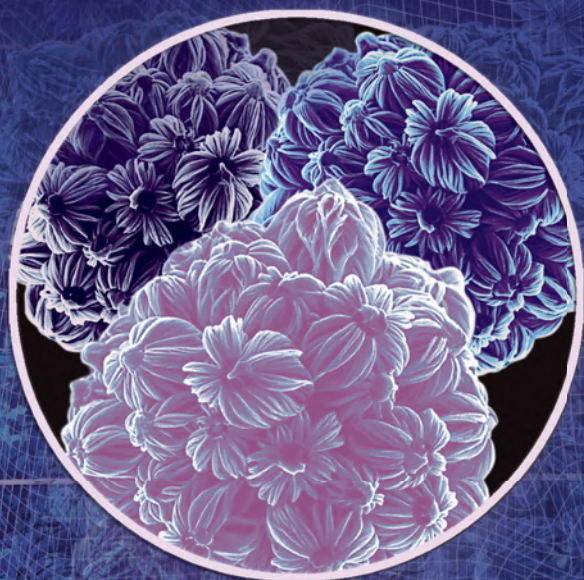


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР



ЛАБОРАТОРИЯ

ПИЛОТ

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО НАНОТЕХНОЛОГИЯМ

Учебное пособие

5-е издание (электронное)

Под редакцией академика РАН,
доктора физико-математических наук, профессора
А. С. Сигова

Допущено
Учебно-методическим объединением вузов
по университетскому политехническому образованию
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки 222900
«Нанотехнологии и микросистемная техника»



Москва
Лаборатория знаний
2017

УДК 621.3+539.2+542
ББК 32.844.1+24.5я73
М54

Серия основана в 2009 г.

Авторский коллектив:

Мишина Е. Д., Шерстюк Н. Э., Евдокимов А. А.,
Вальднер В. О., Григорьев С. А., Долгова Т. В.,
Дроздова Н. М., Ежов А. А., Ершова Н. И., Лускинович П. Н.,
Панов В. И., Свитов В. И., Семин С. В., Стогний А. И.,
Федянин А. А., Щербаков М. Р.

М54 **Методы** получения и исследования наноматериалов и наноструктур. Лабораторный практикум по нанотехнологиям [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е. Д. Мишина [и др.] ; под ред. А. С. Сигова. — 5-е изд. (эл.). — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 187 с.). — М. : Лаборатория знаний, 2017. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-00101-473-7

Представлены описания лабораторных работ для студентов 2–3-х курсов, обучающихся по специальностям «Нанотехнологии в электронике» и «Квантовая электроника». В ходе выполнения работ студенты знакомятся с некоторыми методами получения наночастиц и нанокompозитов, приобретут навыки работы с объектами нанометрового размера и овладеют современными физико-химическими методами исследования. Каждый цикл работ предваряется теоретическим введением, которое может играть роль краткого конспекта лекций.

Для студентов, аспирантов, докторантов, преподавателей классических, педагогических и технологических университетов, а также специалистов, работающих над проблемами разработки и применения нанотехнологии.

УДК 621.3+539.2+542

ББК 32.844.1+24.5я73

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога: Методы получения и исследования наноматериалов и наноструктур. Лабораторный практикум по нанотехнологиям : учебное пособие / Е. Д. Мишина [и др.] ; под ред. А. С. Сигова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. — 184 с. : ил. — (Учебник для высшей школы). — ISBN 978-5-9963-0617-6.

Оглавление

Введение	5
Часть 1. Получение наноразмерных структур	8
Получение наночастиц золота	8
Получение наночастиц серебра	9
Формы наночастиц золота	13
Формы наночастиц серебра	15
Абсорбционная спектроскопия как метод исследования наночастиц	16
Оптические свойства растворов, содержащих наночастицы. Поверхностный плазмонный резонанс и комбинационное рассеяние	17
Физико-химические основы процесса получения оксида алюминия методом анодного окисления	23
<i>Контрольные вопросы</i>	28
Работа 1.1. Формирование и оптические свойства наночастиц золота	30
Работа 1.2. Формирование, оптические свойства и морфология наночастиц серебра	33
Работа 1.3. Формирование наночастиц платины	35
Работа 1.4. Получение двумерных наноструктур оксида алюминия методом анодного окисления	37
Часть 2. Исследование наноструктур методами сканирующей зондовой микроскопии	41
Основы методов СЗМ	42
Общие принципы атомно-силовых микроскопов	46
Общие принципы работы магнитно-силовых микроскопов	50
<i>Контрольные вопросы</i>	53
Работа 2.1. Исследование поверхности методом атомно-силовой микроскопии	54
Работа 2.2. Исследование магнитных свойств поверхности методом атомно-силовой микроскопии	62
Часть 3. Исследование наноструктур методом просвечивающей электронной микроскопии	67
Общие принципы работы просвечивающих электронных микроскопов	67

<i>Контрольные вопросы</i>	70
Работа 3.1. Исследование наночастиц платины на углеродном носителе методом просвечивающей электронной микроскопии	70
Часть 4. Оптические методы исследования наноструктур	77
Конфокальная микроскопия	77
Оптическая спектроскопия.	82
Фотолюминесценция и наноструктуры	86
Магнитооптические явления в наноструктурах.	92
Оптические плазмонные метаматериалы	99
<i>Контрольные вопросы</i>	105
Работа 4.1. Исследование топографии поверхности наноструктур методом конфокальной микроскопии и профилометрии	107
Работа 4.2. Исследование оптических свойств наноструктур и фотонных кристаллов	120
Работа 4.3. Изучение процессов фотолюминесценции в наноразмерных полупроводниковых структурах оксида цинка	123
Работа 4.4. Изучение линейного магнитооптического эффекта Керра в наноструктурированных ферромагнитных материалах	126
Работа 4.5. Наблюдение аномального двулучепреломления и дихроизма в анизотропных плазмонных метаматериалах	130
Часть 5. Манипулирование нанообъектами и управление наноперемещениями	134
Физические принципы оптического манипулирования одиночными микро- и наночастицами	134
Пьезоэффект и наноперемещения	139
<i>Контрольные вопросы</i>	141
Работа 5.1. Манипулирование микро- и наночастицами в оптическом пинцете.	142
Работа 5.2. Измерение управляемого перемещения эталона в нанометровом диапазоне	148
Часть 6. Обработка структур и изготовление устройств с применением нанотехнологий	155
Электронный перенос в природе	155
Принцип действия солнечных элементов.	155
Механизм процесса плазмохимического травления	158
<i>Контрольные вопросы</i>	160
Работа 6.1. Сборка солнечного элемента нового типа с использованием нанотехнологий	161
Работа 6.2. СВЧ плазмохимическое травление поверхности подложек и наноразмерных пленок.	166
Литература	181

Введение

Целью данного цикла лабораторных работ для студентов 2–3 курсов, обучающихся по специальности «Нанотехнологии в электронике», является практическое освоение навыков получения и анализа основных свойств наноструктурированных материалов.

Знакомство с нанотехнологиями начинается с изучения физических и химических способов получения наноматериалов. В практикуме рассмотрен химический способ получения наночастиц золота и серебра. Эти элементы — модельные объекты в нанотехнологии (например, количество работ по получению наночастиц золота и исследованию свойств материалов на их основе превышает число публикаций по наночастицам всех остальных металлов вместе взятых). Есть и эстетическая сторона опыта: в течение 15-минутного кипячения раствора (восстановление ионов AuCl_4 и образование наночастиц золота) цвет реакционной смеси изменяется от слабо-желтой до темно-синей, далее фиолетовой и окончательно рубиново-красной (наночастицы Au) окраски.

Изготовление большинства используемых на практике видов наноструктур и фотонных кристаллов в настоящее время сопряжено с жесткими требованиями к чистоте производства, а также с необходимостью применения высокоточного дорогостоящего оборудования, предполагающего, в свою очередь, специальное обучение персонала. Проведение лабораторного практикума с использованием таких технологий изготовления наноструктурированных материалов, как магнетронное и высокочастотное распыление, травление фокусированным ионным пучком, электронная и ионная литография и т. п., потребовало бы значительных временных и финансовых затрат, что не представляется возможным в условиях, ограниченных учебным планом и временем занятий. В связи с этим для изучения принципов изготовления наноструктурированных материалов и исследования их свойств были выбраны методики,

позволяющие полностью выполнить задания практикума за установленное время и не требующие специальной подготовки.

Цикл работ состоит из четырех основных разделов:

- получение наноразмерных структур (часть 1);
- исследование физических свойств наноструктур и отдельных наночастиц (части 2, 3 и 4);
- манипулирование нанообъектами и управление наноперемещениями (часть 5);
- формирование контролируемых наноструктур и создание устройств с применением нанотехнологий (часть 6).

Одной из основных сложностей, с которыми приходится сталкиваться в процессе изготовления наноматериалов, является необходимость контроля их основных структурных параметров по показаниям приборов. Правильно подобранные технологические параметры обеспечивают требуемое качество, в то время как даже незначительные отклонения от установленных требований могут привести к существенному изменению свойств. В связи с этим приобретение навыков работы с приборами в условиях, строго ограниченных технологическими требованиями изготовления наноструктур, является одной из основных методических задач практикума. Этой цели посвящена лабораторная работа по изготовлению двумерных структур оксида алюминия методом анодного окисления (первая часть практикума).

В лабораторной работе, приведенной во второй части практикума, проводится исследование структуры полученных студентами образцов с использованием метода сканирующей зондовой микроскопии — одного из наиболее мощных современных методов исследования с высоким разрешением, освоение принципов работы с которым является обязательным при изучении курса «Материалы и методы нанотехнологий».

Еще одним методом, дающим информацию о микроструктуре твердых тел (качественно отличающуюся от информации, полученной методом сканирующей электронной спектроскопии), является просвечивающая электронная микроскопия. Исследование, прививающее навыки работы на просвечивающем электронном микроскопе, представлено в третьей части практикума.

Особое значение имеет изучение оптических свойств упорядоченных и неупорядоченных наноструктур. Наиболее перспективные приложения упорядоченных наноструктур связаны с их фотонно-кристаллическими свойствами. Область применения фотонных кристаллов очень широка, многие прогнозы развития

технологий связывают будущее современной электроники именно с фотонными кристаллами. Работы, посвященные исследованию оптических свойств наноструктур и фотонных кристаллов, представлены в четвертой части. В них студент знакомится с повсеместно распространенным методом оптической спектроскопии.

Студентам предстоит ознакомиться и с возможностями оптического манипулирования одиночными нано- и микрочастицами. Уникальной особенностью изучаемой в пятой части практикума методики оптического пинцета является возможность исследования свойств отдельных частиц без учета влияния ближайшего окружения, что не реализуемо в большинстве традиционных методик.

Наконец, работы шестой части посвящены непосредственно обработке наноструктур и изготовлению устройств на их основе. Выполнив работу 6.1, студент сможет получить солнечный элемент «на коленке», понимая при этом процессы на наноуровне, а работа 6.2 познакомит его с использованием вакуумных методов в обработке поверхности и пленок на наноразмерном уровне.

Лабораторные работы предваряются теоретическим введением, которое может играть роль и краткого конспекта лекций по данной теме. Здесь приведены физические принципы измерений контролируемых параметров, принципиальные схемы и конкретные методики измерений, а также рекомендации по обработке результатов измерений.

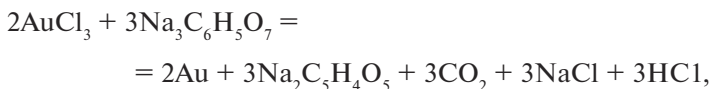
Часть 1

Получение наноразмерных структур

Вещество, находящееся в наноразмерной модификации, существенно отличается по многим механическим, термодинамическим, магнитным и электрическим характеристикам от объемных материалов. Например, наночастицы золота обладают каталитическими, ферромагнитными, настраиваемыми оптическими свойствами, способностью к самосборке. Они хорошо поглощают и рассеивают свет, нетоксичны, химически стабильны, биосовместимы, что делает их перспективными материалами для создания целого спектра приборов — от средств диагностики до различных сенсоров, устройств волоконной оптики и компьютерных наносхем [1–9]. Благодаря указанным свойствам наночастицы золота могут играть роль удобного, легко доступного, универсального модельного объекта для ознакомления с основными методами и понятиями науки о наносистемах.

Получение наночастиц золота

Для синтеза наночастиц золота можно использовать цитратный метод. Отличительной особенностью этого метода, который будет реализован при выполнении работы 1.1, является то, что цитрат-ион одновременно выступает в роли стабилизатора и восстановителя, поэтому концентрация этих ионов играет критическую роль: ее изменение одновременно влияет и на скорость восстановления, и на процессы роста частиц. Суммарно реакцию можно выразить уравнением:

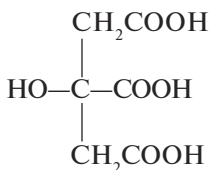


если принять, что окисление цитрата идет до ацетондикарбоксилата и углекислоты [1].

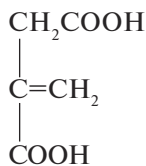
Получение наночастиц серебра

Существуют разнообразные методики получения наночастиц серебра. Серебро более активный и реакционноспособный металл, чем золото. Для него значительно сложнее получить наночастицы с узким распределением по размерам, устойчивых длительное время. Решить эти проблемы можно правильной разработкой синтеза и подбором подходящего стабилизатора. Использование наночастиц серебра в медицинской практике требует применения методов синтеза «зеленой» химии, исключаящих реагенты, вредные для окружающей среды. Кроме того, частицы, применяемые в медицине, должны быть гидрофильными, так как они используются в водной среде. При этом необходимо отметить, что одной из основных трудностей получения наночастиц серебра в водных средах является малая концентрация образующихся наночастиц — менее 10^{-4} моль/л.

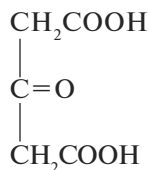
Цитратный метод получения наночастиц золота, разработанный Туркевичем [10], применим и к получению наночастиц серебра [10–13]. Одними из первых принципиальную возможность восстановления ионов Ag^+ цитратом продемонстрировали Ли и Майсель [11]. Но так как серебро более активный металл, чем золото ($E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ В}$, $E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = 1,5 \text{ В}$), синтез наночастиц серебра происходит более сложно из-за способности серебра к быстрому окислению и агрегации. Для усиления устойчивости коллоидных растворов серебра наночастицы необходимо стабилизировать. В цитратном методе получения наночастиц и восстановителем, и стабилизатором служит цитрат-ион, получаемый при растворении в воде трехзамещенной натриевой соли лимонной кислоты. При нагревании раствора и окислении цитрат-иона образуется ацетондикарбоновая и итаконовая кислоты. Эти кислоты адсорбируются на поверхности частиц и контролируют их рост.



Лимонная
кислота



Итаконовая
кислота



Ацетондикарбоновая
кислота

В настоящее время предложены два механизма, объясняющие образование и рост наночастиц серебра:



Здесь Ag_x — кластеры атомов серебра (<1 нм); Ag_m — первичные наночастицы, стабилизированные цитратом (~ 1 нм); Ag_n — конечные наночастицы; R — восстановитель.

И по первому, и по второму механизму сначала образуются кластеры атомов серебра, которые затем взаимодействуют со стабилизатором (цитратом) и конденсируются, образуя более крупные частицы. По достижении размера ~ 1 нм конденсация кластеров больше не происходит, и процессы роста наночастиц по первому и второму механизмам начинают различаться.

В первом случае концентрация стабилизатора оказывается достаточной, и дальнейший рост частиц происходит за счет восстановления ионов серебра на поверхности наночастиц. При этом увеличение размеров частиц происходит медленнее, что приводит к образованию устойчивых коллоидных растворов наночастиц, в основном сферической формы.

Во втором случае концентрация цитрата оказывается недостаточной, чтобы предотвратить агрегацию кластеров. Это приводит к образованию наночастиц большого диаметра.

Анализ литературных данных показывает, что в том случае, когда цитрат натрия является и стабилизатором, и восстановителем, процесс формирования наночастиц становится особенно чувствительным к условиям синтеза. Большое влияние на размеры наночастиц оказывает соотношение концентраций ионов серебра и цитрат-иона, а также время кипячения раствора и скорость смешения реагентов. «Разнесенность» во времени процесса нуклеации и роста частиц является основным условием формирования монодисперсных золь. Одномоментное введение раствора восстановителя в реакционную среду приводит к так называемому «взрывному» механизму нуклеации, тогда как при порционном введении оба процесса идут параллельно.

В работе [14] исследовалось влияние соотношения концентраций соли серебра и цитрата натрия и условий проведения синтеза на механизм образования наночастиц, их размеры и

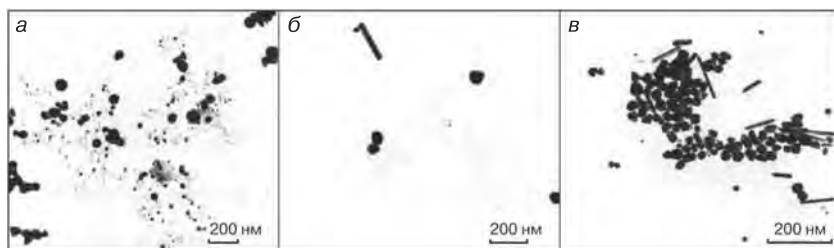


Рис. 1.1. Электронные микрофотографии наночастиц золей № 1 (а), № 2 (б) и № 3 (в) [14]

форму (рис. 1.1). Золь № 1 получен при мольном соотношении $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, равном 1 : 0,736, кипячение смеси осуществлялось в течение 60 мин. Для золя № 2 мольное соотношение составляло 1 : 5. В золе № 3 мольное соотношение было выдержано таким же, что и в золе № 2, но объем раствора и содержание всех компонентов смеси были уменьшены в 10 раз. Цитрат был добавлен одновременно; кипятили 1 ч.

На рис. 1.1, а видны мелкие «первичные» наночастицы диаметром не более 5 нм, образующие агрегаты различной формы — «предшественники» крупных частиц. В этом случае реализуется агрегативный механизм формирования наночастиц гидрозоля серебра [15]. По такому механизму идет процесс образования наночастиц серебра, когда соотношение $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{AgNO}_3$ заметно меньше единицы (в нашем случае 0,736). Половина цитрата натрия расходуется на восстановление Ag^+ и его недостаточно для создания плотного адсорбционного слоя, способного обеспечить электростатическую стабилизацию наночастиц.

Золь № 2 содержит неагрегированные частицы, как сферической, диаметром около 50 нм, так и стержнеобразной формы. Наблюдаются также наносферы размером 3–5 нм. Золь № 3 содержит такие же мелкие наночастицы. В этом случае нуклеация и рост наночастиц происходят параллельно за счет низкой скорости восстановления ионов Ag^+ . При одномоментном введении раствора цитрата натрия происходит формирование более крупных ограниченных частиц и увеличение доли наностержней в коллоидном растворе. Для золей № 2 и № 3 реализуется первый механизм (см. с. 14), по которому рост «первичных» наночастиц происходит за счет автокаталитического восстановления ионов металла на их поверхности [16–17]. Источником ионов серебра может служить

первоначально введенный в систему нитрат серебра [15]. Авторы работы [16] считают, атомы наночастиц серебра окисляются до ионов, причем в первую очередь окисляются атомы частиц наименьшего размера. Это обусловлено эффектом, лежащим в основе изотермической перегонки (оствальдовского созревания), когда растворимость вещества дисперсной фазы увеличивается с уменьшением размера ее частиц.

В методе Кери Ли [18] роль восстановителя Ag^+ играет сульфат двухвалентного железа, а цитрат натрия стабилизирует образующиеся частицы [18–21]. Реакция проводится при комнатной температуре. При уменьшении соотношения $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{FeSO}_4$ в реакционной системе можно увеличить диаметр частиц до 180 нм. Рост частиц происходит, предположительно, по агрегатному механизму, причем чем больше скорость перемешивания раствора, тем меньше агрегация наночастиц и тем больше монодисперсность раствора [21]. Золи, полученные методом Кери Ли, превосходят по своим характеристикам обычные цитратные золи серебра. Недостатком метода является использование в классической схеме синтеза высоких концентраций реагентов. Это приводит к необходимости проведения ряда последовательных циклов осаждения центрифугированием и редиспергирования частиц металла.

Боргидрид натрия (NaBH_4) чаще применяется при получении наночастиц серебра, чем растворы цитрат-ионов. Это объясняется более высокой восстановительной способностью боргидрида натрия и простотой применения. Как и в цитратном методе, боргидрид натрия служит одновременно и восстановителем, и стабилизатором образующихся наночастиц [22, 23].

Исследование механизма роста наночастиц показало, что в случае применения боргидрида натрия, главную роль играет агрегация образовавшихся кластеров. До этого считалось, что согласно модели Ла Мера–Дайнегера [24] основное число коллоидных частиц создается в течение короткого времени нуклеации, а дальнейший рост происходит за счет восстановления ионов серебра на поверхности частиц (как в цитратном методе). Проведенные исследования показали, что концентрация ионов серебра в растворе не меняется в процессе роста наночастиц. Это доказывает, что рост частиц не может происходить за счет восстановления серебра на поверхности кластеров. Увеличение размера частиц происходит за счет агрегации кластеров при разложении боргидрида натрия, когда его стабили-

зирующее действие уменьшается [25]. Размер получающихся наночастиц и устойчивость боргидридных золей сильно зависит от концентрации, последовательности добавления реагентов и pH среды.

Формы наночастиц золота

Наночастицы золота могут иметь разнообразные формы. Наиболее известны среди них наносферы различного диаметра. Однако это могут быть и другие многообразные несферические анизотропные нанообразования. Некоторые из них приведены на рис. 1.2,

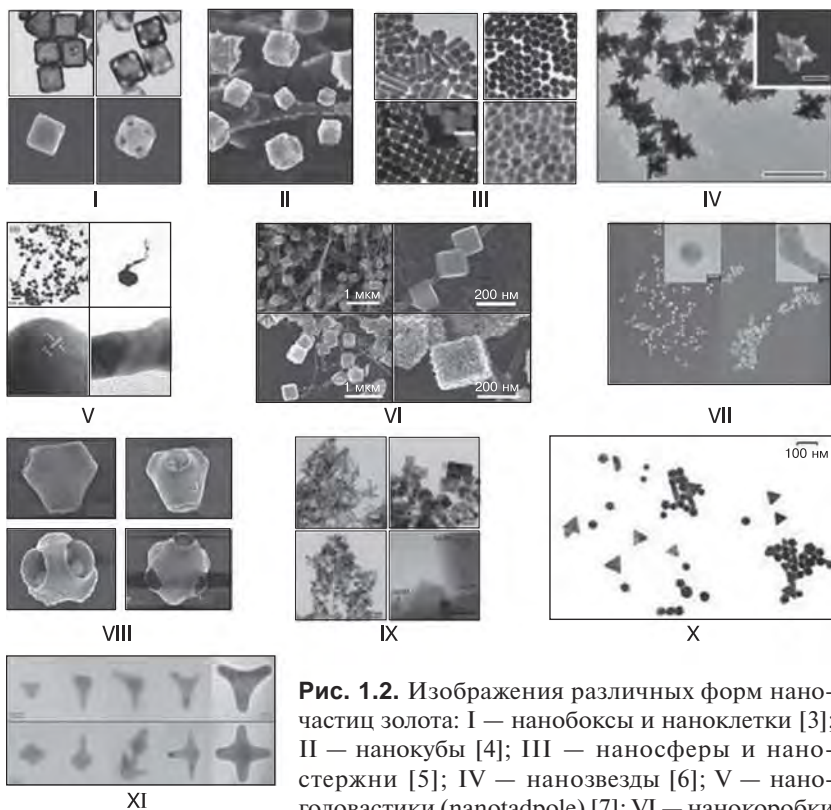


Рис. 1.2. Изображения различных форм наночастиц золота: I — нанобоксы и наноклетки [3]; II — нанокубы [4]; III — наносферы и наностержни [5]; IV — нанозвезды [6]; V — наноголовастики (nanotadpole) [7]; VI — нанокоробки (nanobox) [8]; VII — наногексагоны и наносапоги [9]; VIII — несферические нанообразования с внутренними полостями [26]; IX, X — нанотреугольники и наносферы [27]; XI — нанообразования несферической формы (tripod and tetrapod) [28]

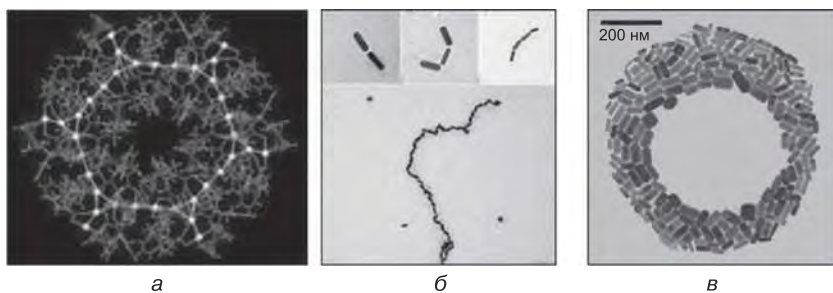


Рис. 1.3. Примеры нанообразований, полученных в результате самосборки наночастиц золота: *а* — золотая корона из 36 атомов золота [29]; *б* — нанопроволока из золотых наностержней [30]; *в* — кольцо [31]

фотографии на котором получены с помощью просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (**ВРПЭМ**).

Наносферы золота перспективны для использования в биомедицинских диагностических целях, для визуализации и мониторинга молекулярных маркеров на поверхности клеток, для определения ионов металлов. Анизотропные наночастицы отличаются

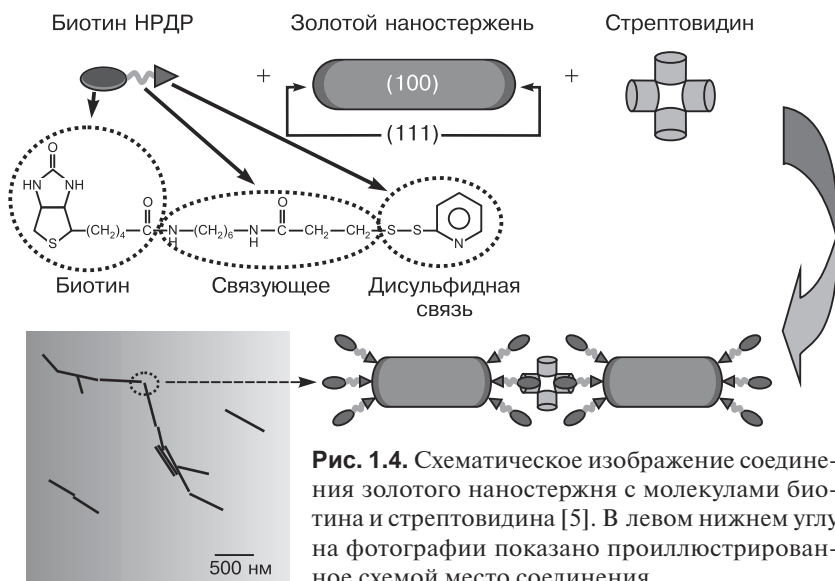


Рис. 1.4. Схематическое изображение соединения золотого наностержня с молекулами биотина и стрептоидина [5]. В левом нижнем углу на фотографии показано проиллюстрированное схемой место соединения

своей удивительной способностью к самоорганизации (самосборке) — спонтанному и обратимому процессу образования организованных структур (рис 1.3). Предполагается, что такая самоорганизация позволит создавать наноструктуры из отдельных атомов по типу технологии «снизу-вверх».

Способность золотых наностержней к линейной сборке (рис. 1.4) используется в медицине, в частности, для направленной доставки молекул лекарственных веществ (включая белки и генетический материал) в поврежденные ткани. Соединение наностержня с биотином происходит за счет взаимодействия с сульфидными группами биотина; последующая сборка со стрептовидином осуществляется посредством нековалентных связей.

Формы наночастиц серебра

Наночастицы серебра размером до 10 нм способны не только адсорбироваться на клеточной мембране, но и проникать внутрь бактерии. Бактерицидное действие серебра связывают с образованием ионов Ag^+ при окислении металла. Особое значение имеет форма наночастиц. Считается, что грань (111) в декаэдрах и икосаэдрах, из которых состоит до 98% наночастиц с размерами 1–10 нм, обладает высокой химической активностью, и присутствие этой грани усиливает антибактериальное действие наночастиц [32]. Осаждение наночастиц серебра на подложках различной природы создаст структуры, представляющие интерес в качестве рабочих сред для «наноплазмоники» — нового направления в технологии наносистем, ориентированного на создание различных устройств, работающих на принципе поверхностного плазмонного резонанса (рис. 1.5).

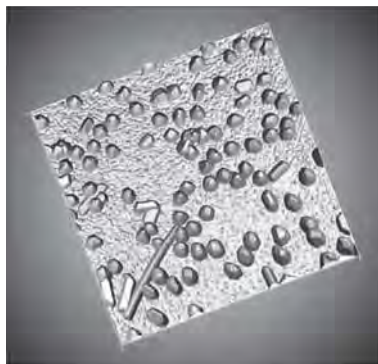


Рис. 1.5. Наночастицы Ag^+ размером 130 нм на металлической подложке

Абсорбционная спектроскопия как метод исследования наночастиц

Особенности поглощения и рассеяния света дисперсными системами, содержащими частицы размером порядка нескольких нанометров и более, позволяют использовать оптические методы для исследования этих систем: распределения диспергированных частиц по размерам и особенностей их строения.

В основе метода лежит избирательное поглощение (абсорбция) электромагнитного излучения различных диапазонов спектра частицей (атомом, ионом или молекулой) анализируемого вещества. Поглощая квант света, частица переходит в более высокоэнергетическое состояние. Такие переходы вызывают появление в спектрах поглощающих частиц строго определенных линий и полос поглощения.

Поглощение исследуемым объектом света измеряется с помощью спектрофотометра, который регистрирует интенсивность проходящего света при разных длинах волн (рис. 1.6). Уравнение, связывающее интенсивность проходящего света и абсорбцию, имеет вид:

$$A = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (1.1)$$

где A — абсорбция света; I_0 — интенсивность входящего света; I — интенсивность выходящего света.

Абсорбция разбавленных растворов подчиняется закону Бугера—Ламберта—Бера:

$$A = \varepsilon(\lambda)Cl, \quad (1.2)$$

где l — длина оптического пути (ширина кюветы); C — концентрация вещества в растворе; $\varepsilon(\lambda)$ — коэффициент экстинкции, зависящий от длины волны.

Абсорбционные спектры соединений представляют собой графики в координатах $A-f(\lambda)$. Молекулы по-разному взаимодействуют с излучением различных длин волны. Свет одних длин волн они поглощают сильнее, других — слабее, поэтому в спектрах появляются максимумы поглощения. Окрашенные соединения

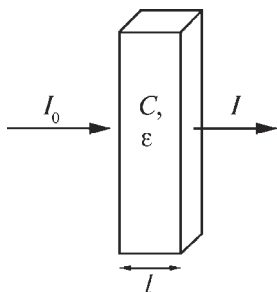


Рис. 1.6. Схематическое изображение абсорбции света

имеют один или несколько максимумов (λ_{\max}) в видимой области электромагнитного спектра (400–900 нм), бесцветные же растворы поглощают в ультрафиолетовой и инфракрасной областях.

Оптические свойства растворов, содержащих наночастицы. Поверхностный плазмонный резонанс и комбинационное рассеяние

При взаимодействии электромагнитного излучения с металлическими наночастицами подвижные электроны проводимости частиц смещаются относительно положительно заряженных ионов металлов решетки. Это смещение носит коллективный характер, при котором движение электронов согласовано по фазе.

Если размер частицы *много меньше* длины волны падающего света, то перемещение электронов приводит к возникновению диполя. В результате возникает сила, стремящаяся возвратить электроны в положение равновесия. Величина возвращающей силы пропорциональна величине смещения, как для типичного осциллятора, поэтому можно говорить о наличии собственной частоты коллективных колебаний электронов в частице.

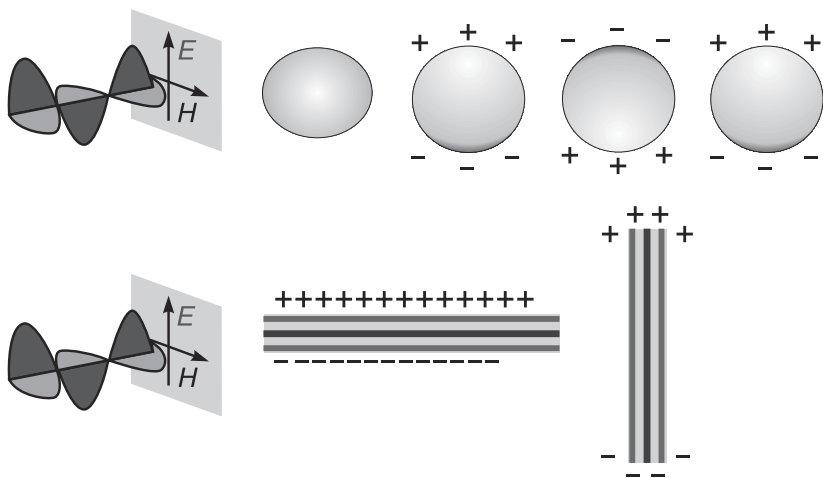


Рис. 1.7. Схема возникновения поверхностного плазмонного резонанса для наночастиц в виде сферы и стержней [33]

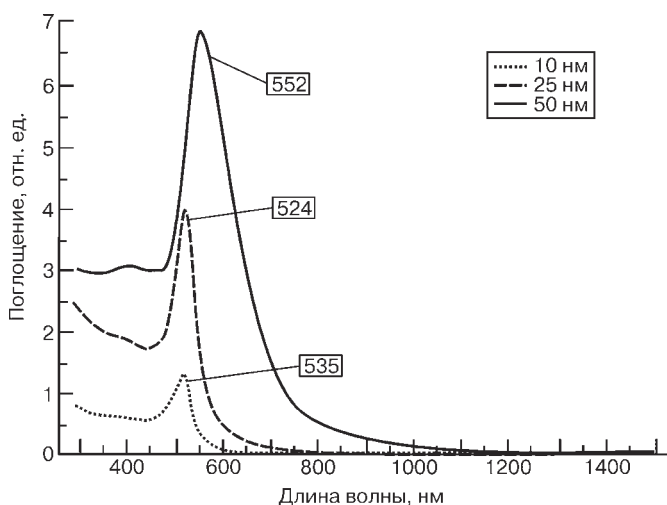


Рис. 1.8. Спектры поглощения золотых сферических наночастиц [34]

В случае, когда частота колебаний падающего света совпадает с собственной частотой колебаний свободных электронов вблизи поверхности металлической частицы, наблюдается резкое увеличение амплитуды колебания «электронной плазмы», квантовым аналогом которой является плазма. Это явление получило название *поверхностный плазмонный резонанс (ППР)* — рис. 1.7. В спектре поглощения света появляется пик. Для частиц благородных металлов с размером частиц порядка 10–100 нм ППР наблюдается в видимой области спектра и в ближнем инфракрасном диапазоне. Положение и интенсивность пика зависят от размера, формы наночастиц и локального диэлектрического окружения. Наночастицы золота сферической формы с диаметром 10–25 нм имеют пик поглощения вблизи 520 нм (рис. 1.8).

Положение ППР в спектре изотропных сферических наночастиц золота относительно в малой степени зависит от размера частиц в отличие от частиц анизотропной формы. Например, золотые наностержни (gold nanorods) имеют анизотропную симметрию, и поэтому в спектре поглощения наблюдаются два пика, соответствующие поперечному и продольному плазмонам (рис. 1.9). Поперечный плазмон дает абсорбционный пик при 520 нм, а продольный может проявляться в интервале от 600–1000 нм,

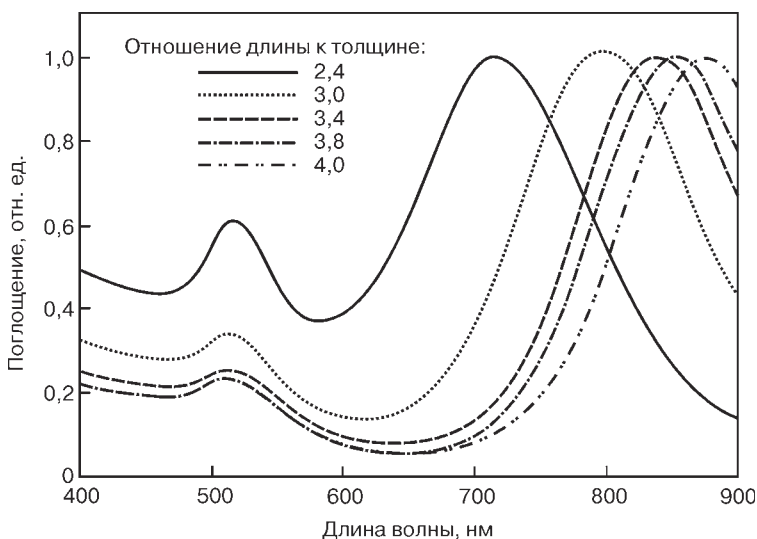


Рис. 1.9. Спектры поглощения золотых наностержней в зависимости от их размерных факторов [34]

т. е. в ближней инфракрасной области. Его положение определяется размерными факторами наностержня, а именно отношением длины к ширине.

При взаимодействии света с нанопроволоками, наностержнями или контактирующими цепочками наносфер, когда длина частиц *сравнима* с длиной волны падающего света, диполь, образующийся на конце частицы, вызывает поляризацию прилегающих участков и образование волны, бегущей от одного конца нанопроволоки или цепочки наносфер к другому. Точное попадание света при помощи лазера на один конец длинных наноструктур вызывает образование на другом конце колеблющегося диполя, излучающего свет с длиной волны падающего света. Такое явление называется *поверхностным плазмонным поляритоном* и на нем основано применение нанопроволок и цепочек наносфер в качестве волноводов оптических наноустройств [35].

Огромную роль при взаимодействии света с наночастицами играет явление *комбинационного рассеяния света*. Это рассеяние света исследуемым веществом, связанное с поляризуемостью молекул (возможностью смещения электронной плотности под дей-

ствием поля излучения). Если снимать спектры комбинационного рассеяния света веществ, адсорбированных на поверхности серебряных наночастиц, то интенсивности полос в спектре в расчете на одну молекулу усиливаются до 10^5 – 10^6 раз по сравнению со спектрами, снятыми без наличия наночастиц. Это явление получило название *гигантского комбинационного рассеяния*. При условии точной фокусировки падающего света можно получить усиление комбинационного рассеяния света в 10^{15} раз, что позволяет снять спектр одной или нескольких молекул. Если частота падающего электромагнитного излучения и частота колебаний поверхностного плазмона одинаковы, то усиление интенсивности полосы комбинационного рассеяния света пропорционально ω^4 .

Поверхностный плазмонный резонанс усиливает также интенсивность спектров флуоресценции в 10^2 – 10^4 раз при совпадении длины волны ППР и длины волны возбуждения флуоресценции. При этом наблюдается уменьшение времени затухания флуоресценции, так как при взаимодействии электронного газа наночастиц серебра и электронов адсорбированных молекул облегчается переход между основным и возбужденным состояниями флуоресцирующей молекулы и скорость затухания флуоресценции увеличивается.

Наночастицы серебра обладают преимуществом перед наночастицами золота [36] в части оптических свойств (способности усиления сигнала во флуоресцентной спектроскопии и спектрах комбинационного рассеяния), но используются гораздо реже, так как достаточно быстро окисляются и агрегируют в растворах. Это затрудняет применение наночастиц серебра в оптических и сенсорных устройствах [37]. Однако интерес к получению наночастиц серебра остается очень большим. Он обусловлен свойствами, присущими только этому материалу: наибольшей интенсивностью полосы поверхностного плазмонного резонанса, самым высоким коэффициентом экстинкции, явлением гигантского комбинационного рассеяния света, особенностями люминесценции и оптическими характеристиками поверхностного слоя наночастиц серебра. Все большее внимание приобретает изучение бактерицидных свойств коллоидных растворов серебра.

Значение коэффициента экстинкции в максимуме ППР для частиц серебра принимает большее значение, чем в случае частиц других веществ такого же размера, т. е. эффект плазмонного поглощения проявляется для наносеребра наиболее ярко.

Молекулы веществ, находящиеся у поверхности наночастиц серебра, подвергаются действию падающего излучения в условиях поверхностного плазмонного резонанса, что увеличивает возможность фотохимических реакций для этих веществ, фотолюминесценции, поглощения и рассеяния света.

В работе [14] исследовалась система с мольным соотношением реагентов $\text{AgNO}_3 \cdot \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, равным 1 : 3,28 : 3,33. Такое соотношение было использовано и в работах [19, 21], но в случае [14] суммарная массовая концентрация реагентов была на два порядка ниже (золь № 4). Сразу после смешения растворов $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ реакционная смесь приобретает темно-коричневый оттенок. В дальнейшем цвет смеси не изменяется, что свидетельствует о быстром протекании реакции восстановления.

Из данных рис. 1.10 видно, что через 3 мин в спектре системы регистрируется интенсивный пик плазмонного поглощения наночастиц серебра с максимумом при 425 нм (кривая 1). В процессе синтеза интенсивность пика возрастает, а его положение сдвигается в область меньших волн. Этот гипсохромный сдвиг, вероятно, обусловлен электронной поляризацией наночастиц [14].

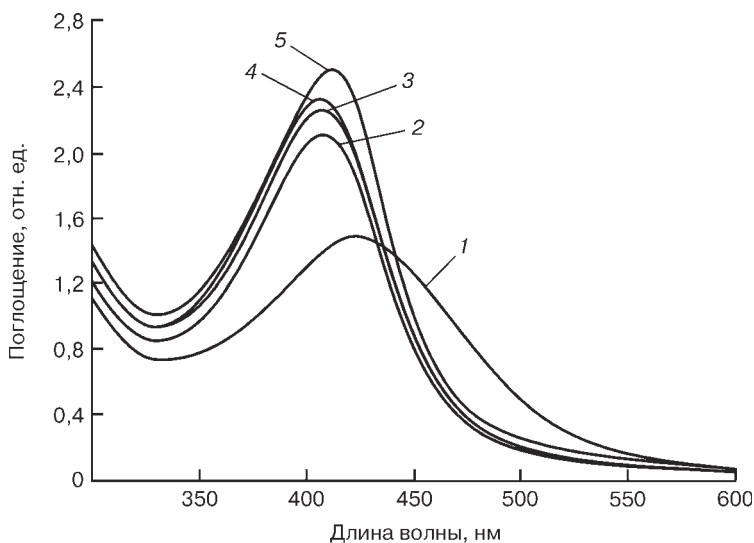


Рис. 1.10. Спектры поглощения проб золя, отобранных в ходе синтеза спустя 3 (1), 15 (2), 30 (3), 45 (4) и 60 (5) мин после его начала

«Финальный» коллоидный раствор характеризуется намного более узкой полосой плазмонного резонанса, чем «цитратные» золи. Это говорит о высокой однородности частиц золя, как по форме, так и по размеру, и подтверждается данными электронно-микроскопических исследований, представленными на рис. 1.11.

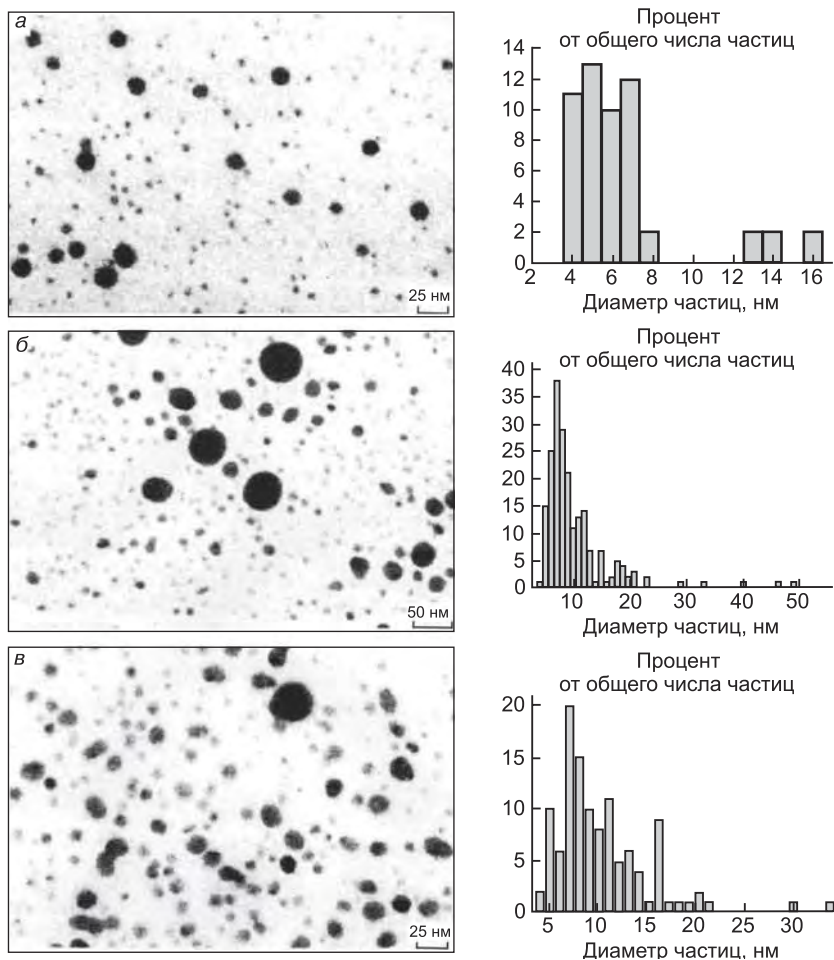


Рис. 1.11. Электронные микрофотографии наночастиц золь № 4 (а), № 5 (б), № 6 (в) и соответствующие гистограммы распределения их по размеру [14]

Из данных, приведенных на рис. 1.11, *а* видно, что золя № 4 является двухфракционным. Первая и основная фракция с числовой долей 90% состоит из частиц размером 4–7 нм. Вторую весьма малочисленную фракцию составляют частицы размером 13–16 нм. При получении золя № 5 концентрации всех реагентов были увеличены в 10 раз по сравнению с золем № 4, а в золе № 6 концентрация нитрата железа была увеличена в 10 раз по сравнению с золем № 4. Сопоставление результатов исследования золь № 5 и № 4 приводит к выводу, что изменение соотношения реагентов в системе влияет в первую очередь на степень полидисперсности наночастиц, не существенно увеличивая при этом их размеры. Проведение синтеза при повышенной температуре увеличивает стабильность золя и также не приводит к увеличению размеров частиц.

Физико-химические основы процесса получения оксида алюминия методом анодного окисления

Современные тенденции развития микроэлектроники предполагают использование функциональных элементов, размеры которых варьируются в пределах от 10 нм до 1 мкм. Переход к наноразмерам приводит к проявлению не характерных для «объемных» материалов свойств, оказывающих существенное влияние на их функциональные характеристики и обуславливающих область применения. Одним из наиболее доступных с точки зрения технологии изготовления методов получения таких материалов является так называемое *наноструктурирование* — создание на поверхности материала или в его объеме наноразмерных структур (слоев, пор и т. п.).

Оксид алюминия в кристаллическом состоянии (сапфир) является одним из самых широкозонных диэлектриков, область прозрачности которого лежит в диапазоне 0,25–4 мкм, поэтому этот материал может быть использован для изготовления оптических устройств, работающих в различных спектральных диапазонах [38].

Наноструктурированный (пористый) оксид алюминия может быть легко получен методом анодного окисления алюминия. Оптические свойства пористого оксида алюминия зависят от размера пор, расстояния между ними и упорядочения, причем все эти

параметры можно варьировать, подбирая условия анодирования. Интерес представляют не только упорядоченные, но и неупорядоченные двумерные наноструктуры, в которых обнаружены эффекты усиления оптических гармоник и локализации света.

При электрохимическом окислении алюминия оксид алюминия образуется на аноде в соответствии с реакцией



При этом на катоде выделяется водород:



Количественной мерой окислительной способности окислителя (и одновременно восстановительной способности его восстановленной формы) является редокс-потенциал электрода (электродный потенциал), на котором одновременно и с равными скоростями протекают реакция его восстановления и обратная ей реакция окисления соответствующей восстановленной формы. Значения электродных потенциалов в электрохимии определяются относительно стандартного водородного электрода, редокс-потенциал которого принят за нулевой [39].

Зависимость электродного потенциала от концентрации (активности) ионов и температуры описывается уравнением Нернста:

$$E = E_0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \right), \quad (1.5)$$

где E — потенциал электрода; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; n — зарядовое число окислителя (восстановителя); F — постоянная Фарадея; $[\text{Red}]$ — концентрация восстановителя; $[\text{Ox}]$ — концентрация окислителя; E_0 — стандартный электродный потенциал. С учетом параметров реакции (1.3) электродный потенциал E может быть записан в виде:

$$E = -1,550 - 0,0591\text{pH}. \quad (1.6)$$

Из выражения (1.6) следует, что редокс-потенциал реакции на аноде зависит от значения pH, которое определяется составом электролита.

Уравнения (1.5) и (1.6) задают только термодинамические условия и не могут объяснить ни возникновение пористой, ни

тем более упорядоченной пористой структуры. Одной из наиболее успешных моделей, объясняющих образование упорядоченных структур, является *модель механического напряжения*.

Модель базируется на следующих положениях:

- окисление происходит во внешнем слое металла посредством перемещения кислородсодержащих ионов O^{2-} и OH^- из электролита;
- растворение оксидной пленки происходит благодаря гидратации сформированного оксидного слоя;
- в случае образования оксида барьерного типа все ионы Al^{3+} , достигающие границы раздела оксид/электролит, вносят вклад в формирование оксидной пленки. С другой стороны, пористый оксидный слой образуется, когда ионы Al^{3+} проникают сквозь оксидную пленку;
- поры растут перпендикулярно поверхности при сбалансированности процессов роста оксида на границе оксид/металл и растворения на границе оксид/электролит;
- сформированный оксид имеет химическую формулу Al_2O_3 . Атомная плотность алюминия в оксиде алюминия в два раза меньше плотности металлического алюминия. Это означает, что объем оксидного слоя увеличивается примерно в два раза по сравнению с окисленным слоем металла;
- уменьшение плотности и, соответственно, увеличение объема обуславливает выталкивание образующейся структуры в перпендикулярном к плоскости направления. В результате поры растут в этом же направлении.

На основе данной модели рассчитывается коэффициент объемного расширения ξ :

$$\xi = \frac{V_{AlO_x}}{V_{Al}} = \frac{W_{AlO_x}}{W_{Al}} \frac{F_w \rho_{Al}}{\rho_{AlO_x}}, \quad (1.7)$$

где ρ , V и W — плотность, объем и масса алюминия (Al) и пористого оксида алюминия (AlO_x) соответственно; F_w — массовая доля ионов алюминия. Значение коэффициента ξ определяет механические напряжения, возникающие в пленке и, следовательно, процесс формирования упорядоченных либо неупорядоченных пор. Если механическое напряжение слишком велико ($\xi > 2$), поры образовываться не будут. При слишком малом механическом напряжении ($\xi < 1,2$) силы, обеспечивающие упорядочение, будут малы, а сле-

довательно, сформируется массив неупорядоченных наноструктур. Случай умеренных сил ($\xi = 1,2$) обеспечивает рост упорядоченных структур. При выполнении неравенства $1,3 < \xi < \xi_{\max}$ рост упорядоченных доменов оксида алюминия будет продолжаться до тех пор, пока не прекратится по причине отталкивания. Можно заключить, что наиболее упорядоченные структуры на основе оксида алюминия получаются при $\xi = 1,2$.

Рассмотрим параметры анодирования, влияющие на образование упорядоченных наноструктур.

Напряжение U является одним из наиболее важных параметров, влияющих на упорядоченность наноструктур. Расстояние между порами D_{int} пропорционально приложенному напряжению с коэффициентом пропорциональности $2,5 < k < 2,8$ (нм/В):

$$D_{\text{int}} = kU. \quad (1.8)$$

Тип и концентрацию электролита необходимо подбирать при заданном напряжении. Например, окисление алюминия в серной кислоте проводится при низком напряжении (~ 40 В), в щавелевой кислоте при среднем ($30 \div 120$ В) и в фосфорной кислоте при высоком ($80 \div 200$ В) напряжении. Это ограничение вызвано электропроводностью и рН электролита. Если же алюминий окислять серной кислотой при высоком напряжении, произойдет пробой оксидной пленки образца, так как электропроводность серной кислоты высока.

Значение рН электролита определяет диаметр пор: чем меньше рН, тем меньше диаметр пор.

Во время анодирования температура должна быть ниже комнатной, чтобы избежать растворения формирующегося оксида кислотным электролитом. К примеру, окисление в щавелевой кислоте при напряжении 40 В лучше проводить при температуре $5 \div 18$ °С, а в случае фосфорной кислоты и напряжения 195 В температура процесса должна составлять $0 \div 2$ °С.

Еще одной причиной для поддержания минимально возможной температуры является необходимость избежания локального нагревания дна пор во время процесса анодирования. Локальный нагрев приводит к возникновению неомогенного электрического поля, которое в свою очередь приводит к локальному пробое оксидной пленки. При слишком низкой температуре электролит может замерзнуть, в этом режиме также замедляется формирование пор.

В зависимости от условий реакции, в частности, типа электролита, температуры, электродного потенциала могут быть получены два вида анодных пленок. Барьерный тип пленок может формироваться в полностью нерастворимых электролитах ($5 < \text{pH} < 7$), таких как борная кислота, борат аммония и тетраборат аммония в этиленгликоле. Пористый тип пленок может быть создан в растворимых электролитах, таких как серная, фосфорная и щавелевая кислоты. В этом случае структура оксида может быть представлена в виде трубчатых пор, окруженных слоем оксида барьерного типа (барьерным слоем). Толщина барьерного слоя может быть определена как половина расстояния между порами ($D_{\text{int}} = 2D_b$, где D_b — толщина барьерного слоя).

Толщина пленки оксида алюминия барьерного типа определяется в основном приложенным напряжением. Максимально достижимая толщина для пленок барьерного типа из оксида алюминия соответствует напряжению пробоя в диапазоне $500 \div 700$ В и равна примерно 1 мкм. При большем напряжении происходит электрический пробой пленки.

Кроме этого, важными параметрами, определяющими толщину пористого слоя оксида алюминия, являются время анодирования, плотность тока и тип электролита. При повышении температуры скорость растворения оксида также увеличивается. Однако, при превышении скорости растворения оксида над скоростью его образования пленка не исчезнет полностью — на поверхности металла всегда присутствует тонкая оксидная пленка. Фактически это приведет к электрохимической полировке алюминия, а увеличение плотности тока — только к увеличению ее скорости.

При возрастании плотности тока происходит также изменение соотношения скоростей процессов растворения и образования оксида на границе раздела электролит/оксид.

Схематично процесс формирования пористых наноструктур оксида алюминия представлен на рис. 1.12. На поверхности чистого алюминия с течением времени образуется оксидная пленка барьерного типа (1), которая состоит из непроводящего оксида; она достаточно однородно покрывает поверхность алюминия. В электрохимической ячейке электрическое поле локализуется в нанеоднородностях поверхности оксидной пленки (2), что приводит к растворению формирующего оксида тем более интенсивно, чем выше неоднородность поля. Таким образом, в областях наибольшей неоднородности поверхности происходит рост пор (3),

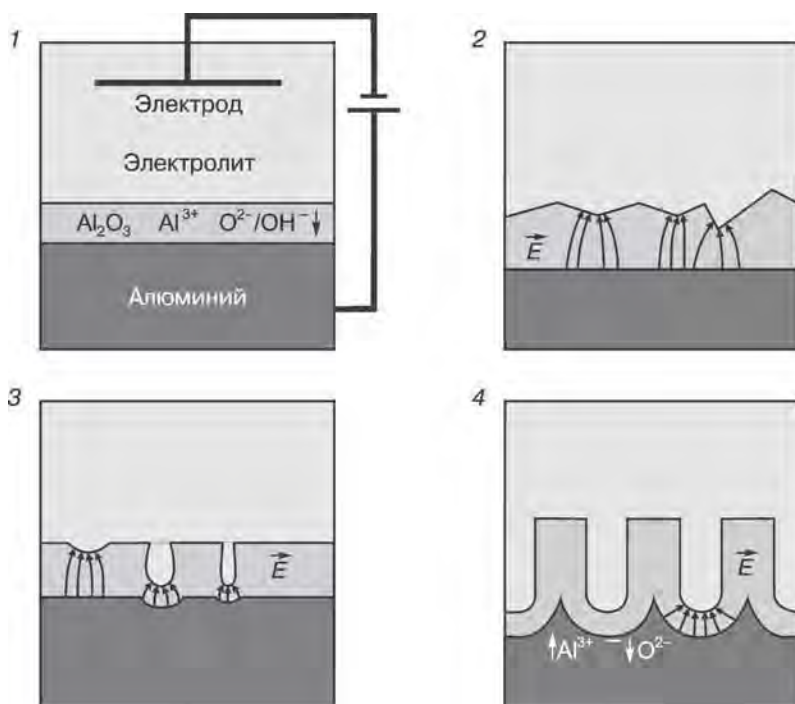


Рис. 1.12. Процесс образования двумерных наноструктур пористого оксида алюминия

усиливающийся как при увеличении температуры, так и при усилении поля. Между соседними порами в процессе роста имеет место конкуренция, которая по прошествии некоторого времени приводит к стабилизации процесса и упорядочению роста пор (4).

Контрольные вопросы

- Префикс «нано» означает:
 - 10^{-3} ;
 - 10^{-6} ;
 - 10^{-9} ;
 - 10^9 .
- Почему материалы в масштабе «нано» ведут себя необычно и обнаруживают свойства, отличающиеся от свойств материалов в массивном виде?

3. Оцените число атомов в наночастице золота диаметром 3 нм. Радиус атома Au составляет 0,144 нм. Выберите один из вариантов ответа:
 - а) 10^2 ;
 - б) 10^3 ;
 - в) 10^4 ;
 - г) 10^5 .
4. Оцените, какая доля (в %) атомов золота находится на поверхности наночастицы Au диаметром 3 нм. Выберите один из вариантов ответа:
 - а) 20–30;
 - б) 40–50;
 - в) 60–70;
 - г) 80–90.
5. Какими способами можно получить наночастицы благородных металлов?
6. Какие вещества можно использовать в качестве восстановителей при получении наночастиц золота и серебра?
7. Какие вещества могут стабилизировать наночастицы? Для чего это нужно? За счет чего происходит процесс стабилизации наночастиц?
8. Три раствора наночастиц золота имеют разную окраску: красную, синюю, фиолетовую. Какой раствор содержит наночастицы большего размера?
9. Дайте краткие описания методов получения наносистем «снизу-вверх» (bottom-up method) и «сверху-вниз» (top-down).
10. Какое явление называется поверхностным плазмонным резонансом?
11. Чем объясняется избыточная поверхностная энергия наночастиц?
12. Чем объясняется повышенная бактерицидность наночастиц серебра?
13. По какому механизму происходит восстановление наночастиц серебра с помощью цитрат-ионов?
14. Напишите уравнение реакции образования оксида алюминия при анодном окислении.
15. Какова роль кислоты при анодном окислении? Чем определяется выбор кислоты для анодного окисления алюминия?
16. Какие типы оксидов могут образовываться при анодном окислении? От каких параметров зависит тип образующегося оксида?
17. Что такое коэффициент объемного расширения при формировании оксида? Какие факторы влияют на его величину?
18. С какой целью проводят охлаждение электролита? Чем определяется оптимальная температура процесса?
19. Как влияет на процесс анодного окисления увеличение плотности тока?

Работа 1.1

Формирование и оптические свойства наночастиц золота

Цель работы: синтезировать в водном растворе сферические наночастицы золота и исследовать их свойства в качестве электролитного сенсора; ознакомиться с основными понятиями метода абсорбционной спектроскопии и изучить оптические свойства растворов синтезированных наночастиц.

Применяемое оборудование: магнитная мешалка с подогревом MR Hei-Standard, спектрофотометр T-70+.

Стеклянная химическая посуда: термостойкий стаканчик емкостью 100 мл, стаканчик на 50 мл (2 шт.), пипетки на 2 и 5 мл, стеклянный пузырек с крышкой на 50 мл, пробирки (4 шт.), магнитик в термостойкой оболочке.

Растворы: дистиллированная вода, 0,001 М раствор HAuCl_4 , 1%-й раствор цитрата натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), 1 М раствор NaCl , 1 М раствор сахара.

Задание: получить наночастицы золота, определить коэффициент экстинкции наночастиц золота, освоив работу на спектрофотометре, и рассчитать размеры полученных наночастиц.

Подготовка к выполнению лабораторной работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами; освоить правила и технику безопасной работы с магнитной мешалкой с подогревом (100 °С) (см. инструкцию!); изучить принцип устройства спектрофотометра и правила работы на нем (см. инструкцию!); ознакомиться и разобраться с компьютерной программой для расчета размера частиц (см. описание); изучить работы [1–25].

Порядок выполнения работы

Опыт 1

Синтез сферических наночастиц золота

1. Налейте 20 мл 0,001 М раствора HAuCl_4 в термостойкий стаканчик емкостью 100 мл. Внесите магнитик. Поставьте стаканчик на магнитную мешалку, предварительно нагретую до 100 °С. Включите перемешивание и нагрейте раствор до кипения при непрерывном интенсивном перемешивании (1400 об./мин).

2. После того, как раствор начнет кипеть, добавьте 2 мл 1%-го (0,039 М) раствора цитрата натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). Продолжайте кипятить и непрерывно интенсивно перемешивать раствор до появления рубиново-красной окраски (~10 мин). Во время перемешивания старайтесь сохранять объем раствора постоянным, равным 22 мл, добавляя по необходимости небольшие порции дистиллированной воды с помощью пипетки на 5 мл. Отмечайте в журнале изменение цвета раствора, свидетельствующее о наличии химических и структурных превращениях в системе.

3. Когда раствор приобретет окончательный рубиново-красный цвет, выключите нагревание и перемешивание. Снимите стаканчик с мешалки, охладите раствор до комнатной температуры и выдержите его при этой температуре еще 10–15 мин для окончательного созревания.

Опыт 2

Наночастицы золота как электролитный сенсор

1. В стаканчике на 50 мл растворите 0,5 г поваренной соли (NaCl) в 10 мл дистиллированной воды, чтобы приготовить 1 М раствор.

2. В стаканчике на 50 мл растворите 2 г сахара в 10 мл дистиллированной воды, чтобы приготовить 1 М раствор.

3. В каждую из четырех пробирок поместите по 3 мл раствора наночастиц золота, полученного в опыте 1 (пункт 3). Добавьте по 3 мл дистиллированной воды в каждую пробирку.

4. С помощью капельницы внесите одномоментно 5–10 капель раствора NaCl в первую пробирку. Запишите свои наблюдения, сравнивая с исходным раствором. Что произошло с наночастицами в растворе?

5. С помощью капельницы внесите одномоментно 5–10 капель раствора сахара во вторую пробирку. Запишите свои наблюдения, сравнивая с исходным раствором.

6. Выберите другое вещество и добавьте его в третью пробирку. Обсудите свой выбор с преподавателем. Перед добавлением вещества предскажите изменения (или их отсутствие) в растворе.

Опыт 3

**Исследование оптических свойств
наночастиц золота**

1. Получите от преподавателя две кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см (обращаться осторожно: кюветы имеются в единственном экземпляре).



Кюветы берите только за боковые грани!

Кюветы должны быть предварительно промыты водой, а при необходимости и спиртом.



Рабочие грани и донышко кювет тщательно протрите фильтровальной бумагой.

2. В одну кювету налейте на 3/4 ее высоты (или до уровня боковой риски) дистиллированной воды, которая будет играть роль нулевого раствора.

3. Во вторую кювету внесите полученный вами в опыте 1 (п. 3) раствор наночастиц золота. Убедитесь, что в обеих кюветах отсутствуют пузырьки воздуха. В противном случае заполните кюветы заново.

4. Поместите кюветы в кюветодержатель спектрофотометра.

5. Строго соблюдая инструкцию работы на спектрофотометре, снимите спектр исследуемого раствора. Отметьте положение максимума на спектре.

6. Сравните полученный вами спектр с литературными данными (см. рис. 1.8 и 1.9). По положению максимума на спектре сделайте вывод о форме и (качественно) размере наночастиц золота, присутствующих в растворе.

Обработка и представление результатов

В отчете представить:

- схему и уравнение реакции синтеза наночастиц золота с помощью реакции окисления-восстановления;
- записи в рабочем журнале об изменении цвета раствора во время синтеза;
- записи в рабочем журнале о структурных изменениях, соответствующих каждой стадии синтеза;

- записи в рабочем журнале о влиянии (или отсутствии влияния) электролитов на устойчивость системы;
- спектр абсорбции раствора наночастиц золота;
- выводы о форме и размере наночастиц в синтезированном растворе.

Работа 1.2

Формирование, оптические свойства и морфология наночастиц серебра

Цель работы: синтез и исследование оптических свойств наночастиц серебра, полученных методами восстановления Ag^+ цитрат-ионом и боргидридом натрия, а также цитратно-сульфатным методом Кери Ли.

Применяемое оборудование: магнитная мешалка с электроподогревом, химические стаканы на 200 мл (2 шт.), химический стакан на 100 мл (1 шт.), колба на 50 мл.

Задание: получить наночастицы серебра различными методами, освоить работу на спектрофотометре, изучить оптические свойства растворов наночастиц.

Подготовка к выполнению работы: ознакомиться с порядком работы на спектрофотометре и магнитной мешалке, изучить работы [26–37].

В настоящей работе используются цитратный, цитратно-сульфатный и боргидридный методы получения наночастиц серебра.

Порядок выполнения работы

Опыт 1

Цитратный метод получения наночастиц серебра

1. Возьмите 25 мл 0,001 М раствора AgNO_3 и доведите до кипения в химическом стакане объемом 200 мл, используя магнитную мешалку.

2. Приготовьте 100 мл 0,001 М раствора $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ в другом стакане и при непрерывном размешивании по каплям добавляйте его в кипящий раствор AgNO_3 .

3. Наблюдайте изменение цвета раствора от бесцветного к желтому, что свидетельствует о восстановлении ионов серебра.

4. Нагревание продолжайте 15 мин, а затем охладите раствор до комнатной температуры.

Опыт 2

Получение наночастиц серебра цитратно-сульфатным методом Кери Ли

1. В 100 мл дистиллированной воды растворите 20 мг AgNO_3 .
2. Отдельно приготовьте смесь 10 мл раствора $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ концентрацией 1% (масс.) и 10 мл раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ концентрацией 6 г/л.
3. Приготовленную смесь быстро добавьте к раствору AgNO_3 при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки.
4. Перемешивание проводите 1 ч.
5. Отметьте изменение цвета раствора.
6. С помощью спектрофотометра снимите спектр поглощения золя и определите максимум пика плазменного поглощения наночастиц серебра.

Опыт 3

Получение наночастиц серебра путем восстановления боргидридодом натрия

1. Возьмите 5 мл приготовленного на дистиллированной воде раствора AgNO_3 концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и перелейте в колбу на 50 мл.
2. Отмерьте в стаканчик 15 мл раствора NaBH_4 с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л и охладите до температуры 0°C , поставив его в кристаллизатор со льдом.
3. Перелейте охлажденный NaBH_4 в колбу с AgNO_3 и быстро смешайте, энергично встряхивая колбу (способствует образованию монодисперсных частиц).

Обработка и представление результатов

В отчете представить:

- снятые спектры поглощения золей, полученных по всем трем методикам, с указанием положения пика поглощения света наночастицами серебра;

- выводы о том, какая методика позволяет получить наночастицы серебра наибольшей монодисперсности;
- заключение о применимости использованных методик для получения наночастиц серебра сферической формы.

Работа 1.3

Формирование наночастиц платины

Цель работы: синтез нанодисперсной платиновой черни и наночастиц платины на углеродном носителе.

Применяемое оборудование: магнитная мешалка с подогревом, магнитик в термостойкой оболочке, ультразвуковой диспергатор УЗДН-1, вакуумный сушильный шкаф СНОЛ 5-И1, рН-метр, термометр, глицериновая баня.

Стеклянная химическая посуда: термостойкие стаканчики емкостью 50 и 100 мл, пипетки на 5 и 25 мл, чашка Петри.

Реактивы: 0,1 М раствор H_2PtCl_6 , 1 М раствор NaBH_4 , 1 М раствор КОН, этиленгликоль, 37%-й раствор формальдегида, глицерин, бидистиллированная вода, углерод марки Vulcan XC-72.

Задание: получить наночастицы платины.

Подготовка к выполнению работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами; освоить правила и технику безопасной работы с магнитной мешалкой с подогревом, ультразвуковым диспергатором, сушильным шкафом, глицериновой баней и рН-метром.

Порядок выполнения работы

Опыт 1

Синтез нанодисперсной платиновой черни с использованием боргидрида натрия в качестве восстановителя

1. В термостойкий химический стакан емкостью 50 мл налейте 5 мл 0,1 М раствора H_2PtCl_6 в бидистиллированной воде и доведите рН раствора до значения 13–13,5 посредством добавления 2 М раствора КОН.

2. Поставьте стакан на магнитную мешалку (без нагрева), внесите пинцетом магнетик, включите перемешивание (100–200 оборотов в минуту) и по каплям добавьте 20 мл 1 М раствора боргидрида натрия NaBH_4 , приготовленного в 1 М растворе KOH .

3. Наблюдайте появление осадка, свидетельствующего о восстановлении платины из соли-прекурсора. Перемешивание реакционной смеси продолжайте до прекращения газовой выделения.

4. Слейте надосадочную жидкость из стакана в раковину и отмойте осадок методом декантации до достижения pH сливного раствора значения 6–6,5. Декантация проводится добавлением к осадку дистиллированной воды, перемешиванием и последующим отстаиванием в течение 10 мин.

5. Отмытый осадок (платиновую чернь) поместите в чашку Петри и высушите в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60–70 °C.

Опыт 2

Синтез наночастиц платины на углеродном носителе

1. Для получения нанодисперсной платины в количестве 40% (масс.) на углеродном носителе Vulcan XC-72 в термостойком химическом стакане емкостью 100 мл подвергните ультразвуковой гомогенизации (частотой 22–25 Гц) 85 мг углерода в 10 мл этиленгликоля до получения устойчивой суспензии.

2. Полученную суспензию поставьте на магнитную мешалку с подогревом. Установите скорость перемешивания в интервале 250–600 об./мин (точное значение скорости зависит от диаметра стакана и длины перемешивающего элемента; оно выбирается таким, чтобы образовалась «воронка» на всю высоту перемешиваемой массы).

3. К перемешиваемой суспензии добавьте 2,9 мл 0,1 М раствора H_2PtCl_6 (объем прекурсора рассчитан исходя из запланированного соотношения металла к носителю — 40% (масс.)).

4. Добавлением 1 М раствора KOH постепенно доведите pH среды до значения 9.

5. Реакционную массу нагрейте до температуры 90–100 °C на глицериновой бане при постоянном перемешивании.

6. Добавьте предварительно нагретый до 75 °С этиленгликоль в количестве 37,5 мл.

7. При постоянном перемешивании и нагревании добавьте по каплям 29 мл 37%-го раствора формальдегида (в течение 15 мин) и выдержите смесь при температуре 90–100 °С в течение 3 ч.

8. После охлаждения и отстаивания верхнюю часть надосадочной жидкости слейте в раковину.

9. Оставшуюся суспензию 4–5 раз отмойте методом декантации в бидистиллированной воде и высушите осадок при температуре 60–70 °С.

Работа 1.4

Получение двумерных наноструктур оксида алюминия методом анодного окисления

Цель работы: изучение принципов получения двумерных структур оксида алюминия методом анодного окисления, изучение физико-химических основ анодного окисления вещества.

Применяемое оборудование: установка для анодного окисления (охлаждаемая электрохимическая ячейка, потенциостат), оборудование для проведения химических реакций при высоких температурах, оптический микроскоп.

Задание: на установке для анодного окисления получить образец пористого оксида алюминия, исследовать поверхность полученных образцов при помощи оптического микроскопа.

Подготовка к выполнению работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами; изучить принцип работы установки; ознакомиться с порядком включения электрохимической ячейки и порядком работы на оптическом микроскопе; изучить работы [38, 39].

Описание аппаратуры и метода измерений.

Схема электрохимической установки и методика получения образцов

На рис. 1.13 представлена схема установки, предназначенной для анодного окисления алюминия. Ячейка представляет собой двух-электродную систему. Платиновая спираль 2 является катодом,

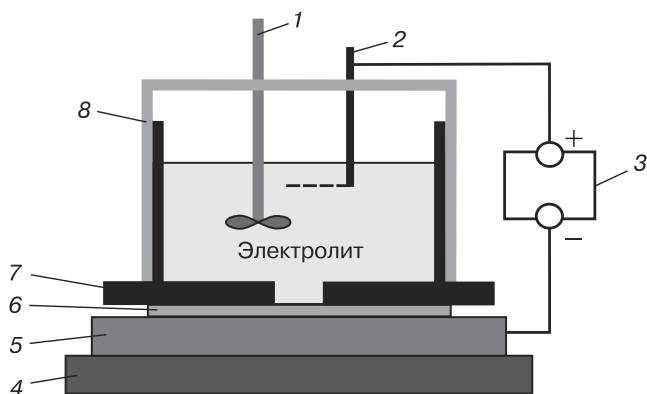


Рис. 1.13. Схема электрохимической ячейки: 1 — мешалка; 2 — Pt-электрод; 3 — потенциостат; 4 — элемент Пельтье; 5 — алюминиевая пластина (рабочий электрод); 6 — медная пластина; 7 — тefлоновая емкость для электролита; 8 — термоизолятор

алюминиевая пластина 5 — анодом. Алюминиевая пластина помещена между емкостью для электролита 7 и медной пластиной 6, т. е. является дном электрохимической ячейки. Для размешивания электролита используется мешалка 1, соединенная с электромотором, а для охлаждения ячейки — комбинация элемента Пельтье 4 и контура водяного охлаждения.

В качестве исходного материала используется высокочистый алюминий, предварительно подвергнутый отжигу при температуре около $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6–7 ч. Это обеспечивает увеличение размера микрокристаллов (зерен) алюминия по сравнению с исходным материалом. Упорядочение пор может происходить в области одного зерна. Фактически, чем больше размер зерен, тем больше домены, имеющие упорядочение.

Перед началом процесса заготовка подвергается механической полировке с различным размером абразива, а затем, при необходимости, химической полировке в течение 3 мин при температуре около $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в растворе следующего состава: 72% H_3PO_4 , 12% H_2SO_4 , 8% HNO_3 и 8% H_2O .

Если используется напыленная пленка алюминия, то поверхность не обрабатывается. В данной лабораторной работе студенты получают образцы алюминия, предварительно обработанные и имеющие шероховатость, не превышающую 50 нм.

Анодирование выполняется в две стадии. После первого анодирования проводится снятие оксидной пленки в растворе: 3 мг Cr_2O_3 и 1,5 мл H_3PO_4 в 50 мл H_2O при температуре 80–100 °С. В качестве электролита используется щавелевая или фосфорная кислота.

Порядок выполнения работы

! **Внимание!** Все работы выполняются в вытяжном шкафу. Смешивание растворов, проведение процесса и снятие оксидной пленки при неработающей вентиляции категорически запрещено. При выполнении действий с химическими реактивами необходимо использовать защитные средства (очки, перчатки и проч.).

1. Включите элемент Пельтье и дождитесь его охлаждения.
2. Во время охлаждения элемента Пельтье включите оптический микроскоп и настройте его в соответствии с инструкцией.
3. Ознакомьтесь с химическими реактивами, предложенными преподавателем для работы, определив назначение каждого из них.
4. Получите изображение поверхности образца в оптическом микроскопе (с максимальным увеличением), сфотографируйте полученное изображение.
5. При достижении на элементе Пельтье необходимой температуры поместите образец в электрохимическую ячейку, установите ее на элемент Пельтье, залейте рабочий реактив, установите на источнике питания требуемое напряжение или ток (по заданию преподавателя).
6. Включите мешалку и подключите электрохимическую ячейку к источнику питания (потенциостату), продолжайте перемешивание в течение полутора часов.
7. Во время анодного окисления проведите калибровку увеличения микроскопа с использованием калибровочного элемента. Сфотографируйте изображение калибровочного элемента.
8. Отключите источник питания и мешалку, слейте электролит в контейнер, промойте ячейку дистиллированной водой, выньте образец из ячейки.
9. Получите изображение поверхности образца в оптическом микроскопе, сфотографируйте полученное изображение.

10. Поместите образец в стакан с раствором для снятия оксида, поставьте стакан на водяную баню на плитку и поддерживайте при температуре 80–90 °С в течение 30 мин.

11. Получите изображение поверхности образца в оптическом микроскопе, сфотографируйте полученное изображение.

12. Проведите второе анодирование: повторите пункты 5–9.

Обработка и представление результатов

Заполнить таблицу:

Процесс	Реактив	Концентрация	Температура	Время
1-е анодирование				
Снятие оксида				
2-е анодирование				

В отчете представить:

- фотографию микроскопического изображения калибровочного элемента;
- фотографии микроскопических изображений образца на всех стадиях процесса.

Используя калибровку микроскопа, определить для каждого изображения характерный масштаб неоднородностей.

Часть 2

Исследование наноструктур методами сканирующей зондовой микроскопии

Изучение наносистем ставит новые задачи, направленные на измерение и диагностику объектов и протекающих в них процессов в нанометровом диапазоне масштаба. Исследователь должен учитывать специфику нанообъектов и обеспечивать полноту измерений их характеристик, опираясь на современные методики и особенности технологических приемов подготовки образцов. Одним из наиболее современных методов исследования морфологии (микро- и нанорельефа), а также локальных свойств поверхности твердого тела и наноструктур на этой поверхности является сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) [40–42]. Сканирующий зондовый микроскоп обеспечивает высокое пространственное разрешение, позволяющее в ряде случаев различать отдельные атомы. Этот метод представляет собой совокупность методик получения информации о различных локальных свойствах исследуемого объекта при помощи твердотельных зондов. В зависимости от локально измеряемой физической величины, которая используется для получения информации, в СЗМ используются различные типы зондов, имеющих специфические особенности.

В основе одного из способов классификации СЗМ лежит тип измеряемых физических величин. Это могут быть:

- силы, воздействующие на зонд и обусловленные силовыми взаимодействиями различной природы (межатомными, электростатическими, магнитостатическими и т. д.);
- электрические токи между зондом и исследуемой поверхностью;
- электромагнитное излучение;
- температура.

Согласно этому делению, выделяют следующие основные исторически сложившиеся группы методик СЗМ:

- сканирующая силовая микроскопия, которая включает в себя атомно-силовую микроскопию (АСМ) и силовую спектроскопию, а также многочисленные разновидности, такие как магнитная силовая микроскопия (МСМ), микроскопия электростатических сил, микроскопия сил трения и т. д.;
- сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия (СТМ/СТС);
- сканирующая оптическая микроскопия и поляриметрия ближнего поля.

Большинство сканирующих зондовых микроскопов производят измерение геометрических параметров объекта и распределение его физических характеристик в нанометровом диапазоне: локальной плотности состояний или работы выхода в СТМ/СТС; констант межатомного (межмолекулярного) взаимодействия в АСМ и силовой спектроскопии; интенсивности или поляризационных характеристик оптического излучения в оптической микроскопии ближнего поля.

Основы методов СЗМ

Методы СЗМ применяются для изучения различных типов нано-объектов и материалов, и возможности и ограничения, присущие каждой из разновидностей СЗМ, должны учитываться при выборе методики измерений для решения той или иной конкретной задачи. Вместе с тем у всех разновидностей сканирующих зондовых микроскопов существуют общие принципы действия и общие узлы соответствующего назначения.

В основу большинства методов СЗМ положен принцип одновременного измерения геометрических параметров объекта и пространственного распределения (картирования) его измеряемых физических характеристик в нанометровом диапазоне. При этом пространственное разрешение СЗМ определяется в первую очередь параметрами зонда. Измерения физических и физико-химических параметров веществ и материалов, элементов и устройств нанометровых размеров требуют понимания закономерностей взаимодействия зонда как измерительного средства с объектом измерений, а источником информации о локальных свойствах поверхности объекта является ближайшая к поверхности часть

зонда. Размер этой рабочей части зонда составляет величину порядка 10 нм. Характерное расстояние между зондирующим острием и исследуемой поверхностью в сканирующем зондовом микроскопе составляет 0,1–10 нм. Изображение строится дискретно, при перемещении зонда по растру. Прецизионное перемещение зонда вдоль поверхности осуществляется обычно с помощью пьезоманипуляторов точных перемещений.

Общие черты, присущие различным СЗМ, можно представить следующим образом. Пусть взаимодействие зонда с поверхностью характеризуется некоторым параметром P . Если существует достаточно резкая и взаимно однозначная зависимость параметра P от расстояния между зондом и образцом $P = P(z)$, то данный параметр может быть использован для организации системы обратной связи, контролирующей расстояние между зондом и образцом. Общий принцип организации системы такой обратной связи схематично показан на рис. 2.1.

Система обратной связи поддерживает значение P постоянным, равным величине P_0 , задаваемой оператором. Если расстояние зонд–поверхность изменяется (например, увеличивается), то происходит изменение (увеличение) параметра P . В системе обратной связи формируется разностный сигнал, пропорциональный величине $\Delta P = P - P_0$, который усиливается до нужной величины и подается на исполнительный элемент. Исполнительный элемент отрабатывает данный разностный сигнал, приближая зонд к поверхности или отодвигая его до тех пор, пока разностный сигнал

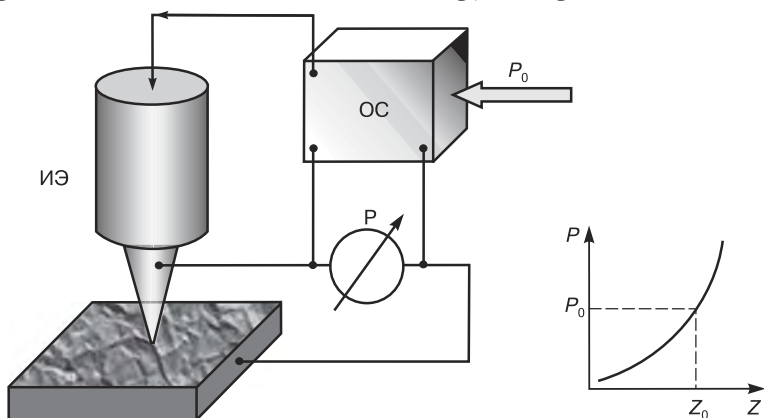


Рис. 2.1. Схема организации системы обратной связи зондового микроскопа: ИЭ — исполнительный элемент; ОС — обратная связь

не станет равным нулю. Таким образом можно поддерживать расстояние зонд—образец требуемым, с высокой точностью. В существующих СЗМ точность удержания расстояния зонд—поверхность достигает величины $\sim 0,001$ нм.

При перемещении зонда вдоль поверхности образца происходит изменение параметра взаимодействия P , обусловленное рельефом поверхности. Система обратной связи и обрабатывает эти изменения. При сканировании зонд вначале движется над образцом вдоль определенной линии (строчная развертка), при этом величина сигнала на исполнительном элементе, отражающая рельеф поверхности, записывается в память компьютера. Затем зонд возвращается в исходную точку и переходит на следующую строку сканирования (кадровая развертка), и процесс повторяется вновь. Записанный таким образом при сканировании сигнал обратной связи обрабатывается компьютером, и затем СЗМ-изображение рельефа поверхности $z = f(x, y)$ строится с помощью средств компьютерной графики. Наряду с исследованием рельефа поверхности СЗМ позволяет изучать различные свойства поверхности: механические, электрические, магнитные, оптические и др.

Структурная схема прибора, характерная для большинства разновидностей сканирующих зондовых микроскопов, показана на рис. 2.2. С помощью системы грубого подвода и позиционирования измерительный зонд подводится к поверхности исследуемого образца. При приближении образца и зонда на расстояние менее сотен нанометров зонд начинает взаимодействовать с поверхностью. Перемещение зонда вдоль поверхности образца осуществляется с помощью устройства, которое обеспечивает сканирование поверхности иглой зонда. Обычно оно представляет собой трубку из пьезокерамики, на поверхность которой нанесены три пары разделенных электродов. Под действием приложенных к пьезотрубке напряжений U_x и U_y трубка изгибается, обеспечивая тем самым перемещение зонда относительно образца по осям X и Y , под действием напряжения U_z — сжимается или растягивается, что позволяет изменять расстояние игла—образец. Датчик положения зонда непрерывно отслеживает позицию зонда относительно образца и через систему обратной связи передает данные о ней в компьютерную систему, управляющую движением сканера.

Информация, полученная с помощью СЗМ, хранится в виде двумерного массива целых чисел a_{ij} (матрицы). Физический смысл данных чисел определяется той величиной, которая оцифровыва-

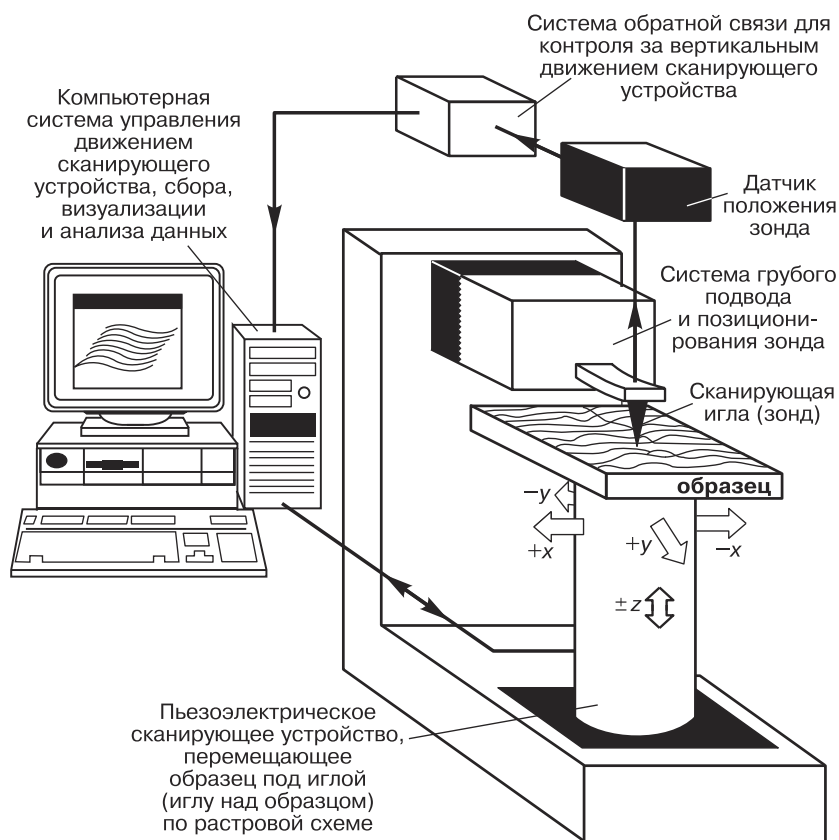


Рис. 2.2. Обобщенная структурная схема сканирующего зондового микроскопа [41]

лась в процессе сканирования. Каждому значению пары индексов ij соответствует определенная точка поверхности в пределах поля сканирования. Как правило, такие массивы чисел представляют собой квадратные матрицы размером 256×256 , 512×512 , 1024×1024 или более элементов. Визуализация СЗМ-данных производится средствами компьютерной графики — в основном в виде трехмерных и двумерных яркостных (или цветовых) изображений; в программном обеспечении микроскопов предусматривается набор средств представления графиков функций. В последнем случае яркость или цвет однозначно связаны с представляемой величиной в данной точке поверхности.

Локальные СЗМ-измерения, как правило, сопряжены с регистрацией зависимостей исследуемых величин от различных параметров. Это могут быть зависимости величины электрического тока через контакт зонд—поверхность от приложенного напряжения, зависимости различных параметров силового взаимодействия зонда и поверхности от расстояния между ними и др.

Общие принципы работы атомно-силовых микроскопов

Сканирующая атомная силовая микроскопия (АСМ) была изобретена в 1986 г. Как следует из названия, сканирующая силовая микроскопия и, в частности, АСМ основана на использовании силового взаимодействия между зондом и поверхностью. Технически это осуществляется путем зондирования поверхности образца острием малого радиуса (иглой).

Обычно в атомно-силовых микроскопах используются зонды кантилеверного типа. Такой зонд состоит из гибкого кантилевера, острой иглы и подложки. Кантилевер является балкой, один конец которой закреплен, а второй свободен. Острая игла находится на свободном конце кантилевера. Кантилевер прикреплен к твердой подложке, которая вставляется в держатель зонда. Как правило, кантилеверы имеют длину 80–350 мкм, а острие — 3–15 мкм; радиус кривизны острия составляет около 10 нм. Чем меньше этот радиус, тем большее разрешение может быть получено. Большинство кантилеверов имеют треугольную (V-образную) или прямоугольную форму и изготовлены из кремния или нитрида кремния. Важные параметры кантилевера — коэффициент упругости (жесткость) и резонансная частота. Величина коэффициента упругости определяется геометрическими размерами и материалом кантилевера и для различных кантилеверов находится в интервале от 0,01 до 100 Н/м.

Изменение рельефа поверхности образца или вариации силового взаимодействия между острием и образцом в процессе сканирования вызывает отклонение пружины от первоначального положения, которое регистрируется электронным устройством микроскопа и выводится на экран монитора, формируя изображение. В качестве силового взаимодействия между острием и образцом могут использоваться силы любой природы. В АСМ применяют-

ся силы межатомного (межмолекулярного) взаимодействия между атомами зондирующего острия и образцом. Полная сила взаимодействия между острием и образцом складывается из обменных сил отталкивания и сил притяжения Ван-дер-Ваальса. Обменные силы быстро спадают с удалением зонда от поверхности (на расстояниях $0,1\text{--}0,3\text{ нм}$), поэтому силовой вклад от них вносится практически только ближайшими атомами, расположенными на расстояниях менее $0,1\text{--}0,3\text{ нм}$ от поверхности образца. Незапаздывающие силы притяжения Ван-дер-Ваальса распространяются до расстояний $\sim 15\text{--}20\text{ нм}$, соответствующих длине волны, характерной для спектров поглощения исследуемых веществ. Вклад сил от запаздывающего потенциала и релятивистских эффектов (который заметен для расстояний, больших, чем $15\text{--}20\text{ нм}$) обычно пренебрежимо мал и не учитывается.

На рис. 2.3 схематически представлена кривая зависимости сил межатомного взаимодействия от расстояния между острием иглы и поверхностью образца. По мере приближения к поверхности атомы иглы начинают все сильнее притягиваться к атомам образца. Сила притяжения будет возрастать до тех пор, пока притяжение не уравнивается обменными силами отталкивания.

При дальнейшем уменьшении межатомного расстояния основной силой будет отталкивание. При получении изображения

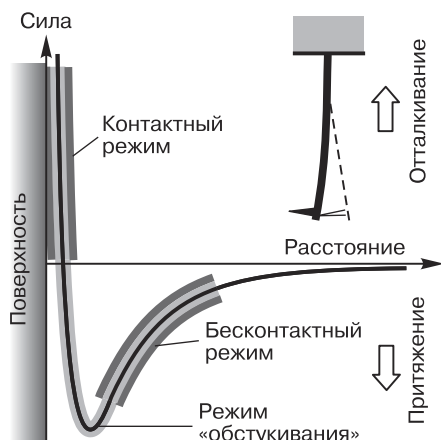


Рис. 2.3. Зависимость силы межатомного взаимодействия от расстояния между зондом и поверхностью, используемые при различных режимах работы АСМ [41]

поверхности с помощью этого типа сил атомно-силовой микроскоп работает в контактном режиме. Исследование поверхности при использовании сил притяжения Ван-дер-Ваальса производится, как правило, в бесконтактном режиме.

При приближении острия кантилевера к поверхности образца на него начинает действовать ван-дер-ваальсова сила притяжения. Она достаточно дальнедействующая и заметна с расстояния десятков ангстрем. Затем, на расстоянии в несколько ангстрем, начинает действовать сила отталкивания. Во влажном воздухе на поверхности образца присутствует слой воды. Возникают капиллярные силы, дополнительно прижимающие острие зонда к образцу и увеличивающие минимально достижимую силу взаимодействия. Между зондом и образцом довольно часто может возникать и электростатическое взаимодействие, которое может проявляться как в отталкивании, так и в притяжении. Ван-дер-ваальсовы силы притяжения, капиллярные, электростатические силы, силы отталкивания в области касания иглы поверхности образца и силы, действующие на иглу со стороны деформированного кантилевера, в равновесии компенсируют друг друга.

В общем случае сила, действующая на острие кантилеверного зонда, имеет как нормальную к поверхности, так и латеральную (лежащую в плоскости поверхности образца) составляющие.

Реальное взаимодействие зонда с образцом имеет сложный характер, однако основным является то, что зонд микроскопа испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивание — на малых. Получение изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов кантилевера; для этой цели широко используются оптические методы (рис. 2.4). Оптическая система атомно-силового микроскопа юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. В качестве позиционно-чувствительных фотоприемников применяются 4-секционные полупроводниковые фотодиоды (выводы 1–4 на рис. 2.4).

С точки зрения типа и степени взаимодействия, режимы работы атомно-силового микроскопа можно разделить на контактный, бесконтактный и полуконтактный. В контактном режиме острие зонда непосредственно контактирует с поверхностью образца в процессе сканирования. Соответственно в бесконтактном режиме

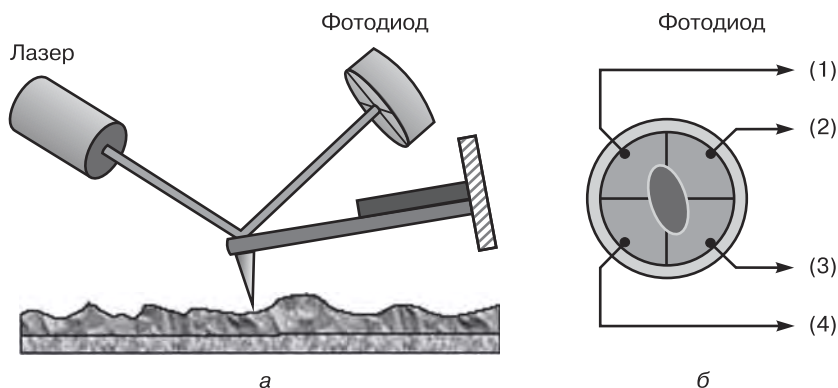


Рис. 2.4. Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика АСМ (а) и устройство фотодиода (б) [40]

острие зонда непосредственно не контактирует с поверхностью, а в полуконтактном контактирует частично. Бесконтактный и полуконтактный режимы работы атомно-силового микроскопа реализованы на основе использования модуляционных методик.

Существует три метода измерения топографии поверхности при помощи атомно-силового микроскопа (см. рис. 2.3):

- контактная атомно-силовая микроскопия (АСМ) — измерение топографии поверхности в контактном режиме;
- бесконтактная АСМ — измерение топографии поверхности в бесконтактном режиме, основанном на использовании вибрационной методики;
- полуконтактная АСМ, называемая также прерывисто-контактной, которая соответствует измерению топографии поверхности на основе вибрационной методики, при которой колеблющееся острие зонда слегка «постукивает» по поверхности образца.

Основным недостатком контактных АСМ-методик является непосредственное механическое воздействие острия зонда на поверхность. Это часто приводит к поломке зондов и разрушению поверхности образцов в процессе сканирования. Кроме того, контактные методики практически не пригодны для исследования образцов, обладающих малой механической жесткостью, таких как структуры на основе органических материалов и биологические объекты [44].

АСМ-методики, основанные на регистрации параметров взаимодействия колеблющегося кантилевера с поверхностью образца, позволяют существенно уменьшить механическое воздействие зонда на поверхность в процессе сканирования. Кроме того, развитие колебательных методик существенно расширило арсенал возможностей АСМ по измерению различных свойств поверхности образцов. Это приводит к тому, что на практике чаще используется полуконтактный режим. При работе в этом режиме возбуждаются вынужденные колебания кантилевера вблизи резонанса с амплитудой порядка 10–100 нм. Кантилевер подводится к поверхности так, чтобы касание поверхности образца происходило в нижнем полупериоде колебаний. При сканировании образца регистрируется изменение амплитуды и фазы колебаний кантилевера. Взаимодействие кантилевера с поверхностью в полуконтактном режиме состоит из ван-дер-ваальсового взаимодействия, к которому в момент касания добавляется упругая сила, действующая на кантилевер со стороны поверхности.

Формирование АСМ-изображения поверхности в полуконтактном режиме происходит следующим образом. С помощью пьезовибратора возбуждаются колебания кантилевера на частоте, близкой к резонансной частоте кантилевера. При сканировании система обратной связи атомно-силового микроскопа поддерживает амплитуду колебаний кантилевера постоянной — на уровне, задаваемом оператором. В память компьютера в качестве АСМ-изображения рельефа поверхности записывается напряжение в петле обратной связи. Одновременно при сканировании образца в каждой точке может регистрироваться изменение фазы колебаний кантилевера (в виде распределения фазового контраста).

Общие принципы работы магнитно-силовых микроскопов

Поскольку природа силы, действующей на зонд, может быть различной, с помощью СЗМ можно исследовать локальное распределение любых характеристик образца, если они вносят свой вклад в силовое взаимодействие образца с зондом. Одним из примеров такого рода является магнитно-силовая микроскопия (МСМ), изобретенная в 1987 г. для исследования локальных магнитных свойств образцов. Данный прибор представляет собой сканирующий

зондовый микроскоп, зонд которого покрыт слоем ферромагнитного материала.

В общем случае описание взаимодействия зонда магнитно-силового микроскопа с полем образца представляет собой достаточно сложную задачу. В качестве простейшей модели можно рассмотреть зонд в виде одиночного магнитного диполя, характеризующегося магнитным моментом \vec{m} . Потенциальная энергия такого диполя в магнитном поле \vec{H} равна

$$w = -(\vec{m}\vec{H}).$$

На магнитный диполь в магнитном поле действует сила

$$\vec{f} = -\text{grad } w = \vec{\nabla}(\vec{m}\vec{H})$$

и момент сил

$$\vec{N} = [\vec{m}\vec{H}].$$

В однородном магнитном поле сила \vec{f} равна нулю, и на диполь действует лишь момент сил, который разворачивает магнитный момент \vec{m} вдоль поля. В неоднородном поле диполь втягивается в область с большей напряженностью. В общем случае магнитный момент зонда можно представить как суперпозицию магнитных диполей $\vec{M}(\vec{r})dV'$, где \vec{M} — удельная намагниченность магнитного покрытия зонда, а dV' — элементарный объем этого покрытия. В этом случае полная энергия магнитного взаимодействия зонда и образца может быть записана в виде

$$w_{\text{магн}} = -\int_{V_3} \vec{M}(\vec{r})H(\vec{r} + \vec{r}')dV',$$

где интегрирование проводится по магнитному слою зонда, \vec{r} — радиус-вектор вершины зонда, а \vec{r}' — радиус вектор элементарного объема магнитного покрытия зонда относительно его вершины. Сила взаимодействия зонда с полем образца будет равна

$$\vec{F} = -\text{grad } w_{\text{магн}} = \int_{V_3} \vec{\nabla}(\vec{M}\vec{H})dV'.$$

Компонента этой силы, направленная вдоль оси Z , отвечает выражению

$$F_z = -\frac{\partial V_{\text{магн}}}{\partial z} = \int_{V_3} \left(M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + M_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + M_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \right).$$

Таким образом, контраст на МСМ-изображениях связан в конечном счете с распределением намагниченности по поверхности образца.

Для получения МСМ-изображений применяются квазистатические и колебательные методики.

Магнитные образцы, поверхность которых имеет слабо развитый рельеф, изучаются следующим образом. Во время сканирования зондовый датчик перемещается над образцом на некотором постоянном расстоянии. При этом величина изгиба кантилевера, регистрируемая оптической системой, записывается в виде МСМ-изображения, которое представляет собой распределение силы магнитного взаимодействия зонда с образцом.

Магнитные образцы с сильно развитым рельефом поверхности изучаются с применением двухпроходной методики. На каждой строке сканирования производится следующая процедура: при первом проходе регистрируется АСМ-изображение рельефа в контактном или полуконтактном режиме; затем зондовый датчик отводится от поверхности на задаваемое оператором расстояние Z_0 от поверхности и осуществляется повторное сканирование. Расстояние Z_0 выбирается таким образом, чтобы сила Ван-дер-Ваальса была меньше силы магнитного взаимодействия. Принцип двухпроходной методики показан на рис. 2.5.

На втором проходе датчик перемещается над поверхностью по траектории, повторяющей рельеф образца. Локальное расстояние между магнитным зондом и поверхностью в каждой точке постоянно, и изменения изгиба кантилевера в процессе сканирования связаны с неоднородностью магнитных сил, действующих на зонд со стороны образца. Таким образом, итоговый кадр представляет собой двумерное изображение распределения силы магнитного взаимодействия зонда с образцом.

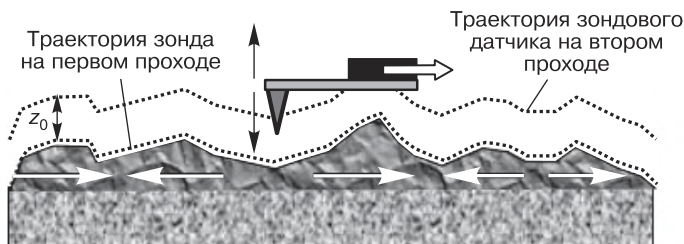


Рис. 2.5. Принцип работы МСМ при использовании двухпроходной методики [43]

Применение в МСМ колебательных методик позволяет по сравнению с квазистатическими методиками обеспечить бóльшую чувствительность. Это обеспечивает получение более качественных МСМ-изображений образцов. Наличие градиента силы приводит к изменению резонансной частоты колебаний кантилевера и, следовательно, к сдвигу амплитудно-частотной и фазово-частотной характеристик системы зонд—образец. Эти изменения резонансных свойств системы используются для получения информации о распределении намагниченности на поверхности образцов. В случае магнитного взаимодействия зонда с поверхностью сдвиг резонансной частоты колеблющегося кантилевера будет определяться производной силы, действующей на кантилевер по координате Z . Колебательная методика в МСМ применяется при использовании двухпроходной схемы измерений.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте общий принцип работы сканирующего зондового микроскопа.
2. Обоснуйте необходимость наличия системы обратной связи в сканирующем зондовом микроскопе.
3. На чем основана работа сканирующего силового микроскопа и, в частности, атомно-силового микроскопа?
4. На чем основана работа оптической системы детектирования силы взаимодействия острия зонда атомно-силового микроскопа с поверхностью?
5. Назовите основные характеристики зондов кантилеверного типа.
6. Опишите основные режимы работы атомно-силового микроскопа: контактный, бесконтактный и полуконтактный.
7. Как влияют размер и форма острия зонда на изображения, получаемые методом атомно-силовой микроскопии?
8. На чем основана работа магнитно-силового микроскопа?
9. Какие характеристики образца можно получить при использовании магнитно-силовой микроскопии?
10. В чем заключается принцип работы сканирующего силового микроскопа по двухпроходной методике?
11. Опишите основные режимы работы магнитно-силового микроскопа: квазистатический и колебательный.

Работа 2.1

Исследование поверхности методом атомно-силовой микроскопии

Цель работы: изучение основ работы сканирующих зондовых микроскопов на примере изучения двумерных наноструктур методом атомно-силовой микроскопии.

Применяемое оборудование: сканирующий зондовый микроскоп Solver PRO в варианте со сканированием зондом.

Задание: с помощью сканирующего зондового микроскопа исследовать поверхности тестового образца и образца, полученного при выполнении лабораторной работы 1.4; получить изображения исследованных образцов.

Подготовка к выполнению работы: изучить принцип работы сканирующего зондового микроскопа в режиме атомно-силовой микроскопии и ознакомиться с порядком работы на нем; изучить работы [40–44].

Сканирующий зондовый микроскоп Solver PRO и методика измерения

Сканирующий зондовый микроскоп Solver PRO предназначен для количественных и качественных измерений приповерхностных характеристик различных объектов и сопутствующих им физических полей с разрешениями вплоть до атомарных.

Один из основных элементов прибора Solver PRO — СЗМ-головка, которая сама по себе является универсальным, многофункциональным микроскопом; к наиболее важным ее элементам относятся зонд, система регистрации отклонения зонда, пьезосканер и система управления сканером. Кроме СЗМ-головки в состав прибора входят:

- основание с системой автоматического сближения зонда с поверхностью образца;
- оптическая система с микроскопом;
- виброзащитный столик;
- электронный контроллер;
- компьютер.

Схема регистрации отклонений кантилевера основана на оптической следящей системе типа «оптический рычаг».

Регистрирующая система позволяет определять угловое отклонение кантилевера с разрешением менее $0,1''$, что обеспечивает разрешение по вертикали $0,05$ нм. Регистрирующая система состоит из источника излучения, позиционно-чувствительного фотоприемника и оптической системы. Источником излучения является полупроводниковый лазер с длиной волны 670 нм и мощностью $0,9$ мВт. Позиционно-чувствительным фотоприемником является четырехсекционный фотодиод. Оптическая система состоит из фокусирующего объектива, двух зеркал, зеркальной поверхности кантилевера и линзы. Луч лазера фокусируется объективом в эллиптическое пятно размером ~ 50 мкм на обратной стороне кантилевера в районе острия. Отраженный от кантилевера свет попадает на четырехсекционный фотодиод. Отклонение кантилевера вызывает перемещение лазерного пятна относительно сегментов фотодиода (см. рис. 2.4, б), что находит отражение в изменении электрических сигналов, поступающих с этих сегментов. Сигналы предварительно обрабатываются (усиливаются, складываются и вычитаются), и с выхода регистрирующей системы поступают три сигнала:

- «DFL» — сигнал, пропорциональный отклонению кантилевера в вертикальном направлении. «DFL» является разностным сигналом между верхней и нижней половинами фотодиода;
- «LF» — сигнал, пропорциональный боковому отклонению луча. Регистрирующая система прибора позволяет измерять крутильную деформацию кантилевера, которую могут вызывать боковые силы. Крутильная деформация смещает отраженный луч в боковом направлении. «LF» является разностным сигналом между правой и левой половинами фотодиода;
- «LASER» — сигнал пропорциональный суммарной интенсивности света, отраженного от кантилевера. «LASER» является суммарным сигналом от всех четырех сегментов фотодиода и используется при юстировке лазера.

При сканировании пятно лазерного луча остается неподвижным относительно кантилевера, в то время как кантилевер закреплен на подвижной части головки, а лазер — на неподвижной части. Это достигается благодаря использованию специально разработанной оптической следящей системы.

В СЗМ-головке используется сканер, обеспечивающий максимальное поле сканирования размером приблизительно 65×65 мкм. Сканер состоит из двух пьезотрубок разного диаметра, вставленных одна в другую. Нижний конец большой трубки закреплен на головке, к верхнему концу крепится пьезотрубка, имеющая меньший диаметр. К нижнему концу последней крепится держатель кантилевера. Пьезотрубка меньшего диаметра обеспечивает сканирование в плоскости образца, большего — перемещение кантилевера по нормали.

В режиме полуконтактной АСМ сканирование производится кантилевером, колеблющимся около поверхности образца. Особенность этого режима состоит в том, что колеблющееся острие находится настолько близко к поверхности, что оно слегка «стучит» по поверхности образца при сканировании, контактируя с поверхностью в нижней части своего размаха. При этом большую часть периода колебаний острие зонда не касается поверхности и вообще относительно слабо взаимодействует с образцом. И только при сближении иглы с поверхностью, вплоть до попадания в область отталкивающего потенциала, взаимодействие резко усиливается, и при этом соударении кантилевер теряет избыток энергии, накопленный за остальную часть периода. В зависимости от характера взаимодействия может меняться сдвиг фазы основной гармоник колебаний относительно возбуждающего сигнала, а также амплитуда и фаза высших гармоник. Кантилевер является резонансной системой с большой добротностью и достаточно высокой резонансной частотой (обычно более 100 кГц). Амплитуда его колебаний составляет примерно от 1 до 100 нм.

Возбуждение механических колебаний кантилевера производится при помощи пьезоэлемента, непосредственно контактирующего с подложкой (чипом) кантилевера.

Лазерный луч регистрирующей системы отражается от кантилевера, колеблющегося в вертикальном направлении. Колебания кантилевера вызывают осциллирующее движение лазерного пятна относительно верхней и нижней половины фотодиода. В результате на выходе регистрирующей системы появляется переменный электрический сигнал, амплитуда которого пропорциональна амплитуде колебаний острия. Этим сигналом является переменная составляющая сигнала «DFL» на частоте колебаний кантилевера. Таким образом, регистрирующая система измеряет величину амплитуды

колебаний кантилевера и преобразует ее в электрический сигнал. Далее производится обработка сигнала — фильтрация, усиление и детектирование.

В приборе имеется несколько возможных вариантов обработки сигнала, любой из которых может быть выбран по желанию оператора. Сигнал может быть направлен на вход синхронного усилителя (Lock-In amplifier), среднеквадратичного детектора (RMS detector) или фазового детектора (Phase detector). Синхронный усилитель формирует на выходе три электрических сигнала: «MAG» — сигнал, соответствующий амплитуде переменной составляющей сигнала «DFL» на частоте модуляции; «MAG*sin» — сигнал, пропорциональный произведению амплитуды переменного сигнала на частоте модуляции на синус сдвига фазы колебаний кантилевера относительно опорного сигнала; «MAG*cos» — сигнал, пропорциональный произведению амплитуды переменного сигнала на частоте модуляции на косинус сдвига фазы колебаний кантилевера относительно опорного сигнала. Выбор производится оператором путем подключения соответствующего сигнала к цепи обратной связи на графическом интерфейсе программного управления прибором.

Использование сигнала «MAG» в качестве входного сигнала системы обратной связи является более предпочтительным. В этом случае можно достичь более низкого уровня шумов и, как следствие, получить более высокое разрешение, поскольку используется синхронное детектирование.

Работа прибора при измерении топографии поверхности в полуконтактном режиме производится путем поддержания постоянной амплитуды колебаний кантилевера, что обеспечивается поддержанием постоянного уровня сигнала «MAG». Предполагается, что именно этот сигнал («MAG») выбран в качестве сигнала обратной связи.

Вначале, перед сканированием, оператор производит подвод образца к зонду на расстояние, при котором острие кантилевера начинает взаимодействовать с поверхностью. Оператор устанавливает начальную величину «MAG» посредством установки параметра «Set point». Тем самым он задает определенную величину амплитуды колебаний кантилевера и, соответственно, определенный уровень взаимодействия острия и поверхности. Установка и поддержание заданной величины «MAG», равной значению «Set point», происходит благодаря работе системы обратной связи. При сканировании

величина амплитуды колебаний кантилевера изменяется в каждой точке из-за рельефа поверхности. Соответственно, текущее значение сигнала «MAG» в каждой точке поверхности изменяется относительно уровня «Set point». Это отклонение при работе с обратной связью воспринимается как сигнал ошибки. В каждой точке поверхности система обратной связи при помощи сканера перемещает зонд по нормали к поверхности таким образом, чтобы вернуть текущую величину «MAG» к значению «Set point», т. е. текущую величину амплитуды колебаний кантилевера к исходной величине. Одновременно сигнал, пропорциональный вертикальному перемещению сканера, подается на усилитель с регулируемым коэффициентом усиления. После усилителя сигнал поступает на аналого-цифровой преобразователь и далее через интерфейсную плату записывается в память компьютера, формируя топографический образ поверхности образца.

Подготовку прибора Solver P47H к работе можно разделить на следующие основные операции:

- включение прибора, запуск программы управления;
- подготовка зонда (выбор и установка кантилевера);
- настройка лазера, настройка фотодиода (наведение лазерного луча на кантилевер, установка максимального значения сигнала «LASER», а также нулевых значений сигналов «DFL» и «LF»);
- подготовка и установка образца;
- установка СЗМ-головки на блок подвода (установка, проверка параллельности, начальный подвод образца).

Порядок выполнения работы

1. Включите блок управления (контроллер) СЗМ.

2. Запустите программу управления СЗМ.

3. Снимите держатель кантилевера с СЗМ-головки, повернув его на 45°. В платформу снизу вклеены четыре сектора из ферромагнитного материала для обеспечения магнитного прижима к трубке сканера на измерительной головке.

4. Установите держатель кантилевера на твердую ровную поверхность. Приподнимите пружину, нажав на рычаг, и положите под нее на носик кантилевер. Длина выступающей части кантилевера должна быть около 1 мм. Отпустите пружину.

Установка держателя кантилевера на измерительную головку производится в перевернутом положении головки. Поднесите держатель с установленным кантилевером к посадочному месту на головке. При этом держатель должен быть повернут на 45° относительно рабочего положения. Опустите держатель на посадочное место (посадочное кольцо, расположенное на нижней стороне платформы держателя, должно войти внутрь трубки сканера). Держатель встанет на магнитное крепление ровно, без перекосов. После установки держателя на посадочное место СЗМ-головки поверните платформу держателя по часовой стрелке до совпадения маркировочной точки на платформе со стрелкой. Это — рабочее положение держателя, в котором проводятся измерения. В таком положении сила прижима держателя к трубке сканера максимальна.

! ***Внимание!** Строго запрещается при установке и замене кантилевера использовать отвертку или другие подручные инструменты для отгиба зажима кантилевера. Это может привести к ослаблению зажима кантилевера, а следовательно, к ошибкам измерений.*

5. Закрепите тестовый образец на переходном держателе с помощью двухсторонней липкой ленты. Установите переходный держатель с образцом в магнитный держатель, а магнитный держатель — на основание СЗМ.

! *Толщина исследуемого образца не должна превышать 0,5 мм. Несоблюдение этого требования может привести к ослаблению или поломке «клипсы», держащей подложку.*

6. Переместите держатель образца в крайнее нижнее положение путем вращения маховика, расположенного под основанием СЗМ.

7. Установите СЗМ-головку на основание СЗМ.

8. Включите лазер и цифровой индикатор сигналов фотодиода. Для этого нажмите на соответствующие кнопки в верхней строке программы.

9. Наведите лазерный луч на кончик кантилевера.

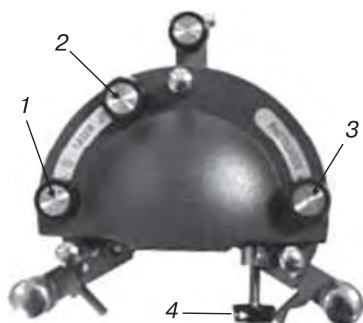


Рис. 2.6. СЗМ-головка Solver P47H с винтами регулировки положения лазерного луча и четырехсекционного фотодиода

Лазерный луч фокусируется в некоторой точке, находящейся в той же плоскости, что и кантилевер, закрепленный на сканере. Размер сфокусированного лазерного пятна в этой плоскости — около 50 мкм. Лазерный луч можно передвигать в плоскости кантилевера в двух направлениях при помощи ручек установочных винтов 1 и 2 (рис. 2.6) на верхней части головки. Область, в пределах которой можно перемещать лазерное пятно, составляет примерно 2×2 мм. Задача настройки лазера состоит в том, чтобы в результате перемещения лазерного луча относительно кантилевера при помощи установочных ручек привести лазерное пятно на кончик кантилевера.

10. Настройте положение фотодиода относительно отраженного от кантилевера луча лазера. При настройке необходимо добиться того, чтобы лазерный луч, отражаясь от кантилевера, попадал в центральную часть фотодиода, одинаково освещая все четыре его сегмента. Перемещение фотодиода осуществляется при помощи двух ручек установочных винтов 3 и 4 (см. рис. 2.6), расположенных на головке. Контроль сигналов с фотодиода производится при помощи индикатора сигналов фотоприемника.

11. Наблюдая сбоку, вручную грубо подведите образец к зонду на расстояние 0,5–1,0 мм при помощи маховика ручного подвода. Вращение ручки против часовой стрелки перемещает образец вверх (если смотреть со стороны ручки).

12. Настройте частоту генератора, возбуждающего колебания кантилевера, на резонансную частоту последнего.

13. Установите значение «Set point» приблизительно равным 50% от значения «MAG» в отведенном состоянии.

14. Запустите процедуру автоматического подвода образца к зонду.

! Категорически запрещается вручную подводить образец ближе, чем на 0,5 м к зонду, во избежание необратимой поломки сканера. Для обеспечения жесткости конструкции в ней использован червячный механизм с большим коэффициентом передачи. Поэтому даже легкое усилие пальцев в оконечных точках приводит к необратимым разрушениям конструкции. Используйте программный подвод и отвод сканера.

Процедура автоматического подвода начинается при нажатии кнопки «Landing». При этом включается шаговый двигатель, который начинает перемещать образец в направлении зонда. Одновременно происходит автоматическое включение обратной связи, в результате чего пьезосканер (а вместе с ним и зонд) выдвигается на максимальную величину по оси z в направлении образца. В исходном состоянии зонд находится на достаточно большом расстоянии от образца (около 1 мм) по сравнению с величиной максимально возможного перемещения пьезосканера (около 2 мкм) по оси z . Хотя зонд и приближается к зонду в результате полного выдвижения сканера, расстояние между зондом и образцом остается все еще слишком большим для того, чтобы между ними возникло какое-либо взаимодействие. Поэтому уровень текущего сигнала «MAG» не меняется, разница между уровнем «MAG» и «Set Point» остается большой. Выдвижение сканера регистрируется по показаниям аналогового индикатора удлинения сканера.

15. Выберите с помощью оптической системы участок сканирования.

16. Настройте параметры сканирования: значение «Set Point» — около 50% от значения «MAG» в отведенном состоянии; область сканирования — 2×2 мкм; количество точек — 512×512 ; частота сканирования — 0,5–0,75 Гц.

17. Начните процедуру сканирования, подбирая при необходимости параметры сканирования для получения наиболее качественного изображения. Получите изображение поверхности тестового образца.

18. Отведите с помощью шагового двигателя образец от зонда на расстояние 0,5–1,0 мм, снимите СЗМ-головку с основания.

19. Снимите магнитный держатель образца с основания СЗМ.

20. Замените тестовый образец на образец, полученный при выполнении лабораторной работы 1.4, и повторите этапы 6–19 выполнения работы.

21. После получения АСМ-изображений сохраните их в файле для дальнейшей обработки.

22. Снимите образец и выключите прибор (контроллер СЗМ выключается тумблером, находящимся на нем).

23. Обработайте АСМ-изображения тестового образца и образца, полученного при выполнении лабораторной работы 1.4.

Обработка и представление результатов

В отчете представить:

- АСМ-изображение тестового образца;
- АСМ-изображение образца, полученного при выполнении лабораторной работы 1.4.

Изображения должны быть представлены в одинаковых масштабах.

Используя АСМ-изображения, определить средний размер пор и среднее расстояние между порами для обоих образцов.

Работа 2.2

Исследование магнитных свойств поверхности методом магнитно-силовой микроскопии

Цель работы: изучение основ работы сканирующих магнитно-силовых микроскопов на примере изучения магнитных свойств поверхности жесткого диска.

Применяемое оборудование: сканирующий зондовый микроскоп Solver PRO.

Задание: освоить порядок работы на сканирующем магнитно-силовом микроскопе, исследовать поверхность и магнитные свойства тестового образца, получить АСМ- и МСМ-изображения исследованного образца.

Подготовка к выполнению работы: ознакомиться с правилами техники безопасности; изучить принцип работы сканирующего зондового микроскопа в режиме магнитно-силовой микроскопии; ознакомиться с порядком включения сканирующего зондового микроскопа и порядком работы на нем; изучить разделы, рекомендованные в списке литературы [40–43].

Применение сканирующего зондового микроскопа Solver PRO для проведения магнитно-силовых измерений

МСМ позволяет изучать запись на магнитных носителях и магнитную структуру магнетиков, достигая при этом субмикронного разрешения.

Магнитные кантилеверы чаще всего представляют собой стандартные кремниевые кантилеверы (или кантилеверы из нитрида кремния), покрытые тонкой магнитной пленкой.

Наиболее «тонким местом» магнитно-силовых измерений является разделение собственно магнитного изображения от топографического изображения (рельефа поверхности) образца. Для повышения достоверности результатов магнитные измерения на СЗМ Solver PRO проводятся с использованием двухпроходной методики. Во время первого прохода определяется топография поверхности в контактном или полуконтактном режиме. Во время второго прохода кантилевер поднимается на заданную высоту и проходит ту же линию скана в соответствии с запомненной топографией с отключенной обратной связью. В результате такой операции в течение второго прохода расстояние между иглой и поверхностью образца поддерживается постоянным. Это расстояние должно быть достаточно большим, чтобы исключить влияние топографии, т. е. короткодействующие (в том числе ван-дер-ваальсовы) силы должны быть значительно слабее дальнедействующих магнитных сил.

Второй проход можно осуществить в одном из двух режимов:

1. *Режим квазистатической магнитно-силовой микроскопии.* В этом режиме регистрируются вертикальные отклонения неколеблющегося кантилевера «DFL», вызванные магнитным взаимодействием зонда и образца. Компонента силы, перпендикулярная балке кантилевера, определяется по правилу Гука простым умножением жесткости балки на ее отклонение. Вследствие малых размеров иглы ее можно представить в виде точечного магнитного диполя, находящегося в магнитном поле образца.

2. *Режим динамической магнитно-силовой микроскопии.* В этом режиме во время второго прохода кантилевер колеблется на частоте своего механического резонанса. При этом прибор регистрирует градиент силы, действующей на кантилевер.

В течение второго прохода в режиме динамической МСМ возможна регистрация различных сигналов, зависящих от магнитного взаимодействия:

- амплитуды колебаний кантилевера «MAG»;
- фазового сдвига между колебаниями пьезоэлектрического излучателя и кантилевера «Phase2»;
- произведения амплитуды колебаний кантилевера на синус фазового сдвига «MAG*sin»;
- произведения амплитуды колебаний кантилевера на косинус фазового сдвига «MAG*cos».

Статический режим обычно используется для регистрации достаточно сильных полей, например полей рассеяния магнитной записывающей головки. Второй (динамический) режим, использующий резонансные колебания кантилевера, более чувствителен.

При выборе кантилевера следует обращать внимание не только на его магнитные характеристики, но и на магнитные характеристики образца. Кантилеверы с магнито жестким покрытием могут возмущать магнитную структуру магнитомягких образцов. Кантилеверы с магнитомягким покрытием могут перемагничиваться в поле образца. При этом результаты, полученные слишком магнитомягким зондом, наиболее трудны для интерпретации. Для каждого образца желательно подбирать наиболее подходящий кантилевер. Наиболее часто употребляются предварительно намагниченные кантилеверы с магнитным покрытием из кобальта и кобальт-хромового сплава.

Подготовка прибора к работе в режиме динамического МСМ состоит из следующих операций:

- включение прибора, запуск программы управления;
- подготовка зонда (выбор и установка кантилевера, зонд которого имеет магнитное покрытие);
- настройка лазера, настройка фотодиода (наведение лазерного луча на кантилевер, установка максимального значения сигнала «LASER», нулевых значений сигналов «DFL» и «LF»);
- подготовка и установка образца;
- установка СЗМ головки на блок подвода (установка, проверка параллельности, начальный подвод образца).

Перед началом МСМ измерений необходимо:

- выбрать тип обратной связи (по амплитуде колебаний зонда «MAG»);

- выполнить процедуру подвода;
- произвести обзорное сканирование поверхности образца;
- выбрать подходящий для измерений участок образца;
- выполнить сканирование поверхности выбранного участка образца.

Порядок выполнения работы

1. Выполните пункты 1—17, описанные в лабораторной работе 2.1. Получите изображение поверхности тестового образца в полуконтактном режиме сканирования. Область сканирования должна иметь размеры 10×10 мкм.

2. В меню Mode выберите метод AC Magnetic force. При этом на панели настройки параметров сканирования активизируется опция II Pass (Второй проход).

3. Для настройки параметров сканирования при втором проходе перейдите на страницу Resonance. Кнопка II Pass должна быть при этом нажата. Проведите амплитудно-фазовую настройку кантилевера для сканирования при втором проходе, как это описано в руководстве.

При установке параметров колебаний кантилевера рекомендуется использовать небольшие величины амплитуды генератора. Значение параметра Amplitude должно быть 0,1–0,5, а значение параметра \times — 0,1.

4. После частотно-фазовой настройки колебаний кантилевера перейдите обратно на страницу Scan и запустите процесс сканирования. При этом в поле визуализации данных появятся два окна. В одном из них будет отображаться высота Height, а в другом — фаза Phase. В том случае, если все настройки были сделаны правильно, на картине распределения разности фаз колебаний кантилевера Phase во втором проходе проявится распределение градиента магнитного поля вблизи поверхности образца, которое будет отражать распределение намагниченности (доменную картину) в образце.

Наилучшего качества картины распределения магнитного поля на поверхности можно добиться изменением следующих параметров:

- dZ — высоты, на которую поднимается зонд (опускается образец) во время сканирования во втором проходе. Чем больше dZ , тем меньше влияние рельефа поверхности на результаты

измерений, проводимых во втором проходе. В то же время с ростом высоты уменьшается чувствительность метода.

- *Amplitude* — амплитуда колебаний выходного генератора. Уменьшение амплитуды колебаний кантилевера приводит к увеличению разрешающей способности метода, но при этом ухудшается соотношение сигнал/шум.

5. После получения качественного изображения распределения градиента магнитного поля выполните пункты 18–19, а затем — 22 и 23, описанные в лабораторной работе 2.1.

6. После получения АСМ- и МСМ-изображений сохраните их в файле для дальнейшей обработки.

7. Обработайте АСМ- и МСМ-изображения тестового образца.

Обработка и представление результатов

В отчете представить:

- АСМ изображение тестового образца;
- МСМ изображение тестового образца.

Изображения должны быть представлены в одинаковых масштабах.

- Используя МСМ-изображения, определите ширину магнитной дорожки и средние размеры зоны записи одного бита на жестком диске, участок которого использовался в качестве образца.

Часть 3

Исследование наноструктур методом просвечивающей электронной микроскопии

Общие принципы работы просвечивающих электронных микроскопов

Просвечивающий электронный микроскоп [45–53] предназначен для исследования структуры образцов и позволяет получать их увеличенные (до нескольких миллионов раз) изображения. Как известно, световые микроскопы не позволяют получить изображения наноразмерных объектов в силу волновой природы света. Однако это становится возможным, если для освещения этих объектов использовать поток быстрых электронов, что реализуется в просвечивающих электронных микроскопах. Благодаря меньшей, чем у света, длине волны электронов просвечивающая электронная микроскопия позволяет изучать образцы с разрешением, в десятки тысяч раз превосходящим разрешение самого совершенного светооптического микроскопа.

Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа показана на рис. 3.1. Электронная пушка и система электромагнитных линз размещены в колонне микроскопа, в которой в процессе работы микроскопа поддерживается вакуум $\sim 10^{-5}$ Па. В качестве фокусирующих систем в электронных микроскопах применяются аксиально-симметричные электромагнитные и электростатические линзы.

В процессе работы микроскопа термополевой катод Шоттки электронной пушки *I* (как правило, вольфрамовое острие, покрытое специальным веществом для уменьшения работы выхода, нагретое до ~ 1200 °С) испускает электроны под действием значительной напряженности электрического поля, создаваемого специальным электродом. После экстракции с катода электроны ускоряются электрическим полем с разностью потенциалов в диапазоне от 80 до 300 кВ и попадают в систему электромагнитных

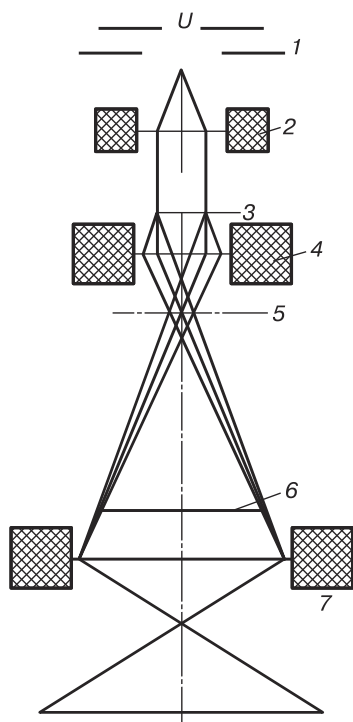


Рис. 3.1. Схема оптической колонны просвечивающего электронного микроскопа: 1 — источник излучения (катод); 2 — система конденсорных линз; 3 — исследуемый объект; 4 — объективная линза; 5 — первичное промежуточное изображение; 6 — вторичное промежуточное изображение; 7 — проекционная линза

конденсорных линз 2, где фокусируются. Полученный узкий (диаметром 1–10 мкм) интенсивный пучок быстро летящих электронов проходит через исследуемый объект 3, на котором рассеивается, и далее фокусируется системой проекционных электромагнитных линз 7 на люминоформном экране с электронно-оптическим преобразователем и выводится на монитор. Обработка изображения с помощью компьютера позволяет повысить контрастность и четкость изображения.

Наночастицы платины на углеродном носителе относятся к категории несамоподдерживающихся образцов и, следовательно, должны крепиться на специальной аморфной подложке — углеродной пленке, нанесенной на медную сетку с размером ячейки около 0,05 мм. Для создания предельно тонкого слоя наночастицы перед нанесением на подложку подвергаются ультразвуковому диспергированию в жидкости, капля которой наносится на пористую углеродную пленку и испаряется в сухой атмосфере, после чего наночастицы остаются на пленке. Исследуемый образец помещают в специальный держатель, который перемещается системой рычагов

в двух взаимоперпендикулярных направлениях и при необходимости наклоняется в разные стороны.

При взаимодействии электронного пучка с исследуемым образцом электроны, проходящие вблизи атомов вещества объекта, отклоняются в направлении, определяемом его свойствами. Этим, главным образом, и обусловлен видимый контраст изображения. Так, после объективной линзы будут фокусироваться только электроны, которые при прохождении объекта отклоняются на малые углы. Далее эти электроны фокусируются промежуточной и проекционной линзами на экране, где соответствующие области объекта будут светлыми. В том случае, когда электроны при прохождении участков объекта отклоняются на большие углы, они задерживаются апертурной диафрагмой, расположенной в задней фокальной плоскости объективной линзы, и соответствующие участки изображения будут на экране темными. В случае исследования наночастиц платины на углеродном носителе (см. лабораторную работу 3.1) из-за того, что платина тяжелее углерода, при прохождении электронов через образец она будет сильнее поглощать и сильнее рассеивать электроны, а поэтому на микрофотографиях наночастицам платины будут соответствовать более темные области, нежели углероду. Таким образом формируется светлопольное электронно-микроскопическое изображение.

Кроме того, электроны могут претерпеть неупругое рассеяние, связанное с изменением их энергии, пройти через объект без взаимодействия или быть поглощенными объектом. При поглощении электронов веществом возникает световое и рентгеновское излучение либо выделяется тепло. Если образец достаточно тонок, доля рассеянных электронов невелика. Конструкции современных микроскопов позволяют использовать для формирования изображения все эффекты, возникающие при взаимодействии электронного луча с объектом.

Электронные пучки по свойствам аналогичны световым пучкам. В частности, каждый электрон характеризуется определенной длиной волны. Длина волны электронов настолько мала, что разрешающая способность просвечивающего электронного микроскопа определяется уже не ее значением, а дефектами электронной оптики, главные из которых сферическая и хроматическая абберация, а также астигматизм. Для получения четкого изображения частиц платины размеров 3–5 нм увеличение 600 000–800 000 раз является достаточным.

Контрольные вопросы

1. На чем основана работа просвечивающего электронного микроскопа?
2. Перечислите назначение основных узлов просвечивающего электронного микроскопа.
3. Для чего при исследовании нанодисперсных порошковых материалов используется подложка?
4. Каким образом получается светлостовое изображение?

Работа 3.1

Исследование наночастиц платины на углеродном носителе методом просвечивающей электронной микроскопии

Цель работы: изучение основ работы просвечивающих электронных микроскопов и исследование структуры наночастиц платины на углеродном носителе.

Применяемое оборудование: просвечивающий электронный микроскоп Titan™ 80-300, ультразвуковой диспергатор УЗДН-1, вакуумный сушильный шкаф СНОЛ 5-И1, пинцет.

Задание: с помощью просвечивающего электронного микроскопа исследовать структуру образца, полученного при выполнении лабораторной работы 1.3, и сделать его изображения (микрофотографии) в светлом поле.

Подготовка к выполнению работы: изучить принцип работы просвечивающего электронного микроскопа и ознакомиться с порядком работы на нем.

Просвечивающий электронный микроскоп Titan™ 80-300 и методика исследования наночастиц платины на углеродном носителе

Просвечивающий электронный микроскоп Titan™ 80-300 высокого разрешения (рис. 3.2) выпускается фирмой FEI (США) и относится к новому поколению просвечивающих микроскопов, работающих в диапазоне потенциалов 80–300 кВ. Благодаря стабильности, надежности технических характеристик и простоте в использовании Titan™ 80-300 позволяет совершать новые открытия при исследовании структуры и свойств нанообъектов. Достижимое на этом микроскопе разрешение составляет 0,05–0,08 нм.



Рис. 3.2. Просвечивающий электронный микроскоп Titan™ 80-300 с атомарным разрешением

Интерфейс микроскопа Titan™ 80-300 состоит из трех частей: сервера (Server TEM), пользовательского интерфейса (User Interface, UI) и левого и правого пультов управления (рис. 3.3). Сервер — это сложное программное обеспечение, которое управляет всем микроскопом. Связь с сервером (а следовательно, и с микроскопом) устанавливается посредством пользовательского интерфейса, который, по существу, является программой второго уровня и обеспечивает доступ к необходимым функциям микроскопа. Регуляторы и кнопки на пультах управления имитируют обычные средства управления микроскопом, в действительности

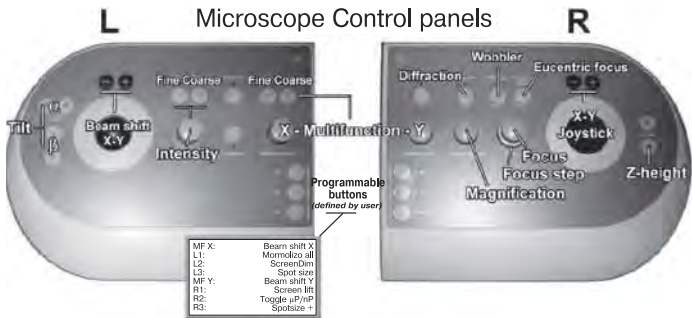


Рис. 3.3. Пульта управления микроскопа Titan™ 80-300

же они взаимодействуют с компьютером, который, в свою очередь, управляет каждой функцией микроскопа. Степень доступа к настройкам микроскопа определяется учетной записью пользователя. В зависимости от уровня доступа иерархия выстраивается следующим образом: завод-изготовитель → сервисное обслуживание → администратор → пользователь. Пользователи обладают достаточной степенью управления микроскопом во всех возможных методах исследований, но ограничены в возможности изменить важные параметры и тем самым повредить настройки микроскопа. У каждого пользователя есть собственная стандартная учетная запись, защищенная паролем.

Пульты управления содержат стандартный набор средств управления микроскопом: интенсивность (intensity), усиление (magnification), фокусировка (focus), шаг фокусировки (focus step), темное поле (dark field), дифракция (diffraction), источник колебаний (wobbler), X–Y-джойстик (X–Y joystick), пользовательский шар-манипулятор, управляющий смещением пучка электронов (user beam shift trackball), высота (положение) по оси Z (Z-height) и многофункциональные регуляторы X и Y (MF). Функция регуляторов MF по умолчанию — смещение пучка электронов в плоскости X–Y. Однако они могут также быть связаны с другими функциями, такими как наклон пучка, коррекция дефокусировки и т. д. Текущая функция регуляторов MF показывается в окне Binding. Чувствительность некоторых регуляторов может быть настроена с помощью кнопок «+/-». Есть также ряд кнопок, задаваемых пользователем (программируемые кнопки), выполняющих функции переключателей. Пользователь может назначить (привязать) эти кнопки к часто используемым функциям, таким как подъем экрана, размер пятна и т. д. Многофункциональные регуляторы и программируемые кнопки могут быть связаны со многими функциями микроскопа, тем самым обеспечивая гибкость и удобство его эксплуатации.

Пользовательский интерфейс (UI) связывает пульты управления с сервером и выполняет таким образом функции интерфейса микроскопа. Он содержит большое число групп и окон (рис. 3.4). Они расположены в форме буквы L вокруг центрального пустого пространства черного цвета. Центральное пространство предназначено для дополнительных программ, таких как *TIA*, *Digital Micrograph* и др. Горизонтальная нижняя часть UI состоит главным образом из информационных окон: окно сообщений (Message

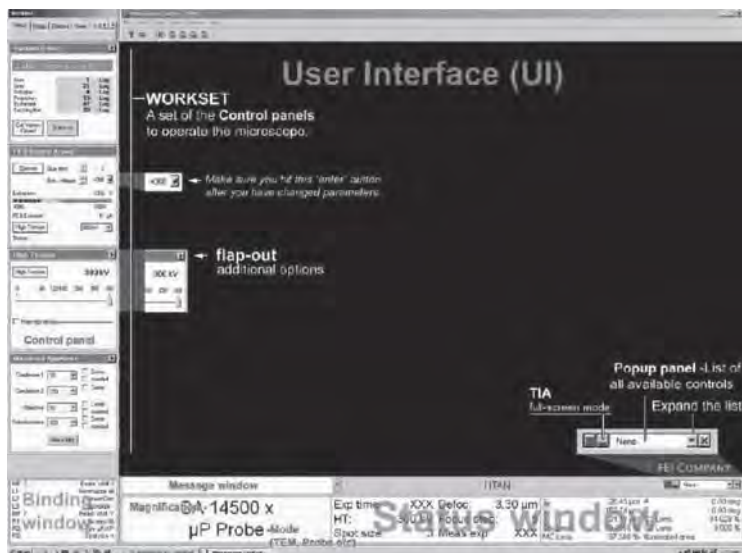



Рис. 3.4. Пользовательский интерфейс микроскопа Titan™ 80-300

Window), окно состояния (Status Window) с текущими параметрами микроскопа и др. Вертикальная часть UI содержит многочисленные пульта управления, которые регулируют различные параметры микроскопа. Каждый пульт управления содержит ряд средств управления, связанных с главной функцией микроскопа, таких как FEG Control (управление эмиссионной пушкой), Stage Control (CompuStage), Camera Control и др. Все пульта управления собраны в панели Workset и могут быть вызваны путем выбора соответствующего ярлыка наверху. Кнопки  используются для расширения списка доступных опций меню на некоторых пультах управления. Панель Workset содержит часто используемые средства управления микроскопом и в основном выполняет функции органайзера для пультов управления. Список всех доступных средств управления микроскопом доступен через панель Popup в нижнем правом углу UI. Она может использоваться для открытия панелей управления (в дополнении к Workset) и для добавления/удаления/переименования пунктов в панели Workset.

В окне сообщений выводятся данные относительно текущего состояния микроскопа. Эти данные могут иметь разный информационный статус — от простых уведомлений до сообщений о критиче-



Рис. 3.5. Фотография держателя образца (в правой части видна медная сетка с перфорированной углеродной пленкой)

ских ошибках. Специфические рекомендации также направляются в это окно в случаях, когда дополнительная информация необходима для продолжения работы микроскопа (например, определение типа держателя образца, когда он устанавливается). Подтверждение вашего выбора (действия) осуществляется с помощью кнопки **Enter** справа от окна сообщений. Можно использовать функциональную клавишу «F1» для вызова страницы справки UI из любой панели управления. Для этого нужно поместить курсор на интересующий элемент и нажать «F1». Соответствующие страницы справки для того или иного элемента или панели управления появятся автоматически.

Образец исследуемого материала закрепляется в специальном держателе (рис. 3.5) и помещается в камеру электронного микроскопа через шлюзовое устройство. Стандартный держатель предоставляет возможность изучения образцов, максимальный размер которых составляет 3 мм. Фрагмент образца, представляющий интерес для изучения, должен быть прозрачен для пучка проходящих электронов, т. е. его толщина не должна превышать 50–70 нм.

Порядок выполнения работы

Подготовка и установка образца

1. С применением ультразвукового диспергатора (частота гомогенизации — 22–25 Гц) приготовьте суспензию наночастиц платины на углеродном носителе в этаноле и нанесите ее пипеткой на медную сетку с перфорированной углеродной пленкой. Выдержите

подложку в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80 °C в течение 5 мин.

2. Установите подложку с образцом в держатель (рис. 3.5) при помощи пинцета. Проверьте отсутствие пыли, волос и других загрязнений на прокладке держателя образцов. Удалите имеющиеся загрязнения с помощью пинцета.

3. Вставьте держатель в микроскоп. По истечении 10 мин и окончании откачки шлюза (клапан шлюза закрывается, гаснет красная лампочка на гониометре), держатель плавно поверните до упора против часовой стрелки и вставьте его в колонну микроскопа.

Получение изображения в светлом поле

1. Убедитесь в исправности прибора. На экране не должно быть сообщений об ошибках.

2. Проверьте, чтобы значения X, Y, Z, A и B были близки или равны нулю (0).

3. Установите сосуд Дьюара с жидким азотом на холодную ловушку.

4. Проконтролируйте показания вакуума. Значение Octagon не должно превышать $19 \log$. Как правило, для работы с высоким разрешением необходимо выждать от 30 мин до 1 ч для установления одинаковой температуры и прекращения теплового дрейфа.

5. Подайте на катод потенциал (ускоряющее напряжение) 300 кВ. Для этого установите HT = 300 kV на вкладке FEG Control [Workset → Setup → FEG Control (User)].

6. Найдите интересующий фрагмент образца, установите его в центр экрана с помощью джойстика. Для получения изображения наночастиц металлов на углеродном носителе необходимо выбрать фрагмент образца, покрывающего подложку (углеродную пленку на медной сетке) монослоем. В этом случае на изображении будут видны отдельные частицы носителя катализатора и высаженные на их поверхность металлические наночастицы. Такое изображение позволит оценить размер наночастиц металлов и носителя, а также равномерность покрытия поверхности носителя наночастицами.

В случае если будет выбран не монослой, а агломерат частиц, они сольются на изображении в группу, что нежелательно, так как определение размеров частиц и равномерности заполнения ими поверхности носителя будет затруднено.

7. Нажмите кнопку «L2», активируйте устройство, поворачивающее держатель образца (α -воблер). Гониометр будет поворачиваться на $\pm 15^\circ$ вдоль оси держателя образца.

8. Добейтесь того, чтобы интересующий фрагмент оставался на месте, используя регулировку положения образца по высоте «Z+» и «Z-». Если интересующий фрагмент сдвигается за область поля зрения на экране, уменьшите увеличение с помощью ручки «Magnification».

9. Перейдите в режим дифракции, нажав кнопку «Diffraction».

10. Вставьте наименьшую объективную диафрагму, нажав «Select» и выбрав наименьшее значение диафрагмы.

11. Расположите диафрагму так, чтобы центральный пучок был в ее центре, нажав кнопку «Adjust» и используя левую и правую многофункциональные ручки. После окончания юстировки еще раз нажмите «Adjust».

12. Добейтесь резкого изображения диафрагмы и центрального дифракционного пятна, используя ручки «Intensity» и «Focus». Если изображение выглядит эллиптическим, устраните астигматизм дифракционной линзы, используя кнопку «Stigmator» и выбрав кнопку «Diffraction» в появившемся окне.

13. Если получить резкое изображение диафрагмы и дифракционного пятна не удастся, проведите юстировку прибора, выполнив процедуру Align НМ-ТЕМ.

14. Произвести фотографирование фрагмента исследуемого образца.

Обработка и представление результатов

Получить светлопольные изображения наночастиц платины на углеродном носителе в графическом формате TIF.

Часть 4

Оптические методы исследования наноструктур

Конфокальная микроскопия

Впервые концепция построения конфокального микроскопа была разработана в середине 1950-х гг. аспирантом Гарвардского университета Марвином Мински. Но широкий интерес к этой области проявился лишь спустя 30 лет благодаря развитию компьютерной и лазерной технологий. Сегодня конфокальные микроскопы являются мощным инструментом прежде всего для исследования биологических объектов, а также в материаловедении. В биологии используются, как правило, многофункциональные двух- и многолучевые конфокальные микроскопы, позволяющие получать изображение не только в отраженном и проходящем свете, но также и с использованием эффектов люминесценции и комбинационного рассеяния. В материаловедении наибольший интерес представляют конфокальные профилометры, позволяющие строить трехмерные изображения объекта, а также люминесцентные конфокальные микроскопы.

Конфокальный микроскоп — оптический микроскоп, имеющий по сравнению с обычным усиленный контраст изображения, несколько больший предел разрешения в плоскости образца и существенно больший предел разрешения вдоль оптической оси (z -направление). Такой эффект достигается за счет двух конструктивных приемов: во-первых, конфокального освещения объекта, во-вторых, использования диафрагмы [54].

Слово «конфокальный» означает «софокусный». У всякой линзы, в том числе и у объектива оптического микроскопа, следует различать два фокуса — главный и сопряженный. Главный или просто фокус — это точка, в которой пересекаются после преломления лучи, падающие на линзу параллельно главной оптической оси. Сопряженный фокус — это точка, в которой сходятся лучи

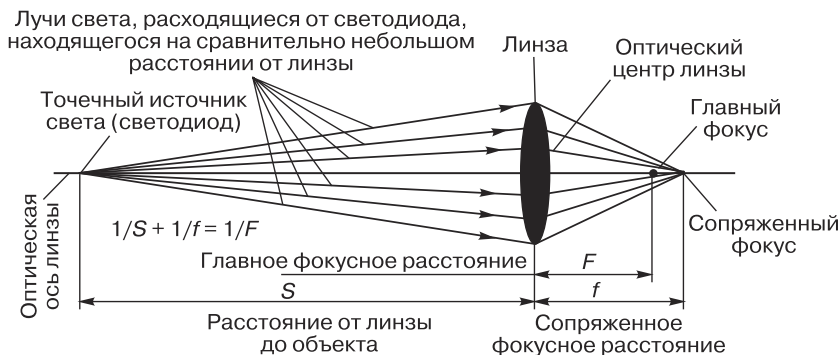


Рис. 4.1. Ход лучей от точечного источника в линзе

от точечного источника (его также называют точкой фокусировки лучей). Именно в сопряженный фокус и помещается диафрагма (рис. 4.1).

Роль диафрагмы в улучшении параметров микроскопа (рис. 4.2) сводится к увеличению предела разрешения вдоль оптической оси. Меняя точку, в которую сфокусировано излучение подсветки вдоль оси z , можно получать изображения прозрачных или рельефных предметов на разной глубине, т. е. сечения исследуемого объекта, а при соединении всех сечений получается трехмерное изображение объекта.

Рассмотрим роль конфокальной подсветки в улучшении параметров микроскопа.

Введем понятие «функция размытия точки» (ФРТ) (в англоязычной литературе — PSF, point spread function) (рис. 4.3). Функция размытия точки описывает изображение точечного источника $PSF(z, \rho)$, получаемое с учетом дифракции. Другими словами, это функция, описывающая пятно Эйри, полученное при дифракции света на диафрагме диаметром a . В фокальной плоскости ($z = 0$) функция размытия точки в зависимости от полярной координаты ρ имеет вид:

$$PSF(0, \rho) = \left[\frac{2J_1(k\rho)}{k\rho} \right]^2 I_0 = \left[\frac{2J_1(x)}{x} \right]^2 I_0, \quad (4.1)$$

где ρ — полярная координата, k — волновое число, J_1 — функция Бесселя первого порядка.

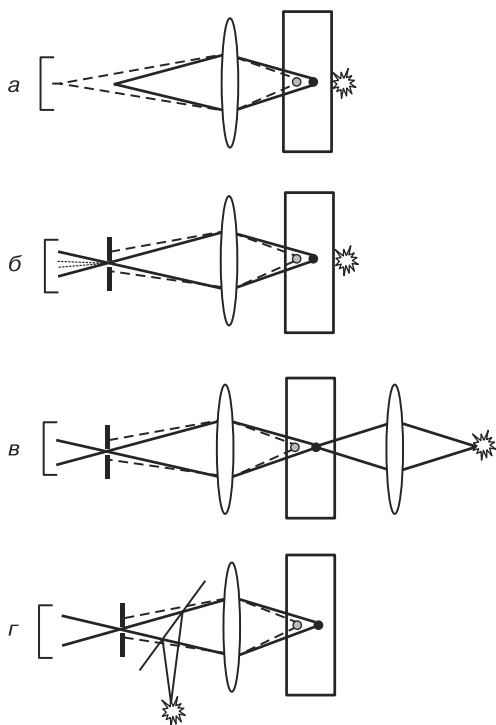


Рис. 4.2. Прохождение лучей от источника до приемника при изменении способов формирования изображения исследуемого (черная точка) и шумового (серая точка) объектов: *а* — точечный источник освещает объект рассеянным светом, диафрагма отсутствует; *б* — точечный источник освещает объект рассеянным светом, перед приемником расположена диафрагма; *в* — излучение точечного источника сфокусировано на исследуемом объекте, перед приемником расположена диафрагма; *г* — точечный источник расположен в сопряженном (конфокальном) фокусе линзы, перед приемником расположена диафрагма

На оптической оси ($\rho = 0$) функция размытия точки имеет вид:

$$\text{PSF}(z, 0) = \left[\frac{\sin(z/4)}{z/4} \right]^2 I_0. \quad (4.2)$$

В конфокальном микроскопе свет от источника дважды проходит через оптическую систему, поэтому функция, определяющая в этом случае изображение точечного источника, равна функции размытия точки, возведенной в квадрат: $\text{PSF}^2(z, \rho)$.

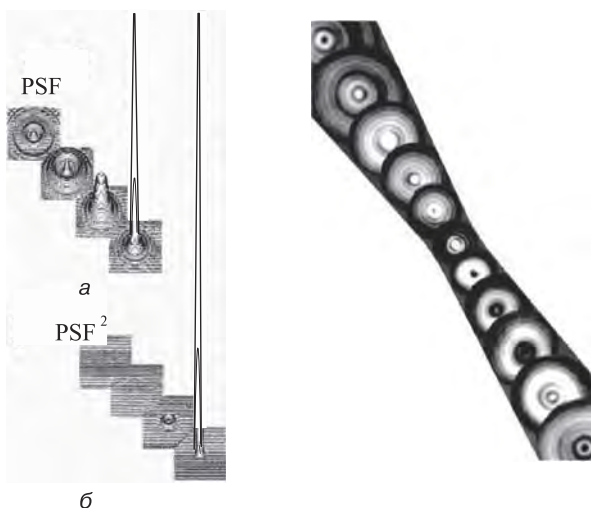


Рис. 4.3. Функция размытия точки $\text{PSF}(0, \rho)$ и ее квадрат $\text{PSF}^2(0, \rho)$ в плоскости $z = 0$ (*a* и *б* соответственно); *в* — квадрат функции размытия точки вблизи сопряженного фокуса $\text{PSF}^2(z, \rho)$

Увеличение контраста микроскопа за счет двойного прохождения лучом оптической системы продемонстрировано на рис. 4.4. Графики *a* и *б* иллюстрируют картину зависимости PSF и PSF^2 от ρ для двух объектов — яркой и тусклой точек, достаточно далеко удаленных друг от друга; отношение их интенсивности равно 400. На графиках *в* и *г* в функции PSF тусклая точка накладывается на шумовой 1-й дифракционный максимум; в функции PSF^2 тусклая точка отчетливо видна на фоне шумового максимума, при этом отношение интенсивностей яркой и тусклой точки превышает 500. Для построения кривых на рис. 4.4 было использовано выражение (4.1).

Для работы с микроскопом необходимо определить его увеличение и предел разрешения в латеральном (перпендикулярно оси z) и аксиальном направлениях (вдоль оси z).

Увеличение микроскопа Γ_M определяется увеличением объектива $\Gamma_{об}$ и окуляра $\Gamma_{ок}$:

$$\Gamma_M = \Gamma_{об} \Gamma_{ок}. \quad (4.3)$$

При этом $\Gamma_{об} = \Delta/f'_{об}$, $\Gamma_{ок} = L_0/f'_{ок}$, Δ — расстояние от заднего фокуса объектива до переднего фокуса окуляра (так называемая оптическая длина тубуса), $f'_{об}$ и $f'_{ок}$ — фокусные расстояния объектива и окуляра; $L_0 = 250$ мм — расстояние наилучшего видения.

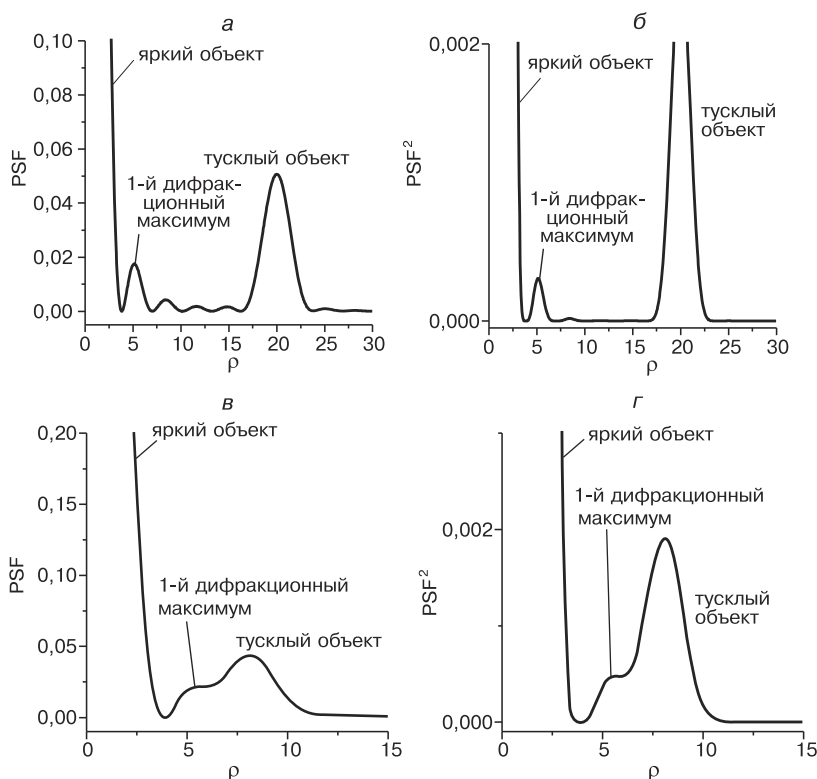


Рис. 4.4. Функция размытия точки и ее квадрат для яркого и тусклого объектов, находящихся на различных расстояниях друг от друга; масштаб выбран так, чтобы шумовой 1-й дифракционный максимум от яркого объекта имел примерно одинаковую высоту для функций $PSF(0, \rho)$ и $PSF^2(0, \rho)$

Предел разрешения в латеральном направлении для конфокального микроскопа немного выше, чем в обычном микроскопе, так как его функция размытия точки, определяемая $PSF^2(0, \rho)$, резче, чем у обычного микроскопа.

Будем определять предел разрешения по критерию Рэля: две точки считаются разрешенными, если провал в интенсивности между двумя накладывающимися линиями составляет не более 26%.

Сопоставив выражения для $PSF(0, \rho)$ и ее квадрат $PSF^2(0, \rho)$ в точках ρ и $\rho + \Delta r$, получим:

$$\Delta r_{\text{conf}} = 0,72 \Delta r_0 = 0,72 \cdot \frac{1,22}{2} \frac{\lambda}{n \sin \theta} = 0,44 \frac{\lambda}{n \sin \theta} = 0,44 \frac{\lambda}{NA}, \quad (4.4)$$

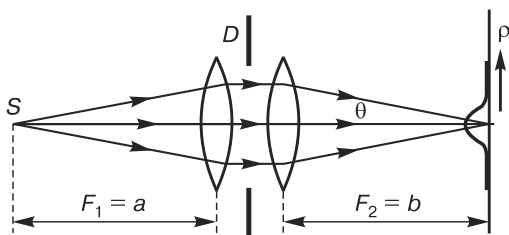


Рис. 4.5. Ход лучей в объективе; $\sin \theta = \frac{D}{2F}$

где $NA = n \sin \theta$ — числовая апертура объектива (параметр, указанный на объективе микроскопа), угол θ показан на рис. 4.5; n — показатель преломления среды, в которой находится объектив (для биологических исследований зазор между исследуемым объектом и объективом заполняется иммерсионной жидкостью).

Предел разрешения в аксиальном направлении определяется выражением (4.2), причем для интенсивности соседних максимумов также нужно применить критерий Рэля. Сопоставив выражения $PSF(z, 0)$ и $PSF^2(z, 0)$ в точках z и $z + \Delta z$, получим

$$\Delta z_{\text{conf}} = 1,5 \frac{\lambda}{n \sin^2 \theta} = 1,5 \frac{n \lambda}{NA^2}. \quad (4.5)$$

Конфокальные микроскопы могут работать в двух режимах: режиме изображения и сканирующем режиме. И в том, и в другом режимах могут быть использована как лампа с широким спектром излучения, так и лазер. Чтобы использовать лазер для получения изображения, пучок расширяют системой линз. Для того чтобы использовать лампу в режиме сканирования, применяют различные схемы, которые первоначально были предложены в телевидении (например, Нипков диск), поскольку сканировать можно только лучом, обладающим хорошей направленностью. При использовании лазера проблемы направленности не возникает, а сканирование луча по образцу осуществляется поворотом зеркал.

Оптическая спектроскопия

Оптическая спектроскопия широко применяется в химии, биологии, науках о материалах и заключается в исследовании взаимодействия света с электронной, фононной, молекулярной и другими подсистемами вещества.

Для получения количественной и качественной информации о структуре молекулы и процессах релаксации энергии в химии и биологии используется колебательная спектроскопия. В физике твердого тела исследуются электронная структура, динамика кристаллической решетки, кинетические, магнито-оптические, электрооптические свойства, а также оптические свойства (показатель преломления, коэффициент поглощения).

Методы и задачи исследования наноструктур с помощью оптической спектроскопии можно разделить на три группы, соответственно трем группам наноструктур. К первой группе относятся упорядоченные и неупорядоченные наноструктуры (рис. 4.6, *а*) с характерным размером образований, значительно меньшим длины волны. Методы и задачи исследования таких структур идентичны таковым для твердого тела. Ко второй группе относятся неупорядоченные наноструктуры с характерным размером образований, совпадающим по порядку величины с длиной волны. Эти наноструктуры являются непрозрачными, даже если они состоят из материала, прозрачного в состоянии однородного вещества. В этом случае могут применяться только методы рассеяния света. К третьей группе относятся упорядоченные наноструктуры с характерным размером образований, совпадающим по порядку величины с длиной волны. Такие материалы называют фотонно-кристаллическими (рис. 4.6, *б–г*). Более точное определение *фотонного кристалла* формулируется следующим образом: это пространственно упорядоченная система с периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн видимого света. Для фотонных кристаллов наряду с общими используются специальные методики.

В фотонных кристаллах запрещено распространение электромагнитных волн в некоторой полосе частот в одном, двух или трех пространственных измерениях. По аналогии с полупроводниками эта полоса называется *запрещенной фотонной зоной*. Фотонные кристаллы могут быть использованы для создания устройств управления электромагнитными волнами. Наиболее эффективное управление волнами осуществляется в режиме брэгговской дифракции.

Первый фотонный кристалл был изготовлен Э. Яблоновичем [46, 47] путем сверления миллиметровых отверстий в материале с высоким показателем преломления. Этот кристалл не пропускал излучение миллиметрового диапазона и реализовывал фотонную

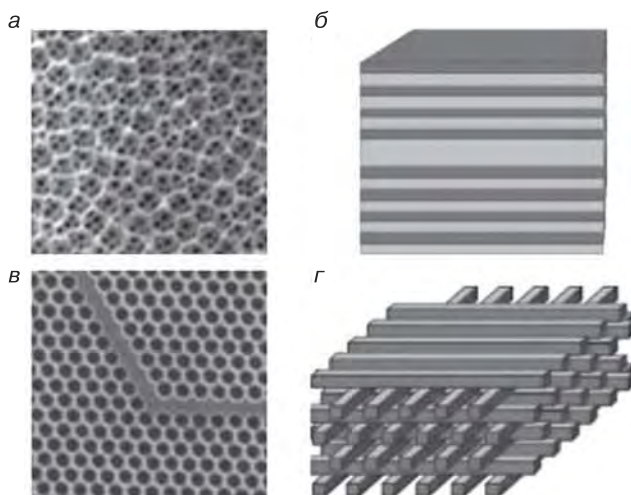


Рис. 4.6. Неупорядоченная наноструктура (а) и фотонные кристаллы: одномерный (б), двумерный (в) и трехмерный (г)

структуру с запрещенной зоной. С использованием идеологии фотонных структур созданы беспороговые полупроводниковые лазеры и лазеры на основе редкоземельных ионов, высокодобротные резонаторы, оптические волноводы, спектральные фильтры и поляризаторы.

Зависимость коэффициента пропускания одномерного фотонного кристалла от длины волны (рис. 4.7) имеет область, в которой коэффициент отражения близок к 1. Это и есть его запрещенная зона, причем следует отметить, что для одномерной структуры положение зоны смещается при изменении угла падения света. Такие структуры давно известны и хорошо изучены в когерентной и нелинейной оптике, носят название брэгговских и используются для изготовления высокоотражающих зеркал для лазерной техники.

Другой тип фотонных кристаллов, широко используемый в оптических приборах и производимый различными компаниями, — это фотонно-кристаллическое волокно (рис. 4.8). Как правило, эти волокна включают периодическую структуру воздушных пустот в пределах кварцевой сердцевины, причем в центре находится либо кварцевое ядро, либо ядро в виде полого воздушного волновода. Волноводный эффект возникает благодаря внутреннему отражению от периодической структуры «воздух—кварц» и созданию широкой запрещенной зоны для излучения, распространяющего-

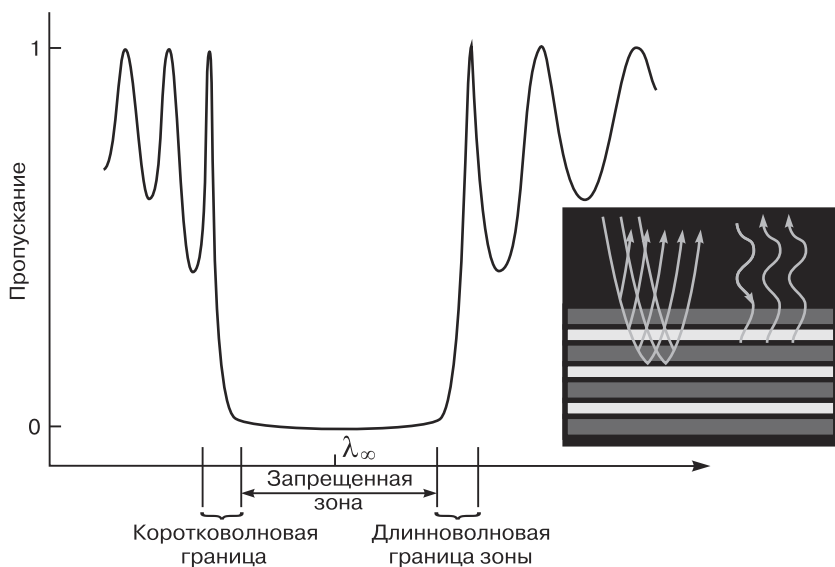
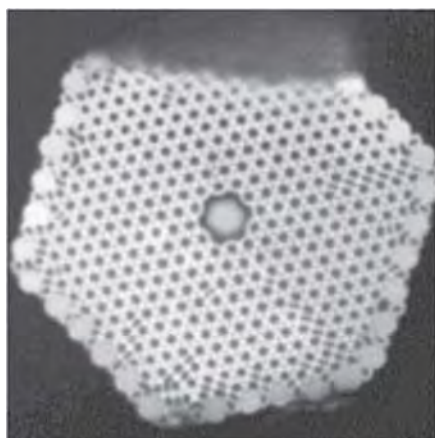


Рис. 4.7. Типичная зависимость пропускания одномерной фотонной структуры от длины волны

ся вдоль волокна. Изменением расположения и размера воздушных полостей можно в широких пределах варьировать параметры фотонно-кристаллических волокон, что выгодно отличает их от



HC-633



HC-1550

Рис. 4.8. Различные типы фотонно-кристаллических волокон с воздушным ядром (производство фирмы «ThorLabs»)

обычных. Микроструктурные волокна сохраняют одномодовый характер распространения с минимальными потерями в широкой области спектра, могут обладать нулевой дисперсией групповых скоростей вплоть до 650 нм.

Фотолюминесценция и наноструктуры

Люминесценция (от *luminis* — свет, *escent* — действие) — нетепловое свечение вещества, возникающее после поглощения им энергии возбуждения $\varepsilon_{\text{возб}}$; **фотолюминесценция** — люминесценция, при которой возбуждение происходит за счет поглощения светового кванта.

Энергия изучаемого при люминесценции фотона $\varepsilon_{\text{изл}} \leq \varepsilon_{\text{возб}}$; избыток энергии возбуждения расходуется на безызлучательные переходы (рис. 4.9).

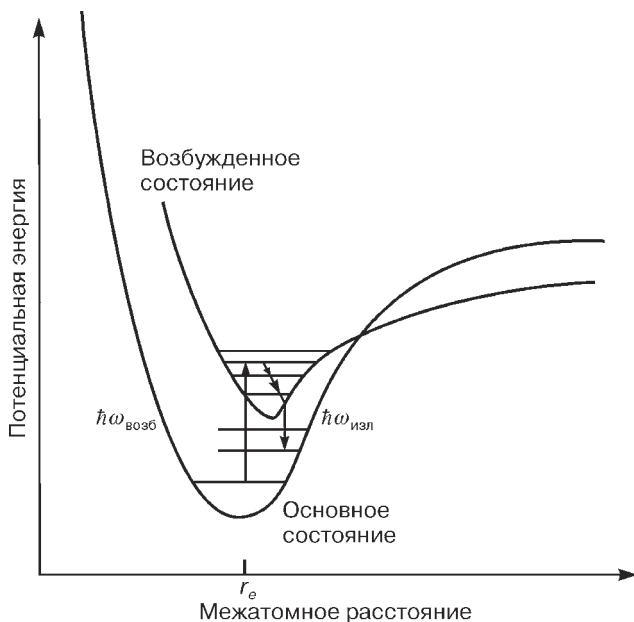


Рис. 4.9. Схема электронных состояний (возбужденного и основного) и электронных переходов, обеспечивающих возбуждение, излучение и безызлучательную релаксацию. Горизонтальные линии соответствуют колебательным состояниям. Излучательные переходы с различных колебательных уровней создают в спектрах так называемые фоновые повторения

Интенсивность люминесценции характеризуется *квантовым выходом* — отношением числа актов рекомбинации с испусканием фотона к полному числу рекомбинировавших электронно-дырочных пар, выраженным в процентах. Для современных материалов опто-электроники квантовый выход люминесценции приближается к 100 %.

Явление люминесценции лежит в основе создания твердотельных лазеров (именно излучение люминесценции усиливается резонатором). Люминесценция является также основой мощных диагностических методик исследования электронной структуры материалов, включая тонкие пленки и наноматериалы [48].

В полупроводниках при комнатной температуре, как правило, существует краевая люминесценция, связанная с рекомбинацией свободных электронов и дырок. При понижении температуры краевая люминесценция приобретает более сложную структуру: в ней появляются экситонные линии.

Экситон — водородоподобная квазичастица, представляющая собой электронное возбуждение в полупроводнике (связанные состояния электрона и дырки), мигрирующее по кристаллу и не связанное с переносом электрического заряда и массы. Расстояние между электроном и дыркой называется радиусом экситона. В полупроводниках существуют экситоны Ванье—Мотта, для которых радиус равен нескольким периодам кристаллической решетки (существуют также экситоны Френкеля, для которых радиус экситона имеет порядок одного периода решетки).

Экситоны — это квазичастицы, т. е. коллективные возбуждения, обладающие энергией и импульсом (волновым вектором). Экситонные уровни энергии находятся внутри запрещенной зоны вблизи дна зоны проводимости (рис. 4.10, *а*). Положение уровней напоминает энергетический спектр атома водорода (рис. 4.10, *б*). Спектры поглощения экситонов содержат водородоподобную серию линий поглощения (рис. 4.10, *в*).

Экситоны могут рождаться и аннигилировать. Аннигиляция экситонов представляет собой процесс безызлучательной гибели возбуждений вследствие их взаимодействия друг с другом. В результате этого взаимодействия одна из возбужденных молекул переходит в более высокоэнергетическое состояние за счет энергии возбуждения другой молекулы, а затем эта сильно возбужденная молекула, взаимодействуя с окружением, релаксирует в нижайшее возбужденное состояние. Другим каналом аннигиляции может быть рождение электронно-дырочной пары.

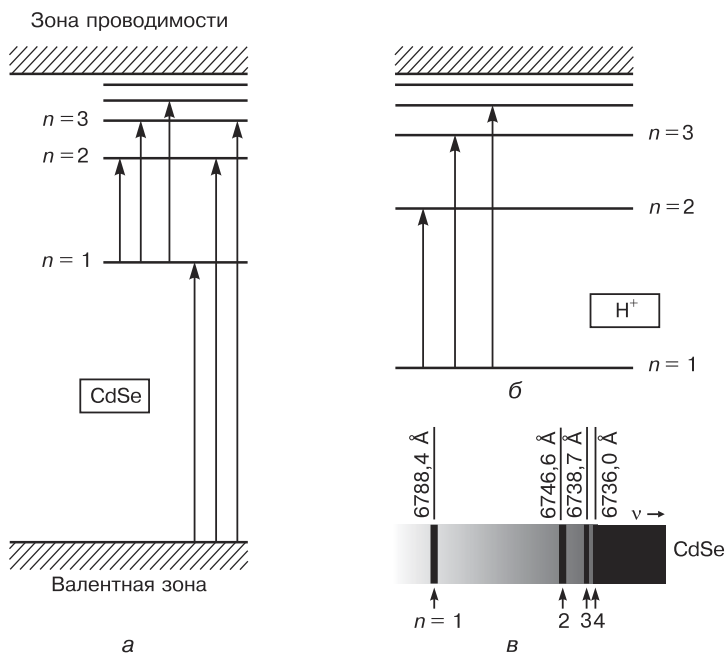


Рис. 4.10. Сопоставление оптических переходов для экситона (а) и атома водорода (б) и спектр экситонного поглощения в полупроводниковом кристалле CdSe (в)

Анализ поведения экситонов возможен с применением методов квантовой механики — решением уравнения Шрёдингера для электрона и дырки, движущихся в периодическом поле кристалла и взаимодействующих друг с другом по закону Кулона. При этом можно показать, что экситон движется как свободная частица с массой $M = m_e + m_h$, где m_e , m_h — эффективные массы электрона и дырки.

Существующая водородоподобная последовательность экситонных энергетических зон определяется квантовыми числами $n = 1, 2, 3$,

Внутри таких зон энергия экситона Ванье—Мотта непрерывно зависит от k_{ex} — квазиволнового вектора, характеризующего движение центра масс экситона. Если E_g — ширина запрещенной

$$E_n(k_{ex}) = E_g - \frac{R_{ex}}{n^2} + \frac{\hbar^2 k_{ex}^2}{2M}, \quad (4.6)$$

где

$$E_{\text{св}} = \frac{R_{\text{ex}}}{n^2}$$

есть энергия связи экситона, а величина

$$R_{\text{ex}} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 e} = \frac{e^2}{2\epsilon a_{\text{ex}}} \quad (4.7)$$

по аналогии с постоянной Ридберга для атома водорода называется экситонным Ридбергом. Экситонный Ридберг описывает энергию связи экситона, т. е. энергию, необходимую для того, чтобы разорвать экситон на электрон и дырку. В выражении (4.7) ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость полупроводника, a_{ex} — эффективный радиус экситона (боровский радиус экситона):

$$a_{\text{ex}} = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 \mu},$$

μ — приведенная эффективная масса электронно-дырочной пары:

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}.$$

Так как для большинства полупроводников $\epsilon > 10$, а эффективная масса электрона в десять (десятки) раз меньше массы свободного электрона, то энергия связи экситона в тысячи раз меньше, чем энергия связи электрона в атоме водорода. Эффективный радиус экситонов в полупроводниках в сотни раз превосходит боровский радиус водорода. Например, для полупроводникового кристалла GaAs $E_{\text{ex}} = 4,2$ мэВ, $a_{\text{ex}} = 15$ нм.

Именно малые значения энергии связи экситонов в полупроводниках препятствуют наблюдению экситонных переходов в образцах при комнатной температуре, так как при этой температуре средняя тепловая энергия $kT = 26$ мэВ.

Увеличить энергию связи и силу осциллятора экситона можно в низкоразмерных структурах, т. е. в структурах, линейные размеры которых малы по сравнению с a_{ex} . В случае, когда ограничение движения происходит в одном направлении (в слое с поперечным размером $d \ll a_{\text{ex}}$, экситон становится двумерным, а его энергетический спектр описывается выражением

$$E_{\text{св}} = \frac{R_{\text{ex}}}{(n-1/2)^2}. \quad (4.8)$$

Таким образом, энергия связи 2D-экситона увеличивается в 4 раза, а его эффективный радиус уменьшается вдвое по сравнению

с трехмерным случаем (в объемном полупроводнике). Это позволяет создавать приборы, действие которых основано на физических процессах, определяемых экситонными состояниями в системе с пониженной размерностью [58, 59].

Оксид цинка — широкозонный полупроводник, обладающий уникальной комбинацией оптических и электрофизических свойств. Пленки ZnO находят применение в устройствах отображения информации (светодиоды, прозрачные проводники), солнечных батареях, устройствах на поверхностных акустических волнах (фильтры, резонаторы, линии задержки, акусто-оптические и т. п.).

Оксид цинка широко известен также как один из важнейших фотонных материалов в применении к синей и ультрафиолетовой области спектра. Самое широкое коммерческое применение этот материал нашел в косметике. Благодаря поглощению ультрафиолетового излучения (рис. 4.11, *а*) порошок оксида цинка используется для создания солнечных фильтров высокого качества. Недавние открытия лентоподобной морфологии и возможности получения ультрафиолетового пучка света с помощью лазера на основе нанопроволок оксида цинка при комнатных температурах привлекли огромное внимание к таким наноструктурам, как наностержни, нанопроволки и наноленты. Наибольший интерес наностержни ZnO представляют для высокоэффективных коротковолновых оптоэлектронных приборов благодаря большой энергии связи экситона (60 мэВ) и высокой механической и термической стабильности.

Типичный спектр объемного монокристалла оксида цинка при комнатной температуре (рис. 4.11, *б*) содержит узкую полосу в ультрафиолетовой области спектра, обусловленную рекомбинацией свободных экситонов (385 нм), и широкую зеленую полосу, связанную с донорно-акцепторной рекомбинацией. Уменьшение температуры приводит, прежде всего, к увеличению общей интенсивности люминесценции, а также к спектральному разрешению экситонных линий (рис. 4.11, *б*, увеличенный фрагмент).

Наноструктурирование оксида цинка (рис. 4.12, *а*) приводит к значительному изменению спектров люминесценции. Видно, что основные полосы эпитаксиальных слоев, наблюдаемые в нитевидных кристаллах, расположены вблизи значений длин волн 369,3, 374,3 и 382,6 нм. В то же время в спектрах монокристаллов и совершенных эпитаксиальных слоев оксида цинка преобладающим является излучение пика 367,2 нм, соответствующее аннигиляции свободного экситона A_1 [ряд последующих эквидистантных

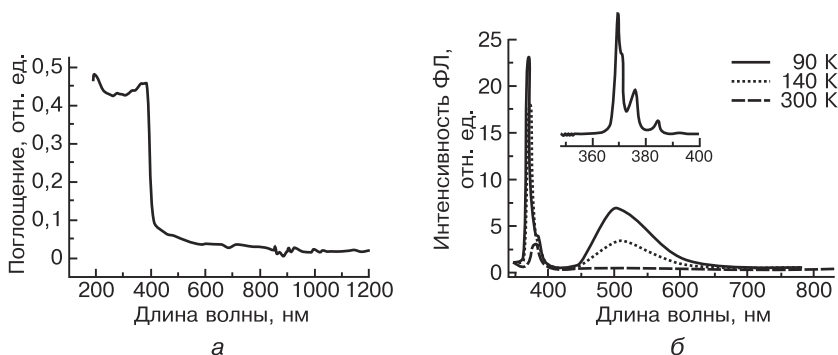


Рис. 4.11. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) кристалла оксида цинка при различных температурах

полос — фоновые повторения A_1 ($1LO$, $2LO$]). Особенностью экситонной люминесценции нитевидных кристаллов является отсутствие излучения свободного экситона A_1 и аномально высокая интенсивность полосы $1LO$. Поскольку объемные монокристаллы и эпитаксиальные слои высокого качества обладают превалирующим излучением в полосе A_1 и наименьшим значением отношения интенсивностей $1LO/2LO$, указанные выше особенности нитевидных кристаллов, как и уширение полос фоновых повторений, свидетельствуют об их значительной дефектности [60].

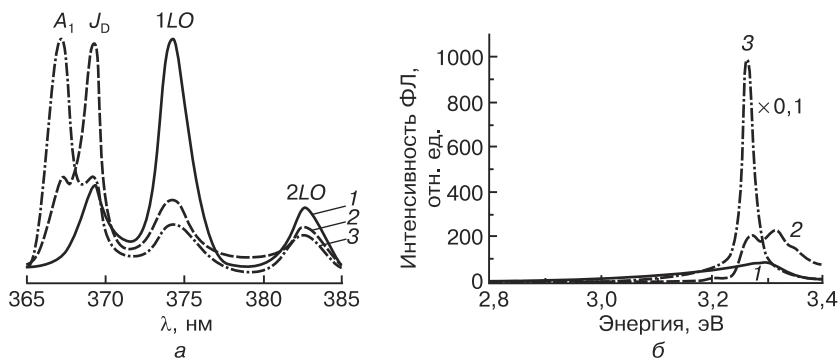


Рис. 4.12. Спектры экситонной люминесценции различных наноструктур оксида цинка: а — при температуре 77 К: нитевидные кристаллы (1), текстурированные пленки (2), монокристаллы и эпитаксиальные слои (3); б — пленки при возбуждении лазером с длиной волны $\lambda = 337$ нм мощностью 0,4 МВт/см² (1); массив микростержней диаметром 1,8 мкм при возбуждении лазером мощностью 0,4 МВт/см² (2) и 5 МВт/см² (3)

На рис. 4.12, б показаны спектры, отражающие возникновение лазерной генерации в микрорезонаторах микроцилиндров оксида цинка [61]. При одинаковой плотности мощности лазерного возбуждения $0,4 \text{ МВт/см}^2$ спектры фотолюминисценции изолированных микроцилиндров ZnO и сплошной пленки существенно различаются. В отличие от пленки ZnO (см. рис. 4.12, б, кривая 1) спектры экситонной фотолюминисценции микростержней (кривая 2) имеют тонкую структуру, обусловленную наличием связанных и слабо связанных мод трехмерных резонаторов с положениями максимумов при 3,26, 3,31, 3,35 и 3,38 эВ. На одной из этих мод (3,26 эВ) возникает лазерная генерация при увеличении мощности лазерного возбуждения (кривая 3).

Магнитооптические явления в наноструктурах

Если магнитное поле приложено к размагниченному магнитному материалу, материал может приобрести намагниченность вследствие либо роста доменов, либо их поворота. Эти процессы схематически представлены на рис. 4.13.

В первом случае рост доменов, ориентированных параллельно приложенному полю, будет осуществляться за счет доменов, ориентированных в других направлениях, или, иными словами, за счет

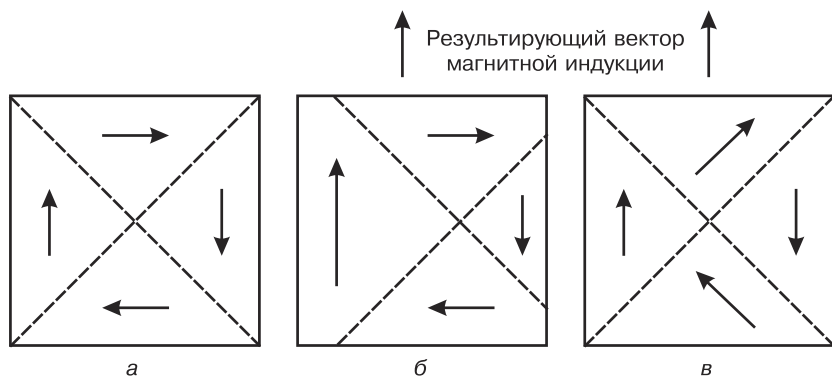


Рис. 4.13. Процесс намагничивания: а — не намагниченный образец; б — намагничивание за счет роста доменных стенок; в — намагничивание за счет поворота доменов

смещения границ доменов. Во втором случае домены (вектор намагниченности) поворачиваются вдоль приложенного поля.

Если размер магнитного кристалла мал (порядка нанометров), то понятие границ домена исчезает, кристалл становится однодоменным и действует как постоянный магнит. Такие частицы называются *однодоменными*. В таком случае намагниченность может меняться только за счет вращения домена.

Далее будут обсуждаться свойства однодоменных частиц.

Магнитная анизотропия

За появление петель гистерезиса для однодоменной частицы отвечают три типа магнитной анизотропии.

1. Магнито-кристаллическая анизотропия. Энергия магнито-кристаллической анизотропии вынуждает намагниченные домены выстраиваться вдоль конкретных кристаллографических осей — так называемых *легких осей намагничивания*. Направления, вдоль которых наиболее сложно перемагнитить домен, называются *трудными осями*. Например, в кобальте единственной легкой осью намагничивания является гексагональная ось кристалла, поэтому кобальт относится к числу магнитно-одноосных кристаллов. Для железа, имеющего кубическую структуру, осями легкого намагничивания являются ребра куба, но для никеля, также имеющего кубическую структуру, осями легкого намагничивания являются пространственные диагонали куба. Для того чтобы перемагнитить домен в направлении трудной оси, требуется значительно большая энергия, чем для перемагничивания вдоль легкой оси.

2. Анизотропия, вызванная механическим напряжением. Взаимодействие между намагниченностью и механическим напряжением в кристаллической решетке ответственно за наличие *магнитоэластичной энергии кристалла*. Магнитоэластичная энергия равна нулю для кристаллической решетки, в которой нет механических напряжений.

3. Анизотропия, вызванная формой материала. Отклонения формы частиц от сферы приводит к изменениям в петлях магнитного гистерезиса. Эта форма анизотропии описывается с помощью модели Стонера—Вольфарта, в которой рассматривается процесс перемагничивания цилиндрической частицы, обладающей одноосной анизотропией. Согласно этой модели, процесс перемагничивания частицы происходит когерентно: все спины образца

поворачиваются так, что все время они остаются ориентированными параллельно друг другу. Это означает, что энергия образца фактически зависит от одной коллективной переменной, например, единичного вектора, направленного вдоль вектора намагниченности. Следует заметить, однако, что исследования последних лет показали, что картина перемагничивания малой частицы, следующая из модели Стонера–Вольфарта, является неточной. Хотя в состоянии равновесия распределение намагниченности по объему частицы может быть практически однородным, переходный процесс переключения протекает не когерентно, т. е. не все спины поворачиваются одновременно.

Растущий интерес к магнитным свойствам тонких пленок и наноструктур инициирует появление новых методик и приборов, позволяющих в автоматическом режиме проводить исследования фундаментальных свойств наноматериалов.

Одной из распространенных методик исследования магнитных наноматериалов является методика линейного и нелинейного магнитооптического эффекта Керра (МОЭК), к преимуществам которой можно отнести точность измерения намагниченности образца и возможность использования нелазерного источника света. Данная методика является неразрушающей: для ее применения не требуется особая подготовка образца, включающая физическое воздействие. Техника МОЭК применима также к разнообразным магнитным материалам.

В 1876 г. Дж. Керром при наблюдении отражения света от полированной поверхности полюса магнита было обнаружено явление зависимости параметров отраженного света от величины магнитного поля (магнитооптический эффект). Магнитооптический эффект Керра состоит в том, что плоскополяризованный свет, отражаясь от намагниченного ферромагнетика, становится эллиптически поляризованным; при этом большая ось эллипса поляризации поворачивается на некоторый угол по отношению к плоскости поляризации падающего света. Если падающий свет при наблюдении этого эффекта поляризован не в плоскости падения либо нормально к ней, то явление осложняется появлением эллиптичности поляризации, которая также может дать информацию о некоторых свойствах материала.

В зависимости от взаимной ориентации вектора падающего света и вектора магнитного поля различают три типа МОЭК: меридиональный, когда вектор магнитного поля M лежит в плоскости

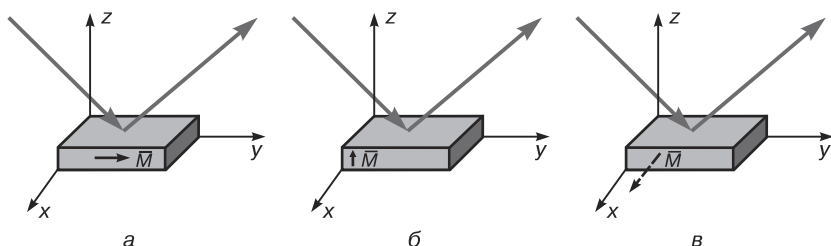


Рис. 4.14. Тип конфигурации МОЭК: *a* — меридиональный, *б* — полярный, *в* — экваториальный

образца и плоскости падения луча света; полярный, когда вектор магнитного поля перпендикулярен и плоскости падения, и плоскости образца; экваториальный, когда вектор магнитного поля лежит в плоскости образца и перпендикулярен плоскости падения светового луча (рис. 4.14, *a*, *б* и *в* соответственно).

При меридиональном или полярном эффекте Керра изменяется поляризация отраженного света, а при экваториальном изменяется интенсивность отраженного света.

Происхождение МОЭК заключается в различных показателях преломления для правовращательной и левовращательной поляризации света, вызванной приложением магнитного поля. Для того чтобы определить эти показатели преломления, необходимо найти решение волнового уравнения для вектора электрического поля E в среде:

$$\nabla \times [\nabla \times E(r, t)] + \frac{\vec{\varepsilon}(r, t)}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E(r, t) = 0, \quad (4.9)$$

в котором $\vec{\varepsilon}$ — диэлектрический тензор среды:

$$\vec{\varepsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon_0(\omega) & \varepsilon_1(\omega)m_z & -\varepsilon_1(\omega)m_y \\ -\varepsilon_1(\omega)m_z & \varepsilon_0(\omega) & \varepsilon_1(\omega)m_x \\ -\varepsilon_1(\omega)m_y & -\varepsilon_1(\omega)m_x & \varepsilon_0(\omega) \end{pmatrix}. \quad (4.10)$$

Здесь m_x , m_y , m_z являются проекциями M (направляющие косинусы) на соответствующие оси. Диагональные компоненты $\varepsilon_0(\omega)$ имеют немагнитный характер (симметричны при смене направления поля), а недиагональные компоненты $\varepsilon_1(\omega)$ соответствуют магнитному вкладу (антисимметричны при смене направления

поля). Используя Фурье-преобразование и пренебрегая частотной зависимостью компонент тензора $\varepsilon_0(\omega)$ и $\varepsilon_1(\omega)$, а также введя зависимость n от угла преломления θ_i , можно переписать выражение (4.10) в следующем упрощенном виде:

$$\vec{\varepsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 - n^2 & \varepsilon_1 m_z & -\varepsilon_1 m_y \\ -\varepsilon_1 m_z & \varepsilon_0 - n^2 \cos^2 \theta_i & \varepsilon_1 m_x + n^2 \sin \theta_i \cos \theta_i \\ \varepsilon_1 m_y & -\varepsilon_1 m_x + n^2 \sin \theta_i \cos \theta_i & \varepsilon_0 - n^2 \sin^2 \theta_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = 0 \quad (4.11)$$

Определим теперь решения этого уравнения для трех различных конфигураций МОЭК.

ПОЛЯРНЫЙ МОЭК

Для полярного эффекта Керра $m_x = m_y = 0$ и $m_z = 1$ (см. рис. 4.14, б). Решив уравнение (4.11), и оставляя компоненты, линейные по ε_1 получим, что собственные значения комплексного показателя преломления имеют вид:

$$n_{\pm}^2 = \varepsilon_0 \pm i\varepsilon_1 \cos \theta_i. \quad (4.12)$$

Собственные векторы могут быть выражены как

$$E^{\pm}(\omega) = E^{\pm} e^{i\omega(t - n \pm r/c)}.$$

Индексы «+» и «-» относятся к правой и левой циркулярно-поляризованным волнам соответственно. Таким образом, видно, что магнитное поле по-разному влияет на показатели преломления для правой и левой циркулярно-поляризованных волн.

МЕРИДИОНАЛЬНЫЙ МОЭК

Для меридионального (продольного) эффекта Керра $m_x = m_z = 0$ и $m_y = 1$ (см. рис. 4.14, а). Снова, оставляя элементы линейные по ε_1 , получим, что собственные вектора уравнения (4.11) представляют собой правую и левую циркулярно-поляризованные волны с собственными значениями, определяемыми соотношением (4.12).

ЭКВАТОРИАЛЬНЫЙ МОЭК

Для экваториального эффекта Керра $m_y = m_z = 0$ и $m_x = 1$ (см. рис. 4.14, в). Решая уравнение (4.11), получим собственные значения, равные:

$$n_{\pm}^2 = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_1^2}{\epsilon_0} . \quad (4.13)$$

Таким образом, для ϵ_1 первого порядка два собственных значения равны. Это значит, что в этом случае нет разницы в показателях преломления для правой и левой циркулярно-поляризованной световой волны, а следовательно, для экваториального МОЭК нет керровского вращения или появления эллиптичности.

Угол поворота плоскости вектора поляризации (при появлении эллиптичности под плоскостью вектора поляризации подразумевается плоскость большей оси эллипса) при наблюдении МОЭК обычно невелик и составляет порядка сотых долей градуса. Вследствие этого изменение амплитуды в области приемника сравнительно мало.

Для измерения малых сигналов широко применяется техника синхронного детектирования. Синхронный детектор преобразует полезный переменный сигнал, поступающий с выхода приемного усилителя, в постоянный сигнал. Важной особенностью синхронного детектора является возможность выделения полезного сигнала на фоне шумов и помех, значительно превышающих полезный сигнал по амплитуде.

Модуляция переменного сигнала, подаваемого на вход синхронного детектора, осуществляется при помощи фотоупругого модулятора, принцип действия которого основан на изменении показателя преломления оптических сред под влиянием механических напряжений (сжатия или растяжения), в результате чего материал становится двулучепреломляющим, а поляризационные компоненты излучения имеют различные скорости при прохождении через материал.

КОМПЛЕКСНЫЙ УГОЛ КЕРРОВСКОГО ВРАЩЕНИЯ

Определим комплексный угол керровского вращения следующим образом:

$$\tan \psi_k \equiv \kappa, \quad (4.14)$$

где κ — комплексная поляризационная переменная, $\kappa = E_x/E_y$. Выражение (4.14) можно переписать в виде:

$$\tan \psi_k \equiv \varphi_k + i\epsilon_k. \quad (4.15)$$

Оно справедливо при малых φ_k и ε_k (φ_k — керровский угол поворота, ε_k — керровская эллиптичность), что характерно для линейного МОЭК.

Выше было отмечено, что собственные вектора волнового уравнения (4.9) представляют собой левую и правую циркулярно-поляризованные волны E . Таким образом, для определения падающей и отраженной волн (E_i и E_r соответственно) можно использовать циркулярные базисные вектора. В связи с тем, что E_i и E_r распространяются в вакууме, они лежат в плоскости, перпендикулярной падающему и отраженному векторам k_i и k_r .

Керровское вращение происходит в плоскости, перпендикулярной направлению распространения отраженного луча. Падающий свет линейно поляризован, и в отсутствие магнитного поля отраженный луч поляризован таким же образом. Эти условия иллюстрирует рис. 4.15, *а* для p -поляризованного света, для которого поляризация направлена вдоль моментальной оси z' . При приложении магнитного поля свет становится эллиптически поляризованным. На рис. 4.10, *б* показана плоскость, перпендикулярная направлению распространения отраженного луча. ψ_k определяет угол керровского вращение.

Используя рис. 4.15, *б* и выражения (4.14), (4.15) получим:

$$\tan \psi_k = \frac{E_{r,x}}{E_{r,z}}. \quad (4.16)$$

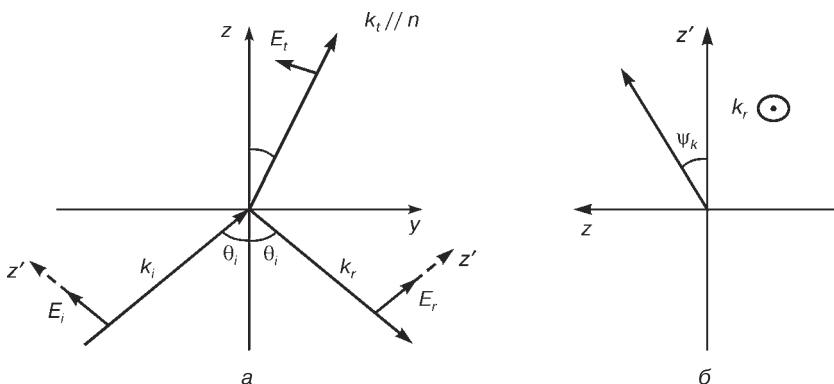


Рис. 4.15. Без приложения магнитного поля циркулярно-поляризованные волны E_i и E_r являются линейно поляризованными вдоль моментальных осей z' (*а*); при приложении поля E_r становится эллиптически поляризованной (показана плоскость, перпендикулярная k) (*б*)

Циркулярно-поляризованные волны E_i и E_r могут быть выражены с использованием циркулярных базисных векторов:

$$\begin{bmatrix} E_{i,z} \\ E_{i,x} \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_i^- \\ E_i^+ \end{bmatrix}; \quad (4.17)$$

$$\begin{bmatrix} E_{r,z} \\ E_{r,x} \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_r^- \\ E_r^+ \end{bmatrix}, \quad (4.18)$$

где «+» и «-» относятся к правой и левой циркулярно-поляризованным волнам соответственно. E_i^\pm и E_r^\pm определяют амплитуды падающего и отраженного поля для правой и левой циркулярно-поляризованных волн. Необходимо также отметить, что если падающий свет линейно поляризован, то $E_i^+ = E_r^-$.

Объединив (4.15), (4.16) и (4.18), можно выразить комплексный угол керровского вращения в терминах правой и левой циркулярно-поляризованных световых волн:

$$\tan \psi_k = \varphi_k + i\varepsilon_k = i \frac{E_r^+ - E_r^-}{E_r^+ + E_r^-}. \quad (4.19)$$

Выражение (4.19) справедливо для произвольной падающей линейно-поляризованной волны.

Оптические плазмонные метаматериалы

Впервые понятие «метаматериал» было употреблено в литературе в 2000 г. Так был назван композит, эффективный показатель преломления которого оказался отрицательным на частоте излучения 4,9 ГГц. Главная особенность созданного композита заключалась в том, что его структурирование было периодическим с субдлинноволновым периодом. Вскоре оказалось, что у подобных структурированных сред могут появляться и другие особенности электромагнитного отклика — например, пропускание в узкой спектральной области, оптическая активность, способность фокусировать излучение. И, поскольку эти среды сделаны из веществ, не обладающих такими свойствами, стало ясно, что именно субдлинноволновое структурирование приводит к их появлению. Поэтому в широком смысле слова *метаматериалом* принято называть искусственно структурированную среду, которая благодаря этому приобретает новые, не характерные для неструктурированной среды свойства.

Сложность изготовления структур с субмикронными особенностями не позволяла создавать и исследовать метаматериалы в видимой части спектра. С другой стороны, необходимость создания устройств, способных преобразовывать и управлять оптическим сигналом на субдлинноволновых масштабах, и надежды, возлагаемые на интегрированные оптоэлектронные схемы, позволяющие ускорить процесс обработки и передачи информации, принесли свои плоды. В последние годы с помощью современных методов нанолитографии стало возможным контролируемое изготовление оптических метаматериалов на основе тонких пленок благородных металлов, таких как золото и серебро.

Отклик этих металлов на излучение видимого диапазона кардинальным образом отличается от их отклика на гигагерцовое излучение — для волн гигагерцового диапазона металлы являются почти идеальными проводниками, и скин-слой для таких волн пренебрежимо мал по сравнению с длиной волны, в то время как в видимой области у золота находится плазменная частота, т. е. частота, на которой оно начинает пропускать свет. В видимом диапазоне существенную роль в отклике начинают играть поверхностные плазмон-поляритоны. Многие резонансы оптического отклика структур, изготовленных на основе тонких пленок металлов, связаны с резонансным возбуждением этих поверхностных состояний.

Поверхностные плазмон-поляритоны

Поверхностные плазмон-поляритоны — это локализованные вблизи границы раздела диэлектрик/металл коллективные колебания плазмы металла и электромагнитного поля (рис. 4.16).

Рассмотрим дисперсию волны, локализованной вблизи границы раздела металл/воздух. Локализация означает то, что максимум поля достигается непосредственно на границе раздела двух сред

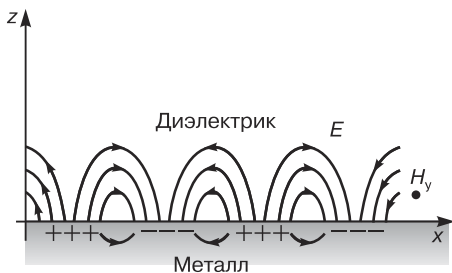


Рис. 4.16. Схема возникновения поверхностных плазмон-поляритонов

(пронумеруем их числами 1 и 2), а при удалении от нее поле спадает по экспоненциальному закону.

Направим оси декартовой системы координат так, чтобы оси x и y лежали на границе раздела, т. е. $z = 0$ соответствовало бы точкам границы. Предположим, что поверхностный плазмон-поляритон распространяется вдоль оси x (см. рис. 4.16).

Будем искать решение в виде:

$$H = H_- e^{ik_x x + \kappa_1 z}, \quad z < 0;$$

$$H = H_+ e^{ik_x x - \kappa_2 z}, \quad z < 0.$$

Рассмотрим два случая.

1. Поле E направлено вдоль оси y (TE -мода). Уравнения Максвелла накладывают ограничения на граничные значения E_{1y} , E_{2y} , H_{1z} и H_{2z} :

$$E_{1y} = E_{2y}; \quad H_{1z} = H_{2z}.$$

Однако из одного из уравнений Максвелла следует:

$$k_x H_{1,2z} = \frac{\varepsilon_{1,2} \omega}{c} E_{1,2y},$$

что в случае скачка входит в противоречие с граничными условиями. Таким образом, поверхностного плазмона с TE -поляризацией не существует.

2. Поле E направлено вдоль оси x (TM -мода). Граничные условия в этом случае:

$$\varepsilon_1 E_{1z} = \varepsilon_2 E_{2z}; \quad H_{1y} = H_{2y},$$

что не противоречит уравнениям Максвелла. Подставляя решение в виде локализованной TM -волны в уравнения Максвелла, получим условия:

$$H_- = H_+;$$

$$\frac{\kappa_1}{\varepsilon_1} = \frac{\kappa_2}{\varepsilon_2}. \quad (4.20)$$

Условие (4.20) выполняется только в случае, если величины диэлектрических проницаемостей имеют разные знаки. В нашем случае $\varepsilon_1 = 1$ (вакуум), а $\varepsilon_2 < 0$ (металл).

Также из уравнений Максвелла следуют, что:

$$\kappa_1 = \sqrt{k_x^2 - \varepsilon_1 \omega^2 / c^2}; \quad (4.21)$$

$$\kappa_2 = \sqrt{k_x^2 - \varepsilon_2 \omega^2 / c^2}. \quad (4.22)$$

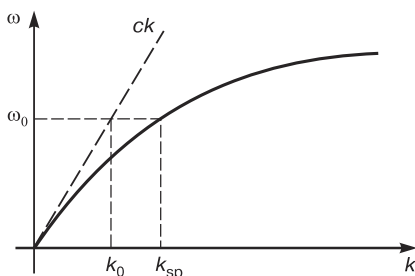


Рис. 4.17. Закон дисперсии поверхностного плазмон-поляритона

Исключая из (4.20), (4.21) и (4.22) величины κ_1 и κ_2 , получим закон дисперсии плазмон-поляритона:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}.$$

Его графическое отображение показано на рис. 4.17.

Рассмотрим случай нормального падения света частоты ω_0 на поверхность металла. Для благородных металлов $\omega_{sp}(k_{sp})$ не пересекается с законом дисперсии $\omega_0(k_0) = ck_0$ световой волны в вакууме в оптическом диапазоне. Это означает, что колебания света и плазмы на одной и той же частоте имеют различные длины волн, поэтому в разных точках плоскости x, y результирующий оптический сигнал будет результатом как конструктивной, так и деструктивной интерференции (т. е. в противофазе). Однако, если свет попадает на поверхность металла из диэлектрической среды с показателем преломления n , то возможно пересечение законов дисперсии. Условия, при которых для фотона частоты ω_0 выполнено соотношение $k_{sp} = k_0$, называются *условиями фазового синхронизма*.

Схема с призмой, или схема Кретчмана (рис. 4.18) — не единственная схема для выполнения условий фазового синхронизма.

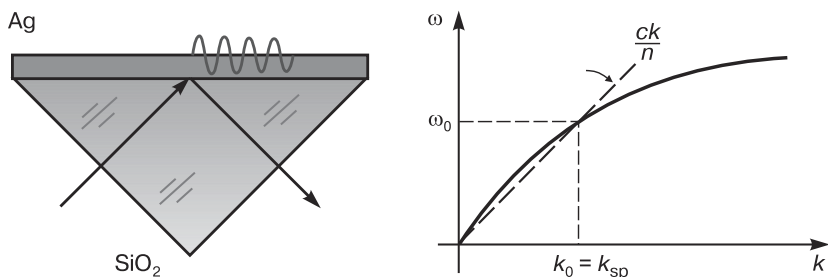


Рис. 4.18. Схема Кретчмана (а) и графическая иллюстрация выполнения условий фазового синхронизма (б)

Можно, например, воспользоваться фактом, что закон дисперсии плазмон-поляритона на периодически модулированной поверхности модифицируется подобно закону дисперсии электрона в кристаллической решетке. В качестве периодической модуляции может выступить массив нанотверстий с периодом, сравнимым с длиной волны (рис. 4.19).

В рассматриваемом случае эффективное возбуждение плазмон-поляритона происходит на серебряной пленке с массивом прямоугольных нанотверстий. При распространении плазмон-поляритона на металлической решетке условия фазового синхронизма могут быть приблизительно записаны как

$$k_x = nG = n \frac{2\pi}{a_0},$$

где k_x — волновой вектор плазмон-поляритона; G — вектор обратной решетки; a_0 — пространственный период металлической решетки; n — целое число. Таким образом, в общем случае на модулированной поверхности возможно возбуждение плазмон-поляритона на счетном количестве длин волн. Как правило, при наноструктурировании поверхности пленки с периодом порядка 500 нм в видимом диапазоне излучения (450–750 нм) находится 2–3 таких длины.

Благодаря возбуждению плазмона-поляритона такого рода решетки обладают специфическими оптическими свойствами. Так, на длине волны резонанса плазмон-поляритона пленка начинает пропускать на порядки больше света, чем могло бы пройти через аналогичные отверстия в экране из идеального металла, в котором плазмон-поляритон не существует.

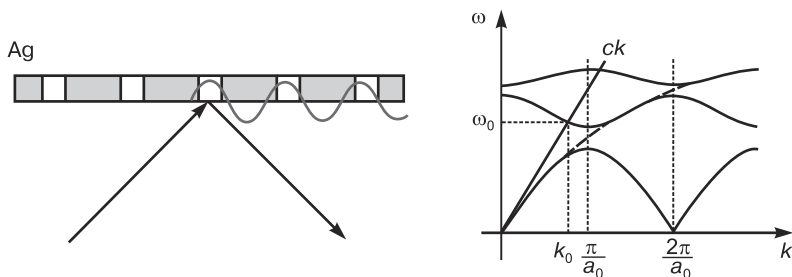


Рис. 4.19. Закон дисперсии поверхностного плазмон-поляритона на периодически модулированной поверхности

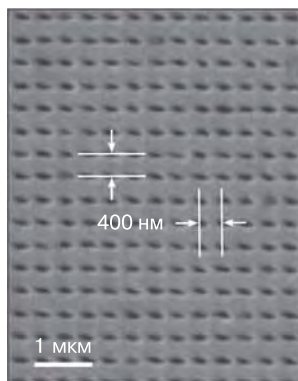


Рис. 4.20. Образец метаматериала с упорядоченной наноструктурой

Особый интерес представляют эффекты, связанные с формой отверстий в пленке.

Образец метаматериала, приведенный на рис. 4.20, представляет собой серебряную пленку толщиной 150 нм, напыленную на подложку из плавленого кварца. В пленке проделаны сквозные отверстия размером 100×300 нм, и у этого образца из вращательных симметрий в его плоскости существует только *симметрия второго порядка*, т. е. в геометрическом смысле направления вдоль и поперек прямоугольников не являются эквивалентными. Такой образец обладает оптической анизотропией — линейным двулучепреломлением и дихроизмом.

Двойное лучепреломление (или двулучепреломление) — это эффект расщепления в анизотропных средах луча света на две составляющие. Составляющие имеют различную поляризацию: одна из них направлена вдоль оптической оси, другая — поперек. Скорости распространения этих составляющих различны, поэтому на выходе из среды одна из этих поляризационных компонент задерживается относительно другой, что приводит к изменениям в состоянии поляризации света. На рис. 4.21 приведен пример преобразования поляризации полуволновой пластиной, которая задерживает одну из компонент на половину длины волны.

Эффект *линейного дихроизма* обусловлен неодинаковым поглощением составляющих лучей, в результате которого может наблюдаться различная окраска образца в поперечном и продольном направлениях.

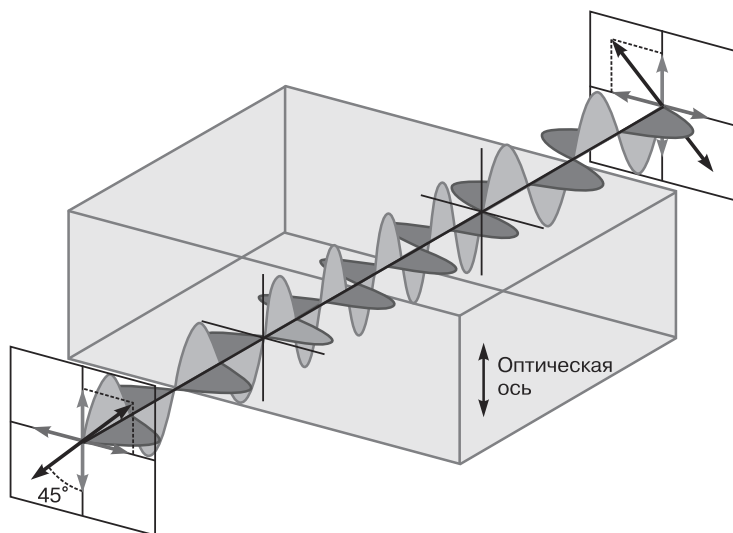


Рис. 4.21. Преобразование поляризации полуволновой пластиной

Контрольные вопросы

1. Что такое числовая апертура объектива? Как этот параметр связан с фокусным расстоянием?
2. Что такое увеличение микроскопа? Как эта характеристика связана с параметрами оптических элементов микроскопа?
3. Что такое пятно Эйри и функция размытия точки? Проиллюстрируйте понятия рисунком.
4. Какова роль диафрагмы в конфокальном микроскопе? Проиллюстрируйте ответ рисунком.
5. Каковы пределы разрешения в конфокальном и обычном микроскопах?
6. В каком из микроскопов – конфокальном или обычном – контраст изображения выше?
7. Какие источники и приемники светового излучения используются в оптическом спектрометре? Чем определяется их выбор?
8. Чем определяется рабочая ширина входной и выходной щелей монохроматора?
9. Как устроена система фокусировки и формирования изображения? С какой целью она используется? Постройте ход лучей в системе фокусировки и формирования изображения.
10. Каков принцип детектирования сигналов синхронным детектором? С какой целью он используется в оптическом спектрометре?

11. Каким образом осуществляется управление спектрометром и считывание оптического сигнала?
12. Что такое фотонный кристалл? Какие типы фотонных кристаллов вы знаете?
13. Каковы особенности спектров отражения упорядоченных структур? В чем различие спектров пропускания (отражения) фотонных кристаллов и неупорядоченных структур?
14. Что такое запрещенная фотонная зона? Какова зонная структура фотонного кристалла? Как на основе спектров отражения (пропускания) построить диаграмму зонной структуры?
15. Как зависят спектры отражения неупорядоченных и слабоупорядоченных структур от размера светового пятна?
16. Какими параметрами можно охарактеризовать степень упорядочения структуры?
17. Перечислите типы люминесценции, нарисуйте схему оптических и неоптических переходов, обеспечивающих возникновение спектров люминесценции.
18. Что такое квантовый выход люминесценции?
19. Что такое фононные повторения? Почему они так называются?
20. Что такое экситон? Каковы его характеристики? Чем отличается экситон от электронно-дырочной пары?
21. Почему эффективность люминесценции при комнатной температуре, как правило, низка?
22. Почему при комнатной температуре экситонные линии не разрешены спектрально?
23. Приведите примеры изменения спектра люминесценции при наноструктурировании.
24. Приведите примеры применения люминесценции.
25. Перечислите свойства оксида цинка и укажите возможности его применения с использованием перечисленных свойств.
26. Как изменяется спектр люминесценции при увеличении мощности излучения? Каковы условия появления сверхлюминесценции и лазерной генерации?
27. Какие частицы называются однодоменными?
28. В чем проявляется особенность магнито-кристаллической анизотропии?
29. Приведите основные особенности процессов переключения намагниченности в наноразмерных структурах.
30. Что такое легкая и трудная оси намагничивания?
31. Дайте определение магнитооптического эффекта Керра. Назовите основные физические явления, лежащие в основе МОЭК.
32. Приведите описание основных типов МОЭК.
33. Какие параметры изменяются при меридиональном, полярном и экваториальном МОЭК?

34. Для каких целей используется техника синхронного детектирования?
35. В чем состоит принцип действия фотоупругого модулятора?
36. Что такое оптический метаматериал?
37. Что такое поверхностный плазмон-поляритон? Какова его поляризация? Схематично изобразите его закон дисперсии.
38. Что такое условие фазового синхронизма? Какими способами возможно реализовать его выполнение?
39. Чем определяется длина волны, на которой резонансно возбуждается бегущий плазмон-поляритон на металлической решетке?
40. Назовите оптические эффекты, возникающие вследствие возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов?
41. Что такое линейное двулучепреломление и линейный дихроизм? Назовите известные вам двулучепреломляющие материалы.
42. Изобразите принципиальную оптическую схему по измерению

Работа 4.1

Исследование топографии поверхности наноструктур методом конфокальной микроскопии и профилометрии

Цель работы: изучение принципа функционирования конфокального микроскопа-профилометра; получение двумерных и трехмерных изображения наноструктур.

Применяемое оборудование: лазерный конфокальный микроскоп VL2000DX («Lasertec Corporation», Япония).

Образцы: тестовый образец — монета; исследуемые образцы (по указанию преподавателя) — пористый оксид алюминия после первого анодирования, поверхность алюминия, полученная в результате анодирования с последующим удалением оксида («донышки»), пористый оксид алюминия после второго анодирования (см. работу 1.4).

Задание: получить изображения тестового и исследуемого образцов в режимах двумерного изображения и z -сканирования.

Подготовка к выполнению работы: ознакомиться с принципом работы отдельных узлов микроскопа и программным обеспечением; освоить процедуру включения—выключения установки; изучить работу [54].

Описание аппаратуры и метода измерений

Общий вид установки

Система конфокальной лазерной сканирующей микроскопии/профилометрии VL2000DX включает в себя (рис. 4.22): оптический микроскоп 1, сканирующий модуль 2, блок настройки изображения 3, лазерный модуль с блоком питания 4, блок питания лампы 5, автоматизированный предметный столик 6, стол для микроскопа с защитой от вибрации 7, персональный компьютер с установленным специальным программным обеспечением 8, центральный блок питания системы 9.

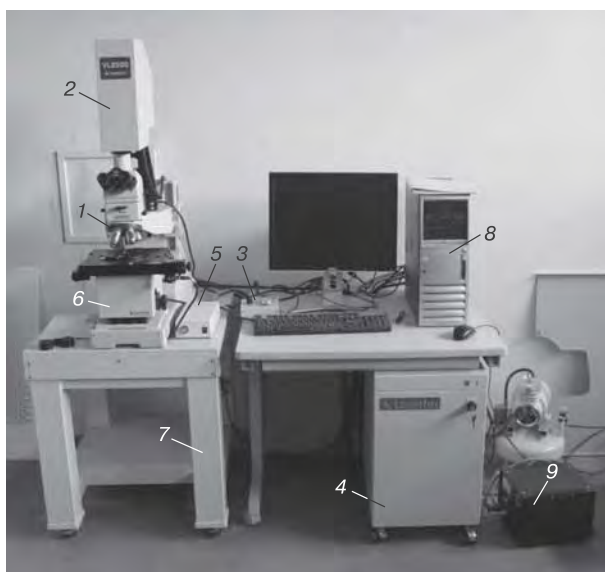


Рис. 4.22. Общий вид системы лазерной сканирующей конфокальной микроскопии VL2000DX

Устройство лазерного и сканирующего модулей

Принципиальная схема системы ввода и регистрации оптического сигнала в конфокальном микроскопе VL2000DX приведена на рис. 4.23.

Луч лазерного излучения 1 с длиной волны 408 нм при помощи световода и системы 2 линз, задающей форму пучка, попадает на делительную пластину 3, отражается от нее на блок управляющих

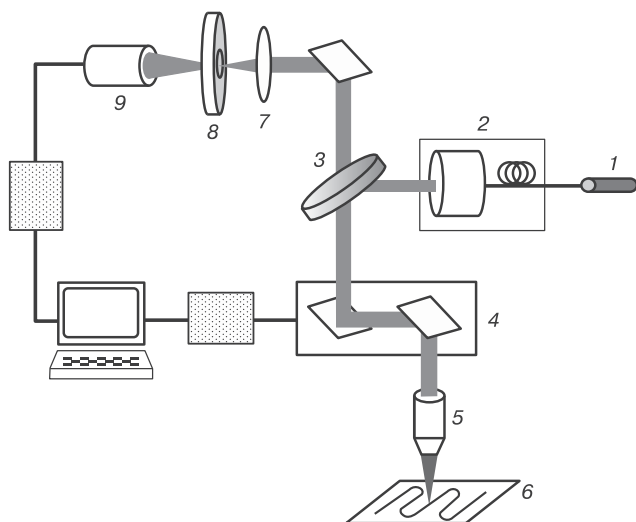


Рис. 4.23. Принципиальная схема системы ввода и регистрации оптического сигнала в лазерном конфокальном микроскопе VL2000DX

зеркал **4** (в зависимости от конструкции микроскопа используются микроэлектромеханические системы либо гальванозеркала) и направляется в объектив микроскопа **5**. Блок управляющих зеркал предназначен для точного перемещения и позиционирования точки фокусировки пучка в фокальной плоскости объектива на поверхности образца **6**; такая система позволяет проводить поверхностное сканирование образца. Лазерный луч перемещается по зигзагообразной траектории, параметры которой (шаг смещения, длина и ширина области сканирования) устанавливаются автоматически в зависимости от используемого увеличения объектива.

На микроскопе установлена револьверная головка с пятью объективами с увеличением $\times 5$, $\times 10$, $\times 20$, $\times 50$ и $\times 100$. Для проведения измерений обычно используется объектив с увеличением $\times 100$ (так называемый «рабочий» объектив), остальные объективы применяются для освоения методики измерений и проведения исследований на эталонном образце («обзорные» объективы).

Отраженный от образца свет собирается тем же объективом микроскопа и, проходя повторно через делительную пластинку и фокусирующую линзу **7**, попадает на конфокальную диафрагму **8**, а затем на систему регистрации излучения, основой которой является фотоэлектронный умножитель (ФЭУ, **9**).

В соответствии с рис. 4.23 конфокальная диафрагма δ помещается в плоскости, в которой происходит фокусировка сигнала, отраженного от образца и прошедшего через объектив. Сигналы, идущие от слоев выше и ниже фокальной плоскости объектива, блокируются конфокальной диафрагмой и не попадают в систему регистрации. Диаметр конфокальной диафрагмы можно изменять, тем самым определяя параметры области фокусировки, а следовательно, и глубину области сканирования по оси Z .

Программное обеспечение: получение и обработка изображения

Получение изображения, его регистрация и обработка производятся при помощи специального программного обеспечения *LMeye*.

Получение изображения

Окно программы *LMeye.exe* содержит 4 рабочих области: главное меню, окна контроля изображения, окно текущего изображения, меню управления параметрами сканирования (рис. 4.24). Каждая из этих рабочих областей содержит дополнительные функции, позволяющие осуществлять подбор параметров измерений в зависимости от объекта исследования. Однако здесь мы ограничимся описанием только тех функций, которые используются при выполнении лабораторной работы.

Главное меню. Содержит вкладки, позволяющие создавать, сохранять и изменять изображения, проводить измерения параметров. Все основные рабочие функции меню продублированы кнопками быстрого доступа. Подробное назначение функций меню рассматривается в разделе, описывающем ход выполнения работы.

Окна контроля изображения. Область контроля изображения содержит три окна: окно реального изображения (REAL), окно двумерного плоского изображения (FSM), окно изображения Z -скана (Z). Чтобы сделать нужное окно активным, достаточно щелкнуть по нему левой кнопкой мышки. При этом активное окно выделяется красной рамкой и индикатором «Monitoring».

Последнее полученное изображение сохраняется в окне контроля при переключении, но при повторной активации окна оно заменяется новым. Сами по себе окна контроля не активны, т. е. проводить любые измерения или изменения параметров изображения при помощи окон контроля нельзя. Для работы с изображением используется всплывающее окно текущего изображения.



Рис. 4.24. Окно программы *LMeye.exe* с указанием рабочих областей: 1 — главное меню, 2 — окна контроля изображения, 3 — текущее изображение, 4 — меню управления параметрами сканирования

Окно текущего изображения. По умолчанию при активации одного из окон контроля открывается окно текущего изображения, содержащее увеличенное изображение исследуемой области. Обычно для выполнения лабораторной работы используется режим демонстрации всей области сканирования (установлен). Окно текущего изображения позволяет контролировать выбор области сканирования, устанавливать параметры фокусировки и уровень освещения исследуемой области. Для проведения любых операций с изображением необходимо вначале сохранить текущее изображение при помощи функций главного меню.

Меню управления параметрами сканирования. В этой рабочей области сосредоточены функции управления параметрами сканирования образца в фокальной плоскости объектива (в плоскости XY) и вдоль оси Z .

LM CONTROL — сканирование в плоскости образца

Время сканирования в плоскости XY (единственный регулируемый параметр) устанавливается путем выбора соответствующего значения во всплывающем меню **SCAN RATE**. Время сканирования может быть определено как время, необходимое для прохождения лазерного луча по всей траектории сканирования. По умолчанию устанавливается время сканирования **NORMAL**, которое определяется только конструкцией микроскопа и изменяется автоматически в зависимости от увеличения объектива. При увеличении параметра **SCAN RATE** увеличивается время прохождения луча по траектории сканирования, а значит, и время накопления сигнала, отраженного от поверхности образца. Следовательно, увеличится и регистрируемая интенсивность отраженного излучения. Выбор больших значений **SCAN RATE** производится обычно при исследовании сильно шероховатых поверхностей, содержащих слабо выраженные неоднородности.

Z CONTROL — сканирование вдоль оси Z

Для проведения сканирования вдоль оси Z прежде всего необходимо выбрать область (глубину) сканирования. В микроскопе **VL2000DX** в процессе фокусировки происходит перемещение предметного столика с образцом относительно неподвижного объектива. Выбор области Z -сканирования осуществляется путем фиксации трех значений глубины фокусировки (см. рис. 4.24):

- **REF SET** — фиксируется положение предметного столика, соответствующее наилучшей фокусировке в плоскости образца;
- **UP SET** — фиксируется положение предметного столика, соответствующее наилучшей фокусировке в областях, лежащих ниже уровня плоскости образца. При этом предметный столик смещается вверх (**UP**) относительно положения **REF SET**;
- **LOW SET** — фиксируется положение предметного столика, соответствующее наилучшей фокусировке в областях, лежащих выше уровня плоскости образца. При этом предметный столик смещается вниз (**LOW**) относительно положения **REF SET**.

Функция **SCAN TIME** позволяет выбрать время сканирования. В отличие от опции **LM CONTROL** время сканирования устанавливается в секундах путем выбора соответствующего значения во

всплывающем меню либо подбирается автоматически программой в зависимости от параметров сканирования. В этом случае во всплывающем меню необходимо выбрать значение AUTO.


Функция STEP MOVE устанавливает шаг сканирования по оси Z. Выбор соответствующего значения во всплывающем меню зависит от размеров области сканирования.

Помимо указанных рабочих областей, на экран обычно выводятся индикаторы перемещений в плоскости XY и по оси Z. Контроль этих параметров важен, например, при сравнении характеристик в нескольких областях.

Обработка изображения


Все функции обработки изображения сосредоточены в главном меню.

После того как нужное изображение получено, его можно отредактировать при помощи функций, содержащихся в главном меню.

Прежде чем проводить любые операции с изображением (измерение параметров, получение 3D-изображения, выбор цветовой гаммы, яркости, контраста и проч.), необходимо зафиксировать текущее изображение при помощи кнопки  в главном меню. Зафиксированное изображение автоматически выводится на монитор. При этом изображение не сохраняется на жестком диске. Чтобы сохранить файл изображения на жестком диске необходимо воспользоваться стандартными функциями Save и Save As во вкладке File главного меню.

Редактирование изображения производится в основном при помощи вкладок View/Convert и Image Processing, а изменение линейных параметров структуры — при помощи вкладок Measure и LM Measure. Следует отметить, что для активного (незафиксированного) изображения эти функции меню недоступны. Ниже приведены последовательности операций, необходимых для основных функций обработки изображения.

Получение и редактирование 3D-изображения

1. Нужное изображение следует зафиксировать при помощи кнопки  в главном меню.

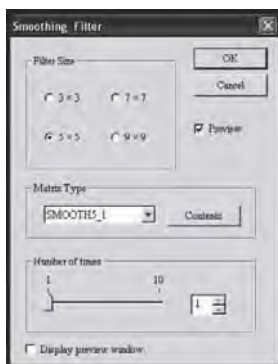
2. Во вкладке главного меню View/Convert необходимо выбрать 3DView. Формирование трехмерного изображения может занять несколько минут.


3. Для полученного 3D-изображения нужно выбрать оптимальный угол обзора. Для этого необходимо установить курсор на трехмерное изображение образца и, удерживая левую кнопку мыши, «вращать объект» до получения изображения, наилучшим образом демонстрирующего его особенности.

4. При необходимости можно изменить визуальные параметры изображения: параметры шкалы интенсивности, контраст, параметры цветовой гаммы и др. Для этого нужно навести курсор на изображение, нажатием правой кнопки мыши вызвать всплывающее меню, выбрать в нем функцию *Set 3D Environment* и установить нужные параметры, пользуясь имеющимися вкладками. Для изменения параметров шкалы интенсивности используется вкладка *InputImg*, для изменения параметров цветовой гаммы — вкладка *Color*, для изменения размеров изображения и контраста — вкладка *Scale*. Все указанные вкладки продублированы в качестве самостоятельных функций во всплывающем меню.

5. Сохранять полученное изображение следует при помощи функций *Save* и *Save As* во вкладке *File* главного меню либо при помощи соответствующих кнопок быстрого доступа, а преобразовать его в формат *JPEG* или *BMP* можно при помощи функции *Convert Batch Save* во вкладке *File* главного меню.

Редактирование *REAL*- и *Z*-изображения




1. Нужно изображение следует зафиксировать при помощи кнопки  в главном меню.


2. Визуальные параметры изображения регулируются при помощи вкладки *Image Processing* в главном меню: устанавливается яркость и контраст изображения (*Contrast/Brightness*), изображение инвертируется (получается негатив) (*Invert*), можно также применить фильтр для снижения шумовых сигналов (*Filter*).

3. Сохранение и преобразование изображения производятся в соответствии с п. 5 раздела «Получение и редактирование 3D-изображения».

! При работе в меню *Image Processing* рекомендуется использовать функцию *Preview*. Она включается путем установки соответствующей отметки во всплывающем окне. Это позволит контролировать изменения изображения, вызванные применением функций меню. Отменить произведенные изменения можно также при помощи сочетания клавиш *Ctrl + Z*.

Измерение параметров структуры

1. Вначале необходимо зафиксировать Z- или REAL-изображение при помощи кнопки  в главном меню.

2. Выбрав область измерений при помощи кнопок  в главном меню, следует установить ее для окна текущего изображения.

3. Далее следует выбрать тип измерений в меню *Measure* или *LM Measure* в главном меню. Оценить расстояние между выбранными точками на изображении можно также при помощи функции *Manual Measure* в меню *Measure*: выбрать параметр *Distance Between Two Points* и указать интересующую область на изображении, при этом информация о расстоянии между точками появится во всплывающем окне.

4. При выборе функций *Luminance/Height Profile* в меню *Measure* или *Height* в меню *LM Measure* результаты измерений в виде графика автоматически выводятся на экран.

Для измерений при помощи функций *LM Measure*: необходимо перемещением цветных курсоров установить область измерений и зафиксировать значения перепада высот, линейных размеров, расстояний и т. п., появившихся в активной таблице в нижней части экрана.

Для измерений при помощи функций *Measure*: после автоматического формирования графика следует преобразовать его в таблицу при помощи функции *Transfer to Sheet* во вкладке *Window Menu* главного меню. Сформированная таблица откроется автоматически. Сохранить таблицу можно при помощи функций *Save* и *Save As* во вкладке *File* главного меню. Дальнейшая работа с таблицей (обработка результатов, вычисления и т. д.) может производиться при помощи специализированных пакетов программ (*Origin*, *Excel* и т.п.).

5. При необходимости можно преобразовать сохраненное изображение в формат JPEG или BMP (при помощи функции Convert Batch Save во вкладке File главного меню).

Порядок выполнения работы

Включение установки и подготовка к работе

! **Внимание!** Перед включением необходимо убедиться, что объектив отведен от столика на достаточно большое расстояние!

1. Включите питание системы VL2000DX переключателем «ON/OFF» на задней панели центрального блока питания системы.

2. Включите блок питания лазера поворотом ключа на передней панели блока питания в положение «ON». При этом загорится сигнальная лампочка.

3. Включите блок питания компьютера и дождитесь окончания загрузки операционной системы. Прежде чем запускать программное обеспечение микроскопа, необходимо убедиться, что инициализация закончилась. Запустите программу *LMeye.exe* (ярлык программы расположен на рабочем столе).



4. Установите в рабочее положение объектив с минимальным увеличением ($\times 5$). Разместите на предметном столике микроскопа эталонный образец.

5. Активируйте окно контроля текущего изображения REAL, сфокусируйте изображение поверхности образца ручкой грубой настройки. Разместите образец так, чтобы область исследования образца находилась в центре изображения. Сохраните полученное изображение.

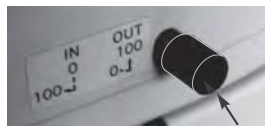


6. Последовательно переустанавливайте объективы со все большим увеличением, при необходимости изменяя фокусировку ручкой грубой настройки и с помощью блока тонкой настройки.

Выполнение измерений

Упражнение 1

- Получите четкое изображение участка поверхности тестового образца по заданию преподавателя при помощи объектива с увеличением $\times 100$. Сохраните полученное изображение.
- Измерьте при помощи процедуры, описанной выше в разделе «Измерение параметров структуры», линейные размеры особенностей структуры тестового образца.
- Включите источник белого света (лампу). Переключите систему на режим оптической микроскопии (рычаг переключения в положении «IN»). При таком положении рычага свет от лампы идет в оптическую систему микроскопа, минуя конфокальный канал. Изображение поверхности регистрируется визуально при помощи окуляров микроскопа.
- Сравните наблюдаемое в окуляре изображение с полученным при помощи конфокальной микроскопии. Обратите внимание на пространственное разрешение системы, четкость и контраст изображений.



Упражнение 2

- Переключите систему в режим конфокальной микроскопии, для чего плавно потяните рычаг переключения на себя до упора. Рычаг установится в положение «OUT».
- При помощи ручки тонкой настройки фокуса установите наиболее четкое изображение поверхности образца. Зафиксируйте положение фокальной плоскости нажатием кнопки REF SET в подменю Z CONTROL. При этом индикатор положения по оси Z установится равным 0.
- Аккуратным вращением ручки тонкой настройки фокуса в направлении «UP» (по часовой стрелке) установите положение, соответствующее наилучшей фокусировке областей, лежащих ниже уровня фокальной плоскости. Соответствующее значение появится на индикаторе положения по оси Z. Зафиксируйте это положение нажатием кнопки UP SET.

- Аккуратным вращением ручки тонкой настройки фокуса в направлении «LOW» (против часовой стрелки) установите положение, наилучшим образом фокусирующее области, лежащие выше уровня фокальной плоскости. Соответствующее значение появится на индикаторе положения по оси *Z*. Зафиксируйте это положение нажатием кнопки LOW SET.
- Установите по согласованию с преподавателем параметры *Z*-сканирования.
- Запустите программу сканирования нажатием кнопки START. Проверьте правильность установки параметров сканирования во всплывающем окне. Если все установлено правильно, нажмите кнопку ОК. На мониторе появится индикатор процесса *Z*-сканирования. Дождитесь окончания процесса и исчезновения индикатора. Полученное изображение автоматически выведется на экран после окончания сканирования.
- Изучите полученное изображение. При плохой фокусировке, сильном зашумлении, слабом контрасте и прочих дефектах повторите процедуру до получения оптимального изображения. Сохраните полученное изображение.
- При помощи процедуры, описанной в разделе «Измерение параметров структуры», проведите измерение высоты (шероховатости) участков поверхности тестового образца по заданию преподавателя.
- Получите 3D-изображение при помощи процедуры, описанной

Упражнение 3

- Установите объектив с минимальным увеличением ($\times 5$) в рабочее положение. Удалите с предметного столика эталонный образец и установите экспериментальный образец пористого оксида алюминия. Проследите, чтобы он был надежно закреплен на предметном столике. Повторите пп. 1–6 раздела «Включение установки и подготовка к работе». Обсудите с преподавателем полученное изображение.
- Выполните *Упражнение 1* для экспериментального образца. Измерьте период структуры для нескольких областей поверхности по заданию преподавателя. Рассчитайте среднее

- Измерьте линейные размеры областей упорядочения пористой структуры.
- Выполните *Упражнение 2* для экспериментального образца. Для нескольких участков поверхности измерьте глубину отверстий пористой структуры при помощи процедуры, описанной в разделе «Измерение параметров структуры». Найдите среднее значение глубины отверстий.

Выключение прибора

1. Установите объектив с минимальным увеличением в рабочее положение. Уберите образец с предметного столика. Убедитесь, что система находится в конфокальном режиме (рычаг переключения — в положении «OUT»).

2. Запишите нужные файлы на носитель. Завершите работу программы и выключите компьютер с помощью стандартной процедуры. Обязательно дождитесь завершения процесса отключения.

3. Отключите блок питания лазерной системы поворотом ключа на передней панели блока в положение «OFF» (против часовой стрелки).

4. Отключите центральный блок питания системы переводом тумблера в положение «OFF».

5. Наденьте на окуляры микроскопа защитный чехол.

Обработка и представление результатов

В отчете представить:

- описание результата сравнительного анализа изображений тестового и исследуемого образцов, полученных в белом свете (визуально) и в режиме сканирования лазером;
- изображение тестового образца (двумерное), изображение тестового образца в режиме Z-сканирования (трехмерное), графики сечений изображений (по указанию преподавателя), характерные размеры наноструктуры);
- изображение исследуемого образца (двумерное), изображение исследуемого образца в режиме Z-сканирования (трехмерное); графики сечений изображений (по указанию преподавателя), характерные размеры наноструктуры).

Работа 4.2

Исследование оптических свойств наноструктур и фотонных кристаллов

Цель работы: изучение оптических свойств упорядоченных и неупорядоченных наноструктур, ознакомление со свойствами фотонных кристаллов.

Применяемое оборудование: автоматизированный оптический спектрометр отражения и пропускания, состоящий из источника белого света, монохроматора, системы фокусировки и построения изображения, приемника излучения, синхронного детектора.

Задание: получить спектры отражения (пропускания) пористых мембран оксида алюминия и фотонных кристаллов на автоматизированном оптическом спектрометре.

Подготовка к выполнению работы: ознакомиться с принципом работы отдельных узлов автоматизированного оптического спектрометра и программой автоматизации спектрометра; освоить процедуру включения–выключения установки; изучить работы [62, 63].

Описание аппаратуры и метода измерений

В данной работе исследуются спектры пропускания и отражения двух видов наноструктур: неупорядоченной (полученной в работе 1.4) и упорядоченной (фотонного кристалла).

Блок-схема электрических соединений установки представлена на рис. 4.25, а фотография установки — на рис. 4.26.

Основные элементы установки: источник света, монохроматор, система фокусировки излучения и построения изображения, система регистрации, программа автоматизированного и управления установкой и считывания данных.

На рис. 4.27 приведена фотография передней панели синхронного детектора, а на рис. 4.28 показан вид панели управления монохроматором и устройства считывания данных.

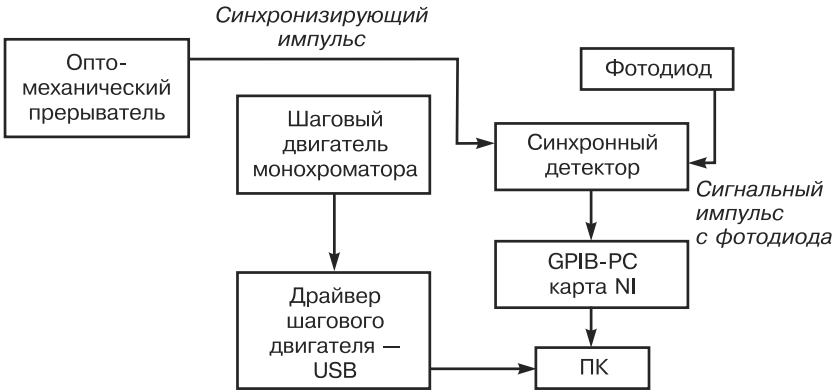


Рис. 4.25. Блок-схема электрических соединений установки



Рис. 4.26. Фотография установки



Рис. 4.27. Фотография передней панели синхронного детектора

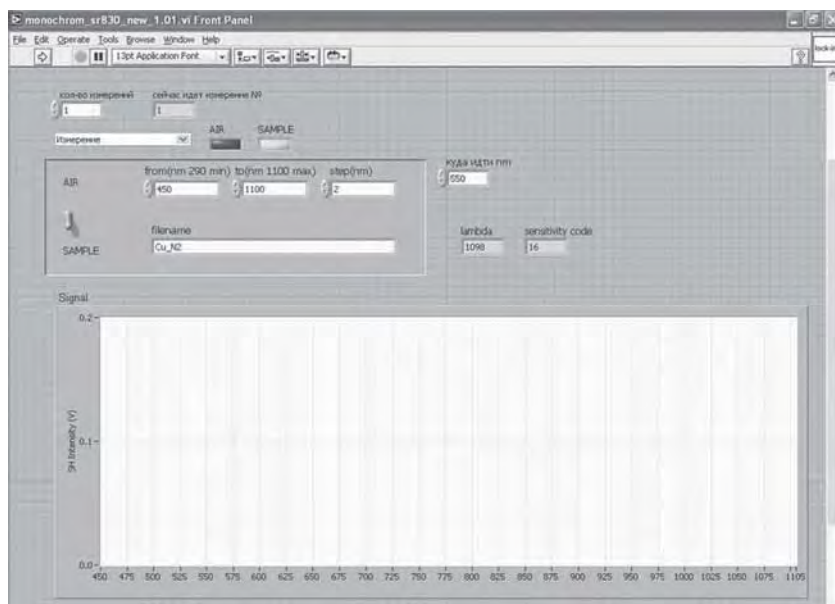


Рис. 4.28. Вид панели управления монохроматором и устройства считывания данных

Порядок выполнения работы

1. Включите установку в следующей последовательности: источник света, питание диода, синхронный детектор, компьютер. Запустите программу управления и проверьте схему соединения отдельных блоков.

2. Выберите исследуемые образцы (по заданию преподавателя): № 1 — неупорядоченная структура, № 2 — упорядоченная структура (фотонный кристалл); в зависимости от типа образца выберите оптическую схему (на просвет или на отражение).

3. Закрепите образец № 1 на держателе образца.

4. Установите рабочую длину волны монохроматора, равную 550 нм (с использованием программы), и, используя XYZ-юстировочное устройство, сфокусируйте световое пятно на образце при помощи микроскопа.

5. Сфокусируйте световое пятно на фотодиоде при помощи объектива.

6. Задайте рабочие параметры в программе.

7. Проведите измерение спектра 3 раза, данные запишите в файл.

8. Повторите пункты 3–7 для образца № 2.

9. Снимите все образцы с держателя, повторите пункты 6–7; таким образом будет измерена спектральная зависимость чувствительности установки.

Обработка и представление результатов

В отчете представить:

- электронно-микроскопические изображения исследуемых образцов;
- оптическую микрофотографию упорядоченного образца;
- спектральные зависимости коэффициентов отражения (пропускания) для образцов № 1–2, спектральную зависимость чувствительности установки;
- спектральные зависимости коэффициентов отражения (пропускания) для образцов № 1–2, нормированные на спектральную зависимость чувствительности установки;
- для образца № 2 определить положение и ширину запрещенной фотонной зоны.

Работа 4.3

Изучение процессов фотолюминесценции в наноразмерных полупроводниковых структурах оксида цинка

Цель работы: изучение типов и характеристик люминесценции в наноразмерных полупроводниковых наноструктурах.

Применяемое оборудование: установка для исследования спектров люминесценции, включающая в себя гелий-кадмиевый лазер с длиной волны 425 нм, автоматизированный спектрометр с ПЗС-матрицей, оптические юстировочные элементы.

Исследуемые образцы: кристаллический оксид цинка (или эпитаксиальная пленка на подложке), наноструктура оксида цинка с описанием и электронно-микроскопическим изображением.

Задание: получить спектры люминесценции образцов на специальной установке и провести их сравнительный анализ.

Подготовка к выполнению работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с лазерным излучением; ознако-

миться с порядком включения приборов; ознакомиться с порядком работы на установке для исследования спектров люминесценции; изучить работы [55–61].

Описание аппаратуры и метода измерений

Схема оптической установки для измерения люминесценции представлена на рис. 4.29. Измерение спектров пленки на подложке и нанонитей осуществляется в разных геометриях: для пленки используется стандартная геометрия «на отражение» (рис. 4.29, а), для нанонитей регистрируется только рассеянный свет (рис. 4.29, б). Для каждого образца необходимо передвиганием линз 2 и 4 сфокусировать лазерное излучение на поверхности образца и получить изображение на входной щели спектрометра.

Возбуждение спектров осуществляется гелий-кадмиевым лазером с длиной волны 425 нм. Регистрация спектров осуществляется при помощи спектрометра ASP-100M (ООО «Авеста-проект»), снабженного ПЗС-матрицей. Диапазон измерений — 190–1100 нм, спектральное разрешение — 0,3 нм.

Регистрация спектров производится автоматически при помощи среды программирования *LabView*. Изображение панели управления монохроматором и устройства считывания данных представлено на рис. 4.30. На панели устанавливаются: диапазоны

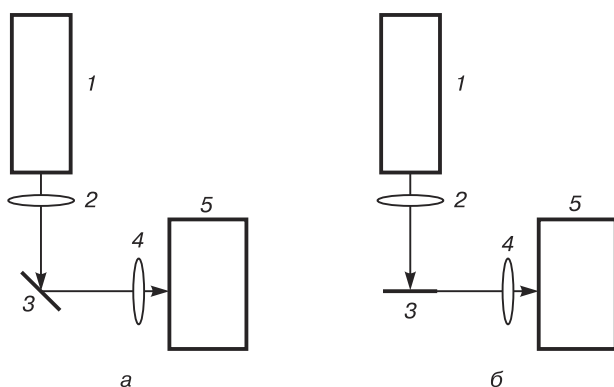


Рис. 4.29. Два варианта схемы оптической установки для получения спектров пленки (а) и нанонитей (б): 1 — He–Cd-лазер; 2 — собирающая линза на столике с микрометрической подачей; 3 — образец; 4 — собирающая линза; 5 — спектрометр

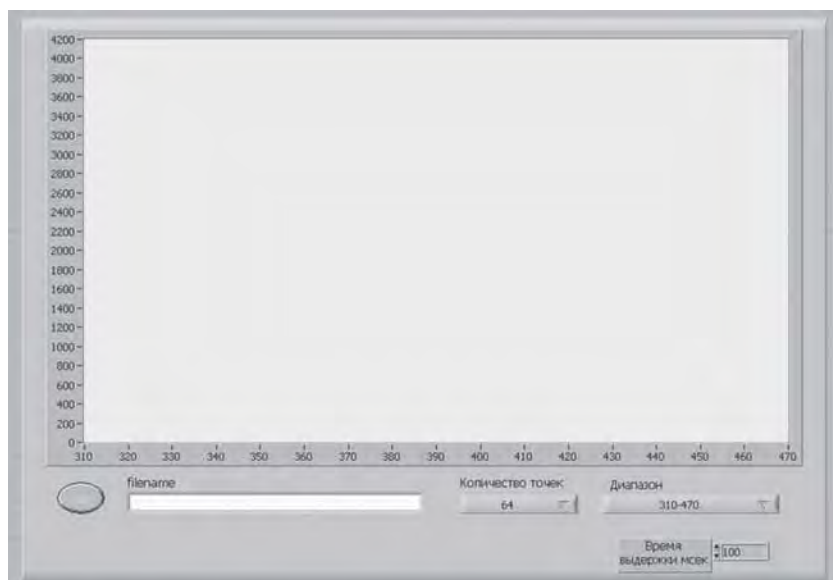


Рис. 4.30. Вид панели управления монохроматором и устройства считывания данных

измеряемых длин волн, количество точек для усреднения (от 10 до 100), время считывания сигнала, а также название файла, в который будут записаны данные. Для записи всего спектра используются последовательно 6 спектральных диапазонов.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомьтесь с описанием лазера и включите его.
2. Ознакомьтесь с описанием спектрографа и контроллера к спектрографу; включите контроллер.
3. Запустите программу управления спектрометром.
4. Установите первый образец (пленка на подложке) на держатель образца, сфокусируйте падающий луч на его поверхности, а изображение святящегося пятна — на входной щели спектрометра.
5. Установите требуемый диапазон спектрометра; перемещая линзу 2 (см. рис. 4.29), добейтесь максимальной интенсивности регистрируемого спектра; примите данное положение микрометрической подачи линзы за ноль.

6. Запишите спектр люминесценции образца во всех диапазонах длин волн при трех положениях фокусирующей линзы: $x_0 = 0$, $x_1 = 1$, $x_2 = 2$ мм (или других по указанию преподавателя).

7. Повторите пункты 4–6 для второго образца (наноструктура оксида цинка).

8. Оцените плотность мощности излучения на образце при каждом положении фокусирующей линзы.

Обработка и представление результатов

«Сшить» спектры, полученные для разных спектральных диапазонов с некоторым перекрытием диапазонов.

Определить длины волн максимумов полос экситонной и примесной люминесценции.

Аппроксимировать экситонную полосу отдельными пиками гауссовой формы, соответствующими свободному экситону и фононным повторениям.

Построить зависимости параметров гауссовых пиков от плотности мощности.

В отчете представить:

- фотографии микроскопических изображений кристалла (пленки) и наноструктуры оксида цинка;
- спектры люминесценции кристалла и наноструктуры оксида цинка в диапазоне длин волн 330–800 нм;
- значения параметров и зависимости, полученные в результате обработки данных.

Работа 4.4

Изучение линейного магнитооптического эффекта Керра в наноструктурированных ферромагнитных материалах

Цель работы: изучение типов и характеристик линейного магнитооптического эффекта Керра в ферромагнитных наноструктурах и наноразмерных пленках.

Применяемое оборудование: установка для исследования линейного магнитооптического эффекта Керра, включающая в себя источник света (гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм), фотоупругий модулятор, электромагнит, монохроматор, источник тока, синхронный детектор, оптические элементы.

Исследуемые образцы: никелевые фотонные кристаллы со структурой инвертированного опала и электронно-микроскопическими изображениями.

Задание: на установке для исследования линейного магнито-оптического эффекта Керра получить петли гистерезиса для различных длин волн, провести их сравнительный анализ.

Подготовка к выполнению работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с электромагнитом, а также с порядком включения приборов; изучить работы [64–66].

Описание аппаратуры и метода измерений

Фотоупругий модулятор, используемый в лабораторной установке, представляет собой прямоугольный брусок аморфного кварца с собственной частотой 50 кГц. Схема оптической установки представлена на рис. 4.31.

Регистрация петель гистерезиса производится автоматически при помощи программы, написанной в среде программирования *LabView*. Изображение панели управления монохроматором, фотоупругим модулятором и устройством считывания данных представлено на рис. 4.32. На панели устанавливаются следующие параметры: диапазоны измеряемых длин волн, ток, подаваемый на магнит, а также название файла, в который будут записаны данные.

Порядок выполнения работы

! *Перед началом работы обязательно ознакомьтесь с описанием монохроматора и фотоупругого модулятора.*

1. Включите источник света.
2. Включите монохроматор.
3. Включите контроллер фотоупругого модулятора.
4. Включите источник постоянного тока.
5. Включите синхронный детектор.
6. Установите первый образец на держатель образца, сфокусируйте падающий луч на его поверхности линзой 5 (см. рис. 4.31).
7. Запустите программу для управления экспериментальной установкой (`moke.llb`, в появившемся списке выбрать пункт `SpectralMOKE.vi`).

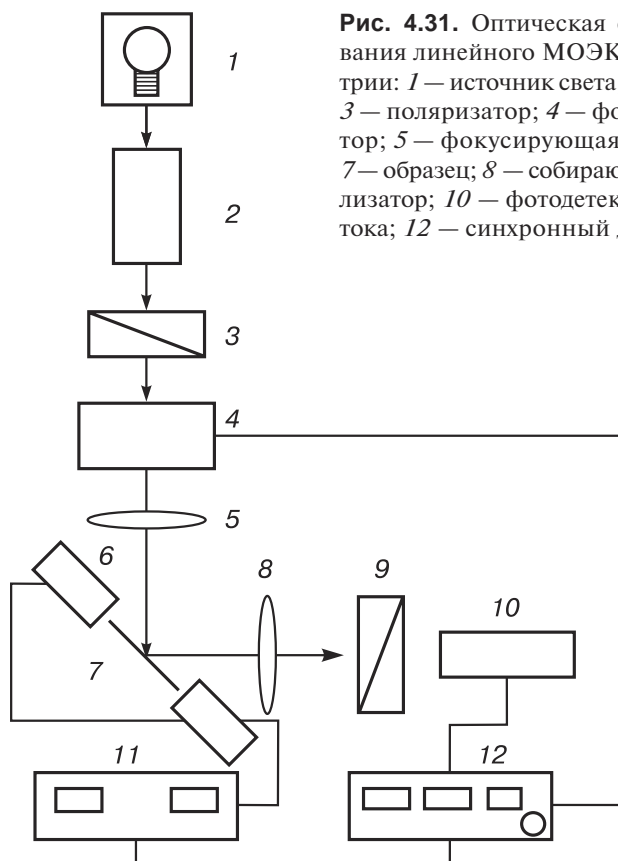


Рис. 4.31. Оптическая схема для исследования линейного МОЭК в полярной геометрии: 1 — источник света; 2 — монохроматор; 3 — поляризатор; 4 — фотоупругий модулятор; 5 — фокусирующая линза; 6 — магнит; 7 — образец; 8 — собирающая линза; 9 — анализатор; 10 — фотодетектор; 11 — источник тока; 12 — синхронный детектор

8. В программе *SpectralMOKE.vi* установите:

- максимальное значение тока, подаваемого на магнит (поле Max Current);
- шаг, с которым будет изменяться значение силы тока во время измерения (поле Step Current);
- значение начальной длины волны (поле Start wavelength);
- значение конечной длины волны (поле End wavelength);
- шаг изменения длины волны (поле Step wavelength).

Данные параметры устанавливаются по заданию преподавателя.

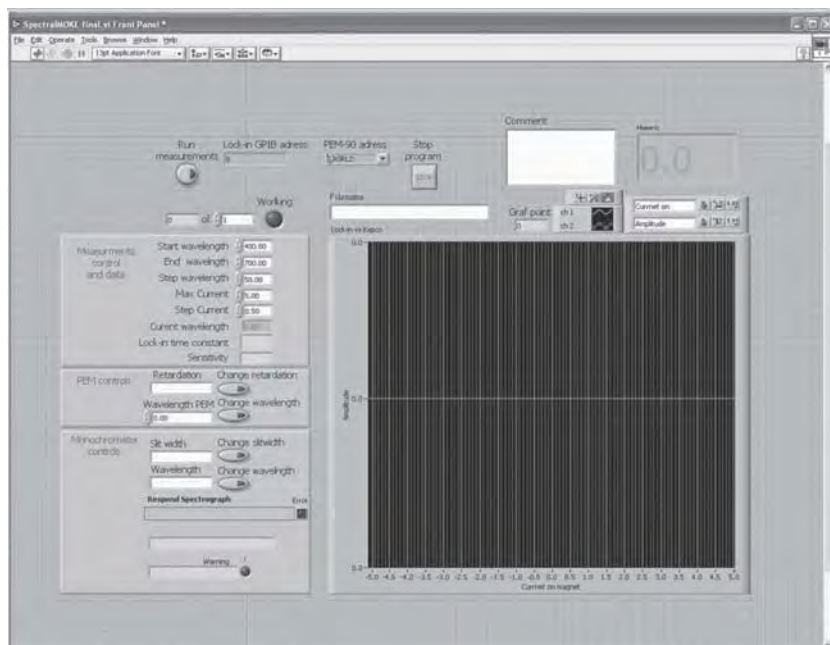


Рис. 4.32. Вид панели управления монохроматором, фотоупругим модулятором и устройством считывания данных

9. В программе *SpectralMOKE.vi* в поле Retardation введите значение 0250, что соответствует работе фотоупругого модулятора в режиме четвертьволновой пластинки.

10. Вращением анализатора 9 добейтесь минимального значения сигнала на дисплее синхронного детектора 12.

11. Введите имя файла в окне Filename программы *SpectralMOKE.vi*. Имя файла должно содержать фамилии студентов, выполняющих измерения, а также номер группы, разделенные знаком «_» (нижнее подчеркивание). Например: «Басов_Прохоров_ЭН108».

12. Для начала измерений на панели управления программы *SpectralMOKE.vi* нажмите кнопку Run measurments.

13. После окончания измерений (файл сохранится без дополнительного запроса) по указанию преподавателя поставьте второй образец и повторите пункты 8–12.

Обработка и представление результатов

Построить графики, содержащие петли гистерезиса для образцов № 1 и № 2.

Сравнить петли гистерезиса для образцов № 1 и № 2, отметить основные особенности петель в зависимости от параметров исследуемых образцов.

Построить зависимость амплитуды петель гистерезиса от длины волны падающего света для двух образцов.

В отчете необходимо представить:

- полученные петли гистерезиса для двух образцов;
- графики зависимости амплитуды петель гистерезиса от длины волны падающего света.

Работа 4.5

Наблюдение аномального двулучепреломления и дихроизма в анизотропных плазмонных метаматериалах

Цель работы: изучение принципов поляриметрической микроспектроскопии на примере анизотропных плазмонных метаматериалов.

Применяемое оборудование: установка для спектрополяриметрии образцов, имеющих субмиллиметровые размеры.

Задание: получить спектры пропускания образцов плазмонных метаматериалов на установке для микроспектрополяриметрии; провести характеристику поляризационных преобразований, производимых образцом анизотропного плазмонного метаматериала; получить величину разницы показателей преломления и коэффициентов экстинкции для двух собственных поляризационных состояний плазмонного метаматериала.

Подготовка к выполнению работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с источником белого света, изучить принцип работы установки для спектрополяриметрии, изучить работы [67–71].

Схема установки для микроспектрополяриметрии

Линейный дихроизм заключается в частичном непропускании одной из поляризационных компонент либо из-за ее поглощения,

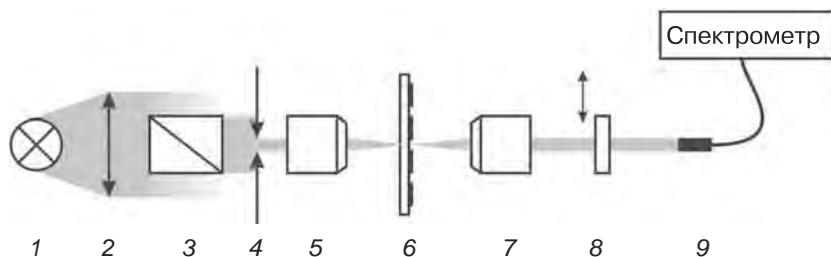


Рис. 4.33. Оптическая схема лабораторной установки: 1 — лампа накаливания; 2 — коллимирующая собирающая линза; 3 — призма Глана; 4 — диафрагма; 5 — фокусирующий объектив; 6 — образец; 7 — собирающий объектив; 8 — анализатор; 9 — вход в оптоволокно

либо вследствие отражения. Это явление наблюдается только в оптически анизотропных средах при наличии двойного лучепреломления. Рассмотрим установку, позволяющую наблюдать оба эффекта.

Установка, используемая в работе (рис. 4.33), позволяет измерять спектры пропускания образцов с линейными размерами вплоть до 20 мкм. С помощью нее также возможно следить за изменением состояния поляризации света в образце.

В качестве источника света используется лампа накаливания с потребляемой мощностью 100 Вт. За лампой устанавливается собирающая линза с фокусным расстоянием 5 см, формирующая изображение нити лампы на бесконечности. При этом угловая расходимость света после линзы должна составлять не больше 5° . Белый свет нужной поляризации формируется с помощью призмы Глана. Фокусировка света на поверхность образца производится планапохроматическим объективом с числовой апертурой, равной 0,3, корректирующим хроматические aberrации. Перед фокусирующим объективом помещается ирисовая диафрагма так, чтобы ее изображение создавалось в плоскости образца. В случае равномерной засветки диафрагмы волновой фронт в плоскости образца имеет профиль *top-hat*, т. е. волновой фронт, близкий к плоскому. Перпендикулярно оптической оси помещается образец. Для выделения сигнала, прошедшего через образец, с помощью аналогичного объектива увеличенное в десять раз изображение обратной стороны образца создается на торце оптического волокна с диаметром сердцевины 600 мкм. Сигнал по оптоволокну передается на входную щель решеточного спектрометра, оснащенного

кремниевой ПЗС-линейкой и регистрирующего спектры излучения в диапазоне от 200 до 1000 нм.

Порядок выполнения работы

! **Внимание!** При выполнении действий с образцом необходимо использовать перчатки.

1. Включите персональный компьютер, запустите программу *ccdtool.exe*.

2. Перед лампой накаливания установите коллимирующую линзу и создайте изображение нити накала на бесконечности. Убедитесь, что угловая расходимость светового пучка не превышает 5° .

3. Установите призму Глана после линзы перпендикулярно оптической оси.

4. За призмой Глана в центре пучка установите диафрагму.

5. На расстоянии 5–6 см от диафрагмы установите подачу фокусирующего объектива так, чтобы при ее перемещении объектив оставался на оптической оси.

6. Установите собирающий объектив конфокально с фокусирующим.

7. Позади объективов вдоль оптической оси установите держатель оптоволокну, ведущего к спектрометру.

8. Выберите такое положение объективов, при котором изображение диафрагмы формировалось бы в плоскости торца оптоволокну.

9. Установите образец между объективами так, чтобы его изображение появилось на торце оптоволокну.

! При возникновении вопросов по юстировке схемы обращайтесь к лаборанту.

10. Измерьте нормировочный спектр кварцевой подложки.

11. Измерьте спектры образца в линейно поляризованном свете для четырех различных ориентации призмы Глана.

12. Установите анализатор и для этих же положений призмы Глана, снимите спектры пропускания для разных значений угла поворота анализатора — от 0 до 180° с шагом в 10° .

13. Все измерения необходимо провести не менее 3 раз для оценки погрешности эксперимента.

Обработка и представление результатов

Проанализировать спектры пропускания в линейном свете, определить положения резонансов пропускания.

Для резонансов пропускания построить зависимость пропускания от угла ориентации анализатора. Аппроксимировать эти зависимости законом Малюса.

Ввести значения эллиптичности и угла поворота поляризации для измеренных углов ориентации поляризации падающего излучения в окно программного обеспечения. Записать получившиеся значения разницы показателей преломления и коэффициентов поглощения.

В отчете представить:

- спектры пропускания линейно поляризованного света образцами плазмонных метаматериалов;
- зависимости, аппроксимированные законом Малюса;
- значения разницы показателя преломления и коэффициента поглощения для ортогональных линейных поляризаций.

Сравнить полученное значение разницы показателей преломления с ее значениями для распространенных двулучепреломляющих кристаллов, взятых из литературных источников.

Часть 5

Манипулирование нанообъектами и управление наноперемещениями

Физические принципы оптического манипулирования одиночными микро- и наночастицами

Многие научные задачи, в том числе и микробиологические, могут быть решены при манипуляции микрообъектами. При этом желательно, чтобы манипуляция не приводила к разрушению или повреждению образцов. Это осуществимо с использованием так называемого *оптического пинцета*. Суть метода заключается в захвате микрообъектов с помощью лазерного луча посредством действия сил давления света. Длину волны выбирают таким образом, чтобы вещество захватываемых объектов не поглощало на этой длине волны во избежание перегрева и разрушения образцов. Как правило, исследования проводят на растворах, содержащих наночастицы, что позволяет исследовать сами наночастицы, без учета их взаимодействия с подложкой, зондом и т. п.

Уникальной особенностью оптического пинцета является возможность изучения свойств одиночных частиц без учета влияния ближайшего окружения. Поэтому среда, в которой находятся частицы, должна быть однородной, а силы, действующие на частицы со стороны среды, — минимальными. Существуют различные методы приготовления образцов для оптического пинцета. Наиболее распространенным является помещение исследуемых объектов в жидкую среду. В биологических приложениях, к примеру, это позволяет наблюдать живые биологические микрообъекты в их естественной среде обитания. Существуют разновидности оптических пинцетов, позволяющих захватывать частицы в газовой среде под низким давлением, но они гораздо менее распространены и области их применения ограничены.

На отдельную наночастицу, находящуюся в стационарном растворе в области фокусировки лазерного луча, действует несколько

сил. Прежде всего, это механические силы — сила тяжести mg , пропорциональная массе частицы и всегда направленная вниз. Также на частицу, находящуюся в растворе, будет действовать сила Архимеда. Эта сила всегда направлена вверх и определяется по формуле:

$$F_{\text{arch}} = \rho_{\text{liq}} g V_{\text{part}},$$

где ρ_{liq} — плотность жидкости; g — ускорение свободного падения; V_{part} — объем частицы.

Если частица движется в растворе, то на нее будет действовать сила вязкого трения, которая определяется по формуле Стокса:

$$F_{\text{frict}} = -6\pi\eta rv,$$

где η — вязкость раствора; r — радиус наночастицы; v — ее скорость.

В случае, когда частица находится на поверхности раствора (рис. 5.1), на нее еще будет действовать сила поверхностного натяжения F_{surf} . Она действует на частицу перпендикулярно поверхности жидкости и направлена внутрь раствора, если частица является смачиваемой, и наружу, если частица несмачиваема.

Со стороны сфокусированного лазерного луча на частицу будут в основном действовать две радиационные силы: сила светового давления и градиентная сила. Сила светового давления возникает вследствие отражения света от частицы, а градиентная сила обусловлена преломлением света в частице.

В связи с тем, что оптические силы чувствительны к малым возмущениям различных параметров захвата, к которым могут относиться, например, характеристики частиц и растворителя, теоретическое вычисление никогда не заменит прямые измерения. Сравнение эксперимента и модели может также выявить присутствие других сил. Такой силой, например, является радиометрическая сила. Она обусловлена тем, что молекулы растворителя,

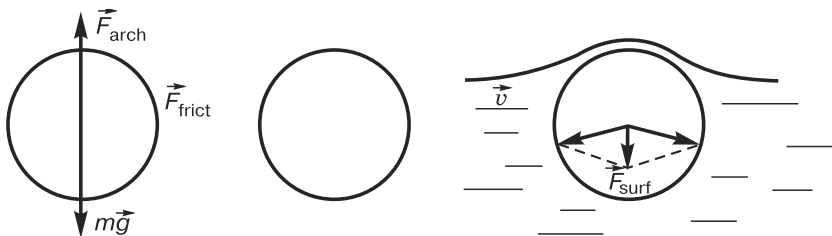


Рис. 5.1. Силы, действующие на микрочастицу в растворе

находящиеся около освещенной стороны частицы, имеют большие импульсы, нежели те, которые находятся за частицей. Таким образом, молекулы раствора, находящиеся у освещенной стороны наночастицы, действуют на нее с большими силами, чем находящиеся с неосвещенной стороны.

Основное соотношение, связывающее силу захвата и мощность лазерного излучения, можно записать в следующем виде:

$$F = Q \frac{n_{\text{sol}} P}{c}, \quad (5.1)$$

где Q — безразмерный параметр эффективности захвата, характеризующий данный оптический пинцет; n_{sol} — показатель преломления среды; P — мощность лазерного излучения; c — скорость света в вакууме. Величина Q зависит от числовой апертуры объектива, размера перетяжки пучка в области его фокусировки, длины волны, состояния поляризации и структуры моды лазерного излучения, а также от показателя преломления, размера и геометрии частицы.

Существует две теоретические модели, описывающие воздействие световых сил на нано- и микрочастицы. Первая модель опирается на теорию, основанную на законах электродинамики. Она применима в случае, когда размер захватываемой частицы много меньше, чем длина волны лазерного излучения. Согласно этой модели, частица представляется в виде точечного диполя, находящегося в электромагнитном поле лазерного луча. Сила, действующая на нее, складывается из двух компонент: первая отвечает за градиентную силу, а вторая — за силу светового давления.

Сила давления света в этом приближении определяется следующей формулой:

$$F_{\text{press}} = n_{\text{sol}} S \frac{\sigma}{c}, \quad (5.2)$$

где σ — сечение рассеяния Рэлея для сферы с радиусом r ; S — среднее по времени значение вектора Умова–Пойнтинга падающей волны. Сила давления света пропорциональна потоку энергии в электромагнитной волне и действует вдоль направления распространения света.

Градиентная сила — это сила Лоренца, действующая на диполь, индуцированный световым полем. Она выражается формулой

$$F_{\text{grad}} = \frac{\alpha}{2} \nabla \langle E^2 \rangle, \quad (5.3)$$

где α — поляризуемость частицы; $\langle E^2 \rangle$ — среднее по времени значение квадрата напряженности электрического поля. Градиентная сила пропорциональна и параллельна градиенту плотности энергии $\nabla \langle E^2 \rangle$ в электромагнитной волне.

Хотя разложение полной силы, действующей на частицу, на градиентную силу и силу давления света не поддается точной интерпретации, тем не менее терминология в данном случае сохраняется.

Вторая модель, используемая для описания сил захвата нано- и микрочастиц, учитывает рассеяние частиц и градиентные силы. Она применима тогда, когда размер частицы много больше, чем длина волны лазерного излучения. В этом случае для вычисления радиационных сил используются законы лучевой оптики. По определению, в этом приближении пренебрегают дифракционными эффектами.

Лучи света, преломляясь и отражаясь на поверхности частицы, приводят к возникновению оптических сил. Сила F , действующая на частицу со стороны одного луча света, дается следующим выражением:

$$F = F_{\text{press}} i + F_{\text{grad}} k, \quad (5.4)$$

где i и k — единичные векторы, соответственно, параллельный и перпендикулярный направлению падающего луча. Значения F_{press} и F_{grad} определяются из следующих соотношений:

$$F_{\text{press}} = \frac{n_{\text{sol}} P}{c} \left\{ 1 + R \cos 2\theta - \frac{T^2 [\sin(2\theta - 2\varepsilon) + R \cos 2\theta]}{1 + R^2 + 2R \cos 2\varepsilon} \right\}; \quad (5.5)$$

$$F_{\text{grad}} = \frac{n_{\text{sol}} P}{c} \left\{ 1 + R \cos 2\theta - \frac{T^2 [\sin(2\theta - 2\varepsilon) + R \sin 2\theta]}{1 + R^2 + 2R \cos 2\varepsilon} \right\}. \quad (5.6)$$

Здесь R и T — коэффициенты Френеля для отражения и пропускания света; θ и ε — углы отражения и преломления света; P — мощность светового луча. Согласно [70], коэффициенты при векторах i и k в (5.4) представляют собой силу давления света и градиентную силу соответственно. Каждая из этих сил также включает в себя силы, действующие на частицу со стороны преломленных и отраженных внутри нее лучей. Полная сила, действующая на частицу со стороны пучка с определенным профилем (распределением интенсивности), является векторной суммой сил, относящихся ко всем составляющим лазерный пучок лучам. Таким образом, после

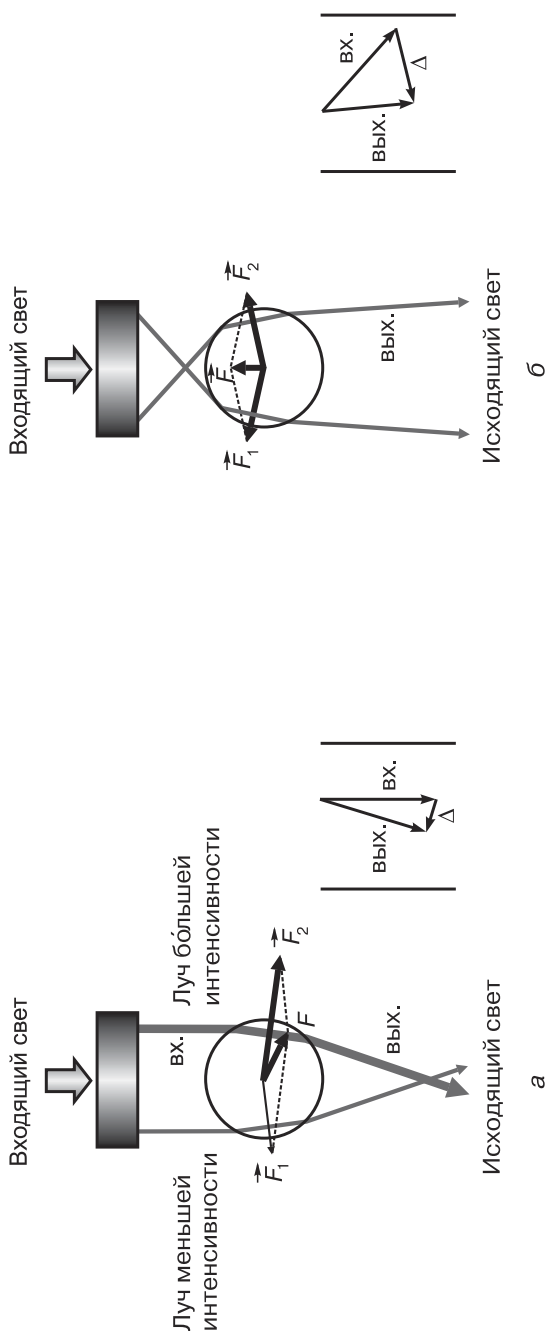


Рис. 5.2. Прохождение лазерного пучка через сферическую частицу: *а* — случай нефокусированного лазерного пучка (здесь центр микрочастицы находится левее оси пучка; F_1 — сила, действующая на микрочастицу со стороны луча меньшей интенсивности; F_2 — сила, действующая на нее со стороны луча большей интенсивности; результирующая сила $F = F_1 + F_2$ направлена в область максимальной интенсивности света, т. е. по направлению к оси пучка); *б* — случай сфокусированного лазерного пучка (здесь центр микрочастицы находится на оси пучка, а результирующая радиационная сила направлена вдоль оси пучка к точке его фокусировки)

интегрирования выражения для силы по всем углам падения θ получаем полную радиационную силу, действующую на частицу.

Принцип действия световых сил состоит в следующем. Проходящие через частицу или отражающиеся от нее лучи света обладают импульсом, который при преломлении или отражении изменяет свое направление. Согласно закону сохранения импульса, отраженные или преломленные в сферической частице лучи передают ей импульс, равный по модулю и противоположный по направлению вектору изменения импульса света. Тогда, согласно второму закону Ньютона, изменение светового импульса в частице порождает действующую на нее силу. Для того чтобы произвести стабильный захват отдельной микрочастицы, требуется большой градиент интенсивности света. Оптические микроскопы с большим увеличением, порядка $\times 1500$, как правило, оснащены объективами с большой числовой апертурой. Такие объективы позволяют создать требуемый градиент световой интенсивности. Радиационные силы, воздействующие, например, на полистирольную микрочастицу размером 5 мкм, имеют порядок величины $10^{-12} \div 10^{-11}$ Н. В то же время в водном растворе на нее действует сила

$$|mg - F_{\text{arch}}| = (\rho_{\text{part}} - \rho_{\text{sol}})V_{\text{part}}, \quad (5.7)$$

которая имеет порядок 10^{-13} Н. Здесь F_{arch} — выталкивающая сила; ρ — плотности частицы и растворителя; V_{part} — объем частицы. В присутствии лазерного излучения такая микрочастица будет удерживаться в области его фокусировки, а в его отсутствие — плавно оседать на дно.

На рис. 5.2 показано, каким образом возникает градиентная сила, действующая на частицу со стороны лазерного пучка.

Пьезоэффект и наноперемещения

Работа различных приборов пьезоэлектроники основана на пьезоэлектрическом эффекте, который был открыт в 1880 г. французскими учеными П. Кюри и Ж. Кюри. Слово «пьезоэлектричество» означает «электричество от давления». Прямой пьезоэлектрический эффект, или просто — пьезоэффект, состоит в том, что при оказании давления на некоторые кристаллические тела, называемые пьезоэлектриками, на противоположных гранях этих тел возникают равные по величине, но разные по знаку электрические

заряды. Если изменить направление деформации, т. е. не сжимать, а растягивать пьезоэлектрик, заряды на гранях изменят знак на обратный.

К пьезоэлектрикам относятся некоторые естественные или искусственные кристаллы, например, кварц или сегнетову соль, а также специальные пьезоэлектрические материалы, например, титанат бария. Кроме прямого пьезоэффекта применяется также и обратный пьезоэффект, который состоит в том, что под действием электрического поля пьезоэлектрик сжимается или расширяется в зависимости от направления вектора напряженности поля. Данный эффект используется в кварцевых резонаторах, применяемых для стабилизации частоты, высокоточных пьезоманипуляторах. У кристаллических пьезоэлектриков интенсивность прямого и обратного пьезоэффекта зависит от того, как направлена относительно осей кристалла механическая сила или напряженность электрического поля.

Для практических целей применяют пьезоэлементы различной формы: прямоугольные или круглые пластинки, цилиндры, кольца. Из кристаллов такие пьезоэлементы вырезают определенным образом, соблюдая при этом ориентировку относительно осей кристалла. Пьезоэлемент помещают между металлическими обкладками или наносят металлические пленки на противоположные грани пьезоэлемента. Таким образом, получается конденсатор с диэлектриком из пьезоэлектрика. Если к такому пьезоэлементу подвести напряжение, то пьезоэлемент за счет обратного пьезоэффекта в зависимости от полярности напряжения будет сжиматься и расширяться.

Относительное изменение размеров пьезоэлементов на основе пьезокерамики при подаче максимально допустимого напряжения составляет $10^{-4} \div 10^{-3}$, на основе монокристаллов — $10^{-5} \div 10^{-4}$. Перемещение различных пьезоэлектрических материалов на

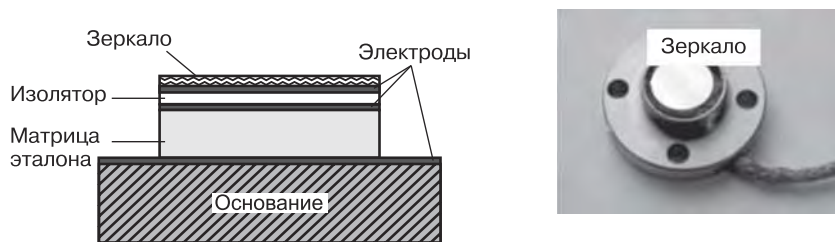


Рис. 5.3. Конструкция и внешний вид нанозаталона

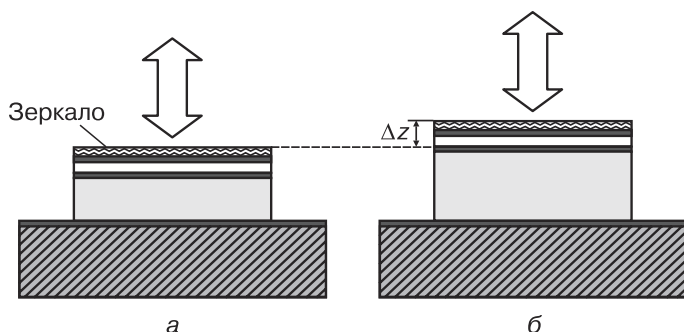


Рис. 5.4. Применение наноэталонов в интерферометре: передача линейных размеров по оси z до подачи (а) и после подачи (б) управляющего напряжения

основе пьезокерамики характеризуется рядом недостатков типа нелинейности и гистерезиса, тогда как пьезоматериалы на основе монокристаллических материалов типа кварца, ниобата лития и других соединений обеспечивают высокоточное перемещение без этих недостатков.

Наноэталон (рис. 5.3) предназначен для передачи линейных размеров в нанометровом диапазоне с разрешающей способностью в сотые, вплоть до тысячных долей нанометра (пикометров). Основное применение наноэталонов находят в зондовой и электронной микроскопии, оптической интерферометрии, хемометрии, наноэлектронике, нанооптике, наномеханике для проведения высокоточных измерений в нанометровом диапазоне и создания устройств на основе квантоворазмерных эффектов, тестирования динамических характеристик систем стабилизации положения зондов и измерительных систем на основе интерферометров (рис. 5.4).

Контрольные вопросы

1. Что такое броуновское движение? Какими физическими параметрами частиц и растворителя определяется броуновское движение микро- и наночастиц?
2. Чем определяется размер перетяжки сфокусированного лазерного луча?
3. Что такое световое давление?
4. Почему оптическое манипулирование микрочастицами проводится в растворе?

5. Как влияет числовая апертура микроскопа на процесс оптического захвата микрочастиц?
6. Какие требования на размер микро- и наночастиц накладываются в методике оптического пинцета?
7. Как подготавливается микрокювета? Каковы требования на толщину покровных стекол и концентрацию микрочастиц?
8. С какой целью применяют иммерсирование микрокюветы?
9. Изобразите устройство оптического пинцета и укажите роль отдельных его частей.
10. Назовите типы пьезоэффектов и расскажите о физике процессов в пьезоматериалах.
11. Какие типы пьезоматериалов используются в технике? Проведите их краткое сравнение.
12. Как зависит величина перемещения от управляющего напряжения? Опишите явление гистерезиса в пьезоматериалах.
13. Каков максимальный диапазон перемещения пьезоманипуляторов? Перечислите факторы, ограничивающие его.
14. Расскажите о принципе измерения перемещений с помощью интерферометра Майкельсона и основных факторах, влияющих на точность измерений в нанометровом диапазоне.
15. Как проводится обработка результатов измерений полученных с помощью интерферометра? Какой способ повышения отношения сигнал/шум вы знаете?
16. Проведите краткое сравнение типов линейных мер, используемых для калибровки в нанометровом диапазоне.
17. Как влияет скорость проведения измерений на точность калибровки?
18. Как проводится калибровка с помощью динамических нанокалибров; калибровка на основе статических линейных мер?

Работа 5.1

Манипулирование микро- и наночастицами в оптическом пинцете

Цель работы: изучение физических принципов оптического манипулирования отдельными нано- и микрочастицами.

Применяемое оборудование: установка для оптического манипулирования одиночными нано- и микрочастицами (оптический пинцет) на базе металлоиммерсионного микроскопа; оборудование для изготовления оптических микрокювет и для визуализации оптического захвата.

Задание: на установке оптического манипулирования одиночными нано- и микрочастицами осуществить оптический захват одиночной микрочастицы; исследовать возможность трехмерного манипулирования одиночной частицей.

Подготовка к выполнению работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с непрерывным лазером инфракрасного диапазона; изучить принцип работы установки, ознакомиться с порядком работы на оптическом микроскопе; изучить работы [70–73].

Описание аппаратуры и метода измерений

В установке оптического пинцета используется металлографический микроскоп МИМ-7 (рис. 5.5 и 5.6), который предназначен для наблюдения и фотографирования микроструктуры металлов в светлом и темном полях и в поляризованном свете.

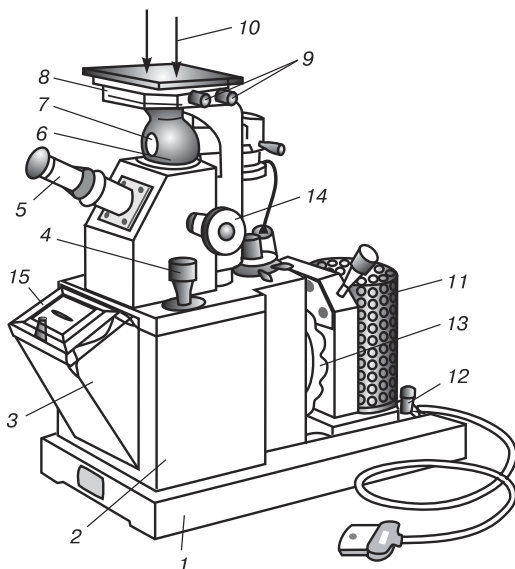


Рис. 5.5. Металлографический микроскоп МИМ-7: 1 — основание; 2 — корпус; 3 — фотокамера; 4 — устройство микрометрической подачи объектива; 5 — визуальный тубус; 6 — рукоятка иллюминатора; 7 — иллюминатор; 8 — предметный стол; 9 — рукоятка перемещения стола; 10 — клеммы; 11 — осветитель; 12 — стопорное устройство осветителя; 13 — рукоятка светофильтров; 14 — рукоятка грубого движения стола; 15 — рамка с матовым стеклом

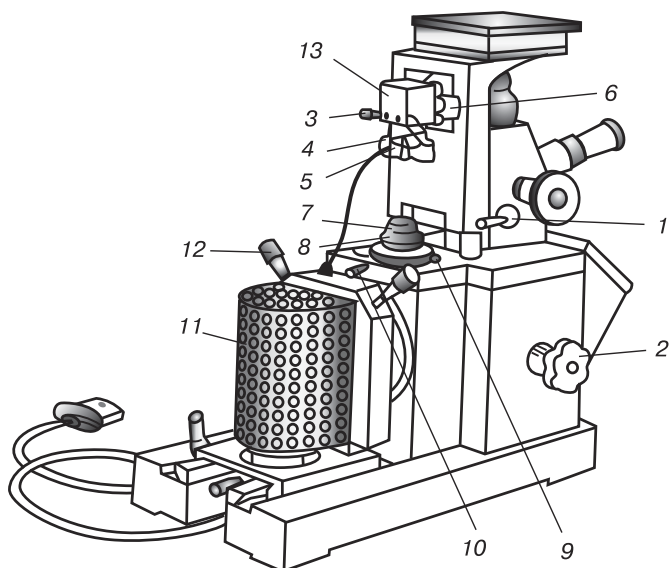


Рис. 5.6. Микроскоп МИМ-7 (вид с торца): 1 — стопорное устройство грубой подачи предметного стола; 2 — рукоятка окуляров; 3 — центрировочные винты полевой диафрагмы; 4 — рукоятка полевой диафрагмы; 5 — фотозатвор; 6 — рамка с дополнительными линзами; 7 — оправа осветительной линзы; 8 — кольцо апертурной диафрагмы; 9 — винт смещения апертурной диафрагмы; 10 — стопорный винт; 11 — осветитель; 12 — центрировочные винты; 13 — кожух пентапризмы

В микроскопе МИМ-7 предметный столик находится над объективом, следовательно, на его основе можно построить лазерный пинцет с подачей лазерного луча снизу. Максимальное увеличение данного микроскопа достигает $\times 1440$. Кратность самого сильного объектива, прилагающегося к нему в комплекте, равна $\times 95$. Это ахроматический иммерсионный объектив с числовой апертурой, равной 1,25, и фокусным расстоянием $f = 2,77$ мм. Диаметр входной апертуры объектива $D_{\text{obj}} \sim 5$ мм. Используется также безыммерсионный объектив ПЛАН АПО с числовой апертурой, равной 0,95, и $f = 4,00$ мм. Захват частиц наблюдается в случае обоих объективов, но использование второго значительно удобнее благодаря отсутствию необходимости в иммерсии.

Для использования микроскопа МИМ-7 в качестве оптического пинцета в его конструкцию внесено несколько изменений. Визуальный контроль проводится с помощью ПЗС-камеры с

высоким разрешением. Изображение на ПЗС-матрице формируется с помощью системы фотоокуляров. Размер видимой области составляет примерно 150×200 мкм для иммерсионного объектива и чуть больше для безыммерсионного. Сигнал с ПЗС-камеры в режиме реального времени обрабатывается с помощью персонального компьютера с временным разрешением 25 Гц (0,04 с). Освещение образца производится в геометрии «на просвет», для этого использован внешний осветитель, закрепленный в штативе над образцом.

Лазерный луч для захвата частиц подается снизу вместо луча штатного осветителя (при этом все лишние элементы осветителя исключены из установки). Вместо делительной пластинки поставлено многослойное диэлектрическое зеркало. Это зеркало обеспечивает практически 100%-е отражение для лазерного луча на длине волны 1064 нм и достаточное для визуального контроля пропускание видимого света. Крепление зеркала обеспечивает юстировку по всем направлениям для совмещения лазерного луча с оптической осью установки. Для наиболее эффективного захвата используется формирователь пучка, состоящий из двух линз и расширяющий лазерный пучок от первоначального диаметра (1,5 мм) до диаметра входного отверстия объектива (6,0 мм). Крепление линз формирователя пучка также обеспечивает юстировку по всем направлениям. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 5.7.

В качестве лазера был выбран непрерывный одномодовый Nd:YAG-лазер с диодной накачкой. Мощность лазера составляет 100 мВт и поддерживается постоянной с помощью цепи обратной связи, встроенной в лазерный модуль. Питание лазера осуществляется от стандартного источника напряжения. Длина волны излучения лазера — 1064 нм. Это позволяет работать с частицами оксида кремния, полистирола и других веществ в области их прозрачности.

Суспензии микрочастиц необходимо растворить в воде до такой концентрации, чтобы в поле зрения микроскопа ($\sim 200 \times 200 \times 5$ мкм) попадало порядка 10 частиц. Необходимая концентрация частиц подбирается эмпирически. Для создания микрокуветы небольшой объем раствора частиц (несколько микролитров) помещается на покровное стекло толщиной 120 мкм. Затем по периметру капли раствора частиц наносится вакуумная смазка, обеспечивающая необходимую толщину зазора между стеклами. Сверху плотно прижимается второе покровное стекло, что обеспечивает герметичность ячейки, предохраняет образцы от высыхания и позволяет проводить длительные эксперименты. Толщина зазора между двумя

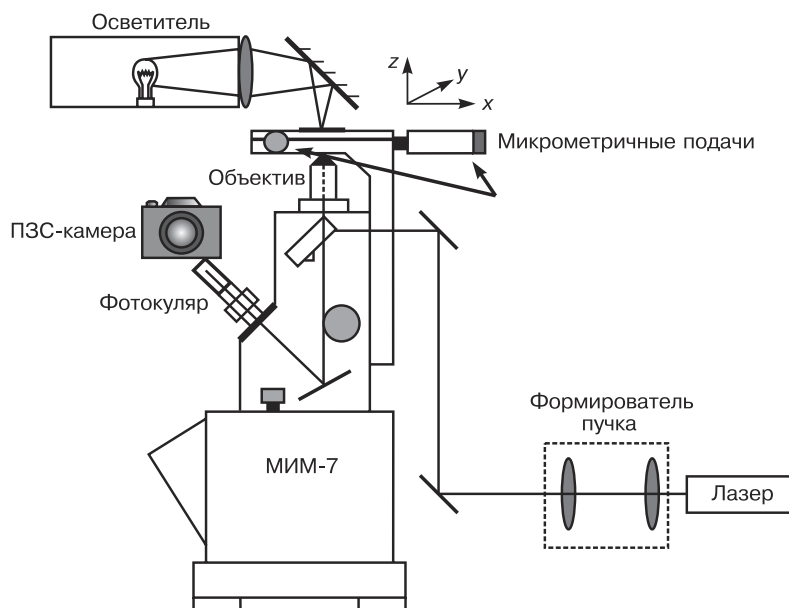


Рис. 5.7. Схема экспериментальной установки оптического пинцета

покрывными стеклами измеряется с помощью перефокусировки на верхнюю и нижнюю плоскости зазора и определению смещения объектива по шкале тонкой трехмикронной подачи и должна составлять от 50 до 200 мкм (схема на рис. 5.8).

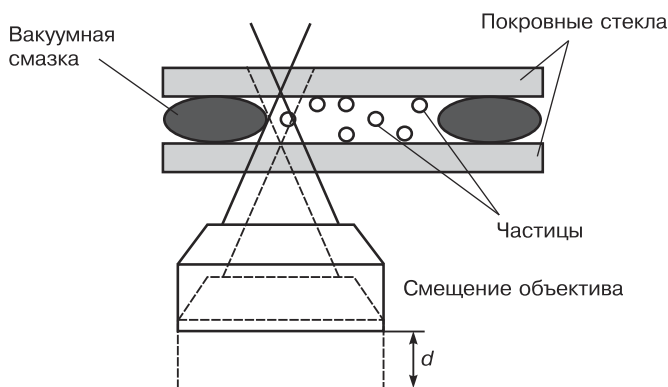


Рис. 5.8. Схема микроюветы для оптического пинцета

Захват прозрачных диэлектрических частиц производится с использованием иммерсионного объектива с числовой апертурой, равной 1,25. Наилучшие условия захвата должны наблюдаться вблизи нижнего покровного стекла. Это связано с тем, что отраженный от верхнего покровного стекла лазерный пучок успевает достаточно разойтись к точке захвата и не искажает формы ловушки. В ходе работы можно проводить захват как одиночных, так и нескольких частиц.

Порядок выполнения работы

! **Внимание!** При выполнении действий с микрокюветой необходимо использовать перчатки. Оптический пинцет собран с использованием лазера инфракрасного диапазона. Все работы по юстировке пинцета проводятся с применением защитных очков.

1. Разведите в дистиллированной воде суспензии микрочастиц диоксида кремния или полистирола диаметром 2–4 мкм и наночастиц диаметром 200–300 нм.

2. Сделайте две микрокюветы с водным раствором микро- и наночастиц.

3. Ознакомьтесь с установкой оптического пинцета, определив назначение каждого из узлов.

4. Включите установку оптического пинцета согласно прилагаемой инструкции (захватывающий лазер на этом этапе остается выключенным) и поместите в нее микрокювету. Получите на экране монитора изображение микрочастиц в микрокювете, снятое ПЗС-матрицей, запишите в файл полученное изображение.

5. Включите питание захватывающего лазера, слабыми перемещениями основного объектива выведите на экран монитора интерференционные картины при прохождении фокуса луча захватывающего лазера через нижнюю и верхнюю границы микрокюветы. Запишите в файл полученные изображения.

6. Вращением микровинтов двухкоординатного столика крепления микрокюветы подведите микрочастицу к области перетяжки захватывающего лазера. Осуществите оптический захват микрочастицы в оптическую ловушку.

7. Перемещением микровинтов продемонстрируйте возможность контролируемого перемещения захваченной микрочастицы. Запишите в файл видеоролик, иллюстрирующий захват и управление пространственным положением микрочастицы.

8. Включите питание квадрантного фотодиода (КФД) и снимите с помощью аналого-цифрового преобразователя временную зависимость сигнала КФД при захвате микрочастицы. Запишите несколько зависимостей при различных реализациях захвата.

9. Установите кювету с суспензией наночастиц, осуществите оптический захват нескольких наночастиц, запишите видеоролик, иллюстрирующий образование сгустка наночастиц в оптической ловушке.

Обработка и представление результатов

С использованием предлагаемого программного обеспечения провести анализ полученных временных зависимостей и оценить основные параметры оптической ловушки — жесткость и средний размер.

В отчете представить:

- фотографии микрочастиц в микрокювете, снятые ПЗС-матрицей микроскопа;
- фотографии интерференционных картин при прохождении фокуса луча захватывающего лазера через нижнюю и верхнюю границы микрокюветы;
- фотографии из видеоролика, иллюстрирующие захват и управление пространственным положением микрочастицы;
- фотографии из видеоролика, иллюстрирующие образование сгустка наночастиц в оптической ловушке;
- оценки основных параметров оптической ловушки — жесткости и ее среднего размера.

Работа 5.2

Измерение управляемого перемещения эталона в нанометровом диапазоне

Цель работы: измерение зависимости величины перемещения наноэталона на основе материала с обратным пьезоэффектом под воздействием управляющего напряжения.

Применяемое оборудование: наноэталон на основе материала с обратным пьезоэффектом; оптический интерферометр Майкельсона; электронный блок питания с регулируемым напряжением; цифровой вольтметр; электронная схема управления лазером; персональный компьютер со специализированным программным обеспечением.

Описание аппаратуры

Блок-схема и фотография лабораторной установки приведены на рис. 5.9 и 5.10.

Передача линейного размера от эталона в измерительный прибор производится путем управляемого перемещения поверхности эталона на заданное расстояние и измерения данного перемещения в аттестуемой установке. Определение динамических характеристик выполняется при подаче импульсного управляющего напряжения на эталон и измерении переходной характеристики измеряющей системы.

Эталон (образец, закрепляемый в тестируемом оборудовании) обеспечивает высокую устойчивость к внешним воздействиям и может использоваться в обычных лабораторных условиях. Выпускаются эталоны двух типов — обеспечивающие перемещение по нормали и по горизонтали к поверхности.

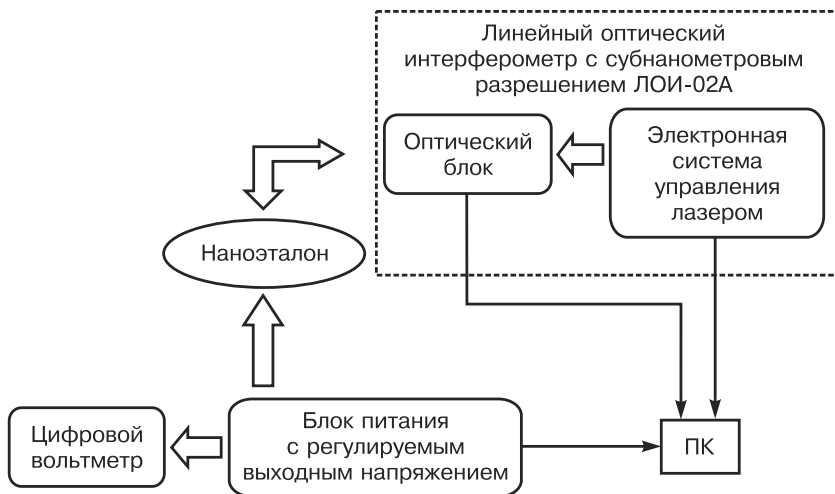


Рис. 5.9. Блок-схема лабораторной установки



Рис. 5.10. Фотография лабораторной установки в составе ноутбука, цифрового вольтметра, блока питания с регулируемым выходным напряжением, линейного оптического интерферометра с субнанометровым разрешением

Управление перемещением наноэталоны осуществляется от электронного блока с регулируемым напряжением (рис. 5.11). Он обеспечивает: плавную регулировку напряжения от 0 до 1000 В



Рис. 5.11. Электронный блок с регулируемым напряжением

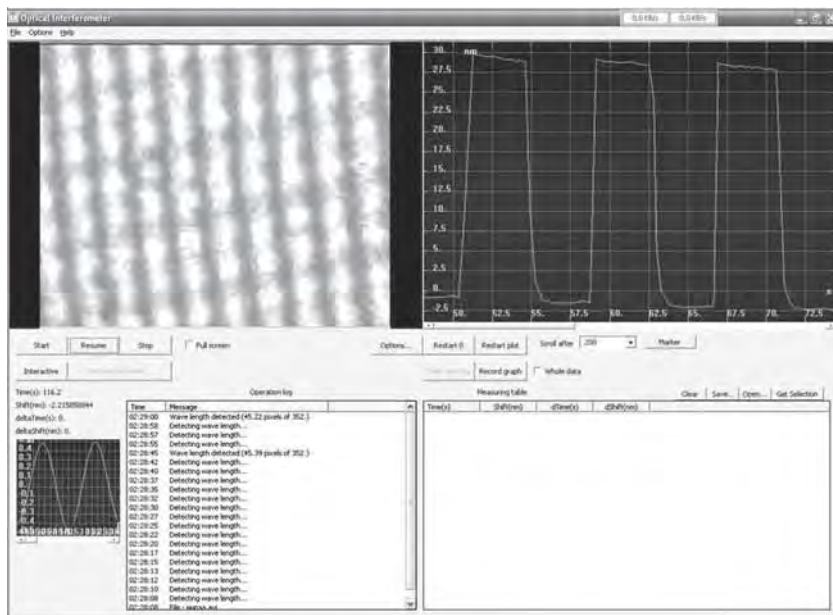


Рис. 5.12. Диалоговое окно программы *Optical Interferometer.exe*

(контроль осуществляется внешним вольтметром); переключение полярности; автоматическое управление выходным напряжением при включении режима генерации прямоугольного импульса. Питание блока осуществляется от USB-источника.

Результаты измерений перемещения отображаются с помощью специализированного программного обеспечения на экране компьютера (рис. 5.12).

Порядок работы с нанометрологическим комплексом

1. Подключите все компоненты нанометрологического комплекса как показано на блок-схеме (см. рис. 5.9).
2. Подключите интерферометр к интерфейсу USB вашего компьютера.
3. Закрепите наноэтalon на интерферометре так, чтобы зеркало образца находилось напротив измерительного отверстия оптического блока на расстоянии 15 мм от основания (рис. 5.13).



Рис. 5.13. Наноэталонный оптический блок

4. Запустите программу *Optical Interferometer.exe* и убедитесь в наличии изображения (рис. 5.14, *а*).

5. Усиьте контрастность интерференционной картины на экране компьютера путем плавного перемещения эталона вдоль направляющих (рис. 5.14, *б*).

6. С помощью котировочных винтов наклона зеркала добейтесь того, чтобы на экране было 10–20 полос (рис. 5.15).

7. Нажмите кнопку *Restart* в правой части окна программного интерфейса.

8. Дождитесь появления графика в правой части экрана.

9. Установите переключатель полярности в положение «+» (см. рис. 5.11).

10. Включите цифровой вольтметр.

11. Включите поворотом по часовой стрелки потенциометра блок питания; при этом загорится красный светодиод.

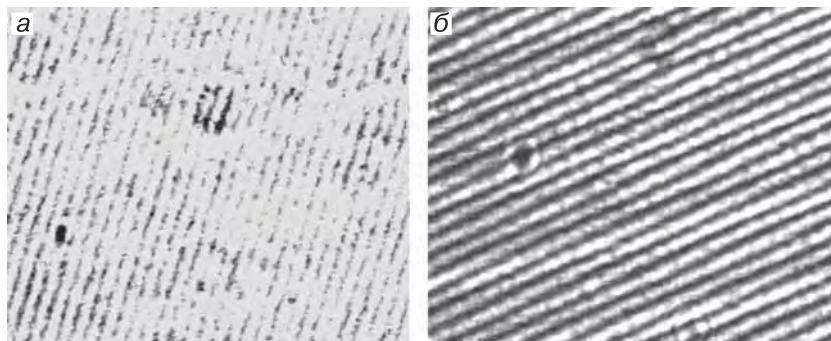


Рис. 5.14. Интерференционная картина при установке положения эталона

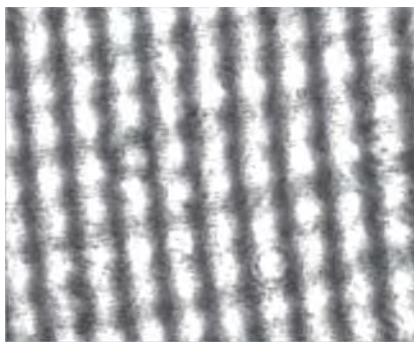


Рис. 5.15. Интерференционная картина после установки угла наклона зеркала интерферометра

12. Установите максимальную величину напряжения (100 В).
13. Включите генератор прямоугольных импульсов.
14. На правом экране наблюдайте график, соответствующий перемещению зеркала наносталона.
15. Остановите процесс отображения графика, нажав на кнопку *Pause* в левой части окна программы и отключив генератор прямоугольных импульсов.
16. Пользуясь кнопкой *Marker* в правой части окна программы, на графике курсором отметьте две точки, соответствующие основанию и вершине импульса (рис. 5.16).

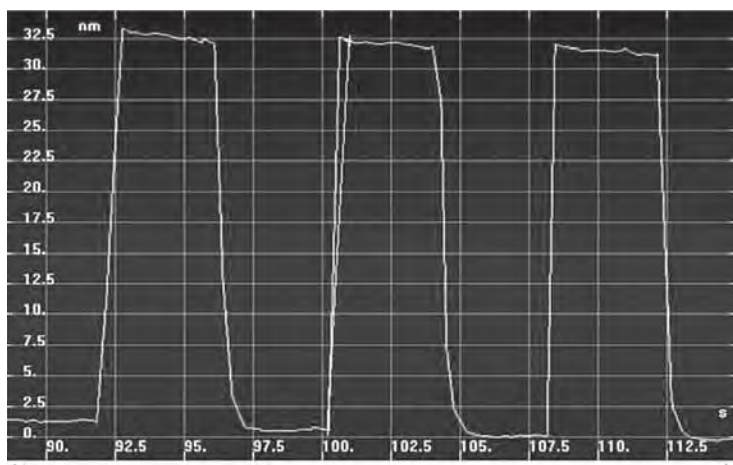


Рис. 5.16. Окно графика в программе *Optical Interferometer.exe*

Measuring table		Clear	Save..	Open...	Get Selection
Time(s)	Shift(nm)	dTime(s)	dShift(nm)		
1.1224	-8.1696e-002	-30.967	32.799		
32.09	-32.881	3.6668	42.305		
28.423	-75.186	1.641	-59.767		
26.782	-15.419	2.9455	5.227		
23.836	-20.646	0.73996	21.807		
23.097	-42.453	-4.1057	-2.514		
27.202	-39.939	-1.641	35.766		
28.843	-75.705	3.0978	-70.241		
25.745	-5.4643	4.8647	70.629		
20.881	-76.093	3.152	-72.259		
17.729	-3.8341	1.6117	1.347		
16.117	-5.1811	6.3811	68.26		
9.736	-73.442	3.6963	-70.054		
6.0397	-3.3873	0.85149	34.511		

Рис. 5.17. Таблица с полученными результатами

17. Полученные результаты отображаются в таблице Measuring table правой нижней части экрана (рис. 5.17).

18. Повторите действия с пункта 13 при различных значениях напряжения: от 200 до 1000 В.

Представление результатов

В отчете привести графики зависимостей перемещения использованных в работе наноэталонов от управляющего напряжения.

Часть 6

Обработка структур и изготовление устройств с применением нанотехнологий

Электронный перенос в природе

Электронный перенос — это основа энергетических процессов, сопровождающих процессы жизнедеятельности на Земле. Он происходит как в мембранах митохондрий живых клеток, так и в тилакоидных мембранах фотосинтетических клеток зеленых растений и водорослей. Одной из глобальных проблем XXI века является необходимость поиска и разработки устройств, которые могут быть использованы как основной источник энергии. Альтернативные и возобновляемые источники энергии, такие как энергия ветра и солнечного света, гидро- и геотермальная энергия, во всем мире привлекают все большее внимания. Растущий интерес к ним вызван экологическими соображениями с одной стороны, и ограниченностью традиционных земных ресурсов — с другой. Особое место среди альтернативных и возобновляемых источников энергии занимают фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии, изучение которых превратилось в отдельное научное направление — фотовольтаику.

Принцип действия солнечных элементов

Существует множество типов солнечных элементов. Хотя в настоящее время наиболее распространенными являются солнечные элементы на основе монокристаллического кремния, они довольно дороги, а срок их службы ограничен, что заставляет искать новые типы преобразователей солнечной энергии в электрическую. Поэтому внимание разработчиков было обращено на такие материалы, как сплавы на основе аморфного кремния ($a\text{-Si:H}$), арсенид галлия и поликристаллические полупроводники.

Органические материалы занимают особое место среди солнечных элементов. В частности, КПД солнечных элементов на основе нанокристаллов диоксида титана, покрытых органическим красителем, весьма высок: $\sim 11\%$. Немаловажно, что подложками в таких элементах могут выступать полимерные пленки. Основа солнечных элементов данного типа — широкозонный полупроводник, обычно TiO_2 , покрытый монослоем органического красителя, как правило, *цис*-(SCN) $_2$ бис(4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридил) рутения(II) (рис. 6.1).

Фотоэлектрод такого устройства представляет собой нанопористую пленку TiO_2 толщиной 1 мкм, осажденную на слой прозрачного проводника (прозрачный проводящий электрод, ППЭ) на стекле. Отражающим электродом является тонкий слой Pt, осажденный на ППЭ. Пространство между двумя электродами заполняют электролитом, обычно содержащим иодид/трииодид-ионы ($\text{I}^- / \text{I}_3^-$). Принцип работы элемента основан на фотовозбуждении красителя и быстрой инжекции электрона в зону проводимости TiO_2 . При этом молекула красителя окисляется, через элемент идет электрический ток, и на платиновом электроде происходит восстановление трииодида до иодида. Затем иодид проходит через электролит к фотоэлектроду, где восстанавливает окисленный краситель.

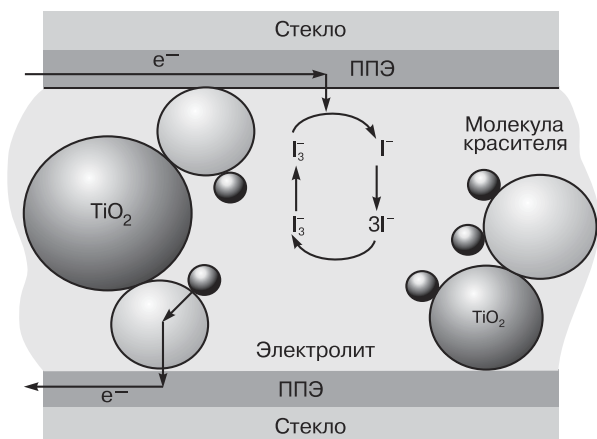
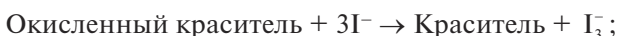
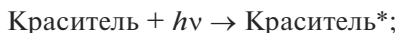


Рис. 6.1. Схема солнечного элемента на основе органического красителя

Схемы химических реакций, протекающих в данном солнечном элементе, следующие:



В качестве красителей в солнечном элементе можно использовать различные органические вещества, которые хорошо взаимодействуют с поверхностью наночастиц TiO_2 и легко отдают электроны при облучении солнечным светом, поглощают в широком спектральном диапазоне и обладают высокой устойчивостью в окисленном состоянии. Такими свойствами обладают *цис*- X_2 бис(4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридил)рутения(II) (где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-$), производные хлорофилла, порфирины, антоцианы (на рис. 6.2 показан комплекс, образующийся при координации антоциана на поверхности TiO_2) и другие соединения.

Фотосенсибилизация широкозонных полупроводников, таких как TiO_2 , поглощающими красителями, приобрела практическую значимость после открытия пористых пленок с очень высокой удельной поверхностью. Только первый монослой поглощенного красителя приводит к эффективному электронному переносу от красителя в полупроводник, но светопоглощающая эффективность одного монослоя красителя очень мала.

В пористой пленке, состоящей из наноразмерных частиц TiO_2 , эффективная поверхность увеличивается в 1000 раз, что делает

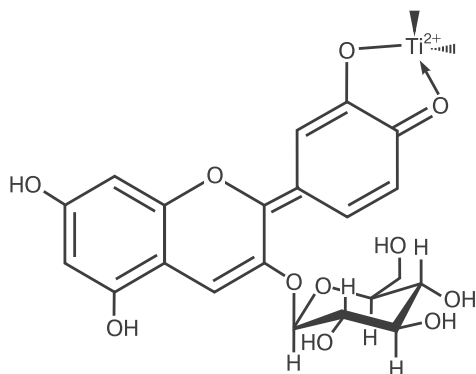


Рис. 6.2. Комплекс, образующийся при координации антоциана с Ti^{2+} на поверхности TiO_2

эффективным поглощение света даже одним монослоем красителя. Природа использует похожий способ увеличения способности хлорофиллсодержащих тилакоидных мембран хлоропластов поглощать свет с формированием гранов.

Доказано, что Ru-бипиридиниевые комплексы являются наиболее эффективными фотосенсибилизаторами TiO_2 в солнечных элементах благодаря наличию у них способности поглощать свет в широком спектральном диапазоне, сочетающейся с подходящими фотоэлектрохимическими свойствами и высокой устойчивостью в окисленном состоянии. Тем не менее, также используются и другие красители, такие как Zn-тетракарбоксифенилпорфирин или кумарин.

Механизм процесса плазмохимического травления

Плазмохимическое травление представляет собой многостадийный процесс, который включает образование активных частиц, их адсорбцию на поверхности материала, диффузию вглубь материала, химические реакции в твердом теле, десорбцию летучих и распыление нелетучих продуктов с поверхности материала.

В некоторых случаях (например, при травлении оксида кремния кислородом) плазмохимическое травление протекает как ионное травление, т. е. распыление материала под действием бомбардирующих ионов. Причиной этого является невозможность протекания химических реакций в оксиде кремния. Так как бомбардирующие ионы обладают малой энергией (1–10 эВ), процесс ионного травления достаточно медленный. В связи с этим такие образцы подвергаются обработке в том случае, если толщина удаляемого с подложки слоя мала.

Если электроны, ионы или свободные атомы, бомбардирующие поверхность, обладают энергией, превышающей энергию химических связей атомов образца, то они могут инициировать химические реакции. Проще всего механизм протекающих при этом процессов иллюстрирует случай, когда удаляемыми с подложки слоями служат органические полимеры, а рабочим газом при этом является кислород. При этом «ответственным» за протекание химических

реакций в твердом теле является атомарный кислород, который, обладая определенной энергией, взаимодействует с органическим полимером по свободно радикальному механизму. В зависимости от структуры полимера возможно образование различных летучих продуктов; основными из них являются устойчивые молекулы СО и СО₂. Именно эти соединения ответственны за унос вещества с поверхности полимера, т. е. за уменьшение толщины органического слоя.

Однако данный процесс может осложняться образованием нелетучих слоев полимера (его пассивацией). Это обстоятельство намного уменьшает скорость травления или останавливает его вовсе.

РАВНОМЕРНОСТЬ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Решающим фактором, влияющим на равномерность плазмохимического травления, является распределение плотности плазмы по объему реактора, которое определяет равномерность образования химически-активных частиц. Главной причиной такой неравномерности является амбиполярная диффузия (одновременное перемещение в ионизованной среде заряженных частиц обоих знаков в направлении падения концентрации). Это приводит к тому, что наиболее интенсивная плазма сосредотачивается у стенок реактора, что, в свою очередь, вызывает радиальную неравномерность травления подложек. Было установлено, что для улучшения равномерности травления следует выбирать отношение диаметра обрабатываемых пластин к диаметру реакционно-разрядной камеры, равным 1/4.

Низкотемпературная плазма широко используется в новых технологических процессах, таких как травление, очистка поверхности, осаждение тонких пленок, ионная имплантация, поверхностная модификация полимеров и др. Современные требования, накладываемые на источники плазмы, заключаются в следующем:

- большой диаметр области плазмообразования: ~120 мм;
- высокая однородность плазмы: разброс параметров не более ~1–2%;
- высокая концентрация ионов: $\sim 10^{11} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

На сегодняшний день этим требованиям наиболее полно отвечают плазменные модули СВЧ. Их основным преимуществом является тот факт, что практически все СВЧ-излучение поглощается с образованием плазмы.

Проблема равномерности травления в установках типа плазменного модуля СВЧ до сих пор остается актуальной. Однако в некоторых случаях для обеспечения однородности плазмы плазменный реактор оснащается специальными блоками. В этих блоках находятся магниты, при помощи которых достигается равномерное распределение плотности плазмы по всему объему реактора.

Контрольные вопросы

1. Какие виды солнечных элементов вам известны?
2. Каков принцип работы солнечного элемента на основе наночастиц диоксида титана и органического красителя? Проведите аналогию с механизмом фотосинтеза.
3. Какими свойствами должен обладать краситель? Приведите примеры красителей, используемых в солнечных элементах.
4. Поясните роль размерного фактора частиц TiO_2 в работе солнечных элементов.
5. Как определяют вольтамперную характеристику элемента? Какая точка на вольтамперной кривой соответствует наибольшей мощности солнечного элемента?
6. Можно ли сравнивать листья деревьев с фотоприемными полупроводниковыми приборами? Если да, то какие элементы, кроме прозрачного верхнего электрода и отражающего нижнего, должны присутствовать в этих приборах?
7. Для функционирования солнечного элемента, созданного живой природой, нужны влага и солнце. Для искусственного солнечного элемента роль влаги выполняет краситель. Объясните это. Почему оксид титана нужно измельчать до наноразмерного состояния?
8. Как зависит эффективность улавливания фотона красителем и последующая инжекция электронов в зону проводимости оксида титана от размеров частиц последнего. Влияют ли эти размеры на процессы восстановления красителя?
9. Можно ли, посыпав листья деревьев на заре нанодисперсным порошком оксида титана, произвести «сбор» электроэнергии? Предложите практические способы реализации этой «абсурдной» идеи.

Работа 6.1

Сборка солнечного элемента нового типа с использованием нанотехнологий

Цель работы: изготовление солнечного элемента на основе светочувствительного красителя.

Применяемое оборудование и материалы:

- проводящее (с покрытием из сложного оксида индия-олова) прозрачное стекло;
- пластина (стекло или другой диэлектрик), покрытая тонкой пленкой платины, полученной методом ионно-лучевого распыления—осаждения в вакууме;
- порошок коллоидного диоксида титана в количестве 3,12 г (средний диаметр частиц ~25 нм);
- раствор электролита в капельных баночках: 0,5 М иодид калия, смешанный с 0,05 М иода в безводном этиленгликоле;
- источник тепла: муфельная печь или сушильный шкаф;
- сок ежевики, малины, граната или ацетоновая вытяжка из зеленых листьев цитрусовых;
- ацетилацетон;
- скотч, стеклянная палочка, фильтровальная бумага;
- источник видимого света;
- соединительные провода с зажимами;
- вольтамперметр.

При выполнении данной работы будет изготовлен солнечный элемент с использованием натурального антоцианового красителя, выделенного из листьев цитрусовых, и наночастиц диоксида титана — широкозонного полупроводника, хорошо взаимодействующего с антоцианами. Солнечные элементы на основе светочувствительных красителей — это искусственные наноустройства, принципы работы которых сходны с основами процессов фотосинтеза. В обоих случаях используется органический краситель для поглощения света и выделения свободных электронов. Пленка из наноразмерных частиц диоксида титана выступает в роли диоксида углерода как электронного акцептора, краситель — в качестве аналога НАДФ⁺, а иодид и трииодид выполняют функции воды и кислорода как доноров электронов и продуктов окисления соответственно. Аналогично тому, как в биосфере протекают процессы

биосинтеза и дыхания, так и электрохимические процессы, протекающие под действием света в нанокристаллических солнечных элементах, являются возобновляемыми и образуют закрытые циклы, которые преобразуют энергию в полезную форму.

Порядок выполнения работы

! В течение всей процедуры сборки нельзя дотрагиваться до лицевой части электродов. Стеклопластинки необходимо держать пинцетом или за края стекла.

Опыт 1

Приготовление пленок из нанокристаллического TiO_2 и обработка их красителем

Для осаждения пленки нанокристаллического TiO_2 требуется подготовка раствора, содержащего порошок коллоидного TiO_2 , покрытия проводящей стеклянной пластинки (верхнего электрода с ППЭ-покрытием) путем распределения раствора по проводящей стороне электрода и прокаливания образовавшейся тонкой пленки при 450°C . Полученная пленка TiO_2 толщиной 7–10 мкм имеет пористую структуру, что повышает эффективность как поглощения света, так и накопления электронов путем, сходным с тем, который протекает в тилакоидных мембранах зеленых растений.

Коллоидный TiO_2 (6 г) растирают в фарфоровой ступке с небольшим количеством деионизованной воды (2 мл) и ацетилацетона (0,2 мл) для предотвращения слипания частиц. Когда образуется вязкая паста, постепенно добавляют еще 8 мл воды, продолжая растирание. Проводящую пластинку покрывают с двух противоположных краев тонкими полосками скотча для контроля толщины наносимой пленки (ее толщина примерно должна равняться толщине скотча) и для сохранения свободных от TiO_2 электрических контактов. Далее коллоид TiO_2 стеклянной палочкой распределяют по пластинке (рис. 6.3). После высыхания пленки скотч снимают, и прокаливают электрод в течение 30 мин при $450\text{--}500^\circ\text{C}$.

Рис. 6.3. Распределение TiO_2 по пластинке. Горизонтальным движением стеклянной палочки покрывают пластинку равномерным тонким слоем TiO_2



Сразу после прокаливания пленки (для предотвращения адсорбции воды частицами TiO_2 из воздуха, так как наличие воды в порах препятствует проникновению в них красителя) ее помещают в краситель (ацетоновый экстракт свежих листьев лимона либо других цитрусовых или сок ежевики или граната), налитый в чашку Петри, и оставляют в нем пластинку на 30 мин (в случае экстракта листьев цитрусовых желательно оставить на 1 сутки).

Опыт 2

Сборка солнечного элемента

Пропитанный TiO_2 -электрод аккуратно вынимают из сосуда, где он хранился. Важно чтобы на пористую пленку TiO_2 не попала вода перед тем, как будет осуществлен контакт пленки с электролитом. Можно промыть электрод этанолом или изопропанолом, а затем промокнуть тканью. Высушенный электрод затем кладется на стол пленкой TiO_2 вверх; покрытый катализатором противоположный электрод помещается сверху так, что проводящая сторона противоположного электрода прикладывается к пленке TiO_2 . Две противоположные стеклянные пластинки совмещаются таким образом, чтобы вся пленка TiO_2 была закрыта противоположным электродом (рис. 6.4, 6.5), а часть электрода, не покрытая TiO_2 , была открыта для контакта.

Совмещенные электроды скрепляют скотчем или зажимами. Две или три капли раствора иодида/трииодида помещают на грани пластинок, и два зажима при этом по очереди разжимают и зажимают. Жидкость затекает в пространство между электродами под действием капиллярных сил; это будет видно по «намоканию» пленки TiO_2 .

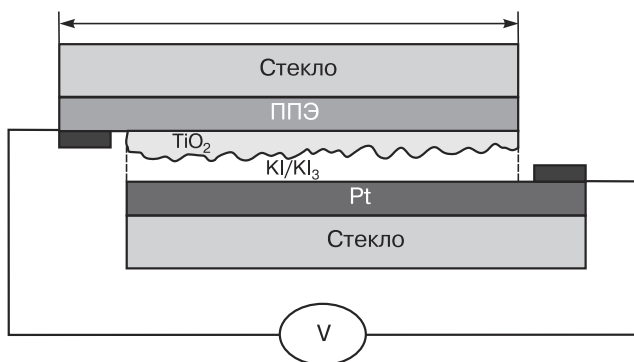


Рис. 6.4. Собранный элемент (вид сбоку)

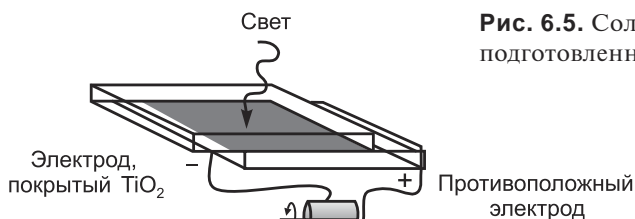


Рис. 6.5. Солнечный элемент, подготовленный к измерениям

О П Ы Т 3

Проверка работы солнечного элемента и определение его вольтамперных характеристик

Готовый солнечный элемент (его можно использовать и как светодетектор) может быть проверен в работе на солнечном свете или при свете от искусственного источника. Чтобы защитить элемент от вредного воздействия УФ-излучения, на солнечный элемент помещают пластиковый светофильтр. Свет должен поступать на стеклянный электрод, покрытый пленкой TiO_2 . Максимальная сила тока и напряжение могут быть легко измерены вольтамперметром, подключенным непосредственно к двум противоположным электродам элемента клеммами-зажимами. Пластина, покрытая пленкой TiO_2 , является (–)-электродом, а противоположная пластина — (+)-электродом.

Величина установившейся фото ЭДС перехода при освещении излучением постоянной интенсивности является функцией

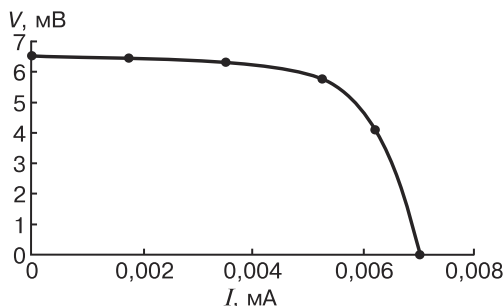
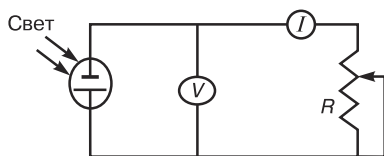


Рис. 6.6. Вольтамперная характеристика образца

$U = f(T, I_s, I_{ph})$, где T — температура, I_s — ток насыщения, а I_{ph} — фототок. Вольтамперная характеристика фотоэлемента имеет вид, представленный на рис. 6.6.

Для измерения вольтамперной характеристики необходимо собрать электрическую схему с амперметром, вольтметром и резистором (рис. 6.7), включающую источник тока $I_{ph} = f(S)$, где S — площадь фотоэлемента.

Рис. 6.7. Схема для измерения вольтамперной характеристики фотоэлемента



Уравнение вольтамперной характеристики справедливо и при освещении фотоэлемента светом произвольного спектрального состава (изменяется лишь значение фототока I_{ph}). Максимальная мощность, снимаемая с 1 см^2 , равна $P = I_{ph} U = x I_{кз} U_{хх}$, где x — коэффициент формы или коэффициент заполнения вольтамперной характеристики; $I_{кз}$ — ток короткого замыкания; $U_{хх}$ — напряжение холостого хода.

Обработка и представление результатов

Построить графики вольтамперных характеристик образца при заданных преподавателем интенсивностях освещения и длинах волн света. Определить величины тока насыщения элемента при различных параметрах действующего света.

В отчете представить таблицу характеристик изготовленного солнечного элемента и графики вольтамперных характеристик.

Работа 6.2

СВЧ плазмохимическое травление поверхности подложек и наноразмерных пленок

Цель работы: изучение процесса обработки наноразмерных пленок на основе оксидов индия и олова и поверхностей пластин монокристаллического кремния.

Применяемое оборудование: плазменный модуль СВЧ, в состав которого входят:

- модифицированная бытовая СВЧ-печь;
- плазменный реактор (вакуумная камера);
- системы откачки и газонапуска (предельный вакуум ≤ 8 Па, рабочее давление — 67–107 Па).

Для создания вакуума к плазменному модулю СВЧ присоединяют форвакуумный насос НВПР-16, снабженный ловушкой.

Образцы: стекло лабораторное, пластины монокристаллического кремния КЭФ-4,5 и наноразмерные пленки ППЭ на стекле.

Описание аппаратуры и методов измерений

СВЧ-печь

Важнейшим элементом СВЧ-печи является магнетрон, который представляет собой устройство, генерирующее сверхвысокочастотное (СВЧ) электромагнитное излучение (рис. 6.8).

При большой напряженности электромагнитного поля происходит лавинообразный пробой газа в вакуумной камере и устанавливается самостоятельный дуговой СВЧ-разряд. Он образуется при пониженном давлении газа в тех частях плазменного реактора, где сосредоточено максимальное электрическое поле. При низких давлениях свечение носит диффузный, однородный характер.

Зависимость напряженности зажигания СВЧ-разряда от давления газа имеет минимум (рис. 6.9). Оптимальное давление газа, при котором для поддержания разряда требуется наименьшая напряженность электрического поля, находят из этого графика.

Мощность излучения, генерируемого магнетроном, составляет 800 Вт. В зависимости от продолжительности импульса СВЧ-излучения и частоты включения магнетрона, выводятся режимы работы СВЧ-печи, которые соответствуют усредненным значениям мощности излучения.

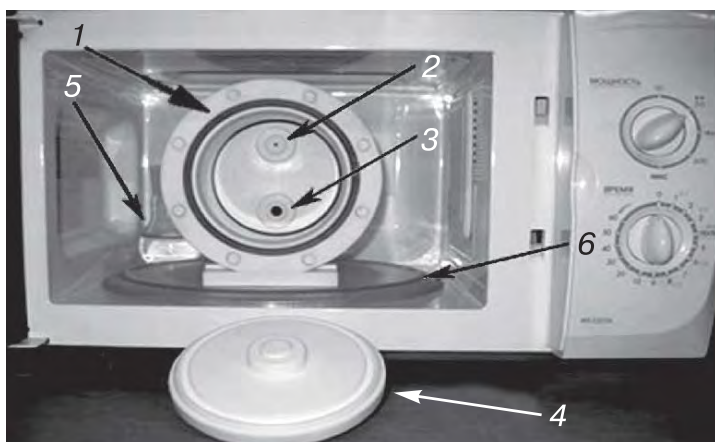


Рис. 6.8. Плазменный модуль СВЧ: 1 — плазменный реактор; 2 — отверстие, соединенное с линией газонапуска; 3 — отверстие, соединенное с линией откачки; 4 — съемная крышка; 5 — колба с водой; 6 — подставка под плазменный реактор

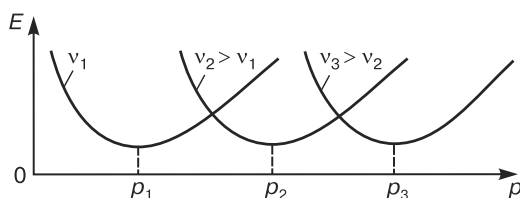


Рис. 6.9. Зависимость напряженности электрического поля, требующейся для поддержания СВЧ-разряда, от давления газа. Ординаты кривых для трех частот ν условно приведены к одному уровню

Существуют 5 рабочих режимов, соответствующих 90, 240, 360, 600 и 800 Вт. Их установка производится при помощи ручки 1 (рис. 6.10).

Время обработки образца регулируется ручкой 2. Обработку образцов проводят в следующих режимах: 90 Вт — режим мягкой обработки, 240 и 360 Вт — режимы оптимальной обработки. Их выбор зависит от поставленных задач, прежде всего от того, насколько глубоко требуется провести травление.



Рис. 6.10. Панель управления СВЧ-печью

! Проводить обработку образцов при больших значениях мощности (интенсивные режимы обработки) не рекомендуется, так как из-за быстрого неравномерного разогрева вакуумной камеры она может треснуть.

Плазменный реактор (вакуумная камера)

Реактор представляет собой часть кварцевой трубы размером $\varnothing 120 \times 150$ мм, снабженную с обеих сторон фторопластовыми заглушками. В задней заглушке имеются 2 отверстия, которые соединены с линиями откачки и напуска газа. Передняя заглушка выполнена в виде съемной крышки, которая при откачке газа из плазменного реактора удерживается за счет вакуума.

Материалы, из которых сделана вакуумная камера, не поглощают СВЧ-излучения, и следовательно, практически все излучение идет на образование плазмы.

! **Внимание!** Для того, чтобы избежать поломок плазменного модуля СВЧ, перед его включением необходимо проверить наличие в нем колбы с водой. Она служит для поглощения избыточной энергии, выделяющейся при работе магнетрона.

Порядок работы на плазменном модуле СВЧ

1. Оснастку (см. далее рис. 6.12) с установленной на ней деталью поместите в плазменный реактор.
2. Закройте крышку, плотно прижав ее к фланцу реактора.
3. Откройте вентиль «Откачка» и удерживайте крышку в течение 2–3 с; крышку прижмет вакуумом.
4. Подключите вакуумметр ВИТ-2 (см. с. 174). Подождите 7–10 мин, чтобы произошла откачка до предельного давления, соответствующей показанию 4–5 мВ на термопарной шкале ВИТ-2.
5. Игольчатым натекателем газа («Газонапуск», см. далее рис. 6.13) установите необходимый расход рабочего газа, который контролируется по показаниям ВИТ-2. Оптимальным является значение, находящееся в диапазоне 1–1,5 мВ (при этих значениях плазмохимическая обработка протекает наиболее эффективно). Подождите 1–2 мин для того, чтобы рабочий газ заполнил плазменный реактор.
6. Ручкой регулировки мощности на панели управления микроволновой печи выставьте требуемую мощность. Ручкой таймера установите время протекания процесса. Появление яркого свечения (рис. 6.11) в плазменном реакторе свидетельствует о начале протекания процесса.
7. После окончания обработки откройте дверцу камеры СВЧ-печи.
8. Закройте вентили «Откачка» и «Газонапуск». Дайте остыть системе в течение 5–10 мин.

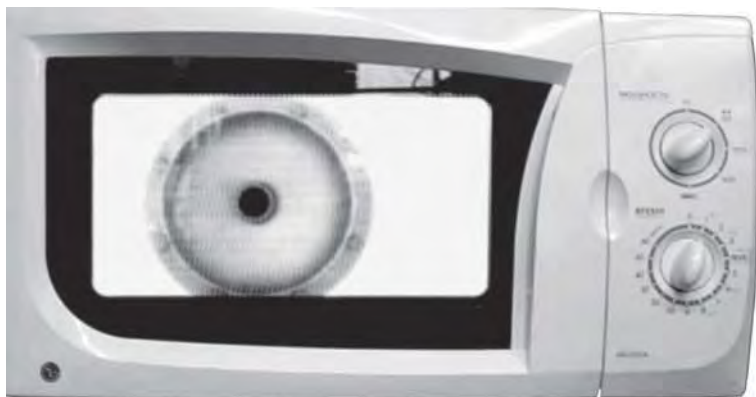


Рис. 6.11. Свечение в камере СВЧ-печи как результат образования плазмы



Рис. 6.12. Оснастка для образца

9. Медленно откройте кран «Напуск», придерживая крышку вакуумной камеры.

10. После снятия крышки достаньте обработанную деталь и проведите ее тестирование на измерителе удельного поверхностного сопротивления ИУС-3 (см. с. 175).

Оснастка

Оснастка (рис. 6.12) предназначена для установки образцов. Ее стенки соединены четырьмя направляющими цилиндрической формы, расстояния между которыми можно регулировать в зависимости от размеров и формы образцов.

! ***Внимание!** Контакт образцов со стенками плазменного реактора может привести к его растрескиванию.*

Материал оснастки — фторопласт. Причина его выбора состоит в том, что фторопласт не поглощает СВЧ-излучение.

Линия газонапуска

Линия газонапуска — это резиновый шланг, соединенный с игольчатым натекателью газа (рис. 6.13). Внутри игольчатого накателя находятся отверстие определенного диаметра и игла с таким же диаметром, которая помещена в это отверстие. Вращая вентиль накателя и изменяя тем самым положение иглы относительно отверстия, регулируют количество газа, поступающее в вакуумную камеру. Линия газонапуска соединена с газовой подушкой, в которой находится рабочий газ (Ar , O_2 или H_2).

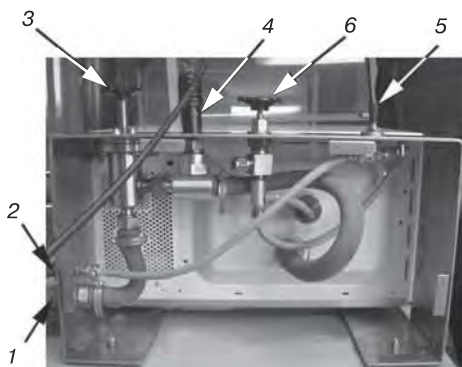


Рис. 6.13. Плазменный модуль СВЧ (вид сзади). Составные части линии газонапуска: 1 — линия откачки; 2 — линия напуска рабочего газа; 3 — вентиль откачки («Откачка»); 4 — термопарная лампа; 5 — игольчатый натекатель газа («Газонапуск»); 6 — вентиль разгерметизации («Напуск»)

Линия откачки

Вакуумная откачка газов производится через штуцер по газовой магистрали (см. 1 на рис. 6.13 — линия откачки), которая соединена с форвакуумным насосом.

Характеристики вакуума и вакуумных насосов

Область давлений, с которыми приходится сталкиваться экспериментаторам при плазмохимическом травлении, охватывает довольно широкий диапазон. Поэтому его можно разделить на поддиапазоны: низкий вакуум — давление $1 \div 100$ Па; средний вакуум — давление $10^{-3} \div 1$ Па; высокий вакуум — давление $10^{-6} \div 10^{-3}$ Па; сверхвысокий вакуум — давление ниже 10^{-6} Па.

Границы поддиапазонов обусловлены различием в типах течения газа и параметрах адсорбционно-десорбционных процессов.

При большом различии в принципах действия и конструкциях во всех вакуумных насосах для откачки газа используется один из двух способов:

а) перемещение газа за счет приложения к нему механической силы в некотором месте вакуумной системы, откуда газ выталкивается;

б) связывание газа путем сорбции, химических реакций или конденсации.

Вакуумные насосы разделяют на следующие группы:

- механические насосы объемного действия, в которых перемещение газа осуществляется путем периодического изменения объема рабочей камеры;
- эжекторные насосы, в которых происходит турбулентно-вязкостное увлечение газа струей рабочей жидкости или пара;
- молекулярные насосы, которые осуществляют откачку путем сообщения молекулам откачиваемого газа дополнительной скорости в определенном направлении. Насосы этой группы могут быть струйными, действие которых основано на сообщении молекулам откачиваемого газа дополнительной скорости непрерывно истекающей струи пара, и механические, в которых эта скорость сообщается движущимися поверхностями твердого тела;
- сорбционные насосы, которые осуществляют откачку газов их сорбцией на поверхности или в объеме твердых тел. В эту группу входят и адсорбционные насосы, в которых откачка происходит вследствие обратимой физической адсорбции газа при низкой температуре;
- криогенные насосы, которые осуществляют откачку путем конденсации откачиваемых газов и паров на поверхностях, охлаждаемых до сверхнизких температур. Разновидностями криогенных насосов являются конденсационные и криосорбционные насосы.

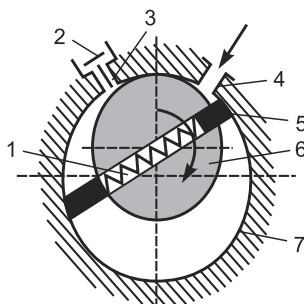
В данной работе используется пластинчато-роторный форвакуумный насос НВПР-16, который относится к типу механических насосов объемного действия. Данный насос может создавать вакуум до 10^{-1} Па при скорости натекания газа не более $1 \text{ см}^3/\text{с}$.

Принцип работы всех механических насосов объемного действия состоит из трех операций:

- 1) высасывание газа за счет расширения рабочей камеры насоса;
- 2) уменьшение объема рабочей камеры и сжатие находящегося в ней газа;
- 3) удаление сжатого газа из рабочей камеры в атмосферу.

Пластинчато-роторный насос (рис. 6.14) состоит из цилиндрического корпуса 7 с впускным 4 и выхлопным 3 патрубками и эксцентрично расположенного ротора 6, в пазах которого установлены пластины 5 и пружина 1. Откачиваемый газ поступает в атмосферу через выпускной клапан 2. Под действием центробежной

Рис. 6.14. Схема пластинчато-роторного форвакуумного насоса



силы пластины прижимаются к корпусу, обеспечивая изменение объема рабочей камеры насоса. Форвакуумный насос работает в масляной ванне, обеспечивающей герметизацию соединений насоса и уменьшение трения.

Внешний вид форвакуумного насоса, используемого в данной работе, показан на рис. 6.15.

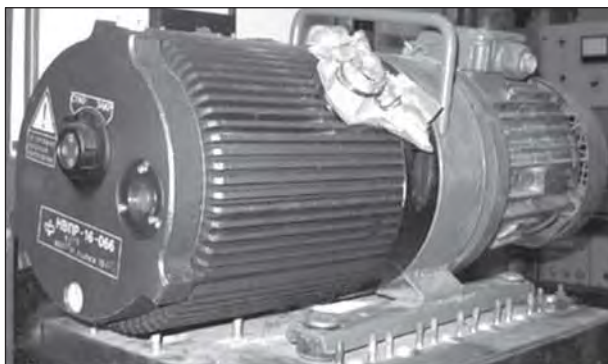


Рис. 6.15. Форвакуумный насос НВПр-16

Ловушка

При работе форвакуумного насоса не исключено попадание паров его масла в вакуумную камеру. Для предотвращения этого используются ловушки. Одними из лучших являются конструкции ловушек, охлаждаемые жидким азотом, принцип действия которых состоит в быстрой конденсации паров попадающего в них масла. Используя ловушки, избавляются от нежелательных побочных процессов, имеющих место в условиях плазмохимической обработки (например, образование алмазоподобных пленок на поверхности образца).

Контроль вакуума

Контроль давления в вакуумной системе осуществляется при помощи вакуумметра ионизационно-термопарного (ВИТ-2) (рис. 6.16) и термопарной манометрической лампы (ПМТ-2).

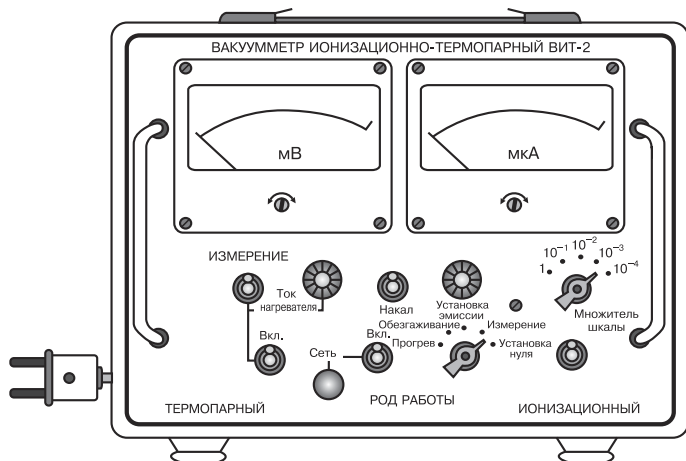


Рис. 6.16. Схематическое изображение вакуумметра ВИТ-2

Подключение ВИТ-2

1. Включите прибор в сеть.
2. Соедините кабелем преобразователь с измерительным блоком.
3. Включите тумблер «Сеть».
4. Установите переключатель «Измерение» в положение «Ток нагревателя».
5. Вращением ручки «Ток нагревателя» установите значение тока 125 мА.
6. Переведите переключатель обратно в положение «Измерение».

Отсчет производится по верхней шкале вакуумного индикатора (100 делений соответствует 10 мВ).

Полученные значения переводят в единицы давления по градуировочной кривой (кривая 1 на рис. 6.17). Приведенные в техническом описании прибора ВИТ-2 градуировочные кривые построены в мм рт. ст., но эта единица измерения давления ныне

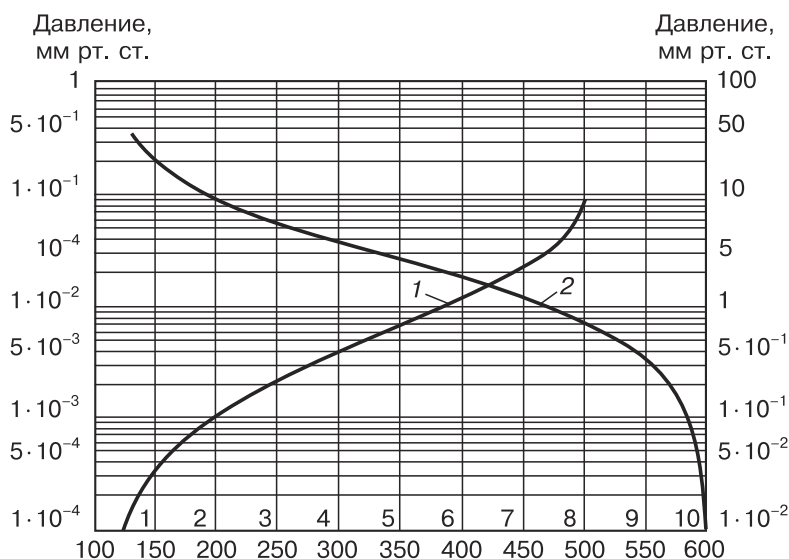


Рис. 6.17. Градуировочная кривая термопарной манометрической лампы ПМТ-2: 1 — ток подогревателя, мА; 2 — ЭДС термопары, мВ

является внесистемной, поэтому данные необходимо пересчитывать в паскали (1 мм рт. ст. = 133,32 Па).

Прибор измерения удельного поверхностного сопротивления ИУС-3

Прибор состоит из блока преобразования сигнала (БПС) и контактного устройства. Внешний вид контактного устройства изображен на рис. 6.18.

Порядок работы на ИУС-3

Перед проведением измерений образцов необходимо установить погрешность измерения удельного сопротивления, используя стандартный образец монокристаллического кремния проводимостью 4 Ом · см и толщиной 0,5 мм. Для этого рассчитайте величину поправки δ по формуле

$$\delta = 40(B - 3) - 110(a - 1),$$

где B и a — расстояния (мм) между внутренними и внешними контактами контактной головки.

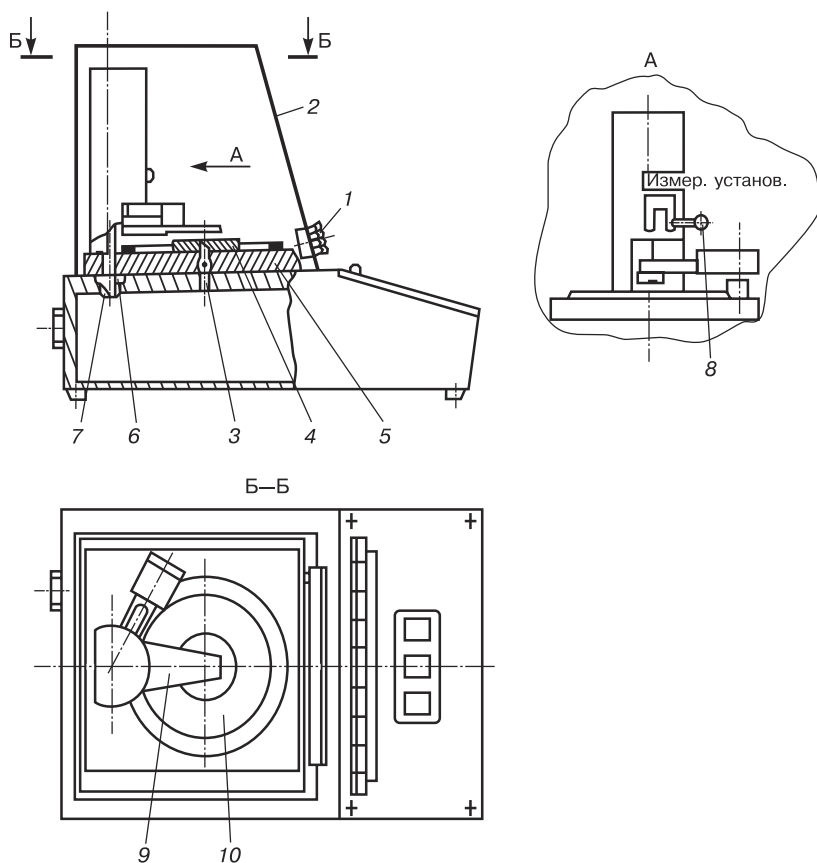


Рис. 6.18. Схематическое изображение контактного устройства: 1, 3 — винты; 2 — кожух; 4 — столик; 5 — плита; 6 — гайка; 7 — стержень; 8 — рукоятка; 9 — пластина; 10 — кольцо

1. Включите тумблер «Сеть», расположенный на передней части блока преобразования сигнала БПС.

2. Переключатель «Поправка %» поставьте в положение, которое соответствует полученной величине.

3. Поместите стандартный образец на столик манипулятора, приблизительно совместив отверстия прицела с центром образца.

4. Поверните рукоятку для ручного привода манипулятора 8 (см. рис. 6.18) в положение «Измерение».

5. Найдите диапазон измерения (Ом/□ или кОм/□) нажатием кнопки блока переключателя, расположенного на передней панели контактного устройства, при котором показание индикаторной лампы старшего разряда отлично от 0 и не гаснет индикаторная лампа младшего разряда.

6. Произведите отсчет установившегося показания удельного поверхностного сопротивления по индикаторным лампам, которое обозначают через ρ_v .

7. Замерьте температуру окружающей среды.

8. Поверните рукоятку ручного привода манипулятора в положение «Установка» и снимите со столика стандартный образец.

9. Поверните переключатель «Поправка %» в положение «0» и выполните следующие расчеты.

- Разделите ρ_v на величину 4,53 и обозначьте полученное частное сопротивление через R .
- Рассчитайте величину удельного сопротивления при замеренной температуре окружающей среды по формуле:

$$\rho_t = RdF_1F_2 \text{ (Ом} \cdot \text{см)},$$

где d — толщина стандартного образца монокристаллического кремния; F_1 и F_2 — справочные коэффициенты, приведенные в таблицах, прилагаемых к технической документации прибора.

- Рассчитайте $\rho' = \rho_t F_t$, где F_t — температурный коэффициент, который рассчитывается по формуле

$$F_t = \frac{1 - C_t(t - 23)}{100}.$$

Здесь C_t — справочный коэффициент.

- Сравните ρ' с величиной удельного сопротивления, указанной в аттестационном документе. Эти величины не должны расходиться более чем на 4,5%.

После установления расхождения ρ' и эталонного ρ можно приступить к измерению поверхностного сопротивления образцов, используемых в лабораторной работе.

10. Включите тумблер «Сеть», расположенный на передней части блока преобразования сигнала БПС.

11. Измеряемый образец положите на столик манипулятора 4 (см. рис. 6.18). Совместите отверстия прицела с тем местом, в котором будет произведено измерение.

12. Поставьте рукоятку для ручного привода манипулятора 8 в положение «Измерение».

! **Внимание!** Измерение должно производиться на расстоянии не менее 2 мм от краев образца, чтобы исключить влияние краевых эффектов.

13. Определите диапазон измерений аналогично п. 5.

14. Произведите отсчет установившегося показания удельного поверхностного сопротивления по индикаторным лампам.

Показания снимаются в пяти точках образца: четыре — по его углам, а пятая — в середине. Полученные значения усредняются и находится среднее значение поверхностного сопротивления образца.

Образцы

В качестве образцов в работе используются: стекло лабораторное, пластины монокристаллического кремния КЭФ-4,5 и наноразмерные пленки ППЭ на стекле.

ППЭ на стеклянной подложке — пленка оксидов индия и олова, которая является полупроводником *n*-типа. ППЭ-покрытие прозрачно и обладает высокой проводимостью, что нашло широкое применение в оптоэлектронике, в производстве солнечных батарей, а также в производстве жидко-кристаллических дисплеев. ППЭ образуется замещением атомов In атомами Sn в решетке In_2O_3 , связываясь с кислородом оксида индия. Олово образует в этой структуре смесь двух оксидов: SnO и SnO_2 .

КЭФ-4,5 также является полупроводником *n*-типа. Это кремний, легированный фосфором. Ориентация пластин кремния — (1,0,0), а их удельное сопротивление составляет $4,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Порядок выполнения работы

Практическая часть лабораторной работы состоит из 4 этапов:

- «холостое» включение плазменного модуля СВЧ;
- визуальный контроль изменения состояния поверхности образца при плазмохимической обработке;
- плазмохимическая обработка ППЭ-покрытия на стеклянной подложке (опыт 1);

- плазмохимическая обработка пластин КЭФ-4,5 (опыт 2).

! *Плазмохимическая обработка протекает в вакууме, что требует от экспериментатора особого внимания и аккуратности.*

Перед началом проведения опытов необходимо удостовериться в том, что плазменный реактор чист. Нельзя допускать попадания в вакуумную камеру грязи, мусора и др.

Установку образцов на оснастку и их извлечение необходимо выполнять при помощи пинцета.

! ***Внимание!** Все операции проводятся только в перчатках. Не допускать контакта кожного покрова с образцами и внутренней частью плазменного реактора!*

Образцы на оснастке размещают таким образом, чтобы они не соприкасались друг с другом и были бы хорошо закреплены на ней. Это делается для исключения возможности растрескивания или крошения образцов в ходе травления, так как плазменный реактор может выйти из строя.

«Холостое» включение плазменного модуля СВЧ

Под термином «холостое включение» подразумевается генерация плазмы в вакуумной камере, не содержащей образцов. Цель данного этапа — освоить порядок работы на плазменном модуле СВЧ (см. с. 169).

Визуальный контроль изменения состояния поверхности образца при плазмохимической обработке

1. На стеклянную подложку нанесите тонкий слой органического вещества.
2. Подложку поместите в оснастку.
3. Далее проведите операции, описанные в пп. 2–9 в разделе «Работа на плазменном модуле СВЧ» (см. с. 169–170).
4. После извлечения подложки из вакуумной камеры проведите осмотр поверхности стекла и сделайте выводы.

О п ы т 1

Плазмохимическая обработка ППЭ-покрытия на стеклянной подложке

Подложка, с нанесенным на нее ППЭ-покрытием, помещается на оснастку.

Повторяется последовательность операций 2–10, описанная в разделе «Работа на плазменном модуле СВЧ» (см. с. 169–170).

После плазмохимической обработки образца проводят измерения на ИУС-3 (с. 175–178).

По полученным результатам строят график зависимости ρ/\square ($\text{Ом}/\square$ или $\text{кОм}/\square$) от времени травления (с).

О п ы т 2

Плазмохимическая обработка пластин КЭФ-4,5

Последовательность выполнения данного этапа лабораторной работы аналогична таковой для плазмохимической обработки ППЭ-покрытия на стеклянной подложке, но вместо ППЭ используется пластина КЭФ-4,5.

Обработка экспериментальных данных

Используя формулу для расчета толщины проводящего слоя образца $d = \rho/R$, где ρ — удельная проводимость; R — его удельное поверхностное сопротивление, строят графики зависимости толщины образцов от времени обработки.

Представление полученных результатов

Студент, освоивший теоретический материал по работе с модулем СВЧ, должен правильно интерпретировать ход кривых зависимости удельного сопротивления от времени обработки. А именно: выход на насыщение говорит об удалении с поверхности сторонних примесей или наноразмерного переходного слоя, что свидетельствует о стабилизации свойств подложки или образования покрытия после плазмохимической обработки на воздухе. Напомним, что сухой воздух состоит из азота и кислорода, которые в целом и определяют кинетику реакций на поверхности.

Литература

1. *Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г.* Методы синтеза наночастиц с плазменным резонансом. Саратов: Саратов. гос. ун-т, 2009. 35 с.
2. *Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г.* Золотые наночастицы: синтез, свойства и биомедицинские применения. М.: Наука, 2008. 318 с.
3. *Petrova H. et al.* Vibrational response of Au-Ag nanoboxes and nanocages to ultrafast laser-induced heating // *Nano Letters*. 2007. Vol. 7(4). P. 1059–1063.
4. *Claussen J.C. et al.* Electrochemical Biosensor of Nanocube-Augmented Carbon Nanotube Networks // *ACS Nano*. 2009. Vol. 3, № 1. P. 37–44.
5. *Murphy C.J. et al.* Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109, № 59. P. 13857–13870.
6. *Christopher G. Khoury; Tuan Vo-Dinh.* Gold nanostars for surface-enhanced Raman scattering: synthesis, characterization and optimization // *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112(48). P. 18849–18859.
7. *Lan Huang et al.* Synthesis of Gold Nanotadpoles by a Temperature-Reducing Seed Approach and the Dielectrophoretic Manipulation // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111, № 44. P. 16154–16160.
8. *Dai L.* URL: <http://nanotube.msu.edu/nt06/presentations/NT06-Dai.pdf>.
9. *Jianqiang Hu, Zhouping Wang, Jinghong Li.* Gold Nanoparticles With Special Shapes: Controlled Synthesis, Surface-enhanced Raman Scattering, and The Application in Biodetection // *Sensors*. 2007. Vol. 7, № 12. P. 3299–3311.
10. *Turkevich J., Stevenson P.S., Hiller J.* A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. Discuss // *Faraday Soc.* 1951. № 11. P. 55–75.
11. *Lee P.S., Meisel D.* Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols // *J. Phys. Chem.* 1982. Vol. 86, № 17. P. 3391–3395.
12. *Schmid G.* Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state // *Chem. Rev.* 1992. Vol. 92. P. 1709–1727.
13. *Tripatni G.N.R., Clements V.* Adsorption of 2-Mercaptopyrimidine on Silver Nanoparticles in Water // *J. Phys. Chem. B*. 2003. Vol. 107, № 40. P. 1125–11132.
14. *Дементева О.В., Мальковский А.В., Филиппенко М.А., Рудой В.М.* Сравнительное исследование свойств гидрозолей серебра, полученных цитратным и цитрат-сульфатным методами // *Коллоид. журн.*, 2008. Т. 70. № 5. С. 607–619.
15. *Henglein A, Giersig M.* Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate // *J. Phys. Chem. B*. 1999. Vol. 103, № 42. P. 9533–9545.

16. *Pillai Z.S., Kamat P.V.* What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method? // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108, № 11. P. 945–953.
17. *Rivas L., Sanches-Cortes S.* Growth of Silver Colloidal Particles Obtained By Citrate Reduction To Increase the Raman Enhancement Factor // *Langmuir.* 2001. Vol. 17, № 3. P. 574–582.
18. *Carei Lea M.* On Allotropic Forms of Silver // *Amer. J. Sci.* 1889. Vol. 37. P. 476–489.
19. *Frens G.* Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions // *Nat. Phys. Sci.* 1973. V. 241. P. 20–22.
20. *Jolivet J.P., Gzara M., Mazieres J., Lefebvre J.* Physicochemical study of aggregation in silver colloids // *J. Colloid Int. Sci.* 1985. № 107. P. 429–438.
21. *Kim K.Y., Choi Y.T., Seo D.J., Park S.B.* Preparation of silver colloid and enhancement of dispersion stability in organic solvent // *Mater. Chem. Phys.* 2004. Vol. 88, i.2–3. P. 377–382.
22. *Creighton J.A., Blanchford C.G., Albreht M.G.* Plasma Resonance Enhancement of Raman Scattering by Pyridine Adsorbed on Silver or Gold Sol Particles of Size Comparable to the Excitation Wavelength // *J. Cliem. Soc., Faraday Trans.* 1979. Vol. 75, № 6. P. 790–809.
23. *Evanoff D.D., Chumanov Jr.G.* Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays // *ChemPhysChem.* 2005. Vol. 6, № 7. P. 1221–1233.
24. *La Mer, Dineger R.* Theory, Production, and. Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrolysis // *J. Am. Cliem. Soc.* 1950. Vol. 72, № 11. P. 4847–4854.
25. *Van Hyning D.L., Zukoski C.F.* Formation mechanisms and aggregation behavior of borohydride reduced silver particles // *Langmuir.* 1998. Vol. 14, № 11. P. 7034–7045.
26. *Lee D., Weitz D.A.* URL: <http://www.seas.harvard.edu/weitzlab/lee.small.2009.pdf>.
27. *Hong Yuan, Ru Xiu Cai, Dai Wen Pang.* A simple approach to control the growth of non-spherical gold nanoparticles // *Chinese Chem. Lett.* 2003. Vol. 14, № 11. P. 1163–1166.
28. *Chen C., Wang L., Jiang G., Yu H.* Chemical Preparation of Special-Shaped Metal Nanomaterials Through Encapsulation or Inducement in Soft Solution // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2006. Vol. 11, № 1. P. 1–18.
29. *Shu-Yan Yu, Yi-Zhi Li and Vivian Wing-Wah.* URL: <http://www.materialsviews.com/matview/display/en/252/TEXT>.
30. *Chang Jia-Yaw et al.* Oriented assembly of Au nanorods using biorecognition system // *Chem. Commun.* 2005. Vol. 8, № 2. P. 1092–1094.
31. *Kyoungweon Park.* Synthesis, Characterization, and Self-Assembly of Size Tunable Gold Nanorods: Dissertation. URL: [http://muri.lci.kent.edu/References/NIM_Papers/stabilization_of_NP_suspensions/2006_Park_\(El-sayed\).pdf](http://muri.lci.kent.edu/References/NIM_Papers/stabilization_of_NP_suspensions/2006_Park_(El-sayed).pdf).
32. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии.* 2008. Т. 77, № 3. С. 242–269.

33. *Liz-Marzan L.M.* Nanometals: Formation and Color // *Materials Today*. 2004. V 7, № 2. P. 26–31.
34. *Rayford II C.E., Schatz G., Shuford K.* Optical properties of gold nanospheres // *Nanoscape*. 2005. Vol. 2, № 1. P. 27–33.
35. *Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А.* Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. М.: ООО «Азбука-2000», 2006. 154 с.
36. *Дроздова Н.М., Евдокимов А.А., Ершова Н.И., Светов В.И.* // Драгоценные камни. 2008. Т. 177, № 9. С. 170–174.
37. *Шукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высш. шк., 2002. 416 с.
38. *Харин А.Н., Катаева Н.А., Харина Л.Т.* Курс химии: учеб. для приборостроит. спец. вузов. 2-е изд. М.: Высш. шк., 1983. 511 с.
39. *Коровин Н.В.* Общая химия: учеб. для технич. направ. и специализаций вузов. М.: Высш. шк., 1998. 559 с.
40. *Миронов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии: учеб. пособие для вузов. Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2004. 114 с.
41. *Суслов А.А., Чижик С.А.* Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) // *Материалы, Технологии, Инструменты*. 1997. Т. 2. № 3, С. 78–89.
42. <http://www.ntmdt.ru/spmbasics>.
43. *Solver PRO.* Руководство пользователя. Windows Control Program. М.: НИИФП, ЗАО «НТ-МДТ», 2004. 144 с.
44. *Галлямов М.О., Яминский И.В.* Сканирующая зондовая микроскопия нуклеиновых кислот. М.: Изд-во МГУ, 1998. 17 с.
45. *Брандон Д., Каплан У.* Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / пер. с англ. М.: Техносфера, 2006. 384 с.
46. *Ayache J. et al.* Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy. Springer, 2010. 338 p.
47. *Калин Б.А., Волков Н.В., Осипов В.В.* Лабораторная работа «Просвечивающая электронная микроскопия»: учеб. пособие. М.: МИФИ, 2007. 48 с.
48. *Кулаков Ю.А.* Электронная микроскопия. М.: Знание, 1981. 64 с.
49. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии / пер. с англ.; под ред. Ю.И. Головина. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
50. *Спенс Дж.* Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения / пер. с англ.; под ред. В.Н. Рожанского. М.: Наука, 1986. 319 с.
51. *Томас Г., Горинж М.Дж.* Просвечивающая электронная микроскопия материалов / пер. с англ.; под ред. Б.К. Вайнштейна. М.: Наука, 1983. 320 с.
52. *Ryazantsev S. et al.* «TITAN S/TEM (FEI), 300 kV, Operation manual for basic TEM», CNSI/EICN, 2008.
53. *Пресняков М.Ю., Васильева Н.Д., Попов А.И.* Лабораторная работа «Электронно-микроскопические и дифракционные исследования пленок нанокластеров» по курсу «Физика и технология неупорядоченных полупроводников». М.: Изд-во МЭИ, 2011. 16 с.
54. *Феофанов А.В.* Спектральная лазерная сканирующая конфокальная микроскопия в биологических исследованиях // *Успехи биологической химии*. 2007. Т. 47, С. 371–410.

55. *Лебедева В.В.* Техника оптической спектроскопии. М.: Изд-во МГУ, 1977. 384 с.
56. *Yablonovitch E, Gmitter T.J, Leung K.M.* Photonic band structure: the face-centered-cubic case employing nonspherical atoms // *Phys. Rev. Lett.*, 1991. V. 67, № 17. P. 2295–2297.
57. *Левшин Л.В., Салецкий А.М.* Люминесценция и ее измерения. М.: Изд-во МГУ, 1989. 279 с.
58. *Сейсян Р.П.* Экситон в низкоразмерных системах // *Соросовский образоват. журн.* 2001. Т. 7, № 4. С. 90–97.
59. *Днепровский В.С.* Экситоны перестают быть экзотическими квази-частицами // *Соросовский образоват. журн.* 2000. Т. 6, № 8. С. 88–92.
60. *Атаев Б.М., Камилев И.К., Мамедов В.В.* Нитевидные кристаллы оксида цинка // *Письма в ЖТФ.* 1997. Т. 23, № 21. С. 58–63.
61. *Грузинцев А.Н., Волков В.Т., Князев М.А., Якимов Е.Е.* Взаимодействие когерентных оптических связанных мод в близко расположенных трехмерных ZnO-микрорезонаторах цилиндрической формы // *Физика и техника полупроводников.* 2006. Т. 40, № 11. С. 1402–1405.
62. *Звездин А.К.* Квантовая механика плененных фотонов: оптические микрорезонаторы, волноводы, фотонные кристаллы // *Природа.* 2004. № 10. С. 12–22.
63. *Бутырин П.А., Васильковская Т.А., Каратаев В.В., Материкин С.В.* Автоматизация физических исследований и эксперимента: компьютерные измерения и виртуальные приборы на основе Lab View. М.: ДМК Пресс, 2005. 261 с.
64. *Кринчик Г.С.* Физика магнитных явлений. М.: Изд-во МГУ, 1976. 186 с.
65. *Звездин А.К., Котов Е.А.* Магнитооптика тонких пленок. М.: Наука, 1988. 192 с.
66. *Куттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1988. 789 с.
67. *Ахманов С.А., Никитин С.Ю.* Физическая оптика. М.: Изд-во МГУ, 2004. 655 с.
68. *Barnes W.L., Ebbesen Th. W.* Surface plasmon subwavelength optics // *Nature.* 2003. № 424. P. 824–830.
69. URL: <http://en.wikipedia.org/birefringence>.
70. *Thrusty T, Meller A., Bar-Ziv R.* Optical forces of highly focused fields // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81, P. 1738–1741.
71. URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Optical_tweezers.
72. *Ashkin A.* Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure // *Phys. Rev. Lett.* 1970. V. 24, № 4. P. 156–159.
73. *Novotny L., Bian R.X., Xie X.S.* Theory of Nanometric Optical Tweezers // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79, № 4. P. 645–648.

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

**МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ
НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР.
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО НАНОТЕХНОЛОГИЯМ
Учебное пособие**

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*
Технический редактор *Е. В. Денюкова*. Корректор *Е. Н. Клитина*
Компьютерная верстка: *В. А. Носенко*

Подписано к использованию 24.10.16.

Формат 125×200 мм

Издательство «Лаборатория знаний»
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3
Телефон: (499) 157-5272, e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

Целью данного лабораторного практикума по нанотехнологиям является ознакомление с некоторыми методами получения наночастиц и нанокompозитов, приобретение навыков работы с объектами нанометрового размера и помощь в освоении современных физико-химических методов исследования. Эта книга позволит студентам добраться до сути вещей и приблизиться к новым научным открытиям в области бурно развивающихся нанотехнологий.