра спектр оптических переходов в квантовой точке, в том числе и с участием фононов. Меняя длину волны лазерного излучения можно получать спектры провалов квантовых точек разного размера и, таким образом, зависимости электронно-колебательной исследовать размерные энергетической структуры нанокристаллов. Спектроскопия выжигания долгоживущих провалов используется для случаев, когда возможна регистрация спектров поглощения исследуемых ансамблей наночастиц, например, наночастиц, внедренных в прозрачные диэлектрические матрицы.

### Спектры возбуждения люминесценции

Более универсальной является модификация метода регистрации возбуждения люминесценции, СВЛ (Photoluminescence спектров Excitation, PLE). СВЛ – это зависимость интенсивности длинноволновой люминесценции образца ОТ длины волны (энергии фотонов) возбуждающего излучения в области длин волн короче длины волны максимума полосы люминесценции. СВЛ, как правило, совпадает со спектром поглощения объекта, то есть, несет информацию об его электронной структуре. В размерно-селективной модификации СВЛ из полосы низкоэнергетической люминесценции широкой ансамбля квантовых точек выделяется узкий спектральный интервал, положение совпадают энергией И шириной которого И ширина линии люминесценции квантовых точек определенного размера [5.9]. Для возбуждения СВЛ используется узкополосное излучение перестраиваемых по длине волны лазеров. Полученный таким способом СВЛ, соответствует спектру поглощения квантовых точек именно этого размера, то есть позволяет определять параметры их электронной энергетической структуры. Очевидно, что меняя длину волны детектирования люминесценции можно получить СВЛ квантовых точек разного размера. Спектроскопия СВЛ может быть использована для исследования люминесцирующих наночастиц практически во всех доступных системах, включая полупроводниковые гетероструктуры с квантовыми точками.

Исследование одиночных квантовых точек является наиболее прямым методом изучения эффектов размерного квантования. Для этих целей обычно используется современная лазерная люминесцентная спектроскопия, которая обладает достаточной чувствительностью для

56

регистрации спектров люминесценции одиночных наноструктур. Основной трудностью является здесь пространственная селекция одной квантовой точки из ансамбля, что обычно достигается использованием масок различного типа или приготовлением подложек с очень низкой плотностью нанокристалов на поверхности, чтобы сфокусированный лазерный пучок возбуждал только одну квантовую точку. Очевидно, что методы БСОМ являются здесь одними из самых перспективных.

## § 5.4. Оптические методы анализа динамики электронных возбуждений в наноструктурах

Уникальные оптические свойства наноструктурированных материалов также связаны с особенностями динамики электронных возбуждений в наноструктурах, которая определяется размерной модификацией взаимодействия элементарных возбуждений нанокристаллах с внешними полями и между собой. Для изучения динамики электронных возбуждений в наноструктурах используются как кинетические (time-domain), так и спектральные (spectral-domain) оптические методы исследования, которые позволяют измерять времена энергетической и фазовой релаксации и их температурные зависимости. Последнее очень важно, поскольку анализ этих зависимостей позволяет эффективность установить наличие И взаимодействий между возбуждениями элементарными различными В наноструктурах И влияние на них эффектов конфайнмента.

Как правило, для возбуждения оптических откликов используются лазеры, генерирующие периодическую последовательность импульсов с длительностью 0,1–100 пс. Отметим здесь наиболее часто используемые методы измерения кинетики возрастания и затухания оптических времен энергетической откликов ансамбля, то есть релаксации носителей, которые будут анализироваться в последующих разделах Это прямые измерения курса. времен нарастания и затухания люминесценции с использованием коррелированного счета одиночных фотонов (Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC) [5.10] (диапазон времен 0.1–1000 нс), *стрик-камеры (streak-camera)* (2–100 пс) [5.11]. Используются также различные варианты техники накачказондирование (pump-probe) [5.12] и метода ап-конверсии (up-conversion) [5.13], которые имеют нижнюю границу временного разрешения, определяемую длительностью возбуждающего импульса. Эти методы, за исключением метода ап-конверсии, могут быть использованы для исследования не только ансамблей, но и эффективно люминесцирующих одиночных квантовых точек в случае их пространственной селекции.

Для измерения времен фазовой релаксации электронных возбуждений как в ансамбле, так в одиночных квантовых точках может использоваться метод когерентного контроля вторичного свечения [5.14]. В этом методе наноструктуры резонансно возбуждается парой коротких сфазированных импульсов света с изменяемым временем задержки между ними. Поляризации и населенности, наведенные первым импульсом, изменяются вторым, и в зависимости от времени задержки результирующие поляризации и населенности уменьшаются или увеличиваются, формируя осцилляции на частоте, близкой к несущей частоте импульсов, которые могут быть зарегистрированы во вторичном свечении наноструктур. Важно, что эти осцилляции промодулированы медленной огибающей, анализ формы которой позволяет определить время фазовой релаксации резонансного оптического перехода.

Информация о временах энергетической и фазовой релаксации электронных возбуждений наноструктур может быть также получена из измерения спектральных ширин линий оптических переходов (spectraldomain), которые определяются суммой соответствующих скоростей. Для анализа могут быть использованы линии в спектрах, получаемых упомянутыми выше размерно-селективными методами ВДСП и СВЛ, а также в спектрах люминесценции СВЛ одиночных квантовых точек. Поскольку характерные ширины линий, особенно при низких температурах могут быть менее 1 мкэВ, для их анализа требуется привлечения высокоразрешающей спектральной техники, в том числе и интерферометрической.

Упомянем здесь также технику оптической двух и трехимпульсной спектроскопии фотонного эха [5.15], используемую для определения времен энергетической и фазовой релаксации в неоднородно уширенных ансамблях квантовых точек [5.16]. Однако ее анализ выходит за рамки настоящего курса.

# ГЛАВА 6. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНОСТРУКТУР

## § 6.1. Просвечивающая электронная микроскопия. Принципиальная схема и конструктивные особенности просвечивающего электронного микроскопа

Просвечивающий электронный (ПЭМ) это микроскоп \_ электронно-оптический прибор, В котором наблюдения для И регистрации увеличенного в 50 – 500 000 раз изображения объекта световых лучей используются пучки электронов, ускоренных вместо до энергии 50-1000 кэВ в условиях высокого вакуума (10<sup>-5</sup>-10<sup>-10</sup> мм. рт. ст.). ПЭМ служит для получения информации о геометрических морфологии, кристаллографической структуре и характеристиках, объекта. локальном элементном составе Он позволяет изучать непосредственно тонкие объекты (толщиной до 1мкм), островковые нанокристаллы, дефекты в кристаллических решетках с пленки. 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, кристаллические решетки материалов и многое другое. вирусов, Наивысшим достижением современной электронной микроскопии является визуализация отдельных атомов тяжелых элементов и прямое Электронные наблюдение кристаллической решетки. микроскопы научнополучили широкое распространение В практике исследовательских работ. Практически в каждом институте физикохимического 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 раздельное 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 аберраций 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.



Рис. 6.1. Ход лучей в трехлинзовом ПЭМ в режимах: а)получение изображений и б) дифракции от выбранной области. 1 – электронная пушка, 2 – анод, 3 – конденсорная линза, 4 – объект, 5 – объективная линза, 6 – задняя фокальная плоскость объективной линзы, 7 - плоскость изображения объективной линзы, 8 – промежуточная линза, 9 – плоскость изображения промежуточной линзы, 10 – проекционная линза, 11 – экран наблюдения.

Практически все разработки полупроводниковой электроники связаны с использованием электронного микроскопа для визуализации дефектов и тонкой структуры кристаллов и слоев, выявления причин отказов и т.д.

Изобретение электронной оптики принадлежит Г.Бушу, который 1926 г. сообщил о том, что магнитные и электростатическое поля, с осевой симметрией, действуют на заряженные частицы как линзы. Вскоре Де Бройль сообщил о перспективах создания электронного микроскопа своему ученику изобретателю голографии Габору, который, однако, посчитал это невозможным по причине того, что объект, помещенный на пути электронного пучка должен сгореть. Тем не менее, в 1931 году немецкий физик Руска построил первый электронный микроскоп. В 1986 г. за работы по созданию приборов электронной микроскопии ему была присуждена Нобелевская премия.

Электронный микроскоп состоит из электронной пушки и системы магнитных линз, одни из которых служат для создания освещающего пучка с небольшой расходимостью, а другие для создания увеличенного изображения. На рисунке 6.1 показан ход лучей в трехлинзовом ПЭМ в режимах получения изображения и дифракции от выбранной области. На рисунке 6.2 приведен общий вид электронно-оптической колонны ПЭМ.



Рис. 6.2. 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 – катодолюминесцентный экран

В его электронно-оптической колонне с помощью вакуумной системы создается глубокий вакуум с давлением 10<sup>-5</sup>-10<sup>-10</sup> мм. рт. ст. Пучок электронов, источником которых служит тонкая вольфрамовая нить, нагреваемая переменным током температуры 2700°С, 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 электронов рассеивается прохождения сквозь объект часть диафрагмой. Нерассеянные задерживается апертурной 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 (проекционная) 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 Соответственно изменяется число состава объекта. электронов. прошедших через апертурную диафрагму, а, следовательно, и плотность Так возникает амплитудный контраст, тока на экране. который контраст преобразуется В световой 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. ССD-камера позволяет регистрировать изображение и управлять микроскопом с помощью компьютера.

## § 6.2. Прямые методы исследования. Пленка-подложка. Исследование 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 аберрации, 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. Пленка-подложка, выполняющая роль предметного стекла в световом микроскопе, должна быть по возможности более прозрачной для



**Рис. 6.3.** Схема вакуумной камеры для испарения углерода: 1 – стеклянный колокол, 2 – поворотный столик для объектов, 3 – спираль испарителя.

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 прочной, чтобы выдерживать необходимые достаточно все 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<sup>-5</sup>–10<sup>-8</sup> мм. рт. ст. На рис.2 показана схема вакуумной камеры для испарения углерода. В качестве источника углерода применяют спектрально чистые стержни диаметром 2–6 мм. Конец одного угольного стержня затачивается в виде острого конуса, а второй

стержень спиливается по наклонной плоскости. Наклонная плоскость стержня располагается таким образом, чтобы основной поток атомов углерода направлялся в сторону предметного стекла, на которое напыляется углерод. При пропускании тока силой около 20А в месте контакта происходит резистивный разогрев стержней и испарение углерода. Обычно слой углерода наносят на пленку из поливинилового спирта, покрывающую предметное стекло. Для оценки толщины напыляемой пленки рядом с предметным стеклом помещают кусочек белого фарфора с каплей диффузионного масла. При напылении фарфор постепенно темнеет, а под каплей масла остается белым. Требуемая толщина пленки 10 – 20 нм получается при окрашивании фарфора в коричневый цвет. После напыления предметное стекло с двойной пленкой извлекают из вакуумной установки, насекают плену острым лезвием на квадратики со стороной 3 – 10 мм и погружают предметное стекло в чашку Петри, наполненную горячей водой. При этом поливиниловый спирт быстро растворяется и углеродная пленка всплывает на поверхность. При помощи пинцета под квадратики небольшие кружочки или квадратики микросетки, подводят вылавливают пленку и помещают на фильтровальную бумагу для высушивания. Если очень тщательно очистить поверхность стеклянной пластинки, то можно напылять углерод непосредственно на нее и отделение углеродной пленки проводить в горячей воде.

Одним из важных применений ПЭМ в нанотехнологиях является дисперсности различных определение степени порошкообразных материалов, так как многие физические и даже химические свойства последних зависят от размера, формы и кристаллической структуры технологических Bo процессах используется частиц. многих диспергирование водных суспензий ультразвуком с частотой 400 кГц. многочисленных способов препарирования порошкообразных Из материалов наиболее часто применяется сухое препарирование и осаждение ИЗ суспензий. При сухом препарировании порошок насыпается на пленку-подложку с последующим стряхиванием или производят улавливание наночастиц из дыма и газовых потоков. Осаждение частиц из суспензий является самым распространенным и способом препарирования порошков. перспективным Выбирают жидкость хорошо смачивающую порошок, так как в противном случае будет сильная агрегация частиц в суспензии. Каплю суспензии наносят на пленку-подложку и после высыхания жидкости исследуют порошок в ПЭМ. В ряде случаев производится предварительное ультразвуковое диспергирование суспензий разрушения агрегатов. для Для диспергирования плохо смачивающихся агрегатированных порошков и расщепления нанокристаллов последовательно применяют лва ультразвуковых вибратора. Первый с частотой 1 МГц используется для

64

диспергирования, а второй с частотой 3 МГц служит для превращения в туман полученных суспензий. Туман осаждают на пленку-подложку, и так как капельки очень малы, то редко наблюдается агрегация частиц при испарении жидкости.

### § 6.3. 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



**Рис. 6.4.** 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.

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 [6.1-6.5].

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



Рис. 6.5. Изображение графитовой чешуйки до (а) и после (б, в) напыления атомов вольфрама внутри микроскопа.

процесс напыления несколько раз при разных условиях. Во втором производится непосредственно в процессе случае исследование объектодержатель пленкой-подложкой напыления (in-situ): С устанавливается в предметную плоскость объективной линзы И нанесение производится 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.6.3 показано изменение структуры напыленного слоя при увеличении количества нанесенного металла.

методическим достижением исследований Впечатляющим С помощью ПЭМ является получение изображений изолированных металлов. Наиболее убедительным одиночных атомов тяжелых эксперименты, доказательством ЭТОГО факта служат В которых изображения одного и того же участка подложки фотографируются до и после нанесения атомов. Для этих целей в камере образцов микроскопа устанавливается миниатюрный испаритель. Во всех исследованиях одиночных атомов наиболее важной практической задачей является приготовление «невидимой» подложки, на которую осаждаются интересующие нас атомы. В этом случае в качестве пленки-подложки используются тонкие монокристаллические слои слюды, чешуйки графита и другие кристаллы толщиной около 2 нм. На рисунке 6.5 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. 6.6.** Микрофотография атомных плоскостей в кристалле хризотиласбеста, полученная в электронном микроскопе «Хитачи 11В».

ПЭМ часто используется для получения изображений кристаллической решетки с высоким разрешением (Рис.6.5). Главной исследований является визуализация деталей целью таких несовершенных кристаллических материалов. В наноструктуры настоящее время не существует других методов, способных давать на атомном уровне разрешения или на уровне такую информацию разрешения элементарной ячейки. Детальное понимание структуры дефектов кристаллов определяет прогресс, как в кристаллохимии, так и в области исследования прочности материалов. ПЭМ позволяет проводить исследования очень маленьких кристаллов, от которых нельзя получить картину рентгеновской дифракции.

# § 6.4. Исследование нанорельефа массивных образцов в просвечивающем электронном микроскопе

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. Цель метода реплик – как можно полнее воспроизвести топологию поверхности



**Рис. 6.7.** Схема получения реплики: а – образец, b – углеродное покрытие, c – окончательная реплика.

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 6.7 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

68

просверливают тонкий канал, в который помещают кусочек платиновой проволоки. При нагревании острия электрическим током происходит одновременное испарение углерода и платины. Отделение углеродноплатиновой реплики от поверхности массивного образца осуществляется такими же методами, как и при получении свободных пленок – подложек.

## § 6.5. Исследование кристаллической структуры образцов методом дифракции электронов в ПЭМ

Каждый раз, когда на экране ПЭМ образуется изображение, в фокальной плоскости объективной задней 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<sup>°</sup> до 2<sup>°</sup>) по отношению к освещающему пучку, фокусируются объективной линзой, и формируют дифракционную картину в задней фокальной плоскости объектива (Рис. 6.1б). 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



Рис. 6.8. Изображение монокристалла МоО и наложенная на него дифракционная картина от выбранной области.

освещенного участка объекта. При работе с широким освещающим пучком уменьшить площадь объекта, от которой наблюдается

дифракционная картина можно с помощью селекторной диафрагмы которая устанавливается между промежуточной и объктивной 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 6.8 показано изображение монокристалла МоО и наложенная на него дифракционная картина от выбранной области.

# § 6.6. Сканирующая электронная микроскопия. Формирование изображения в сканирующем электронном микроскопе

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 BO многом определяется диаметром электронного зонда, который существенно зависит от пушки. Разрешение электронной яркости микроскопа с термоэмиссионной пушкой составляет 5-10 нм, а с автоэмиссионной 1-3 нм. Ускоряющее напряжение обычно регулируется в диапазоне от 0,5кВ до 50 кВ.

На рисунке 6.9 приведена схема СЭМ с вольфрамовым термокатодом. При помощи двух или трех электромагнитных линз, входящий из электронной пушки пучок фокусируется на поверхности объекта в электронный зонд предельно малого диаметра. Магнитные отклоняющие катушки развертывают зонд на объекте в кадр заданного размера. При взаимодействии электронов зонда с объектом возникают упруго отраженные и вторичные электроны, рентгеновское тормозное и характеристическое излучения, световое излучение, оже-электроны, локальные изменения проводимости, температуры и другие эффекты. Любое излучение, прошедшие, поглощенные и отраженные электроны, а также напряжение наведенное на объекте, могут регистрироваться соответствующими детекторами, которые преобразуют эти излучения, токи и напряжения в электрические сигналы.



Рис. 6.9. Схема сканирующего электронного микроскопа с термокатодом: 1 – электронная пушка, 2 – первая конденсорная линза, 3 – вторая конденсорная линза, 4 – отклоняющие катушки системы сканирования, 5 – генератор развертки, 6 – объективная линза, 7 – первичный электронный пучок, 8 – исследуемый объект, 9 – вторичные электроны, 10 – сцинтиллятор, 11 – фотоумножитель, 2 – дисплей.

После усиления эти сигналы используются компьютером для модуляции пучка дисплея, на экране которого наблюдается увеличенное изображение объекта. Увеличение СЭМ равно отношению размера кадра на экране дисплея к соответствующему размеру кадра на сканируемой поверхности объекта.

Основное достоинство СЭМ высокая информативность, \_ возможностью наблюдать изображения, обусловленная 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 растра 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 электронов прямолинейного полета отраженных 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.

# § 6.7. Электронно-зондовый рентгеноспектральный химический анализ нанообъектов

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 кристалла-анализатора дискриминирует высоким с помощью 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 7. СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ И АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНООБЪЕКТОВ

#### § 7.1. Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) – микроскоп, получающий изображение поверхностей путем сканирования образца зондом [7.1].

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 дал начало целому семейству СЗМ [7.2].

#### Физические принципы работы СТМ [7.2, 7.3]

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 близко металлической очень к 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<sub>f</sub>) образца (Рис. 7.1).



**Рис. 7.1.** 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  $E_{F2}$  ч  $E_{F2}$ +eV<sub>T</sub>

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. 7.2). Разрешение микроскопа в плоскости поверхности  $\delta_{XY}$  связано с радиусом острия R и величиной туннельного промежутка S зависимостью  $\delta_{XY} \sim 2[(S+R)K_o]^{1/2}$ , так что, если острие оканчивается единичным атомом, разрешение уменьшается до атомных размеров.



**Рис. 7.2.** Рассчитанное распределение плотности тока при туннелировании из острия в поверхность при предположении эффектной высоты барьера – 2,41 эВ, радиуса острия 1,7  $\Delta$  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.

#### Принцип работы туннельной ячейки СТМ [7.4]

Острие расположенными жестко связано с ортогонально пьезоэлектрическими элементами осуществляющими p<sub>x</sub>, p<sub>v</sub>, p<sub>z</sub>, сканирование в плоскости XY за счет напряжений V<sub>x</sub> и V<sub>y</sub>, и перемещение перпендикулярно поверхности – за счет напряжения V<sub>z</sub>. Система управления изменяет напряжение V<sub>z</sub> с таким расчетом, чтобы при фиксированной высоте барьера V<sub>т</sub> ток туннелирования, а следовательно, и ширина туннельного зазора S, поддерживались постоянными. При этом информация о топографии поверхности (пунктирная линия на рисунке 7.3а) фактически содержится в величине
напряжения V<sub>x</sub>, V<sub>y</sub>, V<sub>z</sub> а осциллограмма напряжения V<sub>z</sub> являющееся своего рода репликой поверхности образца.



#### Рис. 7.3. Принцип действия СТМ:

а – туннельная ячейка СТМ:  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  – пьезоэлементы,  $\delta_z$  – туннельный вакуумный промежуток между острием-зондом и образцом;  $I_\tau$  – 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) [7.4].

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.

### Конструктивные особенности СТМ, основные режимы работы

В состав СТМ входят металлическое острие, пъезодвижители, 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 [7.5, 7.6].

Из основных методов и режимов работы стоит отметить следующие [7.2, 7.7]:

– 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 исследование 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).

# **Формирование и обработка изображений в зондовой микроскопии** [7.3, 7.8]

Термин «микроскоп» употребляется в названии рассматриваемых методов не совсем верно, поскольку метод СЗМ подразумевает не наблюдение, а собирание информации путем «ощупывания» поверхности зондом. 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).

# 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 Å, максимальный размер поля сканирования составляет ~150×150 мкм<sup>2</sup> при допустимом максимальном перепад высот в несколько микрон.

Для СТМ хорошим разрешением считается 0,1 нм для поперечного разрешения и 0,01 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 7.4 в качестве иллюстрации приведены СТМ-изображения поверхности образцов золота и кремния с атомным пространственным разрешением. Слева - исторически самое первое СТМ-изображение поверхности золота Au(110) с атомным разрешением, полученное изобретателями метода Биннигом и Рорером в марте 1982 года.



**Рис. 7.4.** Слева – поверхность золота Au(110): а – профили сканирования, б – структурная модель поверхности Au(110), в – полутоновое 3D изображение. Справа – поверхность кремния Si(111)-7x7: вверху – полутоновое 2D изображение записи осциллограмм напряжения V<sub>z</sub>, внизу – модель кристаллической решетки Si [7.4].

#### § 7.2. Атомно-силовая микроскопия нанообъектов

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) – это сканирующий зондовый разрешения, основанный микроскоп высокого на силовом взаимодействии ИГЛЫ кантиливера (зонда) С поверхностью исследуемого образца, позволяющий получать изображения безотносительно свойствам к физико-химическим материала поверхности.

Кантиливер АСМ – это миниатюрная упругая балка, используемая в качестве зонда в АСМ, на свободном конце которой находится острие.

### Описание и принцип действия АСМ [7.9]

В основе работы атомно-силового микроскопа 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. 7.5). Эти силы уравновешиваются при расстоянии порядка двух ангстрем.



Рис. 7.5. Зависимость силы взаимодействия острия зонда и образца от расстояния и основные режимы работы.

В качестве зонда атомно-силового микроскопа используют кантиливер, на свободном конце которой методами литографии формируют острие из твердого материала (нитрида кремния, кремния). При перемещении зонда вдоль поверхности регистрируют отклонения кантиливера, возникающие под действием сил взаимодействия в соответствии с законом Гука. Величину отклонения в общем случае отслеживают по отклонению лазерного луча, отражающегося от поверхности кантиливера (Рис. 7.6).



Рис. 7.6. Схема общего принципа работы атомно-силового микроскопа

Во влажном воздухе на поверхности образца присутствует слой воды. Возникают капиллярные силы, дополнительно прижимающие

кантиливер к образцу. Достаточно часто может возникать электростатическое взаимодействие между кантиливером 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.

## Зонды атомно-силовых микроскопов [7.10]

Принципиальное конструктивное отличие от СТМ – тип используемого зонда 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 175х40х4 мкм<sup>3</sup>) коэффициентом жесткости, на конце с определенным которой находится микро игла (Рис. 7.6). 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  $\alpha$  – также немаловажная характеристика зонда, от которой зависит качество изображения.  $\alpha$  в различных кантиливерах меняется от  $20^{\circ}$  до  $70^{\circ}$ . Чем меньше  $\alpha$ , тем выше качество получаемого изображения.

Качество и достоверность изображений зависят от физических и химических свойств зонда. Как правило, зонды изготавливаются из Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 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**. Этого пытаются избежать, используя также алмазные иглы с внедренными в них ионами B<sup>+</sup> или P<sup>+</sup>.

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

# Основные режимы работы АСМ [7.7, 7.10]

С точки зрения типа и степени взаимодействия зонд-поверхность различить несколько режимов работы атомно-силового можно микроскопа (Рис. 7.5). 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 соответственно. модуляционных колебаний зонда, В методиках амплитуда колебаний может измеряться не только по отклонению луча лазера (Рис. 7.6), но и с помощью пьезорезонаторов, возбуждающих колебания и отслеживающих их амплитуду (с помощью обратного и прямого пьезоэффекта, соответственно).

В зависимости от вида отслеживаемого взаимодействия АСМметолики групп: визуализация также делятся на несколько топографических, отталкивающих, торсионных (приводящих К скручиванию кантиливера). электрических, магнитных, упругих, вибрационных свойств, трения и пр. [7.11].

Дополнительно отметим метод видео-ACM – быстродействующий способ получения изображений со скоростью телевизионной развертки, предложенный для увеличения производительности сканирования микроскопа.

# Примеры применения ACM, предельно достижимые параметры, уникальные исследования [7.9]

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. Такое пространственное разрешение позволяет получить изображения атомов в кристаллической решетке твердых тел.

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 [7.12]. 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 образование 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.

## Фирмы-изготовители зондовых микроскопов

- Agilent Technologies (ACM, CIIIÂ)
- Ångstrom Advanced Inc (ACM и CTM, CША)
- Asylum Research (ACM, CIIIA)
- JPK Instruments (ACM, Германия)
- *Nanosurf* (ACM, Швейцария)
- Nanotec Electronica (АСМ, Испания)
- *NT-MDT* (АСМ и СТМ, Россия)
- *Omicron* (СТМ, Германия)
- Pacific Nanotechnology (ACM и CTM, CША)
- Park Systems (ACM, CIIIA)
- *RHK Technology* (ACM и CTM, CША)
- Surface Imaging Systems (АСМ и СТМ, Германия)
- Veeco Digital Instruments (ACM и CTM, CША)

## ГЛАВА 8. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КВАНТОВЫХ Наноструктур: Энергетическая Электронная структура

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 динамике элементарных полями, также 0 возбуждений И а релаксационных процессах.

В этом разделе будут рассмотрены методы *абсорбционнолюминесцентной спектроскопии*, которые наиболее часто используются для анализа энергетической электронной структуры полупроводниковых квантовых точек. В качестве примера на рисунке 8.1 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 (е), так и дырки (h), формируя дискретный энергетический спектр в валентной зоне (v) и зоне



**Рис. 8.1.** 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 I = 0 (s) и 1 (p); ns – состояния экситонов с I = 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 [8.1]. 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 конфайнмента и  $\hbar \omega_{n0} = E_{Ex} + \frac{\hbar^2 \alpha_{n0}^2}{2MR^2}$  для режима слабого сильного 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  $m_e u m_h$ , соответственно, а M=  $m_e + m_h$ – трансляционная масса экситона;  $\alpha_{nl}$  – *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 8.2, где показаны диапазоны изменений энергии нижайшего оптического перехода для квантовых точек разного размера для различных материалов.



Рис.8.2. 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. [8.2]

#### § 8.1. Абсорбционные методы

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  $10^{6} - 10^{7}$ менее точками, В котором находится не квантовыми 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, приготовления, зависимости ОТ технологии может описываться функциями Гаусса или Лифшица-Слезова [8.3]. В этом случае ансамбль квантовых точек характеризуется средним радиусом квантовой точки  $R_0$ .

На рисунке 8.3 для иллюстрации приведены спектры поглощения квантовых точек разного размера в режиме слабого (а) и сильного (б) конфайнмента. Спектры содержат широкие неоднородно уширенные полосы, соответствующие: (а) возбуждению нижайших по энергии  $Z_3$  и  $Z_{1,2}$  экситонов в квантовых точках CuCl в стеклянной матрице, и (б) - генерации электрон-дырочных пар в ряд нижних возбужденных состояний квантовых точек CdSe/ZnS в жидком растворе.



**Рис.8.3.** Спектры однофотонного поглощения нанокристаллов с различными средними радиусами  $R_0$  с: (а) слабый конфайнмент, CuCl с  $R_0$ =3.1 нм (сплошная линия), 2.9 нм (точки) и 2.0 нм (пунктир) [8.4]; (б) сильный конфайнмент, CdSe/ZnS с  $R_0$ =2.2 нм (1), 2.5 нм (2), 3.0 нм (3) и 4.4 нм (4). Для CdSe/ZnS стрелками указаны положения оптических переходов.

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, спектрометры, где для регистрации света используются так И многоканальные приемники. В последнем случае, образец освещается широкополосным источником света (галогеновая лампа или лампа накаливания) с известным спектром, а ослабление прошедшего света регистрируется (поглощение) сразу BO всем интересующем спектральном диапазоне. Спектр поглощения получается как разность между интенсивностью спектров падающего и прошедшего излучения.



**Рис. 8.4.** Схема, иллюстрирующая методику получения спектров поглощения образца с использованием источника широкополосного излучения и спектрометра с многоканальной регистрацией. Обозначения: 1 – источник света, 2 – линзы, 3 – зеркала, 4 – полупрозрачное зеркало, 5 – флип-зеркало, 6 – спектрограф, 7 – многоканальный ПЗС детектор, 8 – криостат.

Такая схема (Рис. 8.4), 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 соленоиды устройства, криостаты, И другие геометрически несовместимые отделениями С кюветными стандартных спектрофотометров.

#### § 8.2. Фотолюминесценция

(a)

Люминесцентные методы более исследования являются универсальными, чем абсорбционные. Очень важно, что они могут быть использованы при изучении наноструктур на непрозрачных подложках. Они на несколько порядков более чувствительны, чем абсорбционные, что связано с практической возможностью регистрации единичных сигнальных фотонов в отсутствии фоновой засветки и поэтому используются при изучении тонких слоев наночастиц и даже единичных нанокристалов, когда регистрация спектров поглощения невозможна.

В спектрах люминесценции возбужденных квантовых точек активны те же переходы, что и в спектрах поглощения (Рис. 8.1). Однако обычно, генерации электрон-дырочных пар (экситонов) при 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 8.5 (a) приведена схема, иллюстрирующая каскадную безызлучательную релаксацию энергии в квантовой точке при ее фотовозбуждении в высшие электронные состояния и люминесценцию с нижайшего энергетического состояния,  $\gamma_{n,n-1}$  – скорость релаксации из nго состояния в n-1. На рисунке 8.5(б) показаны спектры люминесценции квантовых точек CdSe/ZnS, поглощение которых приведено на

Интенсивность люминесценции  $\gamma_{43}$ 4  $\boldsymbol{\gamma}_{32}$ 1,6 3 2  $\gamma_{21}$ 1,2 2 1  $\gamma_{10}$ 0,8 ħω<sub>в</sub> 0,4  $\gamma_{10} << \gamma_{21}, \gamma_{32}, \gamma_{43}$ 

0

(б)

0,0 300 400 500 600 Длина волны, нм

Рис.8.5. Схема энергетической релаксации в (a) квантовой точке, возбужденной в высокое энергетическое состояние;  $\omega_{\rm B}$  и ω<sub>Л</sub> – энергии возбуждающего и испущенного фотонов; у<sub>п.п-1</sub> – 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).

рисунке 8.3 (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 позволяет получить информацию нанокристаллов 0 размерной зависимости энергии фундаментального оптического перехода в квантовых точках.

#### Метод заполнения электронных состояний

Люминесцентная спектроскопия позволяет получить также информацию и об энергетической структуре возбужденных состояний квантовых точек. Для этого применяется, так называемый, метод заполнения состояний, ЗС [8.5]. 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 квантовой точке со скоростью (ув), превышающей скорость их релаксации из нижайшего (1 на рисунке 8.5 (a)) или даже следующих по энергии состояний квантовой точки. Поскольку скорость внутризонной релаксации электронов высокоэнергетических ИЗ состояний существенно больше скорости их аннигиляции из этих же состояний, фотовозбужденные электроны быстро заполняют нижайшее возбужденное состояние, на котором согласно принципу Паули не электронов. более двух ЭТОМ может быть В 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 ħω<sub>20</sub>, что приводит к люминесценции В спектре полосы С энергией, появлению соответствующей переходу 2-0. При дальнейшем увеличении интенсивности возбуждения заполняется состояние 2 и в спектре люминесценции появляется полоса с энергией, соответствующей 2-0. Для описания такого процесса переходу количественного необходимо составить уравнения баланса для всех участвующих в нем использованием скоростях состояний с данных 0 релаксации населенностей и скорости генерации возбужденных электронов и дырок [8.5].

На рисунке 8.6 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

88

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/см<sup>2</sup>. 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.8.6.** 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 8.7 показан пример использования одного из этих спектров, полученного при мощности возбуждения 500 Bт/см<sup>2</sup>, 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 квантовыми числами (en-hn, n=0,1,2,3), дырок одинаковыми с 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 0-0 перехода. Она соответствует большей, чем энергия мэВ запрещенному переходу 1-0, который в данном случае слабо разрешен из-за отличия формы квантовых точек от дискообразной. Полученные



**Рис. 8.7.** 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 19 мэВ, соответственно. В то же время, мэВ И для более высокоэнергетических состояний наблюдается отклонение ОТ эквидистантности.

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 8.7. 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.

#### 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 волн короче длин длины волны максимума полосы люминесценции. Интенсивность этой люминесценции электрон-дырочных пропорциональная числу пар (экситонов), рожденных при поглощении возбуждающего излучения, резонансно возрастает при совпадении длины волны возбуждающего света с ллинами волн разрешенных оптических переходов в различные возбужденные состояния. При постоянной интенсивности возбуждения интегральная интенсивность длинноволновой полосы люминесценции в условиях определяется коэффициентом резонанса поглощения соответствующего перехода. В этом случае СВЛ совпадает со спектром поглощения ансамбля как это показано на рисунке 8.8 для ансамбля CdSe квантовых точек с радиусом 2.8 нм, внедренных в прозрачную матрицу.



**Рис.8.8**. (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  $\Delta E_{\rm d}$ =50 мэВ, детектируемой при получении CBЛ. (b) Спектр возбуждения люминесценции. Спектры получены при температуре 10 К.

технической необходим Для реализации ЭТОГО метода перестраиваемый по длинам волн источник оптического излучения со спектральной шириной  $\Delta E_B$  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  $\Delta E_{II}$ . В большинстве случаев, записи СВЛ применяют стандартные спектрофлюориметры, лля

позволяющие регистрировать люминесценцию ОТ непрозрачных образцов. В таких приборах один монохроматор используется в качестве перестраиваемой источника света С длиной волны, a второй монохроматор служит для регистрации люминесценции от образца в геометрии. В ситуациях, когда исследуемый образец помещается в нестандартные устройства, в качестве источника света необходимо использовать лазер, генерирующий перестраиваемое по длине волны возбуждающее излучение. Для регистрации люминесценции в таком случае используется отдельный монохроматор. Необходимым условием количественных измерений СВЛ является наличие информации о спектральной зависимости интенсивности возбуждающего излучения в или нормировка интенсивности нужном диапазоне длин волн люминесценции на интенсивность возбуждения (рис. 8.9).



Рис. 8.9. Блок-схема установки для измерения спектров возбуждения люминесценции.

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

#### Размерно-селективные люминесцентные методы

тонкой энергетической структуры в ансамбле Для изучения нанокристаллов неоднородным С большим уширением спектра размерно-селективные энергетических переходов используется 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 при возбуждении, селекции. как так И при регистрации ИХ При использовании размерно-селективной люминесценции. 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 [8.6]. Для возбуждения люминесценции обычно используется излучение перестраиваемых по длине волны лазеров, со спектральной шириной меньшей, чем однородная ширина оптических переходов. 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. 8.10(а) показан СВЛ ансамбля CdSe квантовых точек при детектировании на длинноволновом краю полосы люминесценции со спектральной шириной  $\Delta E_{\pi}=5$  мэВ и результат его аппроксимации набором гауссовых контуров. Ясно видна тонкая структура нижайшего по энергии перехода.

(a)

(б)



**Рис. 8.10.** (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. [8.6]

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 (Рис. 8.10(**б**)), дает возможность установить зависимость энергетического спектра наноструктур в размерную широком диапазоне размеров. Отметим, что в СВЛ могут проявляться полосы, соответствующие одновременному возбуждению электрондырочных 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.

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 узкополосным лазерным излучением И регистрация соответствующего спектра люминесценции, ширина полос в котором определяется шириной оптического перехода индивидуального нанокристалла. На рисунке 8.11(а) схематично показано, как широкая полоса люминесценции ансамбля квантовых точек при низкой температуре формируется из спектров люминесценции индивидуальных нанокристаллов. На рисунке 8.11(б) показан спектр FLN при





(б)

**Рис. 8.11.** (а) Иллюстрация формирования неоднородно уширенной полосы люминесценции ансамбля CdSe квантовых точек со средним радиусом 5 нм из спектров люминесценции индивидуальных нанокристаллов. (б) Формирование спектрально узкой люминесценции (FLN). Температура 10 К. [8.7]

возбуждении на длинноволновом краю неоднородно уширенной полосы поглощения ансамбля квантовых точек. Узкий пик FLN соответствует в

данном случае аннигиляции электрон-дырочной пары с рождением оптического фонона.

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 8.12 схематично показано формирование спектра люминесценции в образце, содержащем квантовые точки разных размеров, при возбуждении излучением с энергией фотонов  $E_{\rm B}$ . Горизонтальной линией на рисунке указан диапазон размеров квантовых точек, присутствующих в ансамбле.



**Рис. 8.12.** Формирование спектра люминесценции в образце, содержащем квантовые точки разных размеров, при возбуждении излучением с энергией фотонов *E*<sub>B</sub>. 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.

Поскольку энергия состояний обратно пропорциональна квадрату радиуса квантовой точки, разным состояниям на рисунке 8.12 соответствуют прямые линии, начинающиеся из состояния с энергией  $E_0$ , равной ширине запретной 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 внутризонной релаксации, показанной на рисунке волнистой линий, квантовые точки оказываются в нижайших состояниях. 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 соответствующая полоса, одновременному возбуждению фонона И состояния 1 (1+LO). энергетический сдвиг которой по отношению к Е<sub>в</sub> всегда будет равен энергии фонона. Таким образом, анализ зависимости положения полос в спектрах FLN в зависимости от  $E_{\rm B}$  в сопоставлении с теоретическими моделями позволяет исследовать влияние конфайнмента на энергетическую структуру квантовых точек. Кроме этого, здесь может быть получена информация об однородной ширине оптических переходов, анализ температурной зависимости которой позволяет делать различными выводы механизмах взаимодействия между 0 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 нанокристаллов небольшого количества требует использование высокочувствительных детекторов излучения. В большинстве случаев в качестве источника возбуждения используются перестраиваемые по (400-660)красителях HM) сапфире. частоте лазеры на И на активированном титаном, Ti:Spph (650-1100 нм), генерирующие излучение необходимой спектральной непрерывное ширины при накачке излучением ионного аргонового лазера оптической или излучением второй гармоники (532 нм) ИАГ:Nd лазера. Такие лазеры, выпускаются, в частности, фирмами Newport Corporation [8.8] и Tekhnoscan [8.9]. Двойной монохроматор U1000 фирмы HoribaJobinIvon [8.10] 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 фотонов термоэлектрически охлаждаемым катодом, счета С выпускаемые различными фирмами, И лавинные диоды, среди производителей которых следует отметить фирму Micro Photon Devices [8.11].

# ГЛАВА 9. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КВАНТОВЫХ НАНОСТРУКТУР: ВЫЖИГАНИЕ ДОЛГОЖИВУЩИХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРОВАЛОВ

# § 9.1. Выжигание долгоживущих спектральных провалов в неоднородно уширенном спектре поглощения наноструктур

Рассмотренные нами выше спектрально-селективные методы СВЛ и FLN имеют один существенный недостаток: они не позволяют анализировать форму линии нижайшего по энергии (фундаментального) оптического перехода квантовых точек, так называемой резонансной или бесфононной люминесценции, РЛ, а также исследовать тонкую структуру нижнего возбужденного состояния и ее фононное крыло. Эта область совпадает или близка по энергии с *E*<sub>B</sub> и присутствие лазерного света делает невозможным ее анализ. Однако, существует еще один спектрально- селективный 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 [9.1-9.4]. Суть метода состоит в Если широкую следующем. неоднородно уширенную полосу поглощения, состоящую из большого числа узких (ширина  $\Delta \omega_{\rm KT}$ ) полос квантовых точек разного размера, освещать узкополосным лазерным излучением с энергией фотонов *E*<sub>B</sub> и спектральной шириной меньшей то произойдет селективное возбуждение квантовых точек  $\Delta \omega_{\rm KT}$ определенного размера R<sub>1</sub>, энергия фундаментального оптического перехода которых совпадают с *E*<sub>B</sub>. 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



Энергия, Ε,(ħω)

**Рис. 9.1.** Схематическое изображение выжигания провалов с однородной шириной Δω<sub>кт</sub> в неоднородно уширенной полосе поглощения ансамбля квантовых точек при освещении ансамбля узкополосным излучением с энергией фотонов *E*<sub>B</sub>.

ансамбля не только полосы поглощения с энергией  $E_{\rm B}=\hbar\omega_{\rm B}$ , но и всего набора полос оптических переходов этой квантовой точки, дающих вклад в спектр поглощения исходного образца. В результате в высокоэнергетической (антистоксовой) области от  $E_{\rm B}$  в спектре появляются провалы на соответствующих энергиях, как схематично показано на рисунке 9.1. В спектрах ВДСП, также появляются провалы и в области энергий, меньших  $E_{\rm B}$  (стоксовой области). Механизм их появления иллюстрируется на рисунке 9.2, где приведена схема формирования таких провалов в неоднородно уширенном спектре поглощения ансамбля квантовых точек при его освещении



**Рис. 9.2.** Схема формирования провалов с энергией ниже  $E_{\rm B}$  в неоднородно уширенном спектре поглощения ансамбля квантовых точек при его освещении узкополосным излучением с энергией фотонов  $E_{\rm B}$ . 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*<sub>B</sub>. Видно, что в спектре поглощения исчезают полосы соответствующие также нижайшим по энергии однофотонным переходам квантовых точек с радиусами R<sub>3</sub>< R<sub>2</sub><R<sub>1</sub>. Таким образом, конфайнментные электронные и экситонные а также фононные состояния состояния, в квантовых точках наблюдаются в стоксовой и антистоксовой областях от основного провала (0), соответствующего E<sub>B</sub>, как это схематично показано на рисунке 9.3. В антистоксовой области наблюдаются провалы. относящиеся к переходам с участием акустических фононов (1), фононов (2), а также переходам возбужденные оптических В

электронные (экситонные) состояния (4). В стоксовой области наблюдаются провалы, относящиеся к переходам с участием акустических фононов (1), оптических фононов (2), и нижайших по энергии возбужденных электронных (экситонных) состояний (3).



**Рис. 9.3.** Схематичное представление спектра ВДСП в ансамбля квантовых точек. Числа 0-4 соответствуют основному провалу (0) с *E*<sub>B</sub>, провалам переходов с участием акустических (1) и оптических (2) фононов и провалам от переходов в нижнее (3) и верхние (4) возбужденные электронные (экситонные) состояния квантовых точек. Е<sub>b</sub> – энергия фундаментального оптического перехода в соответствующем объемном материале.

Из схемы на рисунке 9.2 видно, что при изменении частоты возбуждающего света в резонанс с  $E_{\rm B}$  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 фононных 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 [9.5] и внедренные для проведения низкотемпературных измерений В полимерные матрицы ИЛИ стекла, органические нанокристаллы получаемые а также при пересыщенного раствора стеклянных кристаллизации В ИЛИ кристаллических матрицах [9.6]. В таких образцах, как правило, возможен переход возбужденных светом квантовых точек в состояния с отличающимся энергетическим спектром, например, захват дырок (экситонов) возбужденных электронов или на ловушки, находящиеся на поверхности нанокристалла [9.4-9.6], время жизни которых при температурах кипения жидкого гелия (4,2 К) без внешнего воздействия может достигать нескольких десятков часов. Поскольку спектральные провалы сохраняются в течение длительного времени

99

после окончания выжигания, и их наличие легко фиксируется при сравнении спектров поглощения образца до и после облучения.

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

1. Провалы выжигаются при температурах T<100 К. При  $T\rightarrow0$  спектральная ширина провалов уменьшается до величины, определяемой скоростью распада соответствующего электронного состояния. Время жизни провалов увеличивается с уменьшением температуры образца и максимально при  $T\rightarrow0$ .

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. Минимальное время, необходимое для выжигания регистрируемых провалов в спектре квантовых точек, находится в диапазоне  $10^{-3}$ - $10^2$  с и зависит от типа точек и материала матрицы. Отметим здесь, что вероятность перехода возбужденной квантовой точки в долгоживущее состояние пропорциональна ее времени жизни в возбужденном состоянии, которое максимально для нижайшего состояния 1 (Рис. 9.2). Поэтому, как правило, переход в долгоживущее состояние происходит после внутризонной релаксации носителей из верхних возбужденных состояний в нижайшее.

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. Этот факт свидетельствует о том, что долгоживущее состояние квантовой точки имеет меньшую энергию, чем состояние 1. Поэтому обратный переход может быть осуществлен либо за счет фононов с необходимой энергией, возникающих в квантовой точке при повышении ее температуры, либо за счет энергии поглощаемых фотонов белого света. Последнее обычно используется при получении спектров ВДСП с разными длинами волн лазерного излучения. После выжигания провалов светом с одной длиной волны и записи модифицированного спектра поглощения, образец освещается интенсивным белым светом, выжженные провалы. который «стирает» после чего провалы выжигаются светом с другой длиной волны. Отсюда, в частности, следует, что запись спектров поглощения образца должна быть проведена при минимально возможной интенсивности зондирующего излучения, недостаточной для стирания провалов.

На рисунке 9.4 приведена типичная схема получения спектров ВДСП образца с квантовыми точками, внедренными в прозрачную матрицу, с использованием узкополосного перестраиваемого по длинам волн лазера, источника белого света и спектрометра с многоканальным детектором, регистрирующим сразу всю интересующую область спектра поглощения. Эксперименты по выжиганию провалов, как правило, проводятся с помощью лазерных источников узкополосного излучения, перестраиваемых по частоте, например, кольцевые лазеры на красителях или Ti:Spph лазеры [8.8, 8.9]. С точки зрения отношения сигнала к шуму и минимальной ширины линии предпочтительнее непрерывные лазеры, однако, используются и импульсные лазеры, где легче достигается



**Рис. 9.4.** Стандартная схема получения спектров ВДСП образца с использованием узкополосного перестраиваемого лазера (8), источника белого света (1) и спектрометра с многоканальной регистрацией (6,7). Обозначения: 1 – источник белого света (галогеновая лампа), 2 – линзы, 3 – зеркало, 4 – фильтр для изменения интенсивности белого света, 5 - полупрозрачное зеркало, 6 – спектрограф, 7 – многоканальный ПЗС детектор, 8 – прерыватель, 9 – перестраиваемый по частоте лазер, 10 – лазер накачки, 11 – криостат с регулируемой температурой, 12 – компьютер.

перестройка в широкой области спектра. 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  $(\sim 0, 1-1)$  $\mathrm{CM}^{-1}$ ). мкэВ Отметим, что используемая мощность В значительной степени зависит от механизма выжигания, конкретной системы, ширины линии и т. п. При проведении экспериментов по определению ширины провалов желательно, чтобы спектральная ширина возбуждающего излучения была меньше однородной ширины оптического перехода в одиночной квантовой точке. В этом случае можно в значительной степени избежать возбуждения квантовых точек близких размеров. Существенно при этом ограничить как интенсивности, так и дозу облучения таким образом, чтобы устранить эффекты насыщения. Измерения спектров ВДСП обычно проводятся при температуре жидкого гелия (4,2 К) или даже при более низких температурах. В качестве источника зондирующего белого света для получения спектров поглощения обычно используют галогеновые

лампы, которые характеризуются хорошим отношением сигнала к шуму и высокой стабильностью. Схема эксперимента должна обеспечить пространственное перекрывание пучков возбуждения и зондирования на образце (Рис. 9.4). Эксперимент обычно проводится следующим образом: сначала регистрируется спектр поглощения образца при низкой интенсивности белого света, затем образец в течение необходимого времени освещается узкополосным излучением с выбранной длиной волны и после прекращения освещения, вновь регистрируется спектр поглощения облученного образца. Обычно в дальнейшем анализируется разностный спектр -Δαd, который получается путем вычитания спектра поглощения экспонированного образца из спектра исходного образца.

В качестве иллюстрации на рисунке 9.5 приведены результаты экспериментов при температуре 2 К по ВДСП в спектрах поглощения квантовых точек CuCl и CuBr, внедренных в кристалл NaCl и силикатное стекло, соответственно. Выжигающее излучение попадает в (а) (б)



Рис. 9.5. Выжигание долгоживущих спектральных провалов в квантовых точках CuCl (а) и CuBr (б) в кристаллической и стеклянной матрице, соответственно. Средние радиусы нанокристаллов CuCl - 3.5 нм, CuBr – 3.6 нм. Вверху показаны спектры поглощения, стрелкой отмечено положение возбуждающей лазерной линии. Ниже показаны разностные спектры, соответствующие времени выжигания 2 и 50 минут. [9.4]

область неоднородно уширенной полосы поглощения  $\mathbb{Z}_3$ конфайнментного экситона (вертикальная стрелка). В результате выжигания образуются узкие спектральные провалы, различимые в о - основной спектрах: провал, соответствующий разностных оптическим переходам с энергией E<sub>B</sub>, • - провалы, связанные с переходами в возбужденные экситонные состояния,  $\Delta$  - провалы переходов с участием фононов, ■ – антипровалы, относящиеся к спектрам поглощения долгоживущих состояний квантовых точек, образующихся в результате облучения образца. Выжженные провалы в спектре поглощения сохранялись при температуре 2 К несколько часов. Отметим здесь, что эффективность выжигания провалов в случае Так квантовых точек очень велика. для квантовых точек полупроводников AIBVII (CuCl, CuBr и CuI, внедренных в стеклянные и кристаллические матрицы она превышает типичные значения для молекулярных или ионных систем почти на три порядка величины [9.7].

Анализ изменения положения провалов от энергии фотонов выжигающего излучения был использован для изучения размерной зависимости энергии конфайнментных экситонных состояний, а также состояний оптических и акустических фононов. Так, размерные зависимости энергии экситонных состояний для квантовых точках CuCl, внедренных в кристалл NaCl показали, что квантовые точки имеют прямоугольных параллелепипедов [9.8]. Такой форму анализ использован для экспериментального [9.9] и теоретического [9.10] изучения оптико-колебательного резонанса в системах с квантовыми точками, исследования конфайнментных состояний акустических [9.11, 9.12] и квантово-размерного эффекта Штарка в фононов квантовых точках различного типа. Отметим также, что возможность выжигания и стирания долгоживущих провалов в спектре поглощения точек можно использовать для оптической квантовых записи информации. На рисунке 9.6 продемонстрировано выжигание 29 провалов в спектре поглощения CuCl квантовых точек в кристалле NaCl.



Рис. 9.6. Пример последовательной записи информации путем ВДСП в спектре поглощения квантовых точек CuCl в кристалле NaCl при температуре 2 К. Вверху показан спектр поглощения исходного образца, внизу – после выжигания. Двадцать девять провалов наблюдается в спектральной области 3.268-3.33 эВ, которые при температуре эксперимента сохранялись в течение нескольких часов. [9.3]

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  $\Delta \omega_{\rm KT}$ , определяется полной скоростью фазовой которая релаксации оптического перехода у и содержит информацию о сумме скоростей релаксации населенностей  $\gamma_1$  и чистой дефазировки  $\gamma_2$ :  $\Delta \omega_{KT} = \gamma = \gamma_1 + 2\gamma_2$ . Таким образом, при наличии независимых данных о  $\gamma_1$ , полученных из экспериментов по измерению времен затухания люминесценции, становится возможным определение скорости чистой дефазировки зависимость этих параметров от перехода  $\gamma_2$ . В свою очередь, температуры позволяет идентифицировать механизмы взаимодействия между элементарными возбуждениями в квантовых точках и определить их эффективности и размерные зависимости [9.2, 9.14].

# ГЛАВА 10. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОСТРУКТУР: КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА (РАМАНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ)

Информация о параметрах фононной подсистемы материалов и о взаимодействии фононов с электронной подсистемой необходима для электрических, понимания оптических, 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 характеризации различных материалов [10.1, 10.2]. Анализ энергий (частот) фононов, интенсивностей, ширин и поляризаций соответствующих полос в спектрах КР позволяет определять химический состав и симметрию исследуемого материала, дефектов степень кристалличности, наличие И механических напряжений В нем. Использование резонансного KP, 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, взаимодействии нанокристаллов 0 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 высокочувствительные приемники регистрации излучения, часто многоканальные. Поскольку многие характерные полосы КР в спектре сдвинуты от частоты возбуждающего излучения на относительно малый энергетический интервал (10-1000 см<sup>-1</sup>), то их регистрация требует применения специальных мер подавлению интенсивного по «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.

# § 10.1. Физические основы комбинационного рассеяния света (КР)

## Нерезонансное КР, классическое описание

Остановимся кратко на физических основах комбинационного (KP). B классической трактовке [10.1. 10.2] света рассеяния 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 фононной 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 **P**, колеблющемся с частотой  $\omega$ , в единицу времени в единицу телесного угла  $d\Theta$ , имеет вид [10.3]:

$$\frac{dW}{d\Theta} = \frac{\omega^4}{(4\pi)^2 \varepsilon_0 c^3} |\mathbf{e}_s \mathbf{P}|^2, \qquad (10.1)$$

где **Р** –вектор,  $\varepsilon_0$  – статическая диэлектрическая проницаемость среды, *с*- скорость света в среде,  $e_S$  –единичный вектор поляризации испущенного света. Величина дипольного момента **Р**, индуцированного светом с напряженностью электрического поля **E**, определяется как

P = & E, (10.2) здесь &- тензор (3х3) поляризуемости материала (тензор КР) с компонентами  $\alpha_{ii}$  (*i*, *j* – х, у и z) имеет вид:

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}.$$
 (10.3)

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<sub>l</sub> этого колебания вблизи точки равновесия ядер:

$$\alpha_{ij}(Q_l) = \alpha_{ij}^0 + (\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_l})_0 Q_l + \frac{1}{2} (\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_l^2})_0 Q_l^2 \dots,$$
(10.4)

Если  $Q_l = Q_{0l} \times \cos(\omega_v t)$  и  $E = E_0 \times \cos(\omega_L t)$ , где  $\omega_v$  - частота колебания, то подставляя (10.4) в (10.2) мы получим для *i*-ой компоненты **P**:

$$P_{i}(\omega_{v},\omega_{L}) = \alpha_{ij}^{0}E_{0j} + \alpha_{ij}^{0}E_{0j}\cos(\omega_{L}t) + \frac{1}{2}(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q_{l}})_{0}E_{oj}Q_{0l}\cos[(\omega_{L} - \omega_{v})t] + \frac{1}{2}(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q_{l}})_{0}E_{oj}Q_{0l}\cos[(\omega_{L} - \omega_{v})t] + \frac{1}{4}(\frac{\partial^{2}\alpha_{ij}}{\partial Q_{l}^{2}})_{0}E_{oj}Q_{0l}^{2}\cos[(\omega_{L} - 2\omega_{v})t] + \frac{1}{4}(\frac{\partial^{2}\alpha_{ij}}{\partial Q_$$

Здесь 2-й член описывает рассеяние на частоте  $\omega_{I}$ . Это так называемое рассеяние, релеевское (упругое) Остальные члены описывают комбинационное (неупругое) рассеяние света с рождением ИЛИ уничтожением колебаний (фононов). 3-й и 4-й члены соответствуют стоксовому КР с частотой  $\omega_s = \omega_L - \omega_v$ , и антистоксову КР с частотой  $\omega_s = \omega_L + \omega_v$ , 5-й и 6-й члены - стоксову и антистоксу КР второго порядка с частотами  $\omega_s = \omega_L - 2\omega_v$  и  $\omega_s = \omega_L + 2\omega_v$ , соответственно. Для нескольких колебаний, например двух (*l* и *m* с частотами  $\omega_{v1}$  и  $\omega_{v2}$ ), в выражении (10.4) появятся члены  $\frac{1}{2} (\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_i \partial Q_m})_0 Q_{0l} Q_{0m}$ , а в (5) косинусы с частотами  $(\omega_L + \omega_{v1} - \omega_{v2}), (\omega_L - \omega_{v1} + \omega_{v2}), (\omega_L + \omega_{v1} + \omega_{v2})$  и  $(\omega_L - \omega_{v1} - \omega_{v2})$ . В результате, в спектре появятся полосы с суммарными и разностными частотами. На рисунке 10.1 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.

**Рис. 10.1.** Слева – схема переходов, формирующих релеевское рассеяние с энергией  $\omega_L$ , 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  $\omega_{v1}$  и  $\omega_{v2}$ , их обертона  $2\omega_{v1}$  и  $2\omega_{v2}$ , а также суммарный тон  $\omega_{v1}+\omega_{v2}$ .

Мощность КР, излучаемую в единицу телесного угла  $d\Theta$  можно получить, подставив (10.5) в (10.1). В случае однофононного рассеяния она имеет вид:

$$\frac{dW^{KP}}{d\Theta} = \frac{\omega_s^4}{(4\pi)^2 \varepsilon_0 c^3} |\mathbf{e}_s \mathbf{6} \mathbf{e}_L|^2 Q_{0l}^2 E_0^2, \qquad (10.7)$$

где  $e_S u e_L$  – 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 (10.7) на мощность возбуждающего излучения W= $\epsilon_0 c E_0^2$ :

$$\frac{d\sigma^{KP}}{d\Theta} = \frac{\omega_s^4}{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2 c^4} \left| \mathbf{e}_s \mathbf{G} \mathbf{e}_L \right|^2 Q_{0l}^2, \qquad (10.8)$$

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

$$\hbar\omega_{\rm L} = \hbar\omega_{\rm s} \pm \hbar\omega_{\rm v}, \tag{10.9}$$

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

$$\boldsymbol{k}_L = \boldsymbol{k}_s \pm \boldsymbol{q} \; , \tag{10.10}$$

где  $k_L$ ,  $k_s$  и q – волновые вектора возбуждающего света, рассеянного света и фонона. Тогда выражение для интенсивностей полос в спектре КР можно записать в виде:

$$\frac{d\sigma^{KP}}{d\Theta d\omega}(\omega) \propto const \times \left| \mathbf{e}_{S} \mathbf{\delta} \mathbf{e}_{L} \right|^{2} \delta(\omega - \omega_{L} + \omega_{v})) \delta(\mathbf{k}_{s} - \mathbf{k}_{L} + \mathbf{q})$$
(10.11)

В этом выражении мы считали, что частота колебания  $\omega_v$  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 (10.11) 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 квантовомеханического подхода [10.2, 10.5]. В то же время, простой взгляд на структуру выражения (10.8) показывает, что наличие линий разных колебаний в спектре КР и их интенсивности зависят не только от значений компонент  $\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_i}$  тензора КР, которые определяются симметрией колебаний и электронной структуры рассеивающих центров или среды в

целом [10.1, 10.2, 10.4], но и от направлений распространения (*k*) и поляризаций (*e*) возбуждающего и рассеянного излучения. Поэтому в спектроскопии КР используются специальные обозначения (обозначения Порто [10.5]), 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 ( $k_s = -k_L$ ) используется черта над направлением рассеянного света:  $X(ZY)\overline{X}$ .



**Рис. 10.2.** 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.

В случае сред, в которых рассеивающие центры (молекулы или нанокристаллы) ориентированы случайным образом, в спектре КР наблюдаются полосы, соответствующие всем колебаниям этих центров, то есть присутствует вклад всех компонент тензора  $\alpha_{ii}$ . При различных геометриях эксперимента, получит лишь определенные можно комбинации компонент тензора. Для кристаллов, однако, оказывается возможным выделение вклада в интенсивность полосы КР определенной компоненты тензора  $\alpha_{ii}$ , для этого необходимо, чтобы поляризации падающего и регистрируемого излучений совпадали с индексами тензора (кристаллографическими компоненты осями кристалла). например, в указанном на рисунке слева примере компоненты  $\alpha_{77}$ .

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 [см<sup>-1</sup>] (1 мэВ = 8069 см<sup>-1</sup>). На рисунке 10.3 в качестве примера приведены спектры КР кристалла ниобата лития (LiNO<sub>3</sub>), полученные при разных геометриях эксперимента.



**Рис. 10.3.** Спектр КР LiNO<sub>3</sub> для различных направлений и поляризаций возбуждающего и рассеянного света [10.1].

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.

#### Нерезонансное КР, основы квантово-механической трактовки

В квантово-механическом описании КР рассматривается как процесс взаимодействия излучения с материальной системой, в котором исходный фотон возбуждающего излучения с энергией  $\hbar\omega_{\rm L}$  исчезает, испускается фотон с энергией  $\hbar\omega_{\rm s}$ , а система переходит из исходного электронного состояния  $\theta$  в конечное электронное состояние f с рождением фонона с энергией  $\hbar\omega_{\rm v}$ . На рисунке 10.4 показана схема переходов, соответствующая нерезонансному однофононному КР


**Рис. 10.4.** 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 (10.11) [10.6]:

$$\frac{d\sigma^{KP}}{d\Theta}(\mathbf{k}_L\omega_L,\mathbf{k}_S\omega_S) = \frac{\omega_L^2\omega_S^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2c^4} \left|K_{f,0}\right|^2 \delta(E_f - E_L + E_S), \qquad (10.12)$$

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:

$$K_{f,0} = \sum_{ij} \left[ \frac{M_{ji} M_{ji} M_{io}}{(\hbar \omega_L - \hbar \omega_i^e - i\hbar \gamma_i)(\hbar \omega_S - \hbar \omega_j^e - i\hbar \gamma_j)} \right].$$
(10.13)

Здесь  $M_{i0} \equiv \langle i | H_{MR} | 0 \rangle$ ,  $M_{ji} \equiv \langle j | H_{EP} | i \rangle$  и  $M_{fj} \equiv \langle f | H_{EP} | j \rangle$  - 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  $H_{EP}$ ;  $\gamma_i$ и  $\gamma_j$  – 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.10.4(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  $\omega_L^4$  (10.12), 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.

#### Резонансное комбинационное рассеяние (РКР)

Другая ситуация реализуется в случае резонансного КР (РКР), когда частота возбуждающего света приближается и совпадает с частотой оптического перехода системы. На рисунке 10.4(б) показан случай резонанса с переходом 0->1. Тогда первый множитель в знаменателе (10.13), 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 (10.12) можно записать в виде:

$$\sigma^{KP} = \frac{d\sigma^{KP}}{d\Theta} = const \times \frac{M_{01}^2 M_{11}^2 M_{01}^2}{(\hbar\omega_L - \hbar\omega_{01} - i\hbar\gamma_{01})^2} \,\delta(E_f - E_L + E_S)\,.$$
(10.14)

данном случае интенсивность КР B зависит OT частоты возбуждающего света  $\omega_L$ , возрастая по мере ее приближения к частоте перехода  $\omega_{01}$  в n раз, где n=( $\omega_{L} - \omega_{01}$ )<sup>2</sup>/ $\gamma_{01}^{2}$ . 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  $\sigma^{KP}(E_L)$  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) все не возможные колебательные состояния системы, а лишь те, симметрия которых отбора допускается правилами процесса KP. Кроме того. определенных геометриях эксперимента в спектрах РКР кристаллов появляется и испытывает резкое усиление эффективности рассеяние на LO фононах, которое было запрещено в случае нерезонансного КР. Последовательное квантовомеханическое описание процесса РКР молекулярными средами можно найти в книгах [10.7–10.9], РКР различными элементарными возбуждениями В кристаллах В монографиях [10.2, 10.4, 10.6 и 10.9], а теорию РКР оптическими

112

фононами в полупроводниковых нанокристаллах в работах [10.10 и 10.11].

### § 10.2. Спектры возбуждения РКР и их использование для изучения электронной структуры квантовых нанокристаллов

КР Зависимость интенсивности полосы ОТ частоты возбуждающего излучения называется спектром возбуждения КР, СВ КР этой полосы. Как мы видим максимум СВ КР совпадает с энергией исследуемой оптического перехода В 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, аналогичных используемым в экспериментах по регистрации спектров возбуждения люминесценции (СВЛ), описываемых в параграфе 8. Следует здесь обратить внимание на разницу в способе получения СВЛ и СВ КР. Для записи СВЛ необходимо фиксировать детектируемую длину волны люминесценции и регистрировать изменение ее интенсивности при изменении длины волны возбуждающего света. В случае СВ КР надо для каждой длины возбуждающего света записывать спектр KP, измерять волны соответствующую интенсивность полосы КР И далее строить зависимость интенсивности КТ как функцию частоты возбуждающего света. В то же время следует отметить трудности в измерении реальных интенсивностей в спектрах полос РКР. Действительно, и возбуждающее и рассеянное излучение в этом случае попадает в область поглощения исследуемой системы, что может привести к поглощению излучений. Приведем здесь выражение, которое позволяет учесть эффекты поглощения в широко используемой для регистрации РКР геометрии обратного рассеяния  $A(BC)\overline{A}$ , где A,B и C – X, Y и Z:

$$I^{KP} = I_{H3M}^{KP} \frac{(\alpha_L + \alpha_S)L}{(1 - R_L)(1 - R_S)\{1 - \exp[-(\alpha_L + \alpha_S)L]\}},$$
(10.15)

где  $I^{KP}$  и  $I^{KP}_{_{\rm ИЗM}}$  – реальная и измеряемая интенсивности КР от образца,  $\alpha_L$  и  $\alpha_S$  – коэффициенты поглощения, а R<sub>L</sub> и R<sub>S</sub> – коэффициенты отражения соответственно возбуждающего и рассеянного излучения. L – толщина образца, с которой регистрируется спектр КР.

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 [10.12]. Действительно, из-за эффекта

размерного квантования спектры поглощения квантовых точек сильно отличались от спектров соответствующего объемного материала, что делало невозможным отнесение. На рисунке 10.5 для иллюстрации приведены спектры РКР квантовых точек разного химического состава и



Рис. 10.5. Спектры поглощения, РКР (вставка) и спектры возбуждения КР квантовых точек разного состава и размера: (a) CdS<sub>0.1</sub>Se<sub>0.9</sub> с радиусом 1.3 нм и (б) CdS<sub>0.65</sub>Se<sub>0.35</sub> с радиусом 2.5 нм. СВ КР построены для 10 различных длин волн возбуждающего излучения.

размера: (а)  $CdS_{0.1}Se_{0.9}$  с радиусом 1.3 нм и (б)  $CdS_{0.65}Se_{0.35}$  с радиусом 2.5 нм, а также соответствующие спектры поглощения и CB KP для 10 различных длин волн возбуждающего излучения. Сначала было показано, что частоты фононов в спектрах PKP образцов с квантовыми точками соответствуют именно материалу состава  $CdS_{0.1}Se_{0.9}$  (полосы 206 см<sup>-1</sup> – CdSe мода и 280 см<sup>-1</sup> - CdS мода) и  $CdS_{0.65}Se_{0.35}$  (полосы 209 см<sup>-1</sup> – CdSe мода и 290 см<sup>-1</sup> - CdS мода). Оказалось, что CB KP этими модами практически совпадает с положением длинноволновой полосы поглощения образцов. Откуда следует вывод, что наблюдаемые полосы поглощения связаны с оптическими переходами именно в квантовых точках данного материала, энергии которых модифицированы за счет эффектов размерного квантования.

Перед тем как привести примеры использования спектроскопии КР при исследовании фононного спектра нанокристаллов приведем кратко общие сведения об особенностях фононной энергетической структуры нанокристаллов.

#### § 10.3. 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 рисунке10.6. Наличие границ приводит к тому, что упругие колебания



**Рис.10.6.** Схема, иллюстрирующая переход от непрерывного спектра продольных и поперечных оптических и акустических фононов объемного кристалла в дискретный спектр колебательных состояний сферический квантовой точки [10.13].

становятся стоячими волнами, с набором дискретных энергетических состояний с характерными квантовыми числами. Теоретическое описание параметров конфайнментных фононов в нанокристаллах можно найти в [10.13]. Отметим здесь только несколько специфических особенностей фононной структуры нанокристаллов. В связи с увеличением вклада поверхности в в спектрах КР нанокристаллов помимо продольных (LO) и поперечных (TO) оптических фононов становятся интенсивными, т. н. поверхностные оптические фононы (SO)

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

статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости материала квантовой точки, а  $\varepsilon_M$  - статическая диэлектрическая проницаемость окружающей среды. Наличие зависимости от  $\varepsilon_M$  предоставляет новые возможности для исследования влияния матрицы на фононную подсистему квантовых точек [10.14].

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. 10.6). Это обстоятельство, в частности, позволяет использовать спектроскопию КР для характеризации химического состава нанокристаллов с размерами, превышающими 1.5-2 нм. Тем не менее, в некоторых случаях, этот

эффект необходимо учитывать. На рисунке 10.7 в качестве примера показано, как частота F2g фонона наноалмаза начинает зависеть от размеров нанокристаллов меньше 5 нм. Поскольку образец содержит нанокристаллы с достаточно широким распределением по размерам, то результирующая полоса КР неоднородно уширена, демонстрируя как общий сдвиг к меньшим частотам, так и асимметрию низкочастотного Форма асимметрично уширенной полосы КР крыла полосы. положение ее максимума могут быть описаны аналитически. Поэтому ее быть использован анализ может для определения размеров нанокристаллов алмаза.



**Рис. 10.7.** Спектр КР образцов наночастиц алмаза с разным средним размером в области полосы 1332 см<sup>-1</sup>, соответствующей F<sub>2g</sub> фонону. Точками показаны экспериментальные спектры, линиями – расчет с использованием модели, учитывающей зависимость частоты фонона от размеров нанокристалла. Видно, что начиная с размеров ~5 нм и меньше полоса КР ассиметрично уширяется и сдвигается в область меньших частот. [15]

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 больше частота. Акустические фононы большинства размер, тем сильной дисперсией, материалов обладают довольно поэтому зависимость их частот от размеров нанокристаллов может быть зарегистрирована в широком диапазоне размеров от единиц до ста нанометров. Для нанокристалов 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<sub>L</sub> и поперечной v<sub>T</sub> скоростей звука [10.13]:

 $\omega_{nl}^{S(T)} = \frac{v_{L(T)}\xi_{n,l}}{R}$ , где  $\xi_{nl} - n$ -й корень функции Бесселя *l*-го порядка (j<sub>1</sub>  $(\xi_{nl})=0)$ , для сфероидальных колебаний l=0. Отметим здесь, что в отличие от конфайнментных 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.

#### § 10.4. Низкочастотное КР: определение размеров нанокристаллов

При обычных для твердотельных сред скоростях звука порядка 10<sup>4</sup> м/с частоты акустических фононов, соответствующие наноструктурам с размерами от 2 до 100 нм, лежат в низкочастотной области спектра КР (100 – 2 см<sup>-1</sup>). 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 эффективного метода является необходимость 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. Среди отечественных спектрометров двойные комбинационного рассеяния света следует отметить монохроматоры ДФС-24 и ДФС-52, выпускавшиеся ЛОМО. 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. Здесь следует отметить, что фирма Renishaw для своего спектрометра микро-КР "InVia Raman Microscope" предлагает узкополосный фильтр NExT, позволяющий получать спектры КР в области до 10 см<sup>-1</sup>.

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 нижайшей по частоте сферической моде, полностью поляризовано, что позволяет ее легко идентифицировать. Резонансы низших порядков с n = 1 локализованы преимущественно вблизи поверхности частиц, поэтому их амплитуда в значительной мере зависит от упругих свойств среды. Если упругие свойства матрицы и частицы близки, то при их полном контакте амплитуда поверхностных колебаний уменьшается. Таким образом, НКР на упругих колебаниях наночастиц несет информацию о взаимодействии в двухфазной системе частицы – среда.

Спектры НКР удается зарегистрировать не только от наночастиц с четко выраженной фазовой границей, но также от наноразмерных областей, отличающихся от матрицы своей структурой. В качестве примера на рисунке 10.8 приведем спектры НКР, иллюстрирующие процесс превращения титаносодержащего цинковоалюмосиликатного стекла в стеклокристаллических материал – ситалл в результате



**Рис. 10.8.** Спектры НКР образцов титаносодержащих цинковоалюмосиликатных стекол для разных режимов термообработки. Спектры снизу вверх соответствуют увеличению температуры термообработки. Стрелками показано положение низкочастотной полосы, соответствующей сфероидальной моде нанокристаллитов.

термообработки.

При термообработке в стеклянной матрице возникают и растут наноразмерные кристаллиты, отличающиеся по структуре от матрицы. На рисунке видно, при увеличении температуры частота что поляризованной полосы В спектре НКР, соответствующая сфероидальной моде акустического фонона монотонно уменьшается от 54 до 20 см<sup>-1</sup>. Это соответствует увеличению размеров (2R) нанокристаллита от 4,0 до 10,3 нм.

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 оптических переходов будут наблюдаться спектром полосы акустических фононов, соответствующие нанокристаллам только определенного размера. Следовательно, изменение частоты возбуждения приведет к изменению спектра РНКР, анализ которого совместно с анализом размерной зависимости спектров поглощения ансамбля позволяет определить размерные зависимости фононного спектра квантовых точек. Вышесказанное проиллюстрировано на рисунке 10.9. Здесь показаны: слева - спектры РНКР образца стекла с внедренными квантовыми точками CdS<sub>0.64</sub>Se<sub>0.36</sub> с широким распределением по размерам со средним радиусом 2,52 нм, возбужденные излучением с разной длиной волны, и справа - спектры РНКР двух ансамблей квантовых точек С разным средним размером, возбуждаемые излучением двух разных длин волн. Действительно, на рисунке слева видно, что при уменьшении длины волны, когда в резонанс попадают точки, уменьшающиеся по размеру, частота полосы увеличивается. Аналогичное поведение видно и на рисунке справа для ансамбля 2. В то же время возбуждение разных ансамблей излучением с одной длиной волны 514,5 нм, резонирующей с переходом в квантовых точках одного размера, дает идентичные спектры РНКР (b и c, слева).



**Рис. 10.9.** 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 (c). 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, (c) – ансамбля 1при возбуждении 514,5 нм.

# § 10.5. Гигантское КР света – реализация усиления локальных оптических полей вблизи металлических наночастиц

Эффективность КР может быть резко увеличена при использовании спектроскопии, т.н. гигантского КР, ГКР (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) [10.16]. Эта техника использует, в частности, эффект сильного усиления напряженности оптических полей по сравнению с исходным лазерным полем вблизи поверхности наночастиц или наноразмерных шероховатостей серебра и золота при резонансном возбуждении в них коллективных колебаний электронного газа – локальных плазмонов, частота которых зависит от размеров и формы металлических наночастиц. На рисунке 10.10 приведены спектры возбуждения локальных плазмонов наночастиц серебра, золота и меди сферической формы и в форме вытянутого эллипсоида.



**Рис.10.10.** Спектры возбуждения локальных плазмонов наночастиц серебра, золота и меди сферической формы и в форме вытянутого эллипсоида.

Усиленное локальное поле практически экспоненциально уменьшается с удалением от поверхности наночастиц с характерным параметром близким к ее радиусу. Однако, если вблизи поверхности находится молекула или исследуемая наночастица, то интенсивность КР ее колебаниями может увеличиться на 3-5 порядков. В случае, когда длинноволновый оптический переход молекулы или нанокристалла перекрывается по энергии с плазмонным резонансом, наблюдается дополнительное, хотя И не пропорциональное, увеличение интенсивности ГКР за счет вклада молекулярного резонанса резонансное ГКР. Общее увеличение интенсивности может достигать 10<sup>9</sup> раз, позволяя регистрировать колебательные спектры от одной молекулы или квантовой точки. Наибольший коэффициент усиления наблюдается возрастание для наночастиц серебра, поскольку

интенсивности локального поля пропорционально  $(\text{Re}(\varepsilon)/\text{Im}(\varepsilon))^2$ , где  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость материала, которое максимально для серебра.

ГКР-активные среды формируются либо на поверхности подложек, либо в виде коллоидных растворов наночастиц [10.16]. В первом случае используют либо металлические электроды, поверхность шероховатой делается в нужном диапазоне которых размеров неоднородностей с помощью окислительно-восстановительного цикла в электрохимической ячейке, либо островковые пленки металлов, получаемые на твердотельных подложках путем распыления паров Коллоидные вакууме. растворы изолированных металла В металлических наночастиц с диаметром 10-100 нм приготавливают путем восстановления солей этих металлов в водном растворе различными восстанавливающими агентами. Контроль размеров и осуществляется методами формы частиц обычно электронной микроскопии. Привлекательной особенностью таких коллоидных систем возможность контролируемой агрегации является наночастиц кластеры большего размера, что позволяет сдвигать плазменную резонансную частоту в удобную область спектра. Усиление КР в коллоидных системах может достигать 10<sup>7</sup>. Для использования метода должны быть ГКР исследуемые объекты В тесном контакте С поверхностью Тесный металлических наночастиц. контакт полупроводниковых и металлических наночастиц можно обеспечить в электростатического водных растворах путем взаимодействия разноименно заряженных частиц. Аналогичным образом может быть достигнута адсорбция на шероховатой поверхности электрода. В случае островковых пленок возможно два варианта: разбавленный раствор квантовых точек наносится на поверхность пленки и высушивается, либо на поверхность, покрытую квантовыми точками напыляется металл с последующим образованием островковых пленок металла. Очевидно, что последнее может быть использовано и для получения спектров ГКТ от самоорганизованных квантовых точек.

## ГЛАВА 11. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОСТРУКТУР: ДВУХФОТОННО ВОЗБУЖДАЕМАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И РЕЗОНАНСНОЕ ГИПЕРКОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ

с Наряду традиционными методами люминесцентной спектроскопии И спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния света, анализ вторичного свечения сред при резонансном двухфотонном возбуждении позволяет получать в одном эксперименте информацию как об их электронной и колебательной подсистемах, так и об электрон-колебательном взаимодействии. Особенностью процессов, приводящих к двухфотонно возбуждаемому вторичному свечению, является отличие правил отбора как для электронных переходов, по сравнению с методами, использующими однофотонный резонанс (однофотонное поглощение (ОФП), люминесценция при ОФП, РКР и т.д.), так и для колебательных переходов, по сравнению с РКР и ИК поглощением. В этом случае оказывается возможным получение недоступной ранее информации [11.1 – 11.3].

Под двухфотонно возбуждаемым вторичным свечением (ДФВС) подразумевают совокупность процессов резонансных гипер-релеевского и гипер-комбинационного рассеяний (РГРР и РГКР, соответственно), а также процессов двухфотонно возбуждаемой люминесценции (ДФЛ), в том числе резонансной, или бесфононной (РЛ), и люминесценции с участием фононов. РГРР и РГКР являются трехфотонными процессами, в которых взаимодействие системы с двумя фотонами частоты  $\omega_L$ приводит к рассеянию одного фотона: в случае РГРР с удвоенной частотой (2 $\omega_L$ ), а для РГКР с частотой 2 $\omega_L$  –  $\Omega$ , где  $\Omega$  – частота колебательного возбуждения системы. Резонансное возрастание эффективности процессов при совпадении суммарной энергии инициирующих фотонов с энергией электронных состояний сред дает возможность анализа последних по спектрам возбуждения РГРР и РГКР. В случае резонанса имеет место также процесс реального заселения резонансных состояний в результате двухфотонного поглощения с последующей РЛ (с частотой 20) и люминесценции с участием фононов (с частотой  $2\omega_L - \Omega$ ).

# 11.1. Методы и техника двухфотонно возбуждаемого вторичного свечения

Эффективность двухфотонного возбуждения существенно (на 3–6 порядков величины) меньше, чем эффективность однофотонного возбуждения вторичного свечения систем. В частности, в отсутствии резонансов напряженности возбуждающих ГКР оптических полей уже сопоставимы со значениями, при которых возможен электрический пробой исследуемого материала (E~10<sup>6</sup> B/см, интенсивность излучения

до ГВт/см<sup>2</sup>). Например, при пиковой мощности в 1 МВТ сигналы ГКР фотоотсчета на импульс. составляют менее одного Поэтому в экспериментах по двухфотонному возбуждению обычно применяют импульсные лазеры с большой частотой следования импульсов с относительно небольшой мощностью. Использование субпикосекундных импульсов, существенно увеличивает эффективность возбуждения. Однако для регистрации полос ГКР (как и КР), которые достаточно малую спектральную ширину, необходимо имеют возбуждающее спектрально узкое излучение, использовать что ограничивает снизу длительность импульсов возбуждения величинами порядка 10 пс. Оптимальным источником возбуждения можно считать твердотельные лазеры, например ИАГ:Nd с акусто-оптическим модулятором, которые выдают последовательность импульсов на длине волны 1.06 мкм с длительностью в диапазоне 10-30 нс и частотой следования до 100 кГц. Для возбуждения резонансного ГКР и ДФЛ перестраиваемые используют лазеры на кристалле сапфира, активированного титаном. Такие лазеры, накачиваемые второй (0,53)ИАГ:Nd гармоникой мкм) лазера С акусто-оптическим модулятором, имеют полосу перестройки излучения с длительностью импульсов 10-30 нс в диапазоне от 700 до 950 нм с мощностью импульсов, достаточной для регистрации двухфотонно возбуждаемых регистрация спектров РГКР спектров. Важно, что ДФЛ И осуществляется в спектральной области вблизи удвоенной частоты возбуждающего излучения. Поэтому проблема спектрального подавления возбуждающего излучения, рассеянного на образце, здесь не столь важна, как в спектроскопии КР. Это позволяет использовать для диспергирования спектров РГКР и ДФЛ светосильные спектрографы. Для регистрации спектров необходимо использовать многоканальные детекторы на основе охлаждаемых до температур жидкого азота ПЗСматриц [11.2].

# 11.2. Резонансное гиперкомбинационное рассеяние (РГКР) и его возможности при исследовании квантовых точек [11.1 -11.3]

гипер-комбинационного Пусть В результате рассеяния рассеивающий центр переходит из состояния *i* в состояние *f*. Схемы переходов соответствующие (а) нерезонансному ГКР и (б) резонансному ГКР и ДФЛ показаны на рисунке 11.1. Тогда энергия излучения системы из случайным образом ориентированных N рассеивающих центров в единицу времени, интегрированная по направлениям всем И поляризациям рассеянного света, определяется выражением:

$$P_{i \to f}(E_L) = N \times I^2 \times \sigma_{i \to f}(E_L)$$
(11.1)

где *I* - поток возбуждающих фотонов, а  $\sigma_i \rightarrow f(E_L)$  - поперечное сечение гипер-комбинационного рассеяния:

$$\sigma_{i \to f}(E_L) = \frac{8E_L E_S^3}{3c^3\hbar^2} \left| \sum_{\rho\sigma\tau} e_S^{\rho} \beta_{i \to f}^{\rho\sigma\tau}(E_L) e_L^{\sigma} e_L^{\tau} \right|^2$$
(11.2)

где  $E_L$  и  $E_S$  – энергии возбуждающих и рассеянных фотонов,  $e^{\rho_S}$  и  $e^{\sigma_L}$ ,  $e^{\tau_L}$  - единичные векторы поляризации рассеянного и возбуждающего света;  $\rho$ ,  $\sigma$ ,  $\tau \equiv x$ , y, z - оси в системе координат, связанной с рассеивающим центром;  $\beta_{i\to f}^{\rho\sigma\tau}(E_L)$  – квадратичная поляризуемость (или гиперполяризуемость). В общем случае  $\beta_{i\to f}^{\rho\sigma\tau}(E_L)$  является тензором 3 ранга и имеет 27 независимых компонент, однако, при возбуждении гиперрассеяния двумя фотонами одинаковой энергии  $E_L$  и при рассмотрении резонансных особенностей, ее можно представить в виде:

$$\beta_{\rho\sigma\tau}^{if}(E_{L}) = 2\sum_{rs} \left[ \frac{M_{\rho}^{fs} M_{o}^{sr} M_{\tau}^{ri}}{(E_{si} - 2E_{L} - i\hbar\Gamma_{si})(E_{ri} - E_{L} - i\hbar\Gamma_{ri})} \right]$$
(11.3)

где  $M_{\rho}^{fr} = \langle f | M_{\rho} | r \rangle$  - матричные элементы проекции дипольного момента перехода из состояния *r* в состояние *f* на ось  $\rho$ ; *r*, *s* – индексы двух промежуточных состояний, а  $\Gamma_{ij}$  - ширина перехода  $i \rightarrow j$ . Выражение (1.3) также описывает РГРР при i = f. В условиях точного двухфотонного резонанса ( $E_{si} = 2E_L$ ) становится эффективным процесс ДФЛ с реальным заселением уровня  $|s\rangle$  и с последующим излучательным распадом на нижележащие уровни. Распад может происходить на те же состояния, что и РГКР, формируя аналогичный



**Рис. 11.1.** Схемы переходов соответствующие (а) нерезонансному ГКР и (б) резонансному ГКР и ДФЛ. *i*, *f* и *r* ,*s* (1.2.3) – начальное, конечное и промежуточные состояния процесса ГКР и ДФЛ.  $\hbar \omega_{s,lu}$  – энергия рассеянного фотона или фотона люминесценции.

резонансными особенностями, спектр вторичного свечения с описываемыми (1.3). Соответствие между РГКР и ДФЛ аналогично соотношению между РКР и люминесценцией: их относительный вклад в интенсивность вторичного свечения при двухфотонном возбуждении определяется релаксационными параметрами состояния  $|s\rangle$ :  $P^{P\Gamma KP}/P^{Д\Phi Л} =$  $T_2^*/T_1$ , где  $T_2^*$  и  $T_1$  - времена чистой фазовой релаксации и релаксации населенности. В принципе, ширины полос в спектрах РГКР и ДФЛ различны: в первом случае спектральная ширина определяется шириной конечного состояния процесса, а во втором – шириной резонансного состояния  $|s\rangle$ . При большой величине последней (молекулы в растворах) могут быть разделены спектрально. Разделение также процессы возможно временных измерениях, при когда длительность возбуждающих импульсов короче времени резонансного жизни состояния: РГКР имеет место только в момент действия импульса, а ДФЛ затухает со скоростью, определяемой временем жизни состояния  $|s\rangle$ . Важно, что квазистационарные спектры обоих типов свечения несут аналогичную информацию об энергетическом спектре возбуждений системы и их взаимодействии, а сопоставление временной эволюции спектров дают сведения о динамике электронных возбуждений.

#### РГКР и РГРР нанокристаллами CdS; анализ спектров возбуждения

Приведем пример использования спектроскопии РГКР и РГРР для электронной структуры КТ CdS с размерами, исследования В соответствующими режиму сильного конфайнмента (средний радиус нанокристаллов, R<sub>0</sub> = 1,8 нм, R<sub>ex</sub> = 3,2 нм). Спектры возбуждались импульсным излучением перестраиваемого по частоте Ті-сапфирового лазера с удвоенной энергией фотонов, попадающих в область нижних квантово-размерных электрон-дырочных переходов. Использовалась 90° эксперимента, вторичное излучение диспергировалось геометрия монохроматором регистрировалось простым И c помощью многоканальной диодной линейки, охлаждаемой до -30°C. Спектральное разрешение ~4 мэВ (25 см<sup>-1</sup>). На Рис. 11.2 (слева) показаны типичные спектры вторичного свечения КТ для нескольких значений энергий возбуждающих фотонов, содержащие сравнимые по интенсивности полосы РГРР и РГКР LO фононами. Наблюдение (здесь и ранее) в спектрах РГКР только полос LO фононов свидетельствует преобладании электрон-фононного взаимодействия фрелиховского типа в КТ на основе CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>. Сопоставление спектров возбуждения РГРР и РГКР со спектром ОФП (Рис. 11.2) подтверждает резонансный характер



**Рис. 11.2.** Слева: спектры двухфотонно возбуждаемого вторичного свечения КТ CdS при разных энергиях возбуждающих фотонов (О и S - полосы РГКР (RHRS) и РГКР (RHRS) LO фононами, соответственно). Справа: спектры возбуждения РГКР и РГРР в сопоставлении со спектром ОФП (OPA) образца (справа).

двухфотонного возбуждения. В то же время найдено, что максимумы спектров возбуждения смещены относительно соответствующих пиков ОФП, причем низкоэнергетические максимумы испытывают синий, а высокоэнергетические – красный сдвиг. Анализ результатов в рамках приближения эффективной массы и простейшей двухзонной модели КΤ энергетической структуры с бесконечным сферическим потенциальным барьером позволил отнести наблюдаемые максимумы к двухфотонным резонансам, соответствующим возбуждению электрондырочных пар в конфайнментные состояния с полным угловым моментом l = 1. Эти состояния не наблюдаются в ОФП, где правила отбора разрешают возбуждение электрон-дырочной пары только в состояния с l = 0. Анализ диаграмм возможных каналов рассеяния и правил отбора для оптических переходов показал, что в спектрах возбуждения РГРР и РГКР должны наблюдаться резонансы, сдвинутые ΟΦΠ относительно максимумов В спектре В соответствии С экспериментальными наблюдениями. В рамках упомянутой выше модели измерение величины сдвигов позволяет оценить эффективные массы электронов и дырок в исследуемых КТ, что и было сделано с использованием синего сдвига между максимумами ОФП и спектра возбуждения РГРР. Полученные значения оказались весьма близки к соответствующим величинам В объеме, что оправдывает И

использование приближения эффективной массы для описания CdS KT.

Сопоставление возможных вкладов различных каналов процессов РГКР и РГРР в наблюдаемые сигналы позволило заключить, что для изучаемых КТ главный вклад в РГКР вносят недиагональные матричные элементы фрелиховского взаимодействия. Это обстоятельство, в частности, приводит к сравнимым величинам сигналов РГРР и РГКР, что контрастирует с отношением сигналов релеевского и комбинационного рассеяний в аналогичных системах.

# ГЛАВА 12. МЕТОДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МИКРОСКОПИИ И МИКРОСКОПИИ КР

### § 12.1. Введение в оптическую микроскопию

В настоящее время оптическая микроскопия – это целый комплекс методов получения сильно увеличенных изображений объектов и деталей их структуры [12.1]. 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  $\lambda$  – 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  $d_{nn} = 1,22\lambda/(A + A'')$ , где A и A'' – числовые апертуры объектива и конденсора микроскопа (значения апертур гравируются на оправах). Поэтому наблюдать раздельно элементы объекта с размерами меньшими предельного разрешения микроскопа невозможно. Повысить разрешающую способность микроскопа можно, только увеличивая А за счет повышения показателя преломления n. Это осуществляется в иммерсионных системах, в которых предельное значение А 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 [12.2].

### § 12.2. Методы оптической микроскопии [12.3-12.5]

Приведем здесь краткое описание методов, используемых в оптической микроскопии. 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.

Метод светлого поля в проходящем свете (МСПП) применяется при исследовании прозрачных препаратов с включенными в них структурами, поглощающими свет. Таковы, например, окрашенные биологических шлифы срезы тканей, тонкие 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 12.1 представлена оптическая схема микроскопа проходящего света.



Рис. 12.1. 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.

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. 12.2). 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.



**Рис. 12.2**. 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.

Метод темного поля в проходящем свете (МТПП) применяется для получения изображений прозрачных не поглощающих объектов (Рис.11.3). 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 бо́льший или ме́ньший показатель преломления они имеют по сравнению с окружающей средой.



**Рис.12.3.** 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 12.4. 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. 12.4.** 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  $\lambda - длина$ волны света, n<sub>0</sub>, n<sub>m</sub> – показатели преломления частицы и окружающей среды, соответственно, а t – толщина частицы. Этот метод является модификацией МФК: оба они основаны на интерференции лучей, прошедших через микрочастицу и миновавших ее. Как и МФК, этот метод позволяет наблюдать прозрачные и малоконтрастные объекты, но случае МИК их изображения могут быть и разноцветными В (интерференционные цвета). Отличие МИК заключается главным образом в возможности, используя специальные компенсаторы, с высокой точностью (до  $\frac{1}{300} \lambda$ ) измерять разности хода, вносимые Частным микрообъектами. случаем МИК является метод дифференциального интерференционного контраста (DIC), при котором

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

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 анизотропных объектов проявляются свойства 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 помощью анализатора С 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.

таких микроскопов обычно выполняются так, Узлы чтобы обеспечить точные измерения взаимной ориентации плоскости объекта: окуляры снабжаются перекрестием, поляризации И 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 чтобы в их линзах отсутствовали внутренние напряжения, так. 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.

#### § 12.3. Принципы люминесцентной микроскопии [12.6]

Рассмотрим подробно технику люминесцентной более микроскопии (ЛМ), которая широко используется в микробиологии, в микрохимическом анализе, в дефектоскопии, а также для изучения люминесцирующими морфологии образованных структур, полупроводниковыми металлическими нанокристаллами. ИЛИ Разнообразие применений с высокой контрастностью связаны изображения люминесцирующего объекта на темном фоне, а также с ценностью информации о составе и свойствах исследуемых объектов, которую можно получить, зная интенсивность и спектральный состав их люминесцентного излучения.

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 источникаосветителя 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 к глазу наблюдателя (или излучения) приемник только свет люминесценции. B на люминесцентной микроскопии используют как освещение препаратов сверху (через объектив, который в этом случае служит и конденсором), так и снизу, через обычный конденсор. Наблюдение при освещении сверху иногда называют «люминесцентной микроскопией в отраженном свете» (этот термин условен — люминесценция не является отражением света). Люминесцентную микроскопию в отраженном свете часто сочетают с такими методами контрастирования, как фазовый контраст и/или DIC

Для документирования изображений, изучения объектов со слабой интенсивностью свечения или люминесцирующих в УФ и ИК области фотографирование спектра используются И 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). Оптическая система микроскопа при фото- и видеосъемке требует некоторой перестройки оптической схемы. Многие современные микроскопы вмонтированные имеют адаптеры, позволяющие присоединять к микроскопу фото- или видеокамеры и проектировать изображения объектов на двухмерную ПЗС-матрицу детектора.

Люминесцентные микроскопы обычно оснащаются набором светофильтров, подбирая которые сменных 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 (и очень яркое) излучение лампы сверхвысокого давления (газоразрядные источники света). В источника возбуждения также применяются наборы качестве 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 12.5. Для разделения возбуждающего и люминесцентного излучения используют интерференционную светоделительную пластинку (опак–иллюминатор).



**Рис. 12.5.** 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).

Эта схема имеет ряд преимуществ:

a) светоделительная пластинка с многослойным диэлектрическим покрытием избирательно отражает на объект более 90% света, возбуждающего люминесценцию, и практически полностью пропускает более длинноволновое излучение люминесценции, что позволяет существенно дискриминировать возбуждающее излучение;

б) объектив микроскопа служит одновременно конденсором осветительной системы; поэтому при использовании высокоапертурных препарата объективов освещённость И соответственно яркость люминесценции возрастают пропорционально четвёртой степени апертуры объектива;

в) люминесцентную микроскопию можно сочетать с методами контрастирования (например, фазовым контрастом и/или DIC) при освещении снизу через дополнительный конденсор микроскопа.

Эта схема используется в большинстве промышленно изготавливаемых люминесцентных микроскопов. На рисунке 12.6 в качестве примера приведена фотография люминесцентного микроскопа Leica DM RXA2, выпускаемого фирмой Leica Microsystems.



Рис. 12.6. Люминесцентный микроскоп Leica DM RXA2 фирмы Leica Microsystems.

Важно заметить, что при возбуждения люминесценции в синефиолетовой, 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 [12.2], на рисунке 12.7 показаны люминесцентные упорядоченной изображения: (a) 2D-структуры с фотоннокристаллическими свойствами, сформированной ИЗ сферических кластеров, состоящих плотноупакованных ИХ нанокристаллов, образованных И (G) дендритных структур, ИЗ нанокристаллов CdSe/ZnS.



**Рис. 12.7.** Люминесцентные изображения: (а) упорядоченных 2D-структур, сформированных из сферических микрочастиц, состоящих 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 поляризационных 12.8 показаны примеры люминесцентных изображений дендритных структур квантовых точек. ИХ демонстрирующие разную структуру дендритов (I и II), полученных в разных условиях [12.2].



Рис. 12.8. Дендритные структуры из квантовых точек CdSe/ZnS. (а) и (б) изображение Люминесцентное дендритов **(I)** И поляризационное изображение дендритов (I), демонстрирующее люминесцентное четырехкратную симметрию двулучепреломления дендритов. (в) и (г) Поляризационное люминесцентное изображение дендритов (II), двулучепреломления; демонстрирующее двукратную симметрию наблюдаемую в скрещенных поляроидах с ориентацией относительно друг друга на 45<sup>0</sup>.

#### Люминесцентные лазерные сканирующие микроскопы

Развитие техники люминесцентной микроскопии привело к созданию люминесцентных лазерных сканирующих микроскопов [12.6], получать люминесцентные изображения которые позволяют С дифракционно ограниченным пространственным разрешением. Здесь в возбуждения используется набор качестве источника лазеров, коллимированное монохроматическое излучение излучающих 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. Таким образом, речь идет о возникновении цифровой компьютерной микроскопии, обладающей возможностями одновременного анализа большого числа данных.

#### § 12.4. 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 [12.7], которая позволяет получать трехмерные (XYZ) пространственные изображения особенность исследуемых объектов. Основная 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. На рисунке 12.9 сравнивается ряд изображений, полученных в традиционном (a), (b) и (c) и лазерном конфокальном (d), (e) и (f) люминесцентных микроскопах [12.6].



**Confocal and Widefield Fluorescence Microscopy** 

**Рис.12.9.** Люминесцентные изображения биологических структур, полученные в традиционном люминесцентном [(a), (b) и (c)] и лазерном конфокальном люминесцентном микроскопах [(d), (e) и (f)].

Видно, что на изображениях, полученных на конфокальном микроскопе существенно лучше видны детали структур, как окрашенных люминесцирующим красителем (a, b, d и e), так и обладающих собственной люминесценцией (с и f).

### Принцип работы конфокального микроскопа

В настоящее время наибольшее распространение получила лазерная сканирующая конфокальная микроскопия (LSCM – Laser Scanning Confocal Microscopy) [12.8, 12.9]. Простейшая схема, иллюстрирующая принцип действия LSCM приведена на рисунке 12.10



Рис. 12.10. 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<sub>k</sub>y<sub>k</sub>), находящейся в фокальной плоскости с вертикальной координатой (z<sub>n</sub>). Далее путем сканирования образца или перемещения лазерного фокуса строится двумерное люминесцентное изображение z<sub>n</sub>-среза образца. При пошаговой перефокусировке объектива или смещении образца по вертикали фокальное пятно перемещается в новые плоскости получаются (срезы), лля кажлой которых двухмерные ИЗ люминесцентные изображения. Набор 2D изображений используется для трехмерного люминесцентного компьютерного синтеза (XYZ) 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 построения трехмерных дальнейшего программного изображений. Конфокальная микроскопия обеспечивает увеличение контраста изображения, что приводит к возможности разрешения элементов объекта, имеющих разницу в интенсивности люминесценции до 200:1.

Компьютерное построение и анализ изображений требует здесь сложного программного обеспечения. В большинстве случаев пакеты программ конфокальной микроскопии не ограничены оптическими срезами, перпендикулярными (ХҮ) плоскости, срезы также могут быть собраны и показаны в поперечных плоскостях. Вертикальные сечения в XZ и YZ плоскостях (параллельных оптической оси микроскопа) производятся большинством конфокальных программ. Практически, вертикальные сечения получаются комбинированием ряда ХУ сканов, взятых по оси Z, и затем рассчитываются представления интенсивности флуоресценции в этих плоскостях. Трехмерные пакеты программ могут использоваться для создания или одного трехмерного изображения объекта или видеоряда, собранных от различных изображений в объеме объекта. Эти последовательности часто подражают эффекту вращения или подобного пространственного преобразования, которое увеличивает оценку трехмерного характера объекта. Кроме того, многие программы позволяют исследователям провести измерения длины, объема и параметры изображений, глубины, a определенные такие как непрозрачность, могут быть в интерактивном режиме изменены для демонстрации внутренней структуры объекта.

Дополнительные преимущества лазерной сканирующей конфокальной микроскопии заключается в способности использовать электронное увеличение при изменении области сканирования лазером без смены объектива. Эту особенность называют фактором масштабирования, обычно получения используют И ДЛЯ пространственного изображения, разрешения изменяя период сканирования лазером. Увеличение фактора масштабирования уменьшает область сканирования объекта и одновременно уменьшает время сканирования.

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.

### § 12.5. Микроспектрофлуориметры и техника микроскопии КР

Основной задачей люминесцентной микроскопии является определение формы, взаимного расположения размеров И люминесцирующих или помеченных люминесцирующими метками элементов исследуемых объектов. Обычно спектральное положение полос люминесценции элементов или люминесцентных меток известно, интересующих поэтому выделения полос люминесценции ЛЛЯ используют стандартные наборы полосовых фильтров. Однако в ряде и спектры люминесценции случаев происхождение 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 целей используются микроспектрофлуориметры этих люминесцентные микроскопы, В которых вместо полосовых светофильтров В канале регистрации используются спектрометры различного типа с одно или многоканальными детекторами, регистрировать спектры позволяющие 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 микроскопа конфокального 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 приборов место среди такого типа занимают микроспектрометры регистрации спектров комбинационного ДЛЯ рассеяния – спектрометр микро-КР (MicroRaman Spectrometer). С помощью такого спектрометра возможно получение спектров КР и, информации о химическом составе, следовательно, структуре и напряжениях исследуемых образцах дифракционным В с пространственным разрешением. В общих чертах конструкция микроспектрометра рамановского аналогична конструкции микроспектрофлуориметра основе сканирующего на лазерного 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 используются максимально рассеянного света светосильные спектрометры с достаточно большой разрешающей способностью, оборудованные многоканальным детектором (как правило, это ПЗСкамера с максимально возможным вплоть до температуры жидкого азота охлаждением для уменьшения собственных шумов). Использование многоканального детектора, одновременно регистрирующего большой участок спектра KP, существенно повышает чувствительность измерений. Для подавления возбуждающего света используются полосовые голографические фильтры (ночь-фильтры, Notch-Filter) с коэффициентом подавления до 10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> раз. К сожалению, ширина полосы таких фильтров достаточно велика, что обычно делает невозможным регистрацию спектров КР в области частот меньших 100 см<sup>-1</sup> (исключение составляет узкополосный фильтр NExT Renishaw, позволяющий получать спектры КР в области до 10 см<sup>-1</sup> лля микро-КР "InVia"). Использование для подавления спектрометра 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 12.11 приведена типичная схема спектрометра микро-КР с двумя лазерами для возбуждения КР, голографическим ночь-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.



Рис. 12.11. Пример типичной схемы спектрометра микро-КР: ИФ1 и ИФ2 – интерференционные фильтры на 532 нм и 632,8 нм, НФ – нейтральный фильтр переменной плотности, СД-О/П – светоделитель с отражением О% и пропусканием П%, РП – расширитель светового пучка, ИБС – источник белого света, ГФ – узкополосный голографический фильтр (ночь-фильтр), 3 – зеркало, УЗ – удаляемое зеркало, Д – диафрагма, А – анализатор поляризации, Л – линза, В – видеокамера, ПС – пьезостолик с исследуемым образцом, МО – монокуляр для визуального контроля образца, лазер 532,1 нм и Не-Ne лазер – источники возбуждающего излучения.

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<sup>-1</sup>) разрешением серийно выпускаются несколькими фирмами, среди которых следует отметить Renishaw, Англия [12.11] с прибором "InVia" (Рис. 12.12(а)) и HoribaJobinYvon, Франция с мо спектрометром микро-КР "LabRAM" [12.12] (Рис. 12.12(б))



(б)



**Рис. 12.12.** Спектрометры микро-КР: (a) InVia фирмы Renishaw и (б) LabRAM фирмы HoribaJobinYvon.

Эти приборы могут также работать в конфокальном режиме со сверхвысоким пространственным разрешением. Например, при возбуждении КР излучением 632,8 нм Не-Ne лазера с диафрагмой в 100 мкм достигается пространственное разрешение 250 нм в ХҮ плоскости с Z-разрешением в 1,7 мкм.

Ниже приведены примеры двумерных карт химического состава образцов (Рис. 12.13) или механических напряжений в образце



**Рис. 12.13.** Изображение пространственного распределения химического состава шлифа образца породы: анатаз (TiO<sub>2</sub>) – серые области, гематит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – темные области. Область сканирования – 500 мкм х 320 мкм. Проанализировано 67 200 спектров КР. Общее время накопления – 20 мин. (Рис. 11.14), рассчитанные на основе карт КР, полученных с использованием спектрометра микро-КР InVia фирмы Renishaw.



Рис.12.14. Изображение образца поверхности тонкой пластины Si-Ge с напряженной структурой. Карта показывает пространственные области (светлые полосы и участки), где частота Si-Si колебания отличается на ~0.2 cm<sup>-1</sup> от частоты колебания (510 cm<sup>-1</sup>) в отсутствии напряжения. Область сканирования – 129 мкм х 130 мкм. Записано 55000 спектров. Время накопления спектров – 13 мин.

## ГЛАВА 13. БЛИЖНЕПОЛЬНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОСТРУКТУР

Изложенные выше методы оптической спектроскопии 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 случае использования конфокальной пределом, что В микролюминесцентной и микро-рамановской техники составляет примерно половину длины волны света (200-350 нм), позволяя получать лишь усредненную наноструктуре или по ансамблю ПО наночастиц информацию. В то же время развитие наноиндустрии требует методов экспресс-контроля параметров наноструктур таких как размер, форма и взаимное расположение, а также химический состав, внутренняя локальных структура И наличие механических напряжений с пространственное разрешением в единицы и десятки нм.

Этим условиям удовлетворяет современная ближнепольная сканирующая оптическая микроскопия, БСОМ (Near-field Scanning NSOM Optical *Microscopy*, [13.1]), использующая качестве В светоподводящих элементов сверхтонкие оптические или металлические зонды. Эта техника позволяют получать сигналы люминесценции и комбинационного рассеяния света c субдифракционным пространственным разрешение. Возможность регистрации И последующего анализа сигналов КР особенно важна, поскольку позволяет получать информацию о локальном химическом составе и механических напряжениях наноструктур.

# § 13.1. Физические основы ближнепольной сканирующей оптической микроскопии (БСОМ)

основана на возможности БСОМ эффектов использования пространственной локализации электромагнитного поля Т.Ч. В И оптического в области меньше длины волны. Наиболее просто возникновение такой локализации может быть проиллюстрировано на примере электромагнитных полей, генерируемых осциллирующим электрическим диполем, показанных на рисунке 13.1. 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 ~R<sup>3</sup>, где R – плечо диполя, и не распространяются, образуя так называемое эванесцентное, или ближнее поле.


**Рис. 13.1.** 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 распространяющейся Анализ В волне. пространственной структуры ближнего поля может быть произведен с пробного диполя малых пространственно помощью размеров, перемещаемого (сканируемого) области ближнего В 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 Первый локализации оптических полей. возникновение эванесцентного поля, соответствующего ближнему полю диполя, при прохождении света через (отверстие) апертуру с размерами много меньше длины волны (d  $<< \lambda$ , 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 [13.2]. Это так называемый апертурный метод. Второй метод – это использование реального электрического диполя с размерами <<  $\lambda$ , осциллирующего в оптической области спектра – безапертурный метод. Хорошими кандидатами здесь полупроводниковые квантовые точки являются 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 [13.3], но для использования в оптике метод апертурной БСОМ был предложен только спустя более 50 лет [13.4].

### § 13.2. Апертурные методы БСОМ

зависимости В типа используемых OT ЗОНДОВ, различают апертурный и безапертурный БСОМ. Остановимся сначала на наиболее распространенной апертурной БСОМ, в которой используются зонды, представляющие собой заостренные оптические световолы С поверхностью покрытой слоем металла за исключением малой апертуры с размерами 10-50 нм кончике зонда. На рисунке 13.2 приведены основные схемы, используемые в апертурной БСОМ для освещения образца и сбора вторичного излучения (слева направо):



Рис. 13.2. Схемы освещения образца и сбора вторичного излучения в апертурной БСОМ.

1. Ближнепольное возбуждение (1 и 2), вторичное излучение собирается в дальней зоне классической оптикой. В этих схемах – минимальный уровень фоновой засветки и максимальная чувствительность.

2. Ближнепольный сбор вторичного излучения через волоконный зонд (схемы 3, 4 и 5), при этом возбуждение происходит:

а) при помощи классической дальнепольной оптики (схема 3);

б) через волоконный зонд (схема 4), этот режим обычно дает наивысшее пространственное разрешение, но в то же время наименьшую интенсивность сигнала;

в) при освещении образца при помощи полного внутреннего отражения (схема 5). В этом случае для сбора света можно использовать зонд без покрытия. Эта схема наиболее проста в реализации.

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<sup>-4</sup>, 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 [13.5].

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.

Приведем здесь две типичные (1 и 2 на рис. 12.2)принципиальные схемы получения спектров люминесценции и КР объектов на прозрачных и непрозрачных подложках с использованием БСОМ с апертурным оптическим зондом. На рисунке 13.3 представлена схема исследования отдельных наноструктур; расположенных ЛЛЯ на прозрачной подложке. Возбуждение осуществляется в ближнем поле с помощью апертурного зонда на конце волоконно-оптического световода; а сбор люминесценции или рассеянного наноструктурами излучения осуществляется в дальней зоне высокоапертурным микрообъективом.



Рис.13.3. Принципиальная схема апертурной БСОМ при изучении наноструктур на прозрачной подложке. 1 – пьезоэлектрический сканатор; 2 – пьезовибратор; 3 – волоконно-оптический зонд с апертурой на конце острия; 4 – образец; 5 – трехкоординатный сканирующий пьезоэлектрический столик; 6 – высокоапертурный микрообъектив; 7 – лазер; 8 – объектив; 9 – цифровая видеокамера; 10 – линза; 11 – светоделитель; 12 – узкополосный ночьфильтр; 13 – линза; 14 – монитор; 15 – спектрометр; 16 – ПЗС-детектор; 17 – ФЭУ; 18; 20 – интерфейсная электроника; 19 – ЭВМ; 21 – модулятор.

Волоконно-оптический зонд (3) атомно-силового микроскопа с устанавливается помощью сканатора (1)на оптической оси микрообъектива (6) с объектом (4) в ближней зоне. Излучение лазера (7) объективом (8).Сканирование вводится В волокно объекта осуществляется пьезоэлектрическим столиком (5) или сканатором АСМ. Рассеянное излучение с помощью микрообъектива (6) направляется на светоделитель (11). После светоделителя часть излучения фокусируется объективом (13) на входной щели спектрометра (15) для регистрации рамановского или люминесцентного спектров с помощью ПЗС матрицы (16); а часть – направляется на видеокамеру (9) с монитором (14) для наблюдения изображения объекта, фокусировки возбуждающего излучения и острия волоконно-оптического зонда (3). Перед входной спектрометра установлен узкополосный фильтр шелью (12): блокирующий лазерное возбуждающее излучение. Управление работой различных узлов прибора; регистрация и обработка спектров и топографического изображения объекта осуществляются с помощью компьютера (19) и модулятора рода работы (21).

На рисунке 13.4 представлена схема для исследования наноструктур; расположенных на непрозрачной подложке. В этом случае сбор рассеянного излучения и люминесценции осуществляется в дальней зоне микрообъективом со стороны поверхности объекта под острым углом к апертурному зонду. Здесь рассеянное объектом излучение собирается микрообъективом (6) со стороны объекта направляется в спектрометр (15) для регистрации рамановского и люминесцентного спектров.



Рис.13.4. Принципиальная схема апертурного БСОМ для исследования наноструктур на непрозрачных подложках: 1–8 – аналогичны элементам схемы на Рис. 12.3, 9 – светоделитель; 10 – линза; 11 – цифровая видеокамера; 12 – монитор; 13 – узкополосный блокирующий фильтр; 14 – объектив; 15 – спектрометр; 16 – ПЗС-детектор; 17 – ФЭУ; 18; 19 – интерфейсная электроника; 20 – ЭВМ; 21 – модулятор.

В качестве еще одного примера реализации апертурной БСОМ (схема 4 на рис. 13.2) на рисунке 12.5 приведем данные, полученные с помощью ближнепольного рамановский спектрометра "Nanonics NSOM/AFM-100/Renishaw Raman microscope", который представляет собой комбинированную ACM/микро-КР систему, позволяющую проводить прямое сравнение ACM и КР изображений.



**Рис. 13.5.** (а) Общий вид БСОМ Nanonics NSOM/AFM-100/Renishaw Raman microscope. (б) Схема возбуждения и сбора оптического излучения с помощью оптоволоконного зонда комбинированная с АСМ кантиливером. (в) КР изображение образца 21х21 мкм порошка алмаза на кремниевой подложке. Анализ по характерной полосе алмаза 1332 см<sup>-1</sup>. (г) и (д) АСМ (г) и КР (д) изображения Si/SiO<sub>2</sub> структуры, полученные одновременно. КР изображение структуры получено с использованием линии 521 см<sup>-1</sup> кремния.

### § 13.3. Безапертурная БСОМ

Поскольку эта техника предполагает использование сильного ближнего поля изолированного диполя с большой силой осциллятора, проблема практической возникает реализации. Наиболее его подходящим кандидатом является использование коллективных электронного колебаний газа, локализованных В металлических наночастицах или вблизи острия заостренного металлического зонда (локальных плазмонах, ЛП), резонансно возбужденных светом. Выше, в параграфе 10 (Рис. 10.10), уже говорилось о параметрах ЛП резонансов в наночастицах серебра, золота и меди, формирующих интенсивные локальные (ближние) поля у поверхности наночастиц и используемых в спектроскопии гигантского КР адсорбированными молекулами или квантовыми точками. В англоязычной литературе этот метод получил название усиленное поверхностью КР (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS). В случае безапертурной БСОМ речь идет об использовании ближнего поля одной такой наночастицы, например, закрепленной на вершине диэлектрического зонда, который сканирует исследуемую наноструктуру, приводя к существенному увеличению

или КР люминесценции ee локального объема. интенсивности Реализовать такой зонд, однако, чрезвычайно трудно, поэтому на практике используется заостренный металлический зонд, вблизи острия которого также резонансно возбуждаются ЛП, формирующие ближнее в локальном объеме вблизи острия зонда с напряженностью поле 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 13.6).



**Рис. 13.6.** 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.

Поскольку этот вариант техники безапертурной БСОМ, получивший название усиленное острием КР (Tip-Enhanced Raman Scattering, TERS) [13.6-13.10] основан на резонансном эффекте, 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 13.7 приведены результаты расчетов напряженности (а) и интенсивности (б) оптического поля вблизи острия золотого (a) и серебряного (б) зондов, показывающие, что у вершины зонда напряженность может увеличиться практически в ~20 и ~100 раз,  $E_{\text{ЛОК}}(\omega_{\text{B}}, \mathbf{R}) = K(\omega_{\text{B}}, \mathbf{R}) \times$ соответственно:  $E_{\rm B}(\omega_{\rm B}),$ где  $K(\omega_B, R)$ коэффициент усиления, зависящий от частоты возбуждения  $\omega_{\rm B}$  и от расстояния от острия зонда R. Интенсивность поля возбуждения В  $|\mathbf{K}(\boldsymbol{\omega}_{\mathrm{B}},\mathbf{R})|^2$ раз. что приводит к соответствующему возрастает возрастанию эффективности возбуждения оптических диполей,



**Рис. 13.7.** (а) Возрастание напряженности электрического поля вблизи золотого при боковом освещении линейно поляризованным лазерным светом [13.11]. (б) Аналогичный расчет для серебряного зонда при освещении линейно поляризованным светом, падающим под углом 45<sup>0</sup> к оси зонда [13.12]. В обоих случаях считается, что реализуется оптимальное резонансное возбуждение ЛП.

ответственных за люминесценцию или рассеяние от исследуемых наноструктур, находящихся на расстоянии R от вершины зонда. Напомним, что это вторичное свечение с частотой ω<sub>вт</sub>, которая, вообще частоты лазерного отличаться ОТ может говоря, поля, И С  $I_{BT}^{E}(\omega_{BT}) = \left| K(\omega_{B}, R) \right|^{2} \times I_{BT}^{0}(\omega_{BT}),$ превышающей интенсивностью интенсивность сигналов в отсутствии зонда в  $|K(\omega_B, R)|^2$  раз, может регистрироваться в дальней зоне. Однако индуцированные диполи объектов с частотой  $\omega_{\rm BT}$  тоже имеют интенсивное ближнее поле, которое, в свою очередь, может эффективно возбуждать в острие ЛП на этой частоте, если она также попадает в спектральную область ЛП резонанса. В результате, в дальней зоне регистрируется также излучение ЛП на частоте вторичного свечения исследуемого объекта ω<sub>ВТ</sub>,  $|K(\omega_{\rm B},R)|^2 \times |K(\omega_{\rm BT},R)|^2$  pas которого В превышает интенсивность интенсивность сигналов в отсутствии зонда. Легко видеть, что для К равного 20 (Au) и 100 (Ag) увеличение интенсивности вторичного свечения точечного объекта у самой вершины острия (в области локального поля) теоретически может достигать величин 10<sup>5</sup> и 10<sup>8</sup>, соответственно, в случае если  $\omega_B \approx \omega_{BT}$  совпадают с максимумом резонанса. В случае ω<sub>В</sub>≠ω<sub>ВТ</sub>, для оценки суммарного коэффициента усиления необходимо учитывать частотную зависимость  $|K(\omega,R)|^2$ , которая фактически совпадает с формой спектральной полосы ЛП резонанса (Рис. 10.10). Отметим здесь, что наибольшее значение усиления характерно для КР, где частоты полос рассеяния не слишком сильно отличаются от частоты возбуждающего света.

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 интенсивны, чем спектры люминесценции. Использование менее металлических покрытых или металлом зондов, практически атомно-силовой сканирующей туннельной И идентичных зондам одновременно получать АСМ (СТМ) и позволяет микроскопии, оптические (рамановские) изображения объектов (рисунок 13.8).



**Рис. 13.8.** Иллюстрация работы ACM/КР микроскопа, который дает как ACM, так и КР изображения с высоким пространственным разрешением. Локальная область нанометрового размера может быть проанализирована с точки зрения химического состава, структуры и напряжений.

К особенности метода, которая усложняет его реализацию по сравнению с апертурной БСОМ, следует отнести исключительную важность оптимизации конструкции зонда. Действительно, предельные параметры метода TERS, как по чувствительности, так и по разрешению реализуются случае совпадения только В точного частоты возбуждающего излучения с ЛП резонансом острия зонда, спектральное которого добротность (коэффициент усиления) положение И определяется не только материалом, но и размером и формой. В то же геометрическими время, изготовление металлических зондов с обеспечивающими параметрами, воспроизводимые значения локализации коэффициента усиления поля, является трудной И технологической задачей. 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  $S_{nub} \sim (\lambda)^2$ . 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:  $K^4 \times S_{\pi 0 \kappa} \ge S_{\pi u \phi}$ , т.е.  $K^4 \ge 2500$  при диаметре фокального поля в 10 нм и λ=500 нм.

На рисунке 13.9 приведены основные схемы, используемые в безапертурной БСОМ (TERS микроскопии) для освещения и сбора вторичного излучения от образцов на прозрачных (1) и (4), а также на непрозрачных подложках (2) и (3):



**Рис. 13.9.** Схемы освещения образца и сбора вторичного излучения в безапертурной БСОМ для образцов на прозрачных 1, 4 и непрозрачных 2.3 подложках. Закрашенный кружок – область усиленного локального поля. 1–3 возбуждение ЛП с помощью классической оптики, 4 – в геометрии полного внутреннего отражения.

На рисунке 13.10 приведена принципиальная схема безапертурного БСОМ с совмещенными каналами возбуждения и сбора рассеянного излучения для исследования наноразмерных структур на прозрачной подложке при фокусировке лазерного излучения на острие зонда.



Рис. 13.10. Принципиальная схема безапертурного БСОМ для исследования прозрачных объектов с совмещенными каналами возбуждения и сбора рассеянного излучения: 1 – пьезоэлектрический сканатор АСМ; 2 пьезовибратор; 3 - металлический нанозонд с кварцевым резонатором; 4 – образец; 5 – сканирующий ХҮZ пьезоэлектрический столик; 6 –. микрообъектив; 7 – лазер; 8 – 9 расширитель лазерного пучка; 9; 11 – телескопическая система; 10 – темнопольная диафрагма; 12 – кольцевое зеркало; 13 – видеокамера; 14 – линза; 15 – полупрозрачное зеркало; 16 – монитор; 17 – ночь-фильтр; 18 – линза 19 – спектрометр; 20 – ПЗС-детектор; 21 – ФЭУ; 22; 24 – интерфейсная электроника; 23 – компьютер; 25 – модулятор.

При образцов исследовании массивных представляется целесообразным использовать один и тот же высокоапертурный микрообъектив как для подсветки металлического зонда; так и для сбора дальней зоне. На 13.11 света в рисунке представлена схема безапертурного БСОМ с совмещенными каналами возбуждения и сбора рассеянного излучения или люминесценции лля исследования наноразмерных структур на непрозрачных подложках с использованием металлического зонла.



Рис. 13.11. Принципиальная схема безапертурного БСОМ с совмещенными каналами освещения и сбора света для исследования непрозрачных объектов: 1 – пьезоэлектрический сканатор; 2 – пьезовибратор; 3 – металлический нанозонд с кварцевым резонатором; 4 – образец; 5 – пьезоэлектрический трехкоординатный столик: сканирующий 6 высокоапертурный микрообъектив; 7 – светоделитель; 8 – расширитель лазерного пучка; 9 – лазер; 10 – светоделитель; 11 – объектив; 12, 13 – ПЗСкамера изображения и монитор; 14 – ночь-фильтр; 15 – объектив; 16 – спектрометр; 17 – ПЗС-детектор; 18 – ФЭУ; 19; 21 – интерфейсная электроника; 20 – ЭВМ; 22 – коммутатор рода работы.

В качестве примера, демонстрирующего возможность использования усиленных локальных полей вблизи острия серебряного зонда в безапертурном БСОМ, работающим по схеме с совмещенными каналами возбуждения и сбора рассеянного излучения (Рис. 13.10), на рисунке 13.12 приведены спектры КР от нанокристаллов биомолекул аденина, полученные с использованием техники TERS и микро-КР [13.10]. Этот эксперимент демонстрирует существенное увеличение интенсивности КР в присутствии металлического зонда.



**Рис. 12.12.** Спектры КР нанокристаллов молекул аденина, полученные с использованием техники TERS (а) и микро-КР (b), демонстрирующие эффект усиления интенсивности КР объектами вблизи острия металлического зонда [13.10].

На рисунке 132.13 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 [13.13]. Поскольку объекты были непрозрачны, использовалась схема БСОМ, показанная на рисунке 13.10.



**Рис. 13.13.** 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) [13.13].

Приведенные выше результаты демонстрируют наличие локального усиления оптических полей вблизи острий металлических

зондов и возможность использования этого в БСОМ спектроскопии. XY Субдифракционное пространственное TERS разрешение микроскопии было показано на примере специально приготовленной тест-структуры, состоящей из чередующихся полосок кремния и двуокиси кремния, приведенной слева на рисунке 13.14. Рельеф этой поверхности поперек кремниевых полосок был прецизионно измерен при помощи ACM с тем же серебряным зондом, который использовался для получения сигнала TERS. При освещении острия зонда лазерным светом и его перемещении поперек полосок были зарегистрированы КР  $CM^{-1}$ . изменения интенсивности полосы кремния 521 соответствующие пространственному изменению химического состава образца с пространственным разрешением до 100 нм [13.12].

В последнее время апертурные и безапертурные БСОМ активно разрабатываются (и уже выпускаются) рядом известных фирм – производителей спектральной аппаратуры. Например, компания Jasco International Co. Ltd выпускает ближнепольные люминесцентные



**Рис. 13.14.** Слева: (A) – Схематичное изображение сечения образца с чередующимися полосками Si и SiO<sub>2</sub>; (B) – атомно-силовое изображение образца при сканировании поперек полосок. Справа: изменение интенсивности полосы КР кремния 521 см<sup>-1</sup> при перемещении серебряного зонда поперек полосок. Кривые A и B получены при использовании двух разных зондов. Кривая (C) – получена при перемещении зонда в отсутствии возбуждающего света. [13.12].

спектрометры серии "NFS-230/330/230С" с пространственным разрешением до 50 нм [13.14], фирма Renishaw в сотрудничестве с Nanonics Imaging Ltd. выпускает ближнепольный рамановский спектрометр "Nanonics NSOM/AFM-100/Renishaw Raman microscope" [13.15], фирма НТ-МДТ ближнепольный микроскоп «ИНТЕГРА Спектра» [13.16].

## ГЛАВА 14. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ИЗУЧЕНИЯ ДИНАМИКИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В НАНОСТРУКТУРАХ

# § 14.1. Иерархия 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 конфайнмента.

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 [14.1]:

### 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<sup>-1</sup>-10<sup>3</sup> 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 ансамбля, энергетической оптических откликов то есть времен релаксации носителей: прямые временные измерения нарастания и затухания люминесценции с использованием техники коррелированного счета одиночных фотонов [14.2] (диапазон времен 0.1–1000 нс) и стриккамеры [14.3] (2–100 пс), а также различные варианты техники накачказондирование, НЗ [13.4] и метода ап-конверсии, АП [14.5], которые имеют нижнюю границу временного разрешения, определяемую длительностью возбуждающего импульса.





На рисунке 14.1 приведены схемы переходов, иллюстрирующие релаксационные процессы в системах с дискретными энергетическим спектром, наблюдаемые в люминесценции, наведенном поглощении и рассеянии света, прямыми методами и методом H3, а также соответствующие временные эволюции сигналов.

# § 14.2. 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 14.2 иллюстрирующая принцип работы приведена схема, техники синхронного детектирования при возбуждении образца непрерывным источником излучения.





Возбуждающее непрерывное излучение прерывается обтюратором с частотой о. Если вторичное излучение образца индуцировано возбуждающим, то в нем всегда есть компонент, модулированный с частотой  $\omega$ , приводящий к появлению электрического сигнала с детектора на той же частоте. Этот сигнал усиливается узкополосным резонансным усилителем, настроенным на ю, и подается на один из синхронного детектора. Детектор выдает входов напряжение. пропорциональное амплитуде переменного сигнала только в том случае, когда на его второй вход подается опорное напряжение с той же частотой фазой. Опорное напряжение формируется И при модулированного света. отраженного детектировании части ОТ полупрозрачнго 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  $\omega$  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  $\omega_{\rm M}$ . Тогда может быть резонансно усилен и детектирован сигнал с частотой  $\omega \pm \omega_{\rm M}$ . В этом случае опорное напряжение задается внешним генератором сигналов. Схема применяется и в случае импульсного возбуждения с высокой частотой повторения импульсов  $\omega_{\rm H} >> \omega_{\rm M}$ .

### § 14.3. Техника коррелированного счета одиночных фотонов [14.2]

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 генератора импульс запуска электронной схемы (преобразователя пилообразного напряжения время-амплитуда). Принцип время-амплитудного преобразования, применяемого при затухания коррелированного измерении времен методом счета одиночных фотонов, показан на рисунке 14.3. 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 напряжение в этот момент генератора пилообразного напряжения соответствует определенному каналу многоканального анализатора, где регистрируется событие прихода фотона люминесценции через время *t* после возбуждения. Если вероятность Р 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

163

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  $\omega_{\Pi}$ , что обеспечивает регистрацию достаточно большого числа фотонов люминесценции за время счета  $\Delta T$ :

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

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. 14.3.** 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.

При использовании лазеров с частотой повторения более чем 40 МГц для запуска системы преобразования временных сигналов в импульсы напряжения используют сами фотоны люминесценции. Напряжение же сбрасывают с помощью следующего лазерного импульса. Такой способ соответствует обращению времени и дает распределение вероятности P(T-t), где T – промежуток времени между соседними лазерными импульсами.

Метод коррелированного счета одиночных фотонов используется, например, для измерения времен релаксации в специализированном лазерном сканирующем люминесцентном микроскопе MicroTime100 [14.6], блок-схема которого приведена на рисунке 14.4 слева.





**Рис. 14.4.** Слева - схема установки MicroTime100 (PicoQuant, Германия): 1 – исследуемый образец, 2 – люминесцентный микроскоп (BX-51), 3 – устройство сканирования объекта лазерным излучением, 4 – диодный пикосекундный импульсный лазер (LDH-P-C-405-B), 5 – приемник излучения (PMA 185-P-M), 6 – блок питания и контроля лазера (PDL 800-B), 7 – персональный компьютер со встроенной платой для проведения временных измерений TimeHarp 200 и программным обеспечением для обработки данных SPT-2 "SymPhoTime". Справа – пример двумерной (XY) карты времен затухания люминесценции дендритной структуры, образованной из люминесцирующих нанокристаллов CdSe/ZnS.

Прибор MicroTime100 построен базе «прямого» на микроскопа. возбуждения люминесцентного Для используется полупроводниковый лазер с длиной волны 405 нм, максимальной частотой следования импульсов 40 МГц, длительностью импульсов Частоту следования импульсов, а также интенсивность ~70 пс. излучения можно регулировать. Излучение от диодного лазера (4) с помощью оптоволоконного кабеля вводится в микроскоп (2) через устройство, помощью которого лазерный специальное с луч ХҮ-сканирование объекта с осуществляет 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 оптоволокна заводится в приемник излучения (5), ФЭУ с областью спектральной чувствительности в 300-820 нм. Далее сигналы с устройств (5) и (6) подаются в компьютер, где производится анализ данных, который позволяет получать не только люминесцентные изображения области сканирования, но и двумерные карты времен затухания люминесценции (Рис. 14.4 справа).

#### § 14.4. Стрик-камера: прямые измерения кинетики люминесценции

Наилучший вариант для временных измерений в области 2 – 100 пс это стрик-камера [14.3]. Современные стрик-камеры обеспечивают суб-пикосекундное временное разрешение при однократном измерении

и 10 пс в режиме синхронного сканирования при достаточно высокой чувствительности. На рисунке 14.5 приведена схема, поясняющая принцип работы стрик-камеры. Анализируемое излучение, возбужденное коротким импульсом света, фотокатод. освещает фотоэлектроны, эмитирующий число которых пропорционально света. Они ускоряются полем и пролетают через интенсивности



Рис. 14.5. Принципиальная схема работы стрик-камеры [14.3].

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 позволяют одновременно получать щели, которые спектральную и временную информацию о сигнале. В этом случае люминесценция предварительно разлагается в спектр с помощью фокальная плоскость спектрографа, которого проецируется на фотокатод чтобы стрик камеры ось дисперсии была так, перпендикулярна направлению отклонения электронов. В результате, могут быть одновременно измерены времена затухания различных участков спектра. На рисунке 14.6 работа такой стрик камеры продемонстрирована на примере измерения кинетики люминесценции полупроводника GaAlAs температуре 77К. Образец возбуждался излучением 580 нм от лазера на красителе, накачиваемого импульсным излучением 2-й гармоники YAG:Nd лазера с синхронизацией мод. Люминесценция разлагалась в спектр с помощью спектрографа и затем временная эволюция линий в спектре анализировалась с использованием стрик-камеры. На рисунке 14.6 слева видно, что в формировании спектра принимают участие переходы в основное состояние из двух возбужденных (770 нм и 815 нм) с существенно разными временами релаксации.



**Рис. 14.6.** Пример спектрально-временного анализа люминесценции соединения GaAlAs с помощью двумерной стрик-камеры [14.3].

Основным недостатком метода является малый динамический диапазон измерения интенсивности люминесценции (100-300).

#### **§ 14.5.** Техника ап-конверсии [14.1]

Этот метод позволяет измерять слабые сигналы люминесценции с разрешением ограниченным длительностью временным лазерного Экспериментально ап-конверсии импульса. техника реализуется следующим образом. Выходящий пучок импульсного лазера с частотой ω<sub>в</sub> 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 14.7



Рис. 14.7 Схема эксперимента по измерению временной эволюции люминесценции методом ап-конверсии.[14.1]

Угол между двумя пучками и кристалл сориентированы так, чтобы условия фазового синхронизма удовлетворялись для генерации суммарной гармоники частоты возбуждения и частоты максимума полосы люминесценции ( $\omega_{\rm B} + \omega_{\rm II}$ ). Сигнал суммарной гармоники, который селектируется 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 14.7, эволюция интенсивности энергией фотонов люминесценции данной измеряется С 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 компонент спектра люминесценции. Здесь, волн однако, есть существенное ограничение: по мере приближения длины волны люминесценции к длине волны лазера возникает сильный сигнал второй лазерного излучения, маскирующий полезный сигнал. гармоники Избежать этого можно используя два синхронно генерирующих импульсы лазера с разными длинами волн.

#### § 14.6. Метод накачка-зондирование

Этот метод является одним из наиболее общих методов спектроскопии с временным разрешением. В простейшем варианте H3 спектроскопии возбуждающее «вырожденной» импульсное последовательность импульсов от излучение (обычно 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.13.1). Временное разрешение шириной импульса определяется лазера И случайным метода 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 H3 используется для изучения эволюции во времени самых разных оптических откликов образца после его возбуждения импульсом накачки: отражения, поглощения, люминесценции комбинационного рассеяния света. На рисунке 13.8 приведена общая



**Рис.14.8.** Общая принципиальная схема использования метода накачказондирование для изучения временной эволюции оптических откликов образца. [14.1]

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

Простейшим вариантом НЗ спектроскопии является регистрация изменений в отражении или пропускании образца, индуцированных импульсом накачки. Пробный пучок обычно много слабее пучка накачки. Пятно пробного пучка на образце в идеале должно быть меньше, чем пятно от пучка накачки, так чтобы зондировать область с фотовозбуждений. постоянной плотностью При исследовании пропускания обычно измеряются изменения пропускания пробного пучка, индуцированные импульсами накачки, в зависимости от времени задержки между импульсами накачки и пробы. Часто используется техника синхронного детектирования, когда интенсивность пучка прерывается звуковой частотой. При накачки наличии co индуцированных изменений пропускания, интенсивность пробного пучка оказывается слабо модулированой с той же частотой. Сигнал модуляции может быть легко усилен электронными средствами. Иногда каждый из пучков модулируется двумя разными частотами. Тогда изменения интенсивности пробного пучка выделяются и усиливаются на разностных или суммарных частотах. Такая техника не требует быстрых фотоприемников. Данные обычно представляются форме В нормированного дифференциального пропускания:  $\Delta T/T_0 = (T - T_0) / T_0$ - изменения в пропускании, индуцированные накачкой, деленные на пропускание в отсутствии накачки. Спектр дифференциального

169

пропускания может быть получен либо при изменении длины волны пробного лазера или путем спектрального анализа прошедшего пробного света с помощью спектрометра, если в качестве пробы используется «белый» континуум. Спектрограф с диодной линейкой или ССО матрицей предпочтительнее. Аналогично проводится анализ и отраженного света. Возможен вариант, когда используется поляризованная накачка, анализируются обе поляризованные a компоненты пробного излучения.

В случае невырожденной НЗ спектроскопии предметом временного анализа может быть вторичное излучение образца, индуцируемое пробным пучком: люминесценция или комбинационное рассеяние света (Рис. 14.1), интенсивность которых зависит от динамики релаксации фотовозбуждений в образце после импульса накачки.

### ГЛАВА 15. ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В НАНОСТРУКТУРНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

# **§ 15.1.** Интерферометрическая литография в наноструктурных технологиях [15.1, 15.2]

Интерферометрическая литография – интерференция небольшого числа когерентных световых пучков, является мощной техникой для изготовления разнообразных структур, представляющих интерес для нанотехнологии. Особое внимание уделяется развитию различных вариантов техники интерферометрической литографии, а также установлению физических пределов для достижения максимально возможного пространственного разрешение.

Использование иммерсионной техники позволяет получать в результате однократной засветки структуры с минимальным размером элементов  $\lambda/4n$ , где  $\lambda$  – длина волны оптического излучения, n – показатель преломления иммерсионного материала. В настоящее время с использованием излучения 193 нм эксимерного лазера и сверхчистой воды в качестве иммерсионной среды оказалось возможным получить структуры с предельным размером в 34 нм. При использовании нелинейно-оптической иммерсионной среды, предоставляющей возможность удвоения и утроения частоты возбуждающего излучения, допустимое пространственное предельно разрешение интерферометрической литографии может быть увеличено соответственно в 2 и 3 раза.

Возможность совмещения интерферометрической литографии с другими методами и разнообразие модификаций этого метода позволяет рассматривать его как перспективный недорогой метод изготовления наноструктурированных материалов. Область его применений может быть существенно расширена за счет использования многократных экспозиций, источников света с отличающимися длинами волн, а также при одновременном использовании с другими литографическими методами, например, электронно-пучковой литографией.

Важно, что без потери пространственного разрешения метод может быть использован для работы с различными материалами. Среди многообразных областей применения интерферометрической литографии наноразмерную модификацию следует отметить топологии полупроводниковых гетероструктур, выращиваемых методами молекулярно-пучковой эпитаксии, манипуляции нанопотоками жидкой для сепарирования биологических структур, разделение и среды манипуляция магнитными наночастицами для увеличения плотности записи информации. Так же очевидна перспективность использования интерферометрической литографии при создании элементов обратную нанофотоники, обеспечивающих СВЯЗЬ, таких как

171

распределенные Брегговские отражатели и трехмерные фотонные кристаллы, а также метаматериалы с отрицательным показателем преломления для различных применений.

### ГЛАВА 16. РЕАЛИЗАЦИЯ УЗКОПОЛОСНОГО ОПТИЧЕСКОГО ФИЛЬТРА ФАБРИ-ПЕРО НА БАЗЕ ТРЕХСЛОЙНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ

# § 16.1. Интерференционные явления в многослойных пленочных наноструктурах

Интерференционные фильтры Фабри-Перо, являются основными многих современных измерительных комплексов vзлами лля исследования узких спектральных линий при разработке наноструктур 16.2]. Рассмотрим особенности конструкции [16.1, уникального виде трехслойной интерферометра Фабри-Перо в наноструктуры, характеризующегося высокой надежностью разрешающей И способностью (от  $5 \times 10^{4}$  до  $8 \times 10^{6}$ ).

В общем случае интерференционные фильтры Фабри-Перо состоят из двух параллельных прозрачных пластинок, на которые наносится слой с высоким коэффициентом отражения, разделенных промежутком.



Рис. 16.1. Схема многолучевого интерферометра Фабри-Перо

Благодаря многолучевой интерференции света, прошедшего через фокусе собирающей наблюдаются пластины, В ЛИНЗЫ можно интерференционные кольца. Если разность хода между **ДВVМЯ** последующими лучами кратна длине волны, то фильтр имеет максимум пропускания, если не кратно, то пропускание уменьшается (рис. 16.2). В интерференционных фильтрах большое значение имеет расстояние между пластинками h, которое влияет на положение максимумов интерференции (рис. 16.1). Сканирования спектра в интерферометре осуществляется путем изменения расстояния h.



**Рис. 16.2.** Распределение интенсивности излучения после прохождения фильтра (*h*=1 *см*, *n*=1)

Хотя интерферометр Фабри-Перо в настоящее время является наиболее употребительным прибором для анализа сверхузких спектральных линий, существует проблема повышения его разрешающей способности.

#### § 16.2. Элементы теории проектирования просветляющих покрытий

На сегодняшний день наиболее распространенным способом увеличения разрешающей способности интерферометров Фабри-Перо является метод, основанный на использовании набора четверть-волновых тонких пленок с высоким и низким показателями преломления (рис. 16.3).



**Рис. 16.3.** Схема *N* пар четвертьволновых тонких пленок для достижения высокого коэффициента отражения.

Коэффициент отражения *R* от такой многослойной структуры для нормального падения излучения определяется выражением:

$$R = \frac{(n/n_1)^{2N} - 1}{(n/n_1)^{2N} + 1},$$
(16.1),

где n и  $n_1$ - показатели преломления N пар чередующихся слоев (рис. 16.1).

Видно, что коэффициент отражения R стремится к единице при увеличении числа пар слоев N. Зависимость коэффициента отражения R от числа пар слоев N показана на рисунке 16.4.



**Рис.16**.4. Зависимость коэффициента отражения *R* от числа пар слоев *N* многослойного зеркала, показанного на рис. 16.3.

Основной характеристикой интерференционных фильтров является их разрешающая способность:

$$\left|\frac{\lambda}{\Delta\lambda}\right| = \frac{m \cdot \pi \cdot S \cdot \sqrt{R}}{1-R},$$
где (16.2),

S – порядок фильтра (число длин волн, укладывающихся в среднем слое), R – коэффициент отражения каждой из пластинок, m – номер максимума.

На сегодня для фильтров высокого разрешения  $\left|\frac{\lambda}{\Delta\lambda}\right| = 10^3 - 10^6$ .

Важнейшей задачей, является увеличение разрешающей способности интерференционных фильтров до  $10^9$ . Такая разрешающая способность может быть реализована только, когда коэффициент отражения внешних пластинок нтерферометров Фабри-Перо близок к единице (16.2). На рисунке 16.5 приведены примеры спектров пропускания узкополосных фильтров Фабри-Перо на основе многослойных зеркал для однослойного (а), и многослойных (б и в) кварцевых спейсеров.



**Рис. 16.5.** Зависимость коэффициента пропускания интерференционных узкополосных фильтров Фабри-Перо на основе многослойных зеркал от длины волны.

Для случая (а) половина ширины полосы пропускания  $\Delta \lambda = 0,09$  нм, для (б)  $\Delta \lambda=0,05$  нм и для (в)  $\Delta \lambda=0,015$  нм. Таким образом, для достижения высокой разрешающей способности необходимо использование большого числа слоев. Это приводит не только к значительному усложнению конструкции и технологии изготовления фильтра, а также к снижению надежности.

# § 16.3. Фильтр Фабри-Перо на основе сильно поглощающей трехслойной наноструктуры

Реализация узкополосного фильтра Фабри-Перо на основе сильно поглощающей трехслойной наноструктуры Al–SiO<sub>2</sub>–Al (Puc.16.6), позволяет перейти к созданию фильтров сверх высокого разрешения (до 10<sup>9</sup>) [16.2]



Рис.16.6. Трехслойный интерференционный фильтр Фабри-Перо

В качестве отражающих пластинок здесь используются тонкие пленки алюминия (толщиной 4, 6, 8 нм). Сканирование спектра осуществляется за счет изменения толщины слоя SiO<sub>2</sub> под действием приложенного электрического поля.

Возможность реализации фильтров Фабри-Перо на основе зеркал из сильно поглощающих материалов основывается на аномальном поведении диэлектрической проницаемости є используемых материалов в оптическом диапазоне длин волн, приводящим к сильному превышению (до 10 раз) коэффициента поглощения в алюминии над коэффициентом преломления (Рис. 16.7).



Рис. 16.7. Зависимость показателей преломления и поглощения металлического алюминия от энергии (длины волны) падающего излучения.

Таким образом, комплексный показатель преломления в металле становится практически чисто мнимым. Это приводит к увеличению отражающей способности слоев алюминия и, следовательно, к сужению ширины интерференционных максимумов.

требуемых характеристик фильтра (рабочий Для получения разрешающая способность, лиапазон ллин волн, ширина интерференционных максимумов) необходима тщательная разработка и отладка технологического процесса нанесения тонких пленок фильтра обработка (предварительная поверхности стеклянной пластины химическими и ультразвуковыми методами, подготовка и очистка мишеней распыляемого материала, время напыления, давление в камере, скорость подачи рабочего газа).

### Список литературы

### Основная литература

- 1. *Сверхкороткие световые импульсы*. Под редакцией С. Шапиро. М.: Мир. 1981. -456 с.
- 2. Г. Хирд, *Измерения лазерных параметров*: Пер. с англ. М.: Мир. 1970. -287 с.
- 3. Й. Херман, Б. Вильгельми. *Лазеры сверхкоротких световых импульсов*: Пер. с англ. М.: Мир. 1986, 368 с.
- 4. В.С. Летохов, В.П. Чеботаев *Принципы нелинейной спектроскопии*: М.: Наука. 1975. -432 с.
- 5. *Hitachi High-technologies*. Режим доступа: http://www.hitachihitec.com/global/, свободный.
- 6. *Гигантское комбинационное рассеяние*: Пер. с англ./Под ред. Р. Ченга, Т. Фуртака.-М.: Мир, 1984. -408 с.
- 7. Дж. Спенс. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения. М.: Наука. 1986. 320 с.
- 8. И.В. Яминский. Зондовая микроскопия. Режим доступа: http://www.nanoscopy.org/E\_Book.html, свободный.
- 9. А.В. Федоров, А.В. Баранов. Оптика квантовых точек. В кн.: Оптика наноструктур. Под ред. А.В. Федорова: СПб. Недра, 2005. с. 181.
- 10.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.
- 11.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.
- 12.А.В. Баранов, Я.С. Бобович, В.И. Петров. Спектроскопия резонансного гиперкомбинационного рассеяния света. УФН. 1990. Т. 160. С. 35-72.
- 13.Г.Е. Скворцов, В.А. Панов, Н.И. Поляков, Л.А. Федин. *Микроскопы.* Л.: Машиностроение, 1969. –511 с.
- 14.S. Nathan. *LSCM*, Режим доступа: http://www.olympusfluoview.com/theory/LSCMIntro.pdf, свободный.
- 15.*БСОМ*. Режим доступа: http://en.wikipedia.org/wiki/Nearfield scanning optical microscope, свободный.
- 16.J. Shah. Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures. Springer Series in Solid-State Science, 115. Springer, new York, 1996, – 372 p.
- 17.Дж. Гудмен. *Введение в фурье-оптику*: Пер. с англ. Мир,1978.– 354 с.

### Литература

### К главе 1

- 1.1. Galileo Galilei , *Dialogues Concerning Tow New Sciences*, ed. by Crew H. de Selvio a. Northwestern University Press, Evanston, iii, 1950.
- 1.2. Wheatstone C., Phil. Trans. 1834. P. 585.
- 1.3. Faucault L. Compt. Rend. 1850. V. 30. P. 551.
- 1.4. Сверхкороткие световые импульсы. Под редакцией С. Шапиро. М.: Мир. 1981. -456 с.
- 1.4. Г. Хирд, *Измерения лазерных параметров*: Пер. с англ. М.: Мир. 1970. 287 с.
- 1.5. Б.С. Непорент, В.Б. Шилов. Пикосекундный универсальный лазерный спектрометр «ПУЛС». Известия АН СССР, сер. физ. 1987. Т.51. С. 1300–1308.
- 1.6. B.S. Neporent, V.B.Shilov. *Picosecond universal laser spectrometer* (*PULS*) .Ultrafast Phenomena in Spectroscopy. World Scientific. Singapore, 1988, p.111–116.

### К главе 2

- 2.1. Г. Хирд. *Измерения лазерных параметров*: Пер. с англ. М.: Мир. 1970. -352 с.
- 2.2. М. Франсон, С. Сланский. *Когерентность в оптике*. М.: Наука. 1967.
- 2.3. *Параметрические генераторы света*. Под ред. А. Пискарскаса, "Мокслас", Вильнюс. 1983. 325 с.
- 2.4. Й. Херман, Б. Вильгельми. *Лазеры сверхкоротких световых импульсов*: Пер. с англ. –М.: Мир. 1986, 368 с.
- 2.5. B.S. Neporent, V.B.Shilov. *Picosecond universal laser spectrometer* (*PULS*) .Ultrafast Phenomena in Spectroscopy. World Scientific. Singapore, 1988, p.111–116.

### К главе З

- 3.1. В.С. Летохов, В.П. Чеботаев. Принципы нелинейной спектроскопии. – М.: Наука. 1975. – 432 с.
- 3.2. В.А. Смирнов, Г.М. Ермолаева, В.Б. Шилов. Динамика поглощения и излучения концентрированных оптических ансамблей при лазерном возбуждении./ Опт. и спектр. 2002. Т.92. С. 923–930.
- 3.3. Г.М. Ермолаева, Е.Г. Грегг, В.А. Смирнов, В.Б. Шилов. К вопросу об аномальной флуоресценции ансамблей оптических центров в поле интенсивной лазерной накачки. Опт. и спектр. 1998. Т. 84. С. 393– 397.
- 3.4. М.В. Грязнова, В.В. Данилов, Г.М. Ермолаева, В.Б. Шилов. Особенности кинетики оптического ограничения в

фуллереносодержащих растворах в условиях фотопереноса электрона. Оптич. Журнал. 2003. Т.70. С. 70–71.

# К главе 4

- 4.1. Сверхкороткие световые импульсы: Под ред. Шапиро С. М.: Мир. 1981. 387 с.
- 4.2. G.M. Ermolaeva, M.A. Eron'yan, K.V. Dukel'skii, A.V. Komarov, Yu.N. Kondratev, M.M. Serkov, M.N. Tolstoy, V.B. Shilov, V.S. Shevandin, H.T. Powell, C.E. Thompson. *Low-dispersion optical fiber highly transparent in the UV spectral range*. Optical Engineering. 2004. V. 43. P. 2896–2903.
- 4.3. I.O. Starobogatov, A.G. Belayev, B.S. Neporent, S.D. Nikolaev, V.B. Shilov, D.I. Staselko, S.V. Vinogradov. *Picosecond kinetics of electronic stage of latent image in holographic silver halogenide emulsions*. *Ultrafast Phenomena in Spectroscopy*. World Scientific. Singapore, 1988, p.351–358.

# К главе 5

- 5.1. HRTEM. Режим доступа: http://www.tf.unikiel.de/matwis/amat/def\_en/kap\_6/backbone/r6\_3\_4.html, свободный.
- 5.2. JEOL. Режим доступа: http://en.wikipedia.org/wiki/JEOL, свободный.
- 5.3. Hitachi High-technologies. Режим доступа: http://www.hitachihitec.com/global/, свободный.
- 5.4. FEI Company. Режим доступа: http://www.fei.com/, свободный.
- 5.5. Carl Zeiss. Режим доступа: http://www.smt.zeiss.com/nts, свободный.
- 5.6. *Гигантское комбинационное рассеяние*: Пер. с англ./Под ред. Р. Ченга, Т. Фуртака.-М.: Мир, 1984. 408 с.
- 5.7. 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.
- 5.8. 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.
- 5.9. M. Nirmal, C. B. 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.
- 5.10. O'Connor D.V., Phillips D. *Time-Correlated Single Photon Counting*, London. Academic Press. 1984. 512 p.
- 5.11. Стрик-камера. Режим доступа: http://www.lns.cornell.edu/public/CBN/2001/CBN01-2/cbn01-2.pdf, свободный.
- 5.12. Метод накачка-зондирование. Режим доступа: http://www.andor.com/learn/applications/?docID=215, свободный.

- 5.13. Ап-конверсия. Режим доступа:http://www.rpphotonics.com/upconversion.html, свободный.
- 5.14. G. Orr, D. G. Steel, D. Gammon, and D. S. Katzer. Near-Field Coherent Spectroscopy and Microscopy of a Quantum. Dot system, Science. 2001. V. 293, P. 2224-2228.
- 5.15. Э.А. Маныкин, В.В. Самарцев. Оптическая эхо-спектроскопия. М.: Наука, 1984. 272 с.
- 5.16. T. Kuroda, F. Minami, K. Inoue, and A. V. Baranov. Accumulated photon echo in semiconductor microcrystalline quantum dots. Phys. Rev. B. 1998. V. 57, R2077-R2080; R. Kuribayashi, K. Inoue, K. Sakoda, V. A. Tsekhomski, and A.V. Baranov. Long phase-relaxation time in CuCl quantum dots: Four-wave-mixing signals analogous to dye molecules in polymers. Phys. Rev. B. 1998. V. 57, R15084- R15087.

## К главе б

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

## К главе 7

- 7.1. C3M. Режим доступа: http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\_probe\_microscopy, свободный.
- 7.2. СТМ. Режим доступа: http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\_tunneling\_microscope, свободный.
- 7.3. Ch.Bai. *Scanning Tunneling Microscopy and its Application*. Berlin: Springer-Verlag. 1995, 331 p.
- 7.4. Р.3. Бахтизин. *Туннельная микроскопия*. Соросовский образовательный журнал, № 11. 2000 г. Режим доступа: http://nature.web.ru/db/msg.html?mid=1182775&s, свободный.
- 7.5. 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.
- 7.6. СТМ. Режим доступа: http://www.all4medicine.ru/?Skaniruyushii\_tunnelmznyi\_mikroskop, свободный.

- 7.7. СЗМ методики. Режим доступа: http://ntmdt.ru/SPM-Techniques/index.html, свободный.
- 7.8. И.В. Яминский. Зондовая микроскопия. Режим доступа: http://www.nanoscopy.org/E Book.html, свободный.
- 7.9. ACM Режим доступа: http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic\_force\_microscope, свободный.
- 7.10. ACM Режим доступа: http://www.nanoscopy.org/tutorial/Afm/afm.htm, свободный.
- 7.11. AFM. Режим доступа: http://www.pacificnano.com/files/img\_13\_1068824016\_0.pdf, свободный.
- 7.12. К. Кузнецов. *IBM на пути к титулу Nanoconstruction Company*. Компьютерное обозрение, 11(628). Режим доступа: http://ko-online.com.ua/node/35024, свободный.

### К главе 8

- 8.1. А.В. Федоров, А.В. Баранов. Оптика квантовых точек. В кн.: Оптика наноструктур. Под ред. А.В. Федорова: – СПб. Недра, 2005. с. 181.
- 8.2. M. T. Harrison, S. V. Kershaw, M. G. Burt, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmuller, H. Weller. *Colloidally Prepared CdHgTe and HgTe Quantum Dots with Strong Near-Infrared Luminescence*. Pure Appl. Chem. 2000. V. 72, P. 295–301.
- 8.3. Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л. *Межзонное поглощение света в* полупроводниковом шаре. ФТП. 1982. Т. 16, С. 1209–1214.
- 8.4. A.I. Ekimov. Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots in Glass Matrix. Physica Scripta. 1991. V. 39. P. 217–222.
- 8.5. 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.
- 8.6. D. J. Norris, M. G. Bawendi. Measurement and assignment of the sizedependent optical spectrum in CdSe quantum dots. Phys. Rew. B. 1996. V. 53. P. 16338–16345.
- 8.7. 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.
- 8.8. Лазеры. Режим доступа: http://www.newport.com/3900S-CW-Tunable-Ti-sapphire-Laser/368139/1033/catalog.aspx, свободный.
- 8.9. Лазеры. Режим доступа: <u>http://www.sciner.com/CDP/cwtis.htm</u>, свободный
- 8.10. Спектрометр КР. Режим доступа: http://www.jobinyvon.com/Raman-Research-U1000, свободный.
8.11. Спектрометры. Режим доступа: http://www.microphotondevices.com/, свободный.

- 9.1. И.С. Осадько. Лазерная селективная спектроскопия полимеров и стекол. Соросовский образовательный журнал. 1999. №1. С. 92–97.
- 9.2. 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.
- 9.3. 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.
- 9.4. Y. Masumoto. *Persistent hole burning in semiconductor nanocrystals*. J. of Lumin. 1996. V. 70. P. 386–399.
- 9.5. 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.
- 9.6. АА.И. Екимов, А.А. Онущенко. *Квантовый размерный эффект в* оптических спектрах полупроводниковых микрокристаллов. Физика и техника полупроводников. 1982. Т. 16. С. 1215–1219.
- 9.7. N. Sakakura, Y. Masumoto. Persistent spectral-hole-burning spectroscopy of CuCl quantum cubes. Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 4051–4055.
- 9.8. W.T. Kawazoe, Y. Masumoto. *Highly Efficient Persistent Hole-Burning in Cuprous Halide Quantum Dots.* J.Appl. Phys. 1998. V. 37. P. L394.
- 9.9. L.G. Zimin, S.V. Nair, Y. Masumoto. Phys. Rev. Lett. 80, 3105 (1998).
- 9.10. 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.
- 9.11. J. Zhao, M. Ikezawa, A.V. Fedorov, Y. Masumoto. J. Lumin. 87–89, 525 (2000).
- 9.12. 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.
- 9.13. 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.

9.14. 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.

- 10.1. 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.
- 10.2. 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.
- 10.3. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория поля.* М.: Наука, 1973. 458 с.
- 10.4. R. Loudon. *Raman Effect in Crystals*. Advances in Physics. 13(52), 423–482 (1964).
- 10.5. T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell. Phys.Rev. 142, 570 (1966).
- 10.6. 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.
- 10.7. 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.
- 10.8. 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.
- 10.9. М.М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969, 576 с.
- 10.10. 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.
- 10.11. E. Menéndez-Proupin and Nana Cabo-Bisset. *Resonance Raman* scattering in semiconductor quantum dots: Adiabatic versus timedependent perturbation theory. Phys. Rev. B. 2002. V.66. P. 153308.
- 10.12. 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.
- 10.13. А.В. Федоров, А.В. Баранов. Оптика квант точек. В кн.: Оптика наноструктур. /Под ред. А.В. Федорова: СПб. Недра. 2005, с. 181.

- 10.14. 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.
- 10.15. 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.
- 10.16. 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 11

- 11.1. А.В. Баранов, Я.С. Бобович, В.И. Петров. Спектроскопия резонансного гиперкомбинационного рассеяния света. УФН. 1990. Т. 160. С. 35-72.
- 11.2. A.V. Baranov. Resonant two-photon spectroscopy of quantum dots. In: Semiconductor Quantum Dots - Physics, Spectroscopy and Application, ed. by Y. Masumoto and T. Takagahara (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 2002).
- 11.3. А.В. Федоров, А.В. Баранов. Оптика квантовых точек. В кн.: Оптика наноструктур. /Под ред. А.В. Федорова: – СПб.: Недра. 2005. С. 181.

- 12.1. Оптическая микроскопия. Режим доступа: http://en.wikipedia.org/wiki/Microscopy, свободный.
- 12.2. 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 selfassembly of CdSe/ZnS quantum dots and rods into polycrystalline nanostructures with desired optical properties. Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 185602.

- 12.3. К. Михель. Основы теории микроскопа. М.: ГИ техникотеоретической литературы, 1955. – 270 с.
- 12.4. Г.Е. Скворцов, В.А. Панов, Н.И. Поляков, Л.А.Федин. *Микроскопы.* Л.: Машиностроение, 1969. 511 с.
- 12.5. Л.А. Федин, И.Я. Барский. *Микрофотография.* Л.: Наука, 1971. 220 с.
- 12.6. Люминесцентная микроскопия. Режим доступа: http://micro.magnet.fsu.edu, свободный.
- 12.7. M. Minsky. *Memoir on inventing the confocal scanning microscope*. Scanning. 1988. V. 10. P. 128–138.
- 12.8. S. Nathan. *LSCM*, Режим доступа: http://www.olympusfluoview.com/theory/LSCMIntro.pdf, свободный.
- 12.9. Ю.В.Ченцов. Лазерный сканирующий конфокальный микроскоп. Оптический журнал. 1994. Т. 12. С.18–26.
- 12.10. LSM 510 and LSM 510 META. Laser Scanning Microscopes. Operating Manual. Release 3.2.
- 12.11. Спектрометр.микро-КР. Режим доступа: http://www.renishaw.com/en/6150.aspx, свободный.
- 12.12. Спектрометр.микро-КР. Режим доступа: http://www.jobinyvon.com/Raman/Microscope-LabRAMHR, свободный.

- 13.1. БСОМ. Режим доступа: http://en.wikipedia.org/wiki/Near-field\_scanning\_optical\_microscope, свободный.
- 13.2. Дж. Джексон. *Классическая электродинамика.* М.:Мир, 1965, 702 с.
- E.H. Synge. A suggested method for extending the microscopic resolution into the ultramicroscopic region. Phil. Mag. 1928. V. 6. P. 356–366.
- 13.4. D.W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz. *Optical stethoscopy: image recording with resolution λ/20*. Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. P. 651–653.
- 13.5. B.I. Yakobson, A. LaRosa, H.D Hallen, M.A.Paesler. *Thermal/Optical effects in NSOM probes*. Ultramicroscopy. 1995. V. 61. P. 179–186.
- 13.6. S. Nie and S.R. Emory. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced. Raman scattering. Science. 1997. V. 275. P. 1102–1108.
- 13.7. S.R. Emory, S. Nie. Single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman Scattering. Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 2631–2639.
- 13.8. G.S. Duesberg. *Polarized Raman Spectroscopy on Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 5436–5439.

- 13.9. 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.
- 13.10. 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.
- 13.11. M. Micic. *AFM Tip-Enhanced Surface-Enhanced Raman Scanning Microscopy*. J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 1574–1583.
- 13.12. W.X. Sun, Z.X. Shen. Apertureless near-field scanning Raman microscopy using reflection scattering geometry. Ultramicroscopy. 2003. V. 94. P. 237–245.
- 13.13. R.D. Hartschuh, University of Akron (2005)
- 13.14. БСОМ. Режим доступа: http://www.jasco.de/files/pdf/18\_NSOM-Katalog.pdf, свободный.
- 13.15. БСОМ. Режим доступа: http://www.renishaw.com, свободный.
- 13.16. БСОМ. Режим доступа: http://www.ntmdt.ru/device/ntegra-spectra, свободный.

### К главе 14

- 14.1. J. Shah. Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures. Springer Series in Solid-State Science, 115. Springer, new York, 1996, - 372 p.
- 14.2. D.V.O'Connor, D. Phillips, *Time-Correlated Single Photon Counting*, Academic Press, London, 1984. 372 p.
- 14.3. Стрик-камера. Режим доступа: http://jp.hamamatsu.com/resources/products/sys/pdf/eng/e\_streakh.pdf, свободный.
- 14.4. Метод накачка-зондирование. Режим доступа: http://www.andor.com/learn/applications/?docID=215, свободный.
- 14.5. Ап-колнверсия. Режим доступа: http://www.rpphotonics.com/upconversion.html, свободный.
- 14.6. MicroTime100. Режим доступа: http://www.picoquant.com/getfs.htm?products/microtime100/microtime 100.htm, свободный.

### К главе 15

- 15.1. Интерферометрическая литография. Режим доступа: http://snl.mit.edu/project\_document/SNL-8.pdf, свободный.
- 15.2. Применение Интерферометрической литографии. Режим доступа: http://itc.ua/node/26807, свободный.

# К главе 16

16.1. Дж. Гудмен. *Введение в фурье-оптику*. Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 354 с.

16.2. А.А. Денисов, В.Н. Гриднев. Разработка трехслойной конструкции интерференционного фильтра Фабри-Перо высокого разрешения. *Современные проблемы радиоэлектроники*. Под ред.: А.И. Громыко, А.В. Сарафанов. – М.: «Радио и связь», 2006, с. 171–174; http://nanotech.iu4.bmstu.ru.