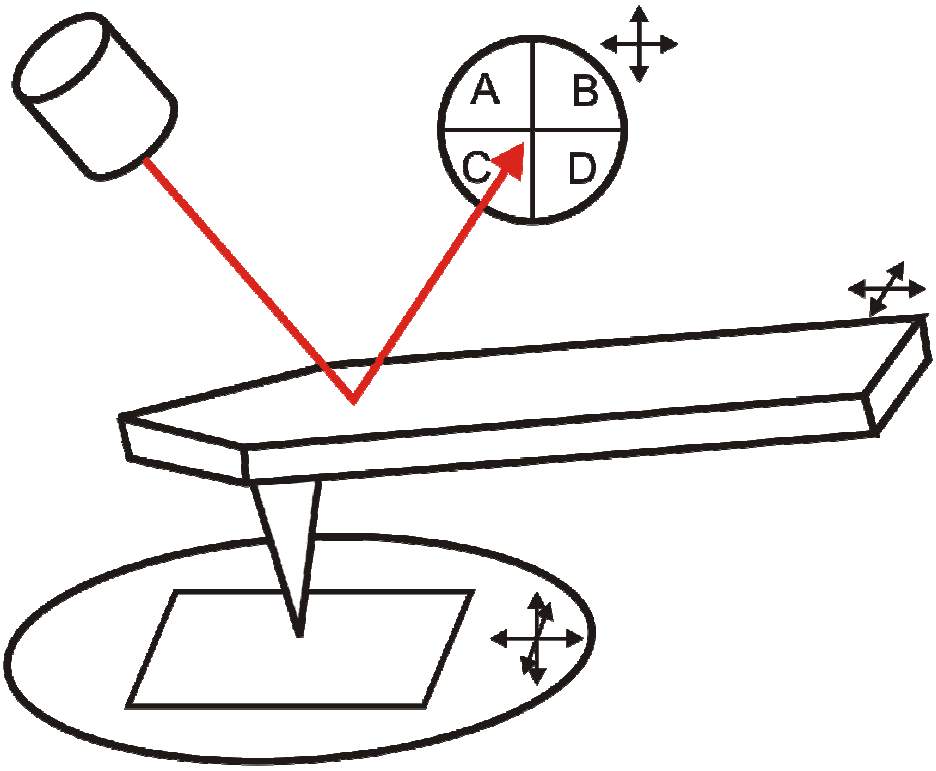
А.В. Баранов, А.П. Литвин,
П.С. Парфенов, Е.В. Ушакова

ТЕХНИКА ФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В СИСТЕМАХ С ПОНИЖЕННОЙ РАЗМЕРНОСТЬЮ. ЧАСТЬ 2



Санкт-Петербург

2011

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

**А.В. Баранов, А.П. Литвин,
П.С. Парфенов, Е.В. Ушакова**

ТЕХНИКА ФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В СИСТЕМАХ С ПОНИЖЕННОЙ РАЗМЕРНОСТЬЮ. ЧАСТЬ 2

Санкт-Петербург

2011

А.В. Баранов, А.П. Литвин, П.С. Парфенов, Е.В. Ушакова. Техника физического эксперимента в системах с пониженной размерностью. Часть 2. Лабораторный практикум. – СПб: НИУ ИТМО, 2011. – 40 с.

Лабораторный практикум предназначен для магистрантов второго курса факультета Фотоники и оптоинформатики, обучающихся по магистерской программе 200700.68.05 «Оптика наноструктур» по направлению подготовки 200700 «Фотоника и оптоинформатика» и содержит описание шести лабораторных работ к дисциплине «Методы и техника физического эксперимента». Практикум также может быть рекомендован студентам старших курсов физико-технических специальностей, а также магистрантам, специализирующимся в области применения оптических методов в нанотехнологиях.

Рекомендовано к изданию Ученым Советом Факультета Фотоники и оптоинформатики. Протокол Совета № 7 от 17.11.2011 г.

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

© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2011

© А.В. Баранов, А.П. Литвин, П.С. Парфенов, Е.В. Ушакова, 2011

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

Лабораторная работа №1

Спектральные измерения параметров люминесценции квантовых точек в инфракрасном диапазоне 5

Лабораторная работа №2

Измерение времен затухания люминесценции квантовых точек PbS в ближнем ИК диапазоне 17

Лабораторная работа №3

Измерение размеров наноструктур методом атомно-силовой микроскопии. 26

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум к дисциплине «Методы и техника физического эксперимента» по магистерской программе «Оптика наноструктур» разработан с учётом специфики подготовки магистрантов по направлению «Фотоника и оптоинформатика».

Основная цель настоящего лабораторного практикума: привить студентам навыки научно исследовательской работы в области физики наноструктур и продемонстрировать широкие возможности использования методов оптической, люминесцентной и зондовой микроскопии в различных научных экспериментах при исследовании наноструктурированных материалов. Кроме того, практикум позволяет продемонстрировать широкие возможности исследования квантовых точек в научных экспериментах различного назначения.

Описания лабораторных работ содержат краткие теоретические сведения. В их основу легли экспериментальные методики и результаты ряда научно-исследовательских работ, сравнительно недавно выполнявшихся Санкт-Петербургском национальном исследовательском университете информационных технологий, механики и оптики.

Первые две работы посвящены регистрации и исследованию спектров флуоресценции и времени затухания флуоресценции квантовых точек PbS в инфракрасном диапазоне.

Цель третьей работы состоит в измерении размеров квантовых точек с помощью атомно-силового микроскопа.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ

А.В. Баранов, А.П. Литвин, П.С. Парфенов, Е.В. Ушакова

ЦЕЛИ РАБОТЫ

- обрести навыки регистрации и анализа спектров люминесценции квантовых точек в ближней ИК области спектра (0,9–2,1 мкм);
- ознакомиться с основными характеристиками люминесценции квантовых точек PbS разных размеров в ближнем инфракрасном диапазоне;
- ознакомиться с оптической схемой установки для регистрации люминесценции в ближнем ИК-диапазоне спектра и принципами работы ИК-детекторов на основе InGaAs фотодиодов;
- провести измерения спектров люминесценции двух образцов растворов квантовых точек PbS разного размера и установить корреляцию между размером квантовых точек и положением полосы люминесценции.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Инфракрасное излучение (ИК излучение) — электромагнитное излучение, занимающее спектральную область между красным краем видимого света (с длиной волны $\lambda = 0{,}74$ мкм) и коротковолновым радиоизлучением ($\lambda \sim 1$–2 мм). Инфракрасную область спектра обычно условно разделяют на ближнюю (0,74–2,5 мкм), среднюю (2,5–50 мкм) и дальнюю (50–2000 мкм).

В ближней ИК области располагаются области наименьшего поглощения ($\lambda = 1{,}55$ мкм) и нулевой дисперсии (1,31 мкм) кварцевого оптического волокна и спектральные линии люминесценции таких важных объектов исследований, как ионов редкоземельных элементов (Er, Nd, Yb), синглетного кислорода и квантовых точек узкозонных полупроводников (таких как PbS, PbSe, PbTe и др.).

Последние представляют наибольший интерес, поскольку именно они наиболее перспективны для применения в устройствах ИК диапазона: излучателях, детекторах, элементов солнечных батарей, матрицах для визуализации ИК-изображений и т.д. [1–3].

Другая важная область применения квантовых точек (КТ) ИК диапазона – диагностика и терапия заболеваний. Излучение с длиной волны, лежащей в диапазоне 1,5–1,6 мкм, безопасно для глаз человека. В диапазоне длин волн 0,65–1,3 мкм не так значительно поглощение в воде и крови человека, поэтому использование в качестве люминесцентных меток квантовых точек ИК диапазона позволяет, например, исследовать опухолевые ткани на большей глубине за счет лучшего проникновения инфракрасных лучей в биоткани [4]. Фотостабильность, высокий квантовый выход и широкая полоса возбуждения, характерные для КТ, значительно упрощают задачу визуализации с помощью таких меток.

Также нанокристаллы этих полупроводников идеально подходят для изучения эффектов размерного квантования носителей, поскольку имеют достаточно большой радиус Бора экситона и близкие значения эффективных масс дырки и электрона. В этом случае энергетическая структура и динамика носителей в КТ в значительной степени свободна от влияния поверхностных эффектов, упрощая сопоставление экспериментальных данных с результатами расчетов. Это особенно актуально, поскольку на сегодняшний день различные теоретические модели и численные расчеты разных исследовательских групп дают противоречивые результаты.

Наиболее распространенными методами для изучения полупроводниковых наноструктур являются оптические методы исследования. В частности, это люминесцентная спектроскопия, которая является универсальным высокочувствительным неразрушающим методом исследования электронной подсистемы КТ [5].

Для регистрации спектров люминесценции в ближнем ИК диапазоне особую важность имеет выбор подходящего приемника излучения. Приёмники инфракрасного излучения основаны на преобразовании энергии ИК излучения в другие виды энергии, которые могут быть измерены обычными методами. Существуют тепловые и фотоэлектрические приёмники ИК излучения. В тепловых приемниках поглощённое излучение вызывает повышение температуры термочувствительного элемента приёмника, которое и регистрируется. Примером таких приемников являются болометры, основанные на зависимости сопротивления металлов и полупроводников от температуры, или фотопроводники группы сернистого свинца (PbS, PbSe, PbTe). В фотоэлектрических приёмниках поглощённое излучение приводит к появлению или изменению электрического тока или напряжения. Это обычно фотодиоды.

Фотодиод — приёмник оптического излучения, который преобразует свет в электрический заряд за счёт процессов в p-n-переходе. Также существуют p-i-n фотодиоды, в которых между слоями

p- и n- находится i-слой собственной проводимости (i — от «intrinsic», собственный).

Работа фотодиода основана на том, что под действием квантов излучения в p-n переходе или в прилегающих к нему областях образуются новые носители заряда. При наличии внешнего электрического поля, включающего диод в обратном направлении, неосновные носители проходят через p-n переход, создавая обратный ток. При отсутствии внешнего электрического поля неосновные носители разделяются полем p-n перехода и, при коротком замыкании внешней цепи, создают фототок.

Фотодиоды генерируют малый ток, который пропорционален освещенности. Ток короткого замыкания фотодиода чрезвычайно линеен от освещенности — более 6–9 декад и поэтому часто используется как мера абсолютной освещенности. Параллельное сопротивление $R_ш$ обычно уменьшается в 2 раза на каждые 10 градусов роста температуры. Емкость диода C является функцией площади перехода и обратного приложенного напряжения.

Фотодиоды могут работать при нулевом смещении, т.н. фотогальваническом включении, либо при обратном смещении, т.н. фотопроводящем включении (рис. 3.1). Наиболее высокая линейность работы достигается при фотогальваническом включении, тогда как наиболее высокая скорость переключения реализуется в фотопроводящем включении. При обратном смещении в цепи будет протекать темновой ток даже при отсутствии освещенности. В фотогальваническом включении темновой ток отсутствует, и шум является тепловым шумом параллельного резистора (выходного сопротивления). В случае фотопроводящего включения появляется дополнительный источник дробового шума. Темновой ток в фотодиодном включении существенно зависит от температуры p-n перехода, уменьшаясь примерно на порядок каждые 10 градусов, в то время как темновой ток в фотогальваническом включении практически не зависит от температуры p-n перехода.

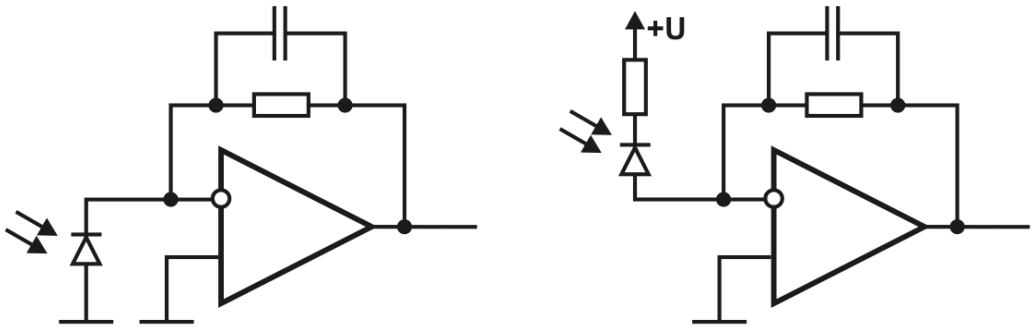


Рис. 3.1. Фотовольтажное и фотопроводящее включение фотодиода

Наиболее простой способ преобразовать ток фотодиода в напряжение состоит в конвертировании тока с помощью преобразователя ток-напряжение. В фотогальваническом режиме нулевое напряжение на фотодиоде поддерживается потенциалом виртуальной земли операционного усилителя, а ток короткого замыкания преобразуется в напряжение. Для достижения максимальной чувствительности резистор обратной связи должен быть весьма большой величины, а входной ток операционного усилителя – весьма малой. Для получения максимального усиления желательно использовать один каскад усиления, это увеличивает отношение сигнал-шум, т.к. уменьшение сопротивления обратной связи в 2 раза уменьшает сигнал вдвое, а шум резистора уменьшается только в $\sqrt{2}$ раз.

В фотодиодном режиме на диод подается обратное смещение от десятых до нескольких вольт, и чем больше смещение, тем быстрее он будет работать, и больше токи через него будут течь.

В спектроскопических измерениях фототок короткого замыкания начинается с единиц и десятков пА, поэтому для точного измерения токов фотодиода в диапазоне десятков пА входной ток ОУ должен быть не больше нескольких пА. Такому условию удовлетворяют операционные усилители с полевыми (FET) входами, обеспечивающие сверхнизкий уровень шума и входных токов [6]. Один из основных параметров операционного усилителя, а именно «входной ток смещения», в случае JFET или CMOS-входов, в действительности является током утечки диодов электростатической защиты входов, т.е. «входным током утечки». Этот ток составляет менее 1 пА при температуре 25°С и меняется примерно вдвое каждые 10°С. Для обеспечения малого значение входного тока утечки обычно применяют комплекс мер по уменьшению путей утечки по плате, тогда удается добиться реальной 1-пА производительности.

В p-i-n структуре обедненная i-область заключена между двумя областями противоположной проводимости (рис. 3.2). Это обеспечивает чувствительность в длинноволновой части спектра. В области до 1 мкм наиболее распространены pin-диоды на основе кремния. Для больших длин волн в ближнем ИК диапазоне применяются InGaAs pin-диоды [7]. Альтернативой могут быть и германиевые pin-диоды.

InGaAs pin-фотодиоды, применяемые в ближней ИК-области спектра в качестве детекторов, отличаются с малой емкостью, низким уровнем шума, низким темновым током и высоким быстродействием. При охлаждении с помощью элементов Пельтье достигается очень низкий темновой ток и лучшая пороговая чувствительность. InGaAs детекторы для ближней ИК спектроскопии могут быть разделены на три типа:

• Стандартный тип — InGaAs pin-фотодиоды со спектральным диапазоном 0,9–1,7 мкм, которые обладают высоким быстродействием и низким уровнем шума из-за низкой емкости и большого внутреннего сопротивления.

• Длинноволновые InGaAs pin-фотодиоды имеют спектральный диапазон до 2,1–2,6 мкм. Однако, они обладают большим уровнем шума и большим темновым током.

• Линейки из InGaAs pin-фотодиодов, стандартных либо длинноволновых. Обычно линейки собирается в одном корпусе с предусилителями и могут оснащаться одно- или двухкаскадным термоэлектрическим холодильником.

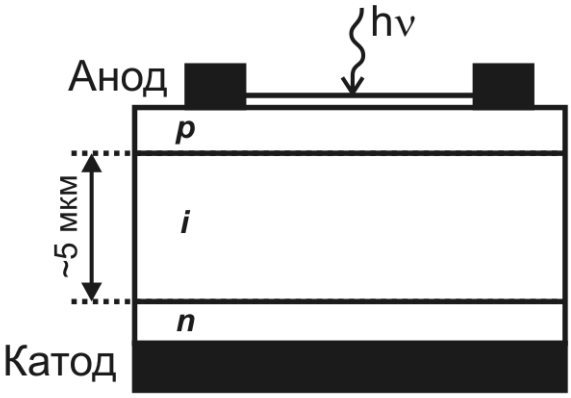


Рис. 3.2. Схематичное изображение PIN фотодиода

Из особенностей pin-фотодиодов стоит отметить достаточно большой разброс параметров от экземпляра к экземпляру, что вносит дополнительный вклад в разброс напряжения от каждого пикселя в линейках pin-фотодиодов.

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Лабораторная установка построена на базе монохроматора «Acton SP-2558» с апертурой f/6,5, фокусным расстоянием 500 мм и дифракционной решеткой 150 штр/мм, который обеспечивает необходимое спектральное разрешение при достаточно высокой светосиле. Спектр люминесценции регистрируется сменным охлаждаемым до –20°C InGaAs фотодиодом, установленным за выходной щелью монохроматора. Для согласования выходной щели монохроматора с приемной площадкой фотодиода (диаметр 1 мм) применен фокусирующий объектив 21×0,4. После предварительного усиления сигнал фотодиода, оцифровывается интерфейсным модулем «SpectraHub» [8].

В качестве приемников используются два охлаждаемых InGaAs фотодиода фирмы Hamamatsu – стандартного (G8605-21, 0,8–1,6 мкм) и расширенного (G5852-21, 0,9–2,1 мкм) спектрального диапазона [9]. Предусилители сигналов фотодиодов реализованы на основе операционных усилителей с полевыми входами AD645, позволяющих создать трансимпедансный усилитель со сверхмалым входным током [6]. Чувствительность приемников с учетом предусилителей на длине волны, соответствующей максимуму чувствительности фотодиодов (1,6–1,8 мкм), составляет $1{,}2\times10^{7}$ В/Вт, минимальный уровень детектируемой световой мощности 0,4 пВт. Спектральная чувствительность комплекса зависит от типа используемого приемника (рис. 3.3). Основные параметры лабораторной установки приведены в табл. 3.1.

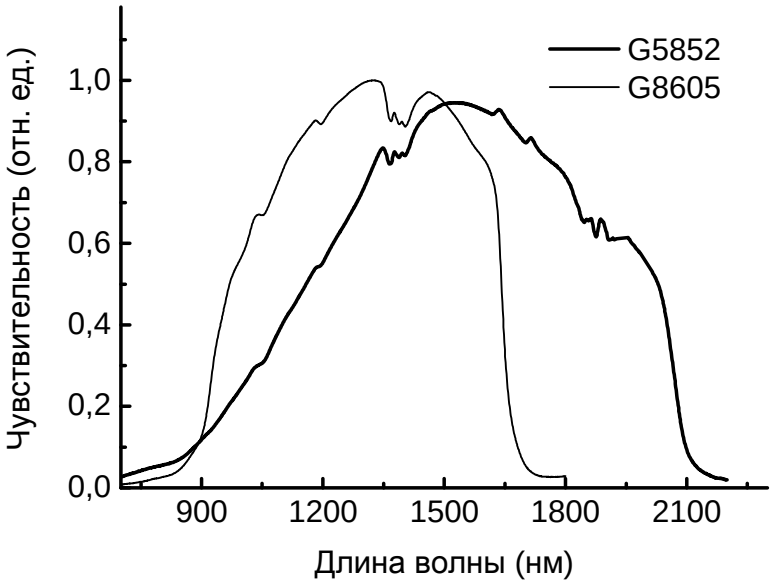


Рис. 3.3. Относительная спектральная чувствительность комплекса при использовании InGaAs фотодиодов G5852 и G8605.

Табл. 3.1. Основные рабочие характеристики

Характеристика	Значение
Спектральный диапазон	850–2100 нм
Спектральное разрешение	7 нм при ширине щели 0,5 мм
	Предельное – до 0,1 нм (щель 0,01 мм)
Динамический диапазон	10^4
Лазерное возбуждение	532, 632 нм
Светодиодное возбуждение	520, 590, 640, 840 нм
Предел чувствительности	0,4 пВт

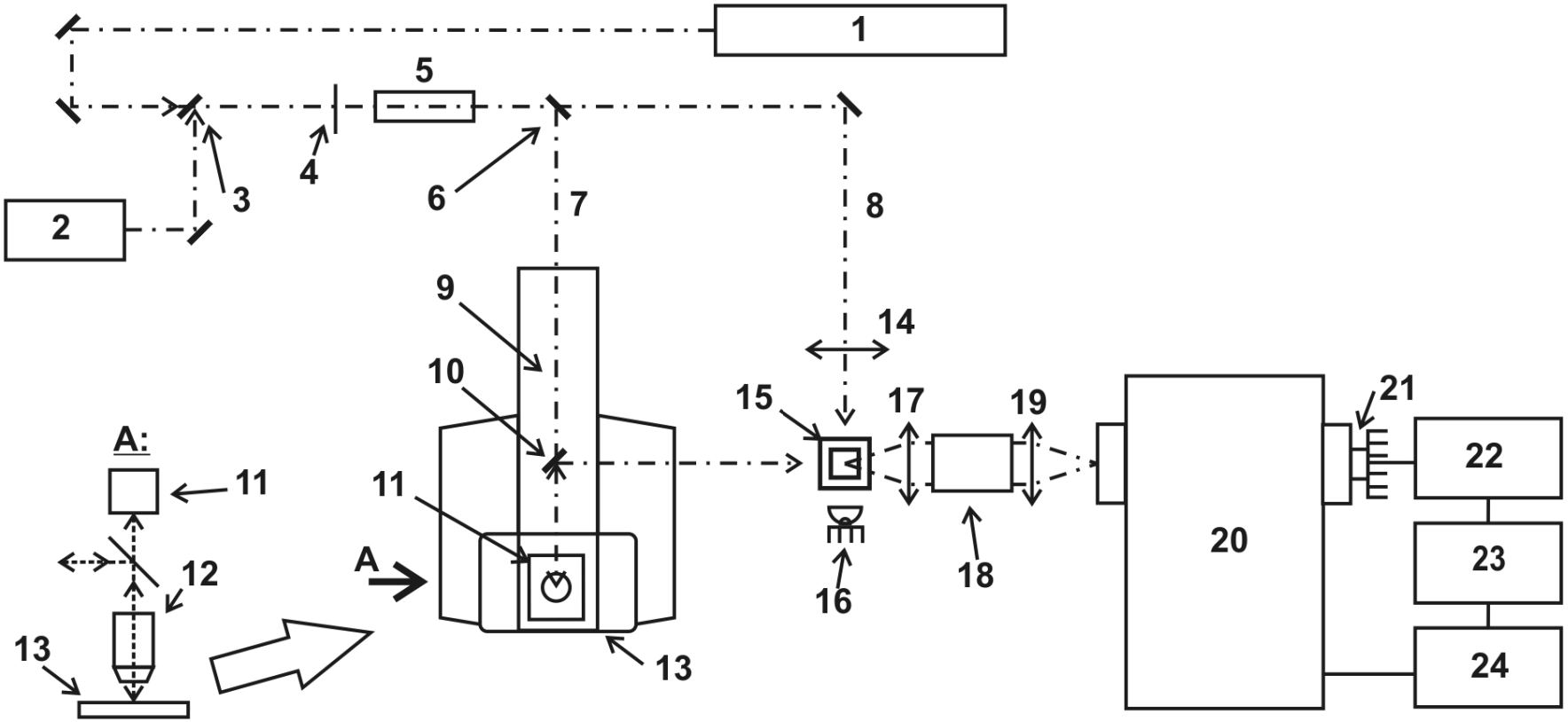


Рис. 3.4. Функциональная схема комплекса: 1 — лазер He-Ne 633 нм, 2 — лазер YAG:Nd 532 нм, 3, 6 — откидные зеркала (ОЗ 1 и ОЗ 2), 4 — аттенюатор, 5 — расширитель, 7 — канал I, 8 — канал II, 9 — микроскоп, 10 — светоделитель, 11 — видеокамера, 12 — объектив, 13 — предметный столик, 14, 17 и 19 — линзы (Л1, Л2 и Л3), 15 — кювета, 16 — светодиод, 18 — призма Довэ, 20 — монохроматор, 21 — InGaAs фотодиод, 22 — предусилитель, 23 — SpectraHub, 24 — компьютер.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В данной работе мы проведем исследование спектральных характеристик люминесценции 2-х образцов нанокристаллов PbS (квантовых точек), растворенных в тетрахлорметане.

1. Подготовка к измерениям

1. Ознакомиться с устройством комплекса для проведения спектральных ИК измерений.
2. Включить для прогрева (время не менее 15 минут) блок питания He-Ne лазера «ГН-15-1 ИП» и блок охлаждение фотодиода «Б5-43».
3. Включить интерфейсный блок «SpectraHub», блок питания предусилителя «Б5-45» и блок питания монохроматора «PUP30-25-H1-S».
4. На входной и выходной щелях монохроматора вращением микрометрических винтов установить ширину щелей равной 0,5 мм.
5. Запустить программу «SpectraSense» (разработчик Princeton Instruments). Ярлык запуска находится на рабочем столе и в меню «Пуск».
6. На вкладке «Hardvare Config» («Конфигурация оборудования») перейти на закладку «Detection» («Детектор») и убедиться, что в пункте «Channel 1» («Канал 1») выбран параметр «PreAmp Voltage» («Предусилитель по напряжению (+/–)»), а в пункте «Location» («Расположение») выбраны параметры «Docked to Mono1» («Монохроматор 1») и «Side Exit» («Боковой выход»).
7. На вкладке «Survey Mode» («Режим наблюдения») нажатием кнопки «Optimize» («Оптимизировать») запустить измерение выходного сигнала и убедиться, что при отсутствии исследуемого образца «темновой» сигнал стабилен во времени. Остановить измерение нажатием кнопки «Stop» («Остановка»).
8. Перейти на вкладку «Acquisition» («Получение спектра»), в раскрывающемся списке «Scan Type» («Вид сканирования») выбрать режим «Single Point Scan Mono1» («Однократное сканирование монохроматором») установить следующие параметры измерения:
    - «From» («Начало сканирования», рис. 3.5, п. 1) — 800 нм.
    - «To» («Конец сканирования», рис. 3.5, п. 2) — 2100 нм.
    - «Step» («Шаг сканирования», рис. 3.5, п. 3) — 2 нм.
    - «ITime» («Время интегрирования», рис. 3.5, п.4) — 200 мс, нажать кнопку «Set» («Установить»).
    - «Reads per point» («Отсчетов в точке», рис. 3.5, п. 5) — 1, нажать кнопку «Set» («Установить»).
    - «Cycles» («Число циклов», рис. 3.5, п. 6) — 1.

- «Dark Substract» («Вычитание темнового тока», рис. 3.5, п. 7) — отметить «галочкой».

2. Проведение измерений

1. Установить кювету с раствором КТ определенного размера (по указанию преподавателя) в держатель кювет.
2. На вкладке «Acquisition» («Получение спектра») в пункте «Save data as» («Сохранить данные как») нажать кнопку «Change» («Изменить», рис. 3.5, п. 9) и указать имя и путь сохраняемого файла.
3. Запустить измерение нажатием кнопки «Acquire» («Получить», рис. 3.5, п. 8). После появления всплывающего окна «Please Close Baffles/Shutters and Turn Off Light sources to Tale Dark Reading» («Закройте затвор и выключите источник освещения, чтобы записать темновой ток») перекрыть входную щель монохроматора и нажать «ОК». После появления всплывающего окна «Dark Readings Talen, Please ReOpen Baffles/Shutters and Turn On Light sources» («Темновой ток получен, откройте затвор и включите источник») открыть входную щель и нажать «ОК».
4. Повторить п. 9–11 для второго образца — раствора КТ с размером, отличным от первого образца.

3. Анализ результатов

1. Провести коррекцию полученных данных на спектральную чувствительность прибора с помощью программы «SpectraSense» или «Origin». При работе в программе «SpectraSense» перейти на вкладку «Post Processing» («Постобработка») и выполнить следующую последовательность действий:
   - загрузить файл, полученный в ходе измерений, используя кнопку «Load» («Загрузить») в правом верхнем углу окна,
   - нажатием курсора выбрать строку, соответствующую загруженному файлу,
   - в меню выбрать пункт «File Operation → Math → Division», и в появившемся окне выбора файлов выбрать файл калибровочных измерений «G5852 extend.arc» или «G8605 standart.arc», в зависимости от применяемого фотодиода. На запрос «Enter wave units» («Введите единицы измерения») из выпадающего списка выбрать вариант «nm» («нм»).
   - Нажать расположенную в правом нижнем углу кнопку «Save As» («Сохранить как») и записать полученный спектр в файл.

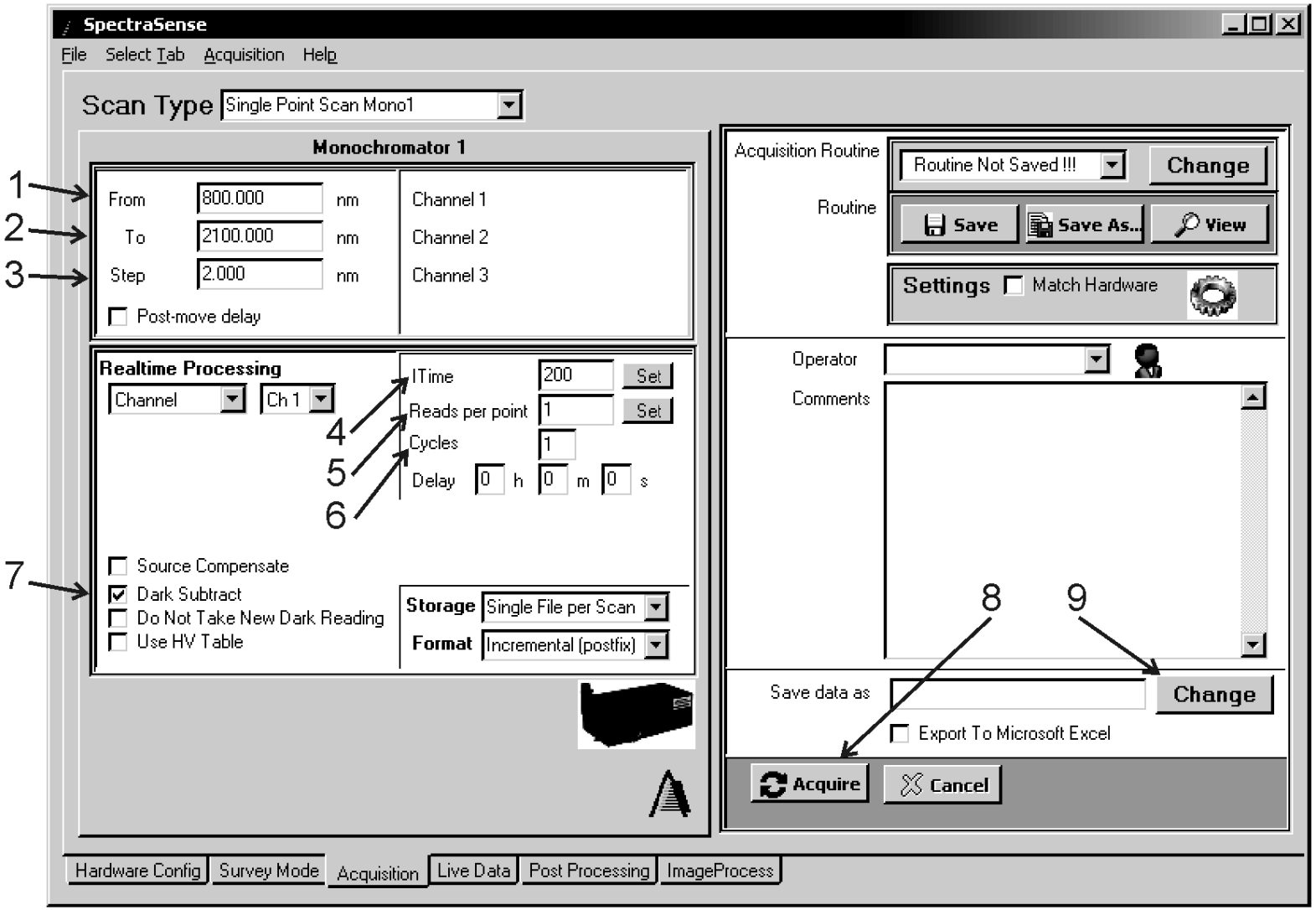


Рис. 3.5. Расположение элементов управления в программе SpectraSense (пояснения в тексте).

2. Провести коррекцию полученных данных на спектральную чувствительность прибора с помощью программы «SpectraSense» или «Origin». При работе в программе «SpectraSense» перейти на вкладку «Post Processing» («Постобработка») и выполнить следующую последовательность действий:
   - загрузить файл, полученный в ходе измерений, используя кнопку «Load» («Загрузить») в правом верхнем углу окна,
   - нажатием курсора выбрать строку, соответствующую загруженному файлу,
   - в меню выбрать пункт «File Operation → Math → Division», и в появившемся окне выбора файлов выбрать файл калибровочных измерений «G5852 extend.arc» или «G8605 standart.arc», в зависимости от применяемого фотодиода. На запрос «Enter wave units» («Введите единицы измерения») из выпадающего списка выбрать вариант «nm» («нм»).
   - Нажать расположенную в правом нижнем углу кнопку «Save As» («Сохранить как») и записать полученный спектр в файл.

   При работе с программой «Origin» необходимо поделить спектр на данные из калибровочного файла «G5852 extend.opj» или «G8605 standart.opj», в зависимости от применяемого фотодиода.
3. Определить максимум люминесценции и полуширину спектральной линии для каждого из образцов.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Теоретическая часть (краткие сведения о люминесценции и её регистрации в ИК области).
2. Схема лабораторной установки и её описание.
3. Спектр с результатами измерений.
4. Спектр после нормировки на спектральную чувствительность.
5. Выводы по работе (результаты измерений, максимумы люминесценции и полуширина спектра, вывод о размерной зависимости положения максимума люминесценции).

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. Что такое ИК излучение? Что такое ближнее ИК излучение?
2. Какие существуют приемники ИК излучения?
3. Как работает фотодиод, что такое PIN-фотодиод?
4. Какие типы InGaAs приемников существуют?
5. Почему спектр люминесценции зависит от размеров КТ?

ЛИТЕРАТУРА

1. A. D. Stiff-Roberts. Quantum-dot infrared photodetectors: a review // Journal of Nanophotonics. – 2009. – Vol. 3. – P. 031607.
2. F. Pang, X. Sun, H. Guo et al. A PbS quantum dots fiber amplifier excited by evanescent wave // Optics Express. – 2010. – Vol. 18, no. 13. – P. 14025.
3. A. Rogach, A. Eychmuller, S. Hickey, S. Kershaw. Infrared-emitting colloidal nanocrystals: Synthesis, assembly, spectroscopy, and applications // small. – 2007. – Vol. 3, no. 4. – P. 536–557.
4. L. Cintezaa. Quantum dots in biomedical applications: advances and challenges // Journal of Nanophotonics. – 2010. – Vol. 4. – p. 042503.
5. А. Федоров, И. Рухленко, А. Баранов, С. Кручинин. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек / СПб.: Наука, 2011. – 188 с.
6. Уолт Кестер, Скотт Вёрсер, Чак Китчин. Датчики с высоким импедансом (пер. Горшков Б.Л.) // www.autex.spb.ru/cgi-bin/download.cgi?sensor99_5_rus (из книги Sensor technology handbook. Ред. Jon S. Wilson // США, Elsevier, 2005. – С. 108–136).
7. Technology: What is InGaAs? [Электронный ресурс] / Goodrich Corporation – Электрон. дан. – 2010. – Режим доступа: http://www.sensorsinc.com/GaAs.html, свободный. – Загл. с экрана.
8. П.С. Парфенов, А.В. Баранов, А.В. Вениаминов, А.О. Орлова. Комплекс для люминесцентного анализа макро- и микрообразцов в ближнем ИК диапазоне // Оптический журнал. – 2011. – Т. 78. №2. – С. 48–52.
9. Characteristics and use of infrared detectors [Электронный ресурс] / Hamamatsu Photonics K.K. – Электрон. дан. – 2010. – Режим доступа: http://sales.hamamatsu.com/assets/applications/SSD/Characteristics_and_use_of_infrared_detectors.pdf, свободный. – Загл. с экрана.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕН ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PBS В БЛИЖНЕМ ИК ДИАПАЗОНЕ

А.П. Литвин, П.С. Парфенов

ЦЕЛИ РАБОТЫ

- обрести навыки регистрации времен затухания люминесценции квантовых точек в ближней ИК области спектра (0,9–1,7 мкм);
- ознакомиться с основными свойствами кинетики люминесценции квантовых точек PbS разных размеров в ближнем ИК диапазоне;
- ознакомиться с оптической схемой установки для регистрации кинетики люминесценции в ближнем ИК диапазоне спектра;
- провести измерения времен затухания люминесценции двух образцов квантовых точек PbS разного размера и установить корреляцию между размером квантовых точек и временем затухания люминесценции.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Люминесцентная спектроскопия является универсальным неразрушающим методом исследования электронной подсистемы КТ [1]. Особое место занимает кинетический анализ параметров люминесценции полупроводниковых КТ, поскольку измерение времен жизни люминесценции дает богатую информацию о физических процессах в возбужденном состоянии, позволяет оценить скорости переноса энергии фотовозбуждения, частоту столкновений с молекулами тушителей, детально исследовать взаимодействие люминофора с его окружением.

Важнейшим параметром кинетики люминесценции является время затухания люминесценции, которое представляет собой средний промежуток времени, в течение которого атом или молекула находятся в возбужденном состоянии. Затухание свечения единственного люминофора можно описать экспоненциальным законом вида:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-t/\tau}, \tag{4.1}$$

где I_0 — интенсивность люминесценции в начальный момент времени t=0, τ — время затухания. Зачастую кривую затухания люминесценции нельзя представить в виде одноэкспоненциальной зависимости, однако можно представить в виде суммы экспонент, каждой со своим временем

затухания τ_i и предэкспоненциальным множителем α_i. Многоэкспоненциальный закон затухания люминесценции может свидетельствовать о множестве физический явлений: различном окружении для отдельных люминофоров одного типа; присутствии смеси различных люминофоров; наличии процессов, происходящих в возбужденном состоянии. Стоит отметить, что не всегда подобранные значения τ_i и α_i точно характеризуют определенные спектральные свойства исследуемой системы и вообще имеют физический смысл.

Существует несколько приемников, позволяющих регистрировать кинетику люминесценции в ближнем ИК. Долгое время единственными приемниками были германиевые фотодиоды, чувствительные в области до 1,4 мкм. В настоящее время подходящими приемниками являются также InGaAs фотодиоды, чувствительные в области до 2,5 мкм, InGaAs лавинные фотодиоды (до 1,7 мкм), и микроканальные ФЭУ фирмы Hamamatsu (чувствительны до 1,7 мкм, требуют охлаждения до –70°).

Традиционно для регистрации кинетики люминесценции КТ используется метод время-коррелированного счета одиночных фотонов. Однако характерные времена затухания люминесценции КТ PbS могут превышать несколько микросекунд, что значительно превышает времена для других КТ, например, таких как CdS. В этом случае техника коррелированного счета становится невыгодной из-за больших периодов ожидания. Поэтому часто используют регистрацию с применением многоканальных счетчиков одноэлектронных импульсов ФЭУ или лавинных фотодиодов внутри временных интервалов, сдвинутых относительно импульса возбуждения, или методов прямого наблюдения затухания сигнала с использованием быстродействующего фотодиода, скоростного усилителя и высокочастотного осциллографа [2].

Следует отметить, что при регистрации длинных времен амплитуда сигнала люминесценции существенно меньше значения, регистрируемого при коротких временах, поскольку при том же энергетическом выходе люминесценции амплитуда сигнала уменьшается пропорционально увеличению времени затухания. Так для квантовых точек CdS и PbS в растворах разница может составлять 2 порядка [3], а для ансамблей КТ PbS и InAs, нанесенных на поверхность подложки, из-за дополнительного отличия квантовой эффективности, разница может достигать 5 порядков [4]. Все это приводит к необходимости минимизировать возможные потери света, а также быть готовыми к математической обработки получаемых результатов.

Также важно, чтобы в экспериментах с квантовыми точками интенсивность возбуждающего излучения была достаточно низкой, чтобы исключить возможность одновременного оптического возбуждения нескольких носителей заряда или экситонов.

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Лабораторная установка предназначена для регистрации кинетики люминесценции в ближней ИК области спектра (0,9–1,70 мкм) во временном диапазоне 10^{-8}–10^{-5} с. Функциональная схема установки приведена на рис. 4.1.

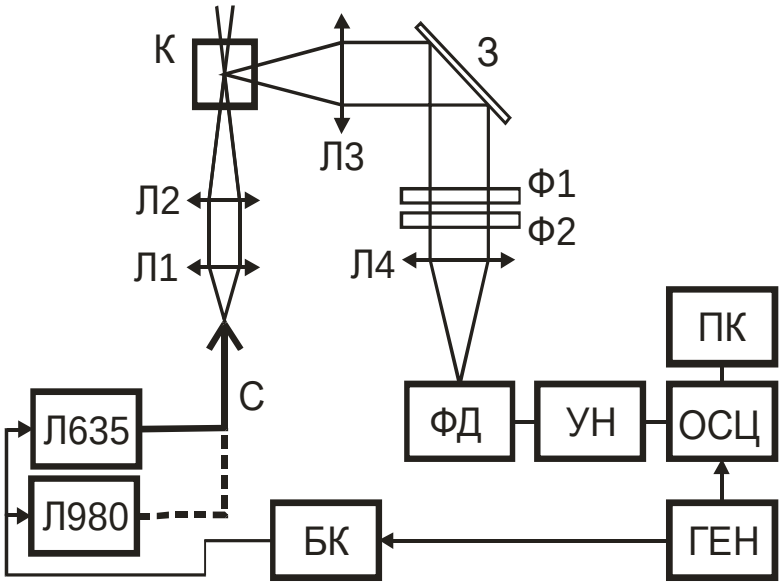


Рис. 4.1. Функциональная схема лабораторной установки. Л635, Л980 — импульсные лазеры (с длиной волны излучения 653 и 980 нм соответственно); Л1, Л2 — линзы, собирающие и фокусирующие лазерное излучение (f=5 мм и f=15 см соответственно); К — кюветное отделение / держатель образца; С — световод; Л3, Л4 – линзы, собирающие и фокусирующие люминесцентное излучение, соответственно (у обоих f=25 мм); З — зеркало; Ф1 — светофильтр для подавления возбуждающего излучения; Ф2 — светофильтр для выделения полос люминесценции; ФД — фотодиод со встроенным усилителем; УН — усилитель напряжения; ОСЦ — осциллограф, ГЕН — генератор частоты; БК — блок контроля и управления лазерами; ПК — компьютер.

В качестве источников возбуждающего излучения использованы два импульсных лазера фирмы PicoQuant с волоконным выводом излучения с длиной волны 640 нм (модель LDH-P-C-640B) и 965 нм (LDH-P-965), с длительностью импульсов ~100 пс и максимальной энергией в импульсе 0,4 и 0,3 нДж соответственно (интенсивность излучения в импульсе на образце 50 кВт/см^2). Минимальная частота следования импульсов от встроенного генератора лазерных блоков питания составляет 2,5 МГц, что не позволяет регистрировать времена затухания больше нескольких сотен наносекунд, однако, использование внешнего генератора задающих импульсов (Metex MXG-9810A) дает

возможность варьировать частоту следования импульсов в необходимом диапазоне.

В качестве приемника используется скоростной фотоприемник Femto HCA-S-200M-IN со встроенным InGaAs-фотодиодом, с диаметром чувствительной площадки 0,3 мм и чувствительным в области 0,9–1,75 мкм (рис. 4.2). Дополнительное усиление обеспечивается высокочастотным усилителем Stanford Research SR455A с полосой пропускания 350 МГц. Регистрация усиленного сигнала осуществляется высокочастотным цифровым осциллографом Tektronix TDS-2002 (полоса пропускания 200 МГц, частота дискретизации 2 Гвыб./с). В диапазоне развертки 1–10 мкс/дел и аппаратном усреднении по 128 измерениям осциллограф выполняет 60 измерений в секунду, поэтому при проведении измерений частота следования лазерных импульсов возбуждения также устанавливается в 60 Гц.

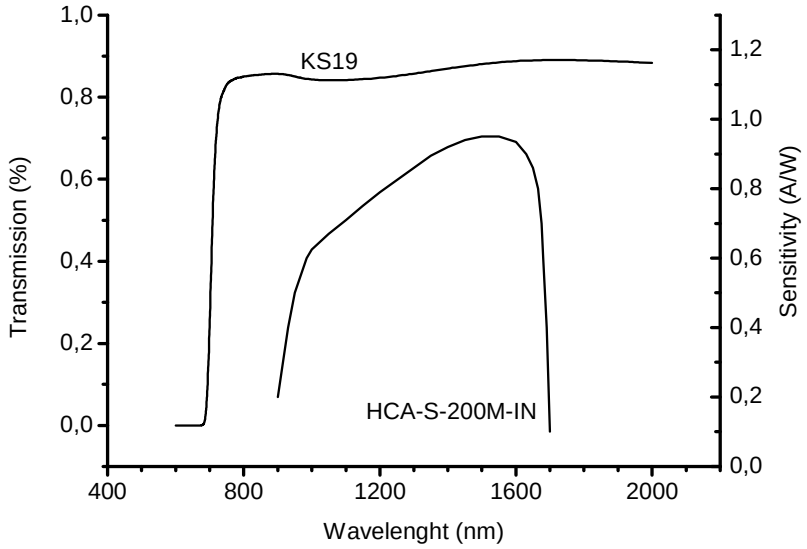


Рисунок 4.2. Спектральная чувствительность фотоприемника и спектр пропускания запирающего светофильтра КС19.

Измерения проводятся по схеме сбора люминесценции под углом 90° к возбуждению. Эта схема позволяет исследовать как растворы КТ в кювете, так и КТ, нанесенные на различные поверхности и внедренные в тонкие пленки и матрицы. Лазерное излучение, выходящее из волокна (диаметр сердцевины 50 мкм), линзой с фокусным расстоянием f=3 мм собирается в параллельный пучок диаметром 5 мм, затем линзой с f=130 мм фокусируется в область диаметром 0,1 мм. Изображение люминесцирующей области передается в отношении 1:1 на фотоприемную площадку двумя линзами — собирающей и фокусирующей, для обеих линз f=17 мм.

При работе с растворами в кюветное отделение устанавливается кварцевая кювета образцом. При работе с образцами в виде пленок или матриц образец приклеивается к предметному стеклу. Далее стекло фиксируется в держателе и устанавливается на месте кюветного отделения, под углом 75° к падающему лучу и углом 15° к оптической оси собирающей системы. Кюветное отделение и держатель стекол устанавливаются на двухкоординатный столик, который с помощью микрометрических винтов можно перемещать в горизонтальной плоскости.

Блокирование возбуждающего излучения осуществляется с помощью стеклянного светофильтра КС19 (рис. 4.2). Для выделения узких спектральных полос люминесценции применяются полосовые интерференционные светофильтры.

При исследовании кинетики люминесценции требуется проводить усреднение более чем по 128 измерениям, которые обеспечиваются осциллографом. Для накопления и дополнительного усреднения данных используется программа «Tektronix TDS2022B — average» (рис. 4.3), опрашивающая осциллограф в автоматическом режиме. Скорость накопления в нашем случае ограничена быстродействием используемой модели осциллографа (60 измерений в секунду). Соответственно регистрация спектра с усреднением по 150 тысячам измерений занимает около часа (в случае особо слабых сигналов осуществлялось до миллиона измерений). Разумеется, при использовании осциллографа с большей скоростью обработки данных время измерения может быть существенно сокращено.

Временное разрешение лабораторной установки составляет 3 нс и определяется быстродействием усилителя со встроенным фотодиодом. На рис. 4.4 приведены форма сигнала рассеянного излучения и форма сигнала зарегистрированной люминесценции. По спецификации лазера длительность импульса не превышает 0,5 нс, поэтому в масштабе графика он может быть изображен в виде вертикальной линии, проведенной у переднего фронта сигнала рассеянного излучения. Ширина импульса в нашем случае отражает передаточную характеристику приемного тракта (200 МГц) и периодичность выборки (0,5 нс), поэтому непосредственным влиянием формы импульса на форму затухания люминесценции можно пренебречь.

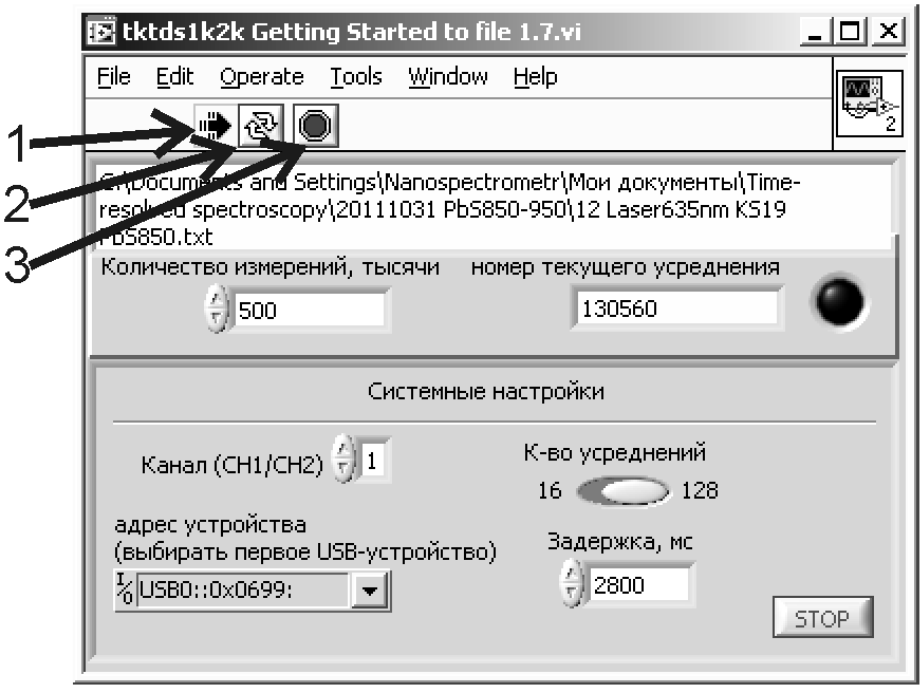


Рис. 4.3. Программа накопления данных «Tektronix TDS2022B — average». Кнопки панели быстрого запуска: 1 — выбор файла, 2 — перезапуск, 3 — остановка.

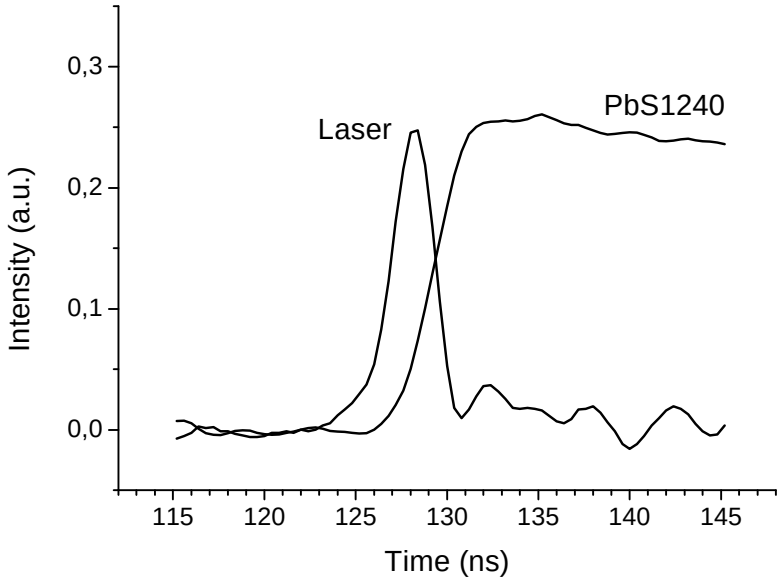


Рисунок 4.4. Осциллограммы рассеянного возбуждающего излучения и переднего фронта люминесценции, зарегистрированной от образца PbS1240.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В данной работе мы проведем исследование кинетических характеристик люминесценции 2-х образцов нанокристаллов PbS (квантовых точек), внедренных в пористую матрицу.

1. Подготовка к измерениям

1. Ознакомиться с устройством комплекса для измерения затухания времен люминесценции в ИК диапазоне.
2. Включить для прогрева осциллограф, фотоприемник и усилитель (время прогрева не менее 10 минут).
3. Включить лазер в следующем порядке — включить блок питания лазера (переключатель на задней панели), повернуть ключ на передней панели в положение «ON» и установить тумблер «Trigger» в положение «EXT» (внешняя синхронизация).
4. Включить генератор частот, установить частоту 60 Гц.
5. Установить на осциллографе временную развертку 250 нс/дел, усиление по вертикали 50 мВт/дел, временной сдвиг триггера — 1 мкс (рис. 4.5).

2. Проведение измерений

Для исследования образцов КТ, внедренных в матрицу, либо представленных в виде пленок, нужно выполнить следующие действия:

1. Зафиксировать предметное стекло с образцом в держателе, под углом 75° к падающему лучу и углом 15° к оптической оси собирающей системы.
2. заменить запирающий светофильтр КС19 на нейтральное стекло НС13 (пропускание τ=0,04 на длине волны 635 нм).
3. Уменьшить усиление осциллографа до значения 5В/дел.
4. С помощью микрометрических винтов установить стекло так, чтобы на осциллографе получить максимум рассеянного лазерного излучения (пример приведен на рис. 4.5).
5. Заменить НС13 обратно на КС19 и восстановить значение усиления осциллографа в 50 мВ/дел.
6. Запустить программу «Tektronix TDS2022B — average» (ярлык расположен на рабочем столе).
7. Установить в программе время задержки 2800 мс, количество усреднений — 128, канал — 1, количество выборок — 20 тыс. (этому примерно соответствует время измерения 10 минут).
8. Нажать кнопку выбора файла (рис. 4.3, п.1) и указать имя для файла, в который будут сохранены данные. После нажатия «ОК» на окне выбора файла измерения запустятся автоматически.

9. При необходимости остановить процесс измерения нужно воспользоваться кнопкой остановки (рис. 4.3, п. 3).
10. Повторить пп. 1–9 для второго образца.

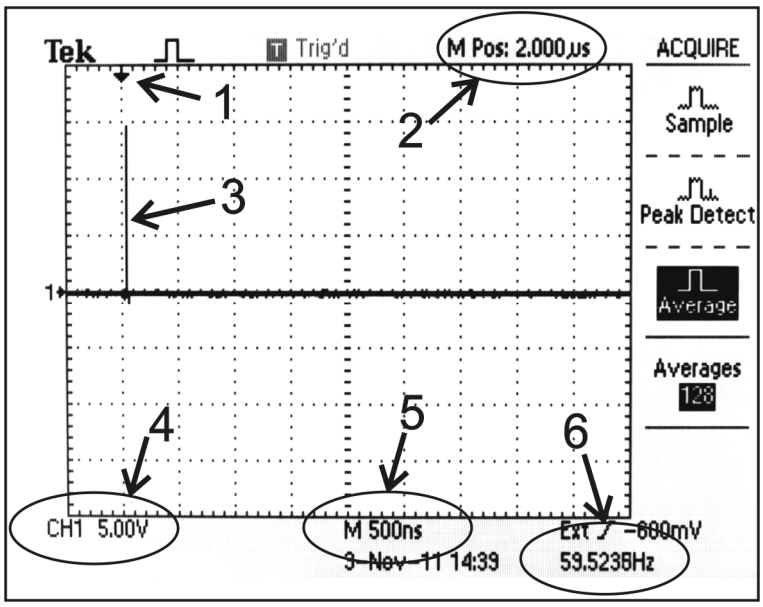


Рисунок 4.5. Экран осциллографа. 1 — положение времени синхронизации, 2 — значение сдвига синхронизации, 3 — рассеянное излучение лазерного импульса, 4 — усиление, 5 — значение развертки по времени, 6 — частота импульсов синхронизации.

3. Анализ результатов

Для анализа полученных данных следует воспользоваться программой Origin:

1. Открыть в программе файл с экспериментальными данными.
2. Провести аппроксимацию данных экспоненциальной функцией со сдвигом (пункты меню Analysis→Fitting→Fit Exponential→Open Dialog…, функция ExpDecay (Exponential Decay 1 with offset)).
3. Для облегчения подбора коэффициента можно указать программе (вкладка Parameters окна NLFit (ExpDecay1)) следующие ориентировочные параметры — x_0=250 нс, t_1=500 нс. Амплитуда A1 должна быть положительной.
4. Провести операции пп. 1–3 для второго образца.
5. Сравнить постоянные времени люминесценции образцов. Сделать вывод о зависимости времени от размера КТ.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Теоретическая часть (краткие сведения о временах затухания люминесценции и их регистрации в ИК области).
2. Схема лабораторной установки и её описание.
3. Кривая затухания люминесценции и результат её аппроксимации.
4. Выводы по работе (результаты измерений, вывод о размерной зависимости времени затухания люминесценции).

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. В чем состоит практический интерес к ближней ИК области?
2. Какой функцией описывается затухание люминесценции?
3. Какие существуют приемники, позволяющие зарегистрировать кинетику люминесценции в ИК диапазоне?
4. Какие особенности затрудняют регистрацию люминесценции КТ PbS в сравнении с КТ видимого диапазона?
5. Как меняется постоянная времени люминесценции при увеличении размера квантовых точек?

ЛИТЕРАТУРА

1. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек / А. Федоров, И. Рухленко, А. Баранов, С. Кручинин. — СПб.: Наука, 2011. — 188 с.
2. Lakowicz, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 4th Printing. / J. R. Lakowicz. — Springer, 2006. — 954 pp.
3. Clark, S. W. Resonant energy transfer in pbs quantum dots / S. W. Clark, J. M. Harbold, F. W. Wise // J. Phys. Chem. C. — 2007. — Vol. 111. — Pp. 7302–7305.
4. Fiber-based cryogenic and time-resolved spectroscopy of pbs quantum dots / M. T. Rakher, R. Bose, C. W. Wong, K. Srinivasan // Optics Express. — 2011. — Vol. 19, no. 3. — Pp. 1786–1793.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

А.П. Литвин, П.С. Парфенов

ЦЕЛИ РАБОТЫ

- Обрести навыки исследования поверхности методом атомно-силовой микроскопии.
- Ознакомиться с принципами работы атомно-силового микроскопа и конструктивными особенностями прибора.
- Получить навыки работы в контактном и полуконтактном режимах работы атомно-силового микроскопа на примере тестовых решеток.
- Провести измерения топографии квантоворазмерных систем и определить их характеристики методами атомно-силовой микроскопии.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ [1–3]

В последние два десятилетия широкое применение для исследования наноразмерных структур (т.е. структур, геометрические размеры которых менее 0,1 мкм) получили сканирующие микроскопы с наноразмерными остриями — зондами (металлическими, диэлектрическими, светопроводящими и др.). Такие сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) позволяют получать трехмерные топографические изображения поверхности с высоким пространственным разрешением, вплоть до отображения атомных структур. Наиболее известными из зондовых приборов являются атомно-силовой микроскоп (АСМ) и сканирующий туннельный микроскоп (СТМ). СТМ предназначен для получения изображения поверхности проводящих образцов и основан на принципе зависимости величины туннельного тока от расстояния между зондом и образцом. Работа АСМ основана на силовом взаимодействии зонда и образца и позволяет получать изображения безотносительно к физико-химическим свойствам материала поверхности, что особенно важно при исследовании полупроводниковых структур, а также модифицировать поверхность. Кроме того, в отличие от всех других типов СЗМ, в АСМ изображение формируется путем измерения исключительно разности высот на поверхности в процессе сканирования её зондом. Это является

существенным преимуществом по сравнению с традиционно используемыми оптическими и электронными микроскопами, в которых механизм формирования контраста может искажать топографическую информацию.

АСМ был изобретен Гердом Биннингом и Кристофом Гербером в 1986 году. На сегодняшний день это один из самых мощных и универсальных инструментов для проведения исследований с высоким пространственным разрешением. Этому способствует и широкий набор объектов исследования, таких как низкоразмерные системы (квантовые точки, проволоки, ямы, углеродные нанотрубки [4]) или биологические объекты (клетки, бактерии, вирусы, молекулы ДНК).

Принцип работы АСМ

Физический принцип работы АСМ — силовое взаимодействие между поверхностью образца и специальным зондовым датчиком – острием, жестко закрепленным на конце упругой консоли, или кантилевере. В упрощенном виде данное взаимодействие можно представить в виде потенциала Леннарда-Джонса — модели взаимодействия двух неполярных молекул, описывающей зависимость энергии взаимодействия от расстояния между частицами:

$$U(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right], \qquad (5.1)$$

где r — расстояние между центрами атомов, ε — глубина потенциальной ямы, σ — расстояние, на котором энергия становится равной нулю. На больших расстояниях потенциал является притягивающим и меняется как $1/r^6$, на малых, из-за электростатического взаимодействия электронных облаков атомов, он отталкивающий (рис. 5.1).

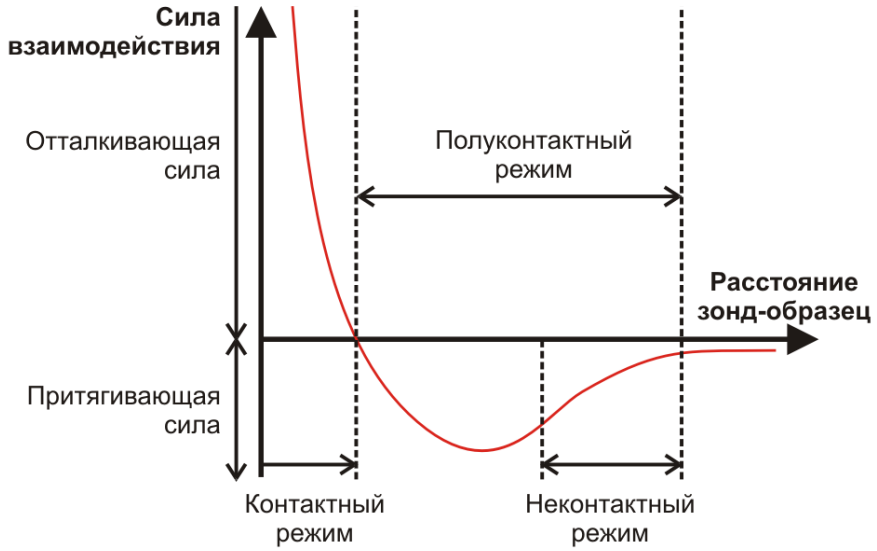


Рис. 5.1. Зависимость силы взаимодействия острия зонда и образца от расстояния и основные режимы работы

Реальное взаимодействие зонда АСМ с поверхностью описывается более сложной зависимостью ввиду большого числа взаимодействующих атомов, а также множества видов силового взаимодействия — это силы Ван-дер-Ваальса, электростатические, магнитные, капиллярные, химические, силы эффекта Казимира и сольватации и пр. На больших расстояниях между острием и образцом доминируют силы притяжения, на малом — силы отталкивания (рис. 1). Эти силы уравновешиваются при расстоянии порядка двух ангстрем.

В зависимости от используемого расстояния «зонд-образец» АСМ может работать в одном из следующих режимов: контактном, полуконтактном и бесконтактном. В контактном режиме кантилевер с зондом прижимается к образцу и его отклонение вызвано взаимным отталкиванием атомов острия иглы и поверхности в результате перекрывания их электронных оболочек и кулоновского отталкивания ядер. В этом режиме изгиб кантилевера с зондом на конце непосредственно отражает отталкивающую силу и используется для отображения рельефа поверхности.

В полуконтактном режиме зонд колеблется перпендикулярно поверхности на частоте собственного механического резонанса, попеременно находится в притягивающем/отталкивающем интервале и «ощущает» контактные отталкивающие силы только в течение короткой части периода колебаний (т.н. «телеграфный режим» — tapping mode). В бесконтактном режиме колеблющийся зонд находится на расстоянии преимущественного действия притягивающих сил. В полуконтактном и безконтактном режимах измеряется не величина прогиба кантилевера, а изменения амплитуды, частоты и фазы колебаний кантилевера с острием, которые возникают из-за воздействия сил притяжения на гармонический осциллятор, которым является кантилевер, при приближении к поверхности.

В бесконтактном режиме острие может колебаться как в направлении нормали к поверхности, так и поперек нормали. Режим поперечных колебаний называют поперечно-силовой микроскопией или микроскопией бокового сдвига (shear force).

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

Дополнительно отметим режим литографии — он предусматривает манипулирование атомами, «отрывая» их от поверхности и перемещая.

Технологические и конструктивные особенности работы АСМ

В качестве зонда для АСМ используют кантилевер, на свободном конце которой методами фотолитографии и травления формируют острие из твердого материала (нитрида кремния, кремния). При перемещении зонда вдоль поверхности регистрируют изгиб кантилевера, возникающие под действием сил взаимодействия в соответствии с законом Гука. Величину изгиба в общем случае отслеживают по отклонению лазерного луча, отражающегося от поверхности кантилевера, и попадающего на квадрантный фотодиод (рис. 5.2). С помощью разностного сигнала сегментов фотодиода организуется обратная связь, позволяющая благодаря прецизионному перемещению сканера поддерживать требуемое расстояние зонд-образец или силу прижима зонда к поверхности.

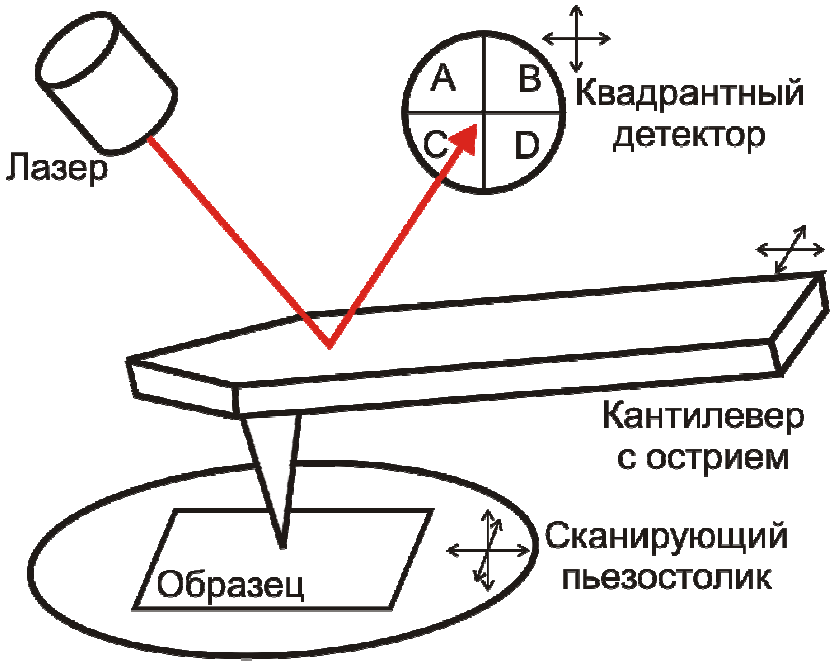


Рис. 5.2. Схема общего принципа работы атомно-силового микроскопа.

Зондовое острие может крепиться к сканеру, тогда сканированием проводится зондом. В другом случае на сканере размещается образец, а зонд остается неподвижным, такой режим называется сканированием образцом.

Непосредственно сразу после установки образца расстояние между ним и зондом достигает нескольких миллиметров, а рабочий диапазон применяемых сканеров составляет сотни микрон. Поэтому основное перемещение осуществляется с помощью специальных рычажных редукторов, шаговых электро- и пьезодвигателей, и лишь перемещение вблизи — с помощью сканера.

Для измерения амплитуды колебаний острия также используют эффект обратимости пьезоэлектрического эффекта, который позволяет как возбуждать, так и детектировать механические колебания. При этом может отслеживаться как добротность, так и импеданс системы. В отличие от метода регистрации с применением отраженного луча, такой способ позволяет исследовать даже образцы, покрытые тонким слоем воды, хотя и с меньшей чувствительностью [5].

Зонды атомно-силовых микроскопов

Зонды-кантилеверы являются важнейшей составляющей АСМ, от их свойств напрямую зависят свойства микроскопа. Кантилевер представляет собой гибкую балку (размером примерно 175x40x4 мкм), на конце которой находится микроигла.

Важными параметрами зонда АСМ являются: длина и жесткость кантилевера, радиус закругления острия, наличие специального покрытия (магнитного, проводящего). Принципиальными геометрическими параметрами являются радиус закругления конца острия *r*, длина острия *L* и угол конуса α (рис. 5.3) — в идеальном случае r, $\alpha \to 0$, а *L* — больше перепада высот рельефа. Во многом именно эти величины определяет предельное пространственное разрешение прибора и качество изображения при записи рельефных образцов и выявлении сравнительно больших геометрических деталей (рис. 4). Диапазон изменения радиуса закругления с развитием АСМ изменялся от 100 до 5 нм. Угол при вершине иглы α в различных кантилеверах меняется от 20° до 70°. Неидеальность геометрии зондов приводит к эффекту конволюции, когда результирующее изображение становится результатом свертки функций вида z (x, y), описывающих поверхность образца и форму зонда. В случае, когда размеры зонда сопоставимы с размерами исследуемого объекта, который представляет собой шар радиусом r, эффект конволюции можно учесть, используя формулу [6]:

$$r = \frac{R^2}{4 \cdot r_{curv}}, \qquad (2)$$

где r_{curv} — радиус закругления зонда (10 нм), R — радиус, равный половине измеренной латеральной ширины.

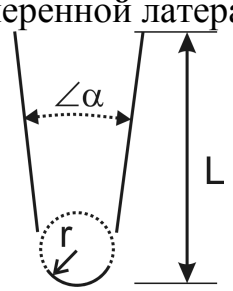


Рис. 5.3.
Параметры геометрии зонда

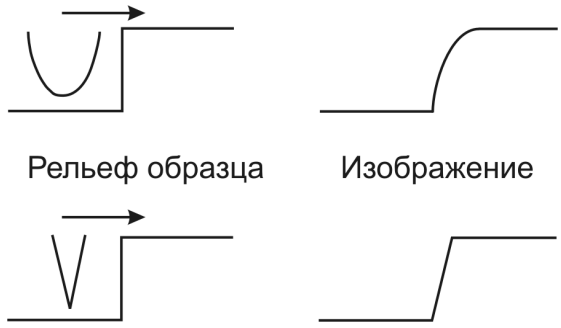


Рис. 5.4. Искажение изображения профиля поверхности вследствие конечной величины отношения конусности и радиуса закругления острия [3]

Стандартные зондовые датчики можно разделить на контактные (кантилевер длинный, обладает небольшой жесткостью, предназначен для работы в контактном режиме) и неконтактные (кантилевер короткий, жесткий, для работы в полуконтактном и бесконтактном режимах). Наличие специального покрытия позволяет проводить измерения по специальным методикам, таким как зонд Кельвина, сопротивление растекания, магнитная силовая микроскопия и получать сведения об электрических и магнитных свойствах образца.

Качество и достоверность изображений также зависят от физических и химических свойств зонда. Как правило, зонды изготавливаются из Si, SiO_2 и Si_3N_4. Для получения магнитного профиля образца используются иглы со специальным напылением тонких пленок ферромагнитных материалов (Fe, Ni, Co). Для изучения электрических свойств поверхности используют зонды из низкоомного кремния, напыляют на зонд слой металла (Pt, Au, Ti) толщиной порядка 10 нм или используют алмазные иглы с внедренными в них ионами B^+ и P^+. Для работ по обнаружению отдельных молекул к кончику зонда крепят молекулу-сенсор, например в методе Immunogold-AFM, для обнаружения определенных молекул белков, прикрепляют антитело [7].

Рабочие параметры АСМ

АСМ в условиях вакуума способен обеспечить реальное атомное разрешение по горизонтали и превысить его по вертикали. Разрешение по вертикали для контактных методов — до 0,1 нм, по вертикали — до 0,01 нм, для бесконтактных методов — до нескольких нанометров по горизонтали долей нанометра — по вертикали. Манипулятор почти всех СЗМ позволяет передвигать иглу с разрешением лучше 0,1 Å, максимальный размер поля сканирования составляет около 150×150 мкм при допустимом максимальном перепаде высот в несколько микрон.

Формирование и обработка изображений в СЗМ

Для СЗМ термин «микроскоп» (от греч. mikros — маленький и skopeō — смотрю) подходит косвенно, т.к. метод СЗМ подразумевает не прямое 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 отклонения кантилевера, значением фазового сдвига, или значением какой-то более сложной функции.

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

- Трехмерное представление и двумерное полутоновое (или цветное).
- Вычитание среднего наклона (коррекция дрейфа, нелинейности сканер 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)

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

1. Измерительный комплекс.

Измерительный комплекс Solver PRO-M состоит из четырех функциональных частей:

1) измерительный блок:
   a. блок подвода и сканирования,
   b. измерительная головка,
   c. сканер (100x100 мкм и 1x1 мкм);
2) система управления:
   d. СЗМ контроллер «Solver PRO-M»,
   e. компьютер с интерфейсной платой;
3) система виброизоляции:
   f. виброизолирующая платформа «Accurion Micro 40»,
   g. защитный колпак;
4) система для получения оптического изображения.

Внешний вид комплекса представлен на рис. 5.5.

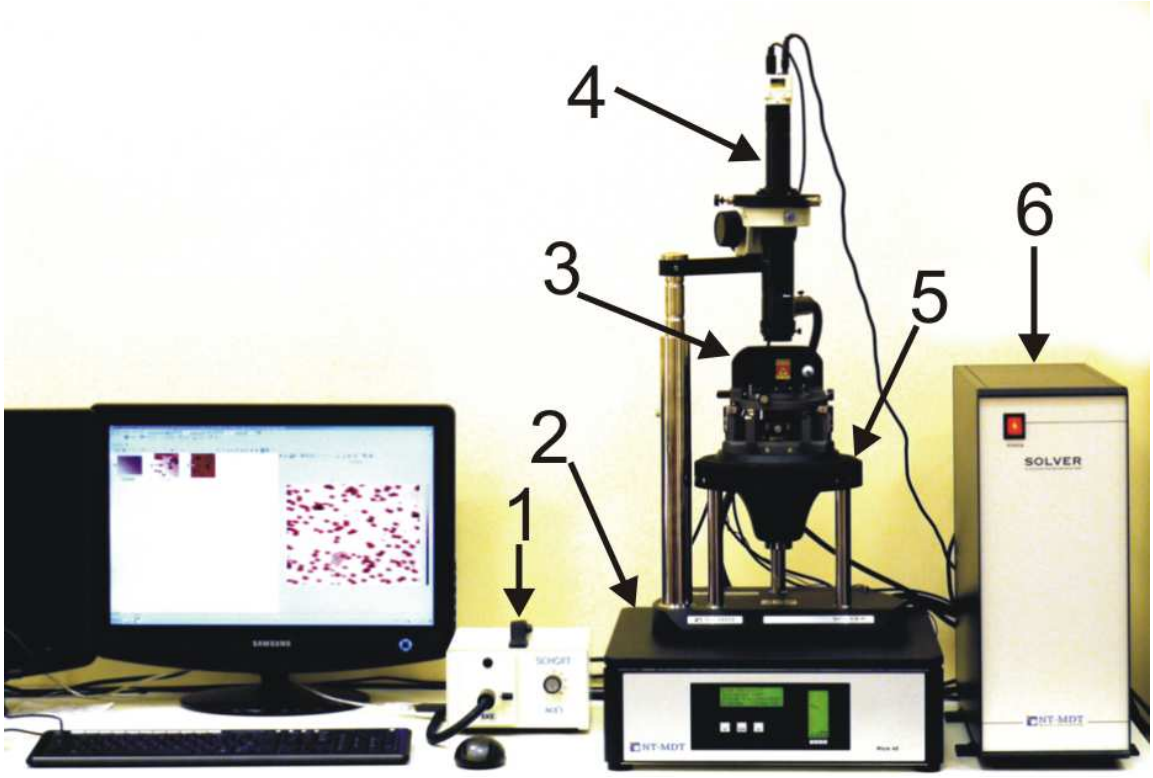


Рис. 5.5. Внешний вид комплекса Solver PRO-M: 1 — осветитель; 2 — виброизолирующая платформа; 3 — измерительная головка; 4 — система для получения оптического изображения, 5 — блок подвода и сканирования, 6 — контроллер.

2. Программа управления.

Весь процесс измерений, автоматический подвод образца и обработка СЗМ-изображений осуществляется в программе «Nova». Рабочее окно программы при открытой вкладке Resonance показано на рис. 6.

6. индикатор положения сканера по оси Z;
7. устанавливаемое значение усиления сигнала;
8. устанавливаемое значение амплитуды колебаний зонда;
9. автоматический поиск резонансной частоты колебаний;
10. диапазон для поиска резонансной частоты колебаний;
11. запуск поиска резонансной частоты (подвода во вкладке Approach, сканирования во вкладке Scan);
12. вкладка данных, работа с полученными изображениями;
13. вкладка юстировки лазерного луча и фотодиода;
14. вкладка поиска резонансной частоты колебаний кантилевера;
15. выбор режима сканирования (контактный/полуконтактный);
16. вкладка для осуществления подвода и отвода образца;
17. включение/выключение обратной связи;
18. параметр усиления в цепи обратной связи;
19. вкладка сканирования;

20. вкладка для получения одномерных кривых и зависимостей;
21. текущее значение mag (dfl);
22. вкладка литографии;
23. устанавливаемое значение set point;
24. включение/выключение подачи напряжения;
25. величина подаваемого напряжения;
26. включение/выключение емкостных датчиков обратной связи XY;
27. открытие дополнительной области для изображений, на которую можно выводить: сигнал с осциллографа, текущую юстировку лазера и фотодиода, схему установки, изображение образца с видеокамеры, текущие настройки датчиков;
28. инструменты для обработки изображения в каждой области для изображения.

3. Методы измерения.

Комплекс позволяет проводить АСМ-измерения в контактном и полуконтактном режимах. В каждом режиме существует достаточно много методик измерения, как однопроходных, так и многопроходных (на первом проходе записывается топография, на последующих – другие сигналы с учетом топографии). Зачастую полезным оказывается записывать сигнал фазы колебаний кантилевера или его латерального изгиба, а также сигнал рассогласования в цепи обратной связи. Использование подобных сигналов дает возможность получения дополнительной информации. Примером многопроходной методики может быть микроскопия магнитных сил, осуществляемая в полуконтактном режиме. При помощи полуконтактного кантилевера с магнитным покрытием сперва проводится анализ топографии, а на втором проходе над каждой точкой измерения зонд поднимается на высоту, равную сумме ΔZ (значение, устанавливаемое пользователем) и высоты рельефа в данной точке, и по изгибу кантилевера анализируется магнитное воздействие образца на зонд.

4. Объекты исследования.

1.Квантовые точки.

Квантовые точки — трехмерные потенциальные ямы, заполненные полупроводниковым материалом [4]. Такие ямы могут быть организованы как за счет существования гетерограниц, так и благодаря механическим напряжениям или флуктуациям толщины полупроводниковых слоев. Если характерные размеры ямы порядка боровского радиуса экситона для объемного материала, то движение электронов, дырок и экситонов пространственно ограничено во всех измерениях.

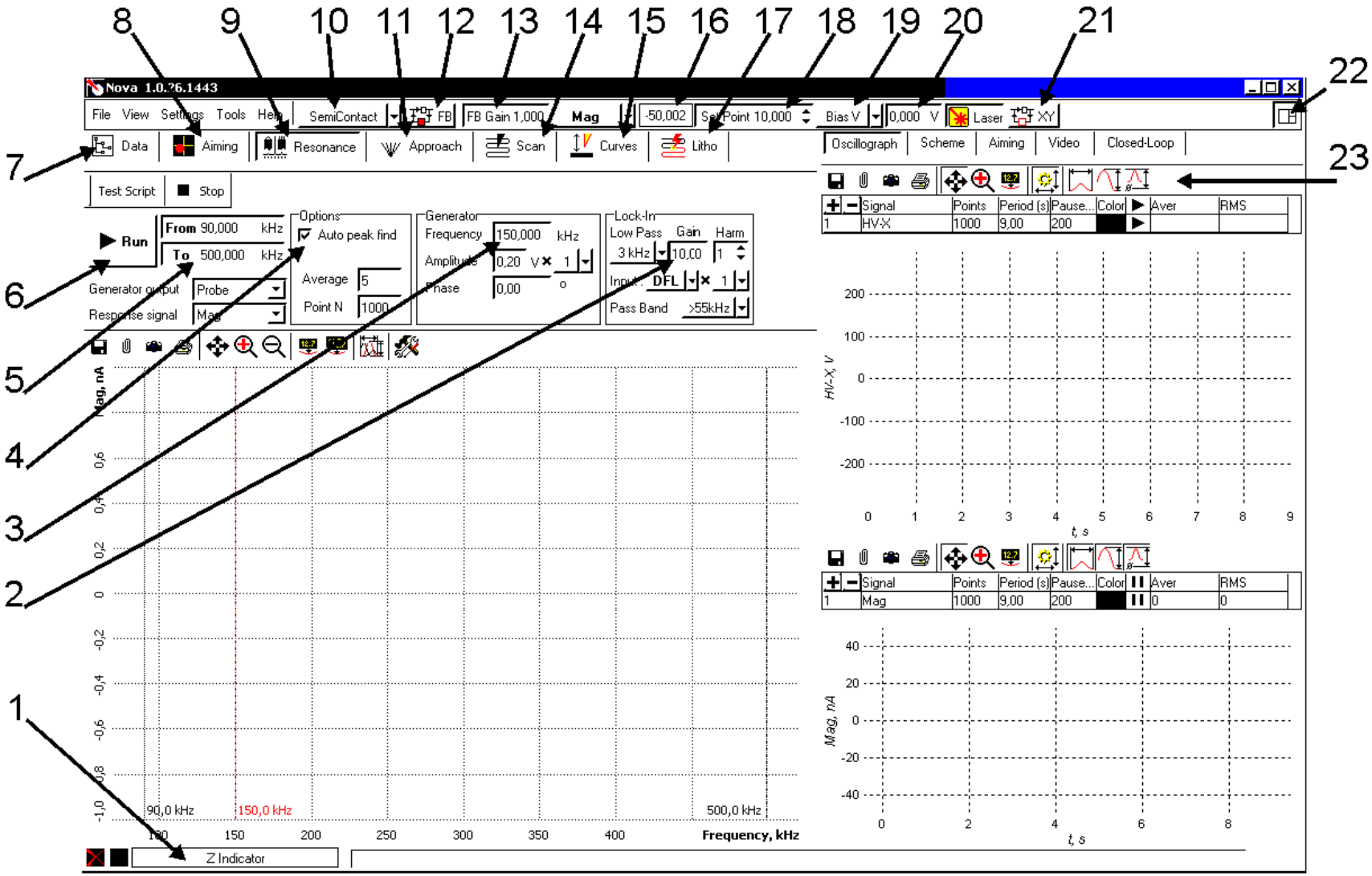


Рис. 5.6. Программа управления «Nova».

Такое ограничение (конфайнмент) приводит к размерному квантованию электронной и фононной подсистем, а также влияет на взаимодействие различных квазичастиц квантовой точки как с внешними полями, так и друг с другом.

Огромный интерес к квантовым точкам связан не только с наличием уникальных свойств, но и возможностью их успешного использования в самых разных областях науки и техники. Широкое распространение уже получили лазеры и фотоприемники, одноэлектронные транзисторы на квантовых точках. Огромный интерес представляет использование полупроводниковых нанокристаллов в биологии и медицине.

Спектр люминесценции квантовых точек представляет собой узкие симметричные полосы, положение максимума которых зависит от размера точки, в то время как спектр поглощения достаточно широкий. Поскольку оптические свойства квантовых точек напрямую зависят от их размера, его определение играет очень важную роль в эксперименте и для получения корректных результатов, и для их интерпретации. Для решения данной задачи зачастую используют возможности атомно-силовой микроскопии. Следует заметить, что гораздо более точные результаты можно получить, анализируя высоту АСМ-изображения, а не его латеральный размер. Изображение в плоскости может быть сильно уширено вследствие эффекта конволюции, вызванного конечной величиной радиуса закругления зонда, и других факторов [7].

При проведении исследований КТ методами АСМ особенно важна пробоподготовка образца. Наличие вокруг КТ органической оболочки, агрегация КТ, плохая адгезия к подложке и сильная шероховатость последней сильно осложняют измерения. Одним из способов приготовления образцов КТ для АСМ-измерений является осаждение их из растворов со сверхнизкой концентрацией ($\leq 10^{-10}$ М). При этом особые требования предъявляются к чистоте растворителя, поскольку даже небольшое количество примесей значительно затрудняет проведение измерений и анализ изображений.

2. Трековые мембраны.

Это тонкие полимерные пленки со сквозными цилиндрическими отверстиями — порами — размером от сотых долей до нескольких микрон, получаемые путем облучения тяжелыми ионами высоких энергий. Такие ионы оставляют скрытые следы, или треки, на месте которых при травлении образуются поры. Трековые мембраны используются для микрофильтрации газов, жидкостей, или как пористые среды для объемного хранения вещества в толще пленки.

3. Тестовые образцы (решетки).

Для получения достоверных СЗМ результатов недостаточно иметь хорошее измерительное оборудование и острые зонды — результаты должны достоверно отображать геометрические размеры. Для этого проводится калибровка с использованием образцов с заранее известными размерами. Это калибровочные решетки и специальные тестовые образцы. Решетки обычно выполняются методом фотолитографии и имеют период от сотен нм до десятков микрон.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В данной работе мы проведем измерение тестового образца и исследуем структуру одного из образцов – квантовых точек или трековой мембраны. Задание на лабораторную работу:

Часть I. Тестовый образец.

В контактном и полуконтактном режимах работы получить изображение тестового образца (тестовая решетка). В область сканирования должно укладываться не менее десяти периодов решетки.

Часть II. Низкоразмерные системы.

а) Трековые мембраны

Получить изображение области 10x10 мкм в полуконтактном режиме. Выбрать область сканирования, в которой окажется 5-10 пор, и повторить измерения в двух направлениях сканирования (слева направо и сверху вниз).

б) Квантовые точки

Получить изображение поверхности в полуконтактном режиме, область сканирования 10x10 мкм. Повторить измерения, уменьшив область до 1x1 мкм.

1. Подготовка к измерениям

1) Включить компьютер, запустить программу «Nova», включить контроллер.
2) Закрепить предоставленный образец в держателе, установить держатель на сканер.
3) В программе «Nova» открыть вкладку Aiming (рис. 5.6, п. 8); двумя винтами на измерительной головке (передним и ближним правым) провести юстировку лазерного луча на кантилевер (добиться максимального значения Laser), затем другими двумя винтами (задним и дальним правым) провести юстировку фотодиода (установить значения DFL и LF максимально близкими к нулю).
4) Установить измерительную головку на блок подвода, проверить юстировку фотодиода.

5) На микроскоп надеть защитный колпак, включить виброизолирующую платформу и установить параметры «Load Adjustment» и «Isolation» в значение «On».
6) Загрузить калибровочный файл «Scanner 100mkm 080506-10-017_DRY.par» для использования сканера 100x100 мкм: меню Settings → Calibrations → Load calibrations.

2. Проведение измерений

1) Выбрать режим работы: контактный или полуконтактный (рис. 5.6, п. 10).

NB! Для работы в полуконтактном режиме необходимо предварительно найти резонансную частоту собственных колебаний кантилевера. Для этого перейти на вкладку Resonanse (рис. 5.6, п. 9), установить амплитуду Amplitude (0.1–0.3) и усиление Gain (1–2). Найти резонанс, нажав Run, убедиться в выраженности форме резонанса.

2) Перейти на вкладку Approach (рис. 5.6, п. 11), отметить пункт Auto set point, включить датчики, осуществить подвод зондового датчика к образцу, нажав кнопку Landing. Убедиться, что подвод успешно осуществлен, в текстовом окне должна появиться надпись Approach done.
3) Если наблюдаются генерации, уменьшить значение FB Gain (рис. 5.6, п. 13) до устранения генераций, в случае их отсутствия можно повысить данный параметр. Он должен составлять 70–80% от того значения, при котором наблюдается генерация.
4) Перейти на вкладку Scan (рис. 5.6, п. 14), выбрать скорость сканирования (0.5–2 Гц (подразумевается строк в секунду)), размер области сканирования, количество точек или шаг сканирования. Установить вычитание плоскости либо кривой 2-го порядка в окне Subtract. В списке режимов Mode выбрать метод сканирования – «Semicontact topography» для полуконтактного режима или «Contact topography» для контактного режима сканирования, направление (Direction) и, по заданию преподавателя, дополнительно детектируемые сигналы (в подпункте Settings). При работе с датчиками вместо сигнала Height выбрать сигнал SenseHeight. Начать сканирование кнопкой Run.
5) Для продолжения измерений, перечисленных в задании, выполнить пп. 1–4.
6) По окончании работы перейти на вкладку Approach, выключить обратную связь, отключить датчики и отвести зондовый датчик от образца на расстояние 2 мм. Затем снять защитный колпак, измерительную головку и извлечь образец, после чего поместить на место измерительную головку и защитный колпак.

7) Выключить контроллер, виброзащитную платформу (предварительно установить параметр «Load Adjustment» в значение Off), закрыть программу «Nova» и выключить компьютер.

3. Анализ результатов

Часть I. Тестовый образец.

При помощи подпрограммы Grain Analysis (находится в дереве методов обработки изображения) построить гистограмму распределения высот и определить глубину решетки.

Для каждого режима провести измерение ширины и высоты штриха в 6–7 точках. Вычислить среднее значение, СКО измерений и доверительные границы при доверительной вероятности P = 0,95. Сравнить полученные результаты друг с другом и со значениями, указанными в спецификации тестовой решетки.

Часть II. Низкоразмерные системы.

а) Трековые мембраны.

Для каждого изображения измерить диаметр 4–5 пор (при этом измерять диаметр каждой в направлении сканирования и перпендикулярно ему). Вычислить среднее значение диаметра аналогично Части I, при этом отдельно рассматривать измерения для каждого направления сканирования и направления определения диаметра. Подсчитать плотность распределения пор (количество пор на 1 см^2). Для любого вычисленного значения диаметра и с учетом плотности распределения вычислить долю площади, занимаемую порами, в процентах.

б) Квантовые точки.

Измерить вертикальные и латеральные размеры нескольких КТ, вычислить среднее значение размеров аналогично Части I. Предположить, что латеральный размер КТ уширен за счет эффекта конволюции. Вычислить истинный радиус точки по формуле (2). Сравнить с результатом, полученным для вертикального размера.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1) Теоретическая часть (краткие сведения о методе атомно-силовой микроскопии и объектах исследования).
2) Схема лабораторной установки и её описание.
3) 2D изображение с результатами измерений.
4) 3D изображение результатов измерения.
5) Выводы по работе (результаты измерений, вывод об особенностях измерения геометрических размеров и о зависимости характера изображения от шага, направления и режима сканирования).

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1) Как работает зондовый микроскоп?
2) Почему сила взаимодействия зонда и образца зависит от расстояния?
3) Опишите основные режимы работы АСМ. Как детектируется сигнал в каждом случае?
4) Опишите общую конструкцию комплекса Solver PRO-M, принцип работы и назначение его основных компонентов.
5) Назовите основные параметры зондовых датчиков и связанные с ними особенности измерений (контактные и неконтактные датчики, специальные покрытия).
6) Какие однопроходные и многопроходные методики Вы знаете?
7) Расскажите об отличительных свойствах квантовых точек/трековых мембран.

ЛИТЕРАТУРА

1) Сканирующий атомно-силовой микроскоп [Электронный ресурс] / Википедия – Электрон. дан. – 2011. – Режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/Сканирующий_атомно-силовой_микроскоп, свободный. – Загл. с экрана.
2) В.Л. Миронов. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Техносфера, 2005. – 144 с.
3) Сканирующая силовая микроскопия [Электронный ресурс] / Интернет-сайт компании «НТ-МДТ» – Электрон. дан. – 2011. – Режим доступа: http://www.ntmdt.ru/spm-basics/view/sfm, свободный. – Загл. с экрана.
4) А.В. Федоров, И.Д. Рухленко, А.В. Баранов, С.Ю. Кручинин. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. – СПб.: Наука, 2011. – 188 с.
5) R. Brunner, O. Hering, O. Marti, O. Hollricher. Piezoelectrical shear-force control on soft biological samples in aqueous solution // Appl.Phys.Lett. – 1997, vol. 71, №25. – P. 3628-3630.
6) М.С. Вакштейн, Н.В. Аратов, В.В. Зосимов. Определение размеров коллоидных квантовых точек в полуконтактном режиме АСМ // Молекулярные технологии. – 2007. – Т. 1, №1 – С. 14.
7) Steven J. Eppell, Scott R. Simmons, Ralph M. Albrecht, and Roger E. Marchant. Cell-surface receptors and proteins on platelet membranes imaged by scanning force microscopy using immunogold contrast enhancement. // Biophysical Journal. – 1995. – Vol. 68, №2. – P. 671–680.

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

КАФЕДРА ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Кафедра основана в 2002 году под названием «Оптическая физика и современное естествознание» в составе факультета «Фотоники и оптоинформатики». Первым заведующим кафедрой был избран М.Н. Либенсон, возглавлявший лабораторию «Фотофизика поверхности» в Государственном оптическом институте (ГОИ) им. С.И. Вавилова.

В 2004–2006 гг. кафедру возглавлял доктор тех. наук, профессор А.И. Степанов, а с 2006 г. ею руководит доктор физ.-мат. наук, профессор А.В. Федоров.

В настоящее время на кафедре преподают: академик РАН Е.Б. Александров, профессора: А.В. Баранов, Т.А. Вартанян, Н.В. Каманина, Е.А. Коншина, В.Г. Маслов, Е.Ю. Перлин, А.В. Федоров, В.Б. Шилов; доценты: Л.П. Амосова, Г.Н. Виноградова, Г.С. Жданов, В.Л. Комолов, А.О. Орлова, П.С. Парфенов.

Авторы данного учебного пособия – доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры Баранов Александр Васильевич, кандидат техн. наук и доцент кафедры Парфенов Петр Сергеевич – известные специалисты в области экспериментальных исследований и диагностики наноструктур различными методами микроскопии и оптической спектроскопии, а также аспирант кафедры Ушакова Елена Владимировна и магистрант кафедры Литвин Александр Петрович.

Александр Васильевич Баранов
Литвин Александр Петрович
Петр Сергеевич Парфенов
Ушакова Елена Владимировна

ТЕХНИКА ФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В СИСТЕМАХ С ПОНИЖЕННОЙ РАЗМЕРНОСТЬЮ. ЧАСТЬ 2

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции
Дизайн авторский
Верстка авторская
Редакционно-издательский отдел НИУ ИТМО
Зав. РИО Н.Ф. Гусарова
Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99
Подписано к печати
Заказ № 2420
Тираж 20 экз
Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Санкт-Петербургского национального
исследовательского университета
информационных технологий, механики
и оптики
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49