

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физический институт им. П. Н. Лебедева

Российской Академии Наук

На правах рукописи

Снигирева Мария Геннадьевна

Низкотемпературный сканирующий ближнепольный оптический микроскоп

Специальность: 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва, 2015 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Демихов Евгений Иванович (ФИАН, заведующий Криогенным отделом)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук Яминский Игорь Владимирович (МГУ им. Ломоносова, профессор)

кандидат физико-математических наук Лясковский Владимир Леонидович (ВНИИОФИ, рук. лаборатории)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический Институт им. А.Ф. Иоффе Российской Академии Наук (ФТИ)

Защита состоится «21» сентября 2015 года в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 002.023.04 Физического института им. П. Н. Лебедева РАН (ФИАН).

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53

Факс: 8(495)135-78-80

e-mail: postmaster@lebedev.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015 г.

Электронная версия автореферата размещена: <http://www.lebedev.ru>

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.023.04

д.ф.-м.н.

А. В. Серов

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

В последнее время активно ведутся исследования и разработки по приоритетным направлениям нанотехнологии и нанобиотехнологии с целью проектирования и определения характеристик систем с характерным размером в нанометровом масштабе и создания устройств с применением нанотехнологии для изучения биологических систем. Для активного развития этих направлений, несомненную актуальность приобретает создание приборов, имеющих достаточное разрешение для получения изображения наноразмерных объектов, а также позволяющих исследовать их разнообразные физические свойства. В частности, оптическая визуализация и изучение оптических свойств наноразмерных объектов, представляют собой актуальные, но нетривиальные по сложности экспериментальные задачи.

В дифракционной оптике предполагается, что при получении оптического изображения существует фундаментальное ограничение на разрешение, определяемое дифракционным пределом - $\lambda/2$, где λ – длина волны света. Однако, как было показано, используя затухающие в 2-х направлениях волны, стало возможным создать сканирующий ближнепольный оптический микроскоп (СБОМ), разрешающая способность которого не имеет ограничений связанных с дифракцией [1]. Если расстояние z от зонда, имеющего радиус диафрагмы a , до поверхности образца удовлетворяет условию $a < \lambda$, $z \ll \lambda$, то размер светового пятна на образце будет близок к размеру диафрагмы. При перемещении зонда вдоль поверхности образца возможна реализация оптического изображения объекта не ограниченного дифракцией. Такое изображение может быть получено в конфигурациях регистрации оптического сигнала: на пропускание, или на отражение [1].

Достигнутое разрешение, например, для зонда с алюминиевым покрытием в видимом диапазоне спектра составляет примерно 12 нм [2]. Таким образом, СБОМ является уникальным и единственным прибором, позволяющим получать оптическое изображение с разрешением лучшим, чем $\lambda/43$ [2].

Еще одним значительным преимуществом СБОМ является возможность изучения свойств наноразмерных объектов без их деформации и разрушения. Это свойство прибора обеспечивается безопасным расстоянием между зондом прибора и образцом. Очевидной областью применения данного прибора становятся биологические объекты, имеющие характерные размеры порядка 50 нм. Кроме того, в ряде работ было показано, что с помощью прибора можно получать изображения не только твердых образцов, но и объектов, находящихся в воде [3]. Важным примером подобного объекта может быть клетка в естественной жидкой среде [4]. Поскольку структура клетки не разрушается во время измерений, прибор позволяет наблюдать динамику системы.

СБОМ представляется особенно привлекательной методикой для исследования морфологии и локальных оптических свойств флуоресцирующих наномолекулярных объектов. Наиболее перспективными на данный момент представляются задачи по изучению квантовых наноструктур и эффектов самоорганизации. Однако, известно, что квантовый выход флуоресценции, как правило, критически зависит от температуры, и исследование оптических свойств большинства наноразмерных объектов возможно только при понижении температуры. Изучение фундаментальных задач такого рода представляется возможным с использованием низкотемпературного СБОМ.

Представленная диссертация посвящена разработке, изготовлению и апробации низкотемпературного сканирующего ближнепольного оптического микроскопа.

Целью диссертационной работы является

- разработка и изготовление низкотемпературного сканирующего ближнепольного оптического микроскопа (СБОМ) для изучения наноструктур в расширенном диапазоне температур 1.8 – 300 К.
- разработка методики и апробация низкотемпературного СБОМ для изучения широкого класса объектов, в том числе для изучения образцов, в которых малость квантового выхода фотолюминесценции при комнатных температурах не позволяет получить их оптическое изображение.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Разработан и изготовлен низкотемпературный сканирующий ближнепольный оптический микроскоп для изучения наноструктур в расширенном диапазоне температур 1.8 – 300 К, позволяющий получать одновременно информацию о топографии образца методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и его оптических свойствах методом сканирующей ближнепольной оптической микроскопии (СБОМ).

- Создана универсальная конструкция z-подвижки, обеспечивающей ускоренный подвод зонда к образцу, как при комнатных, так и при низких температурах. Экспериментально подобраны основные параметры функционирования подвижки. Подобрана и оптимизирована форма управляющего напряжения.

- Разработана методика получения АСМ и СБОМ изображений в низкотемпературном сканирующем ближнепольном оптическом микроскопе в диапазоне температур 1.8 – 300 К.

- Разработана методика калибровки ху-сканера в широком диапазоне температур на основе получения тестовых изображений решетки алюминия на стекле.

- Методами АСМ и СБОМ изучены образцы J-агрегатов карбоцианинового красителя С8S3. Благодаря проведенным измерениям удалось предложить их наиболее вероятную морфологическую структуру.

- Методами АСМ и СБОМ изучены образцы пленок J-агрегатов карбоцианинового красителя 3845. В данном эксперименте было получено разрешение АСМ-моды низкотемпературного СБОМ по оси z – (3 ± 1) нм, что находится на уровне лучших мировых стандартов.

- Методами низкотемпературного СБОМ изучена зависимость сигнала флуоресценции пленок J-агрегатов карбоцианинового красителя 3845 от температуры. Показано, что флуоресценция значительно возрастает при низкой температуре, что дает возможность провести поляризационные измерения

оптических свойств J-агрегатов карбоцианиновых красителей с повышенным контрастом.

Научная новизна:

- Впервые изготовлен низкотемпературный сканирующий ближнепольный оптический микроскоп, в котором для охлаждения образца в диапазоне температур 1.8 – 300 К используется гелиевый криостат заливного типа с откачкой. Прибор позволяет получать оптические изображения объектов с высоким разрешением. Это достигается благодаря использованию схемы с возбуждением образца через зонд и сбором отраженного и переизлученного света с помощью светосильного зеркального объектива, которые расположены по одну сторону от образца. Данная конфигурация позволяет применить аналитический прибор к большой области задач, требующих изучения оптических эффектов в области низких температур.

- Впервые изготовлена конструкция z-подвижки с минимальными размерами, что необходимо для ее размещения в криостате. Данная подвижка обеспечивает подвод зонда к образцу за минимальное время во всем диапазоне температур функционирования микроскопа 1.8 – 300 К.

- Методами АСМ и СБОМ изучены структуры одиночных J-агрегатов карбоцианинового красителя C8S3. Определены ключевые структурные параметры и предложена наиболее вероятная морфологическая структура J-агрегатов.

- Впервые с применением изготовленного низкотемпературного СБОМ получены АСМ и СБОМ изображения пленок J-агрегатов карбоцианинового красителя 3845 в широком диапазоне температур. Изучена зависимость сигнала флуоресценции пленок J-агрегатов карбоцианинового красителя 3845 от температуры. Получено значительное усиление интенсивности флуоресценции при низкой температуре.

Практическая значимость диссертационной работы определяется расширением круга задач, к которым может быть применен данный физический аналитический прибор по сравнению со стандартным СБОМ, функционирующим при комнатной температуре.

Достоверность изложенных в работе результатов подтверждена получением патента РФ: патент № 2011103779, приоритет полезной модели 03 февраля 2011, зарегистрировано 27 июля 2011. Авторы М. Г. Петрова, Г. В. Мишаков, А. В. Шарков, Е. И. Демихов. А также сравнительным анализом полученных в работе изображений и АСМ изображений того же образца J-агрегатов красителя 3845, снятых с помощью прибора MultiMode с контроллером Nanoscope-IV (Veeco, США).

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях:

1. М. Г. Петрова, Д. Хвостова, А. В. Багдинов, А. Дейнека, Ф. А. Пудонин, Е. И. Демихов, Н. Н. Ковалева «Исследование эффектов слабой локализации в пленках Та методами dc транспорта и спектроскопической эллипсометрии» *XIX международный симпозиум по нанофизике и наноэлектронике*, Нижний Новгород, Россия, 2015.

2. А. В. Багдинов, Н. Н. Ковалева, О. Ступаков, Ф. А. Пудонин, М. Г. Петрова, А. Дейнека, Е. И. Демихов «Магнитные свойства наностростров пермаллоя Fe₂₀Ni₈₀» *XVIII международный симпозиум по нанофизике и наноэлектронике*, Нижний Новгород, Россия, 2014.

3. М. Г. Петрова, В. В. Прохоров, С. И. Позин, Н. Н. Ковалева, Е. И. Демихов «Изучение J-агрегатов карбоцианиновых красителей методами атомно-силовой и сканирующей ближнепольной оптической микроскопии» *XIV Школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики»*, Москва, Россия, 2014.

4. М. Г. Петрова, В. В. Прохоров, А. В. Багдинов, Н. Н. Ковалева, Е. И. Демихов «Изучение J-агрегатов карбоцианиновых красителей методами атомно-силовой и сканирующей ближнепольной оптической микроскопии» *XVIII международный симпозиум по нанофизике и наноэлектронике*, Нижний Новгород, Россия, 2014.

5. М. Г. Петрова, В. В. Прохоров, Н. Н. Ковалева, Е. И. Демихов «Изучение J-агрегатов карбоцианиновых красителей методами атомно-силовой

и сканирующей ближнепольной оптической микроскопии», *Международная конференция-конкурс молодых физиков*, Москва, Россия, 2014.

6. M. G. Petrova, V. V. Prokhorov, N. N. Kovaleva, E. I. Demikhov «Scanning Near-field Optical Microscopy and AFM of J-aggregates» *21-st Conference on Composites/nano Engineering*, Tenerife, Spain, 2013.

7. M. G. Petrova, G. V. Mishakov, A. V. Sharkov, E. I. Demikhov «4-300 K Scanning Near-Field Optical Microscope» *International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques*, Donostia - San Sebastian, Spain, 2012.

8. M. G. Petrova, G. V. Mishakov, A. V. Sharkov, E. I. Demikhov «Low-temperature near-field optical scanning microscope for nanotechnology application» *23st International Cryogenic Engineering Conference and International Cryogenic Materials Conference*, Wroclaw, Poland, 2010.

9. М. Г. Петрова, Г. В. Мишаков, А. В. Шарков, Е. И. Демихов «Низкотемпературный сканирующий ближнепольный оптический микроскоп КривоСБОМ101» *XIII Школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики»*, Звенигород, Россия, 2010.

10. М. Г. Петрова, Г. В. Мишаков, А. В. Шарков, Е. И. Демихов «Система позиционирования зонда в низкотемпературном сканирующем ближнепольном оптическом микроскопе» *4 Всероссийской конференции молодых ученых «Микро-нанoeлектроника»*, Черногловка, Россия, 2010.

11. М. Г. Петрова, Г. В. Мишаков, А. В. Шарков, Е. И. Демихов «Низкотемпературный сканирующий ближнепольный оптический микроскоп КривоСБОМ101» *XIV международный симпозиум по нанофизике и нанoeлектронике*, Нижний Новгород, Россия, 2010.

12. М. Г. Петрова, Г. В. Мишаков, А. В. Шарков, Е. И. Демихов «Низкотемпературный сканирующий ближнепольный оптический микроскоп КривоСБОМ101» *III Всероссийская молодежная школа-семинар с международным участием «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики»*, Москва, Россия, 2009.

13. М. Г. Петрова, Е. И. Демихов «Низкотемпературный сканирующий ближнепольный оптический микроскоп» 52-я научная конференция МФТИ, Москва, Россия, 2009.

Личный вклад. Разработка, сборка и испытания прибора проводились при активном участии автора. Все экспериментальные результаты были получены при личном участии автора. Все СБОМ изображения образцов получены автором лично. Определение общего направления работы и обсуждение получаемых результатов проводилось совместно с научным руководителем.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в следующих публикациях в журналах из списка ВАК:

1. N. N. Kovaleva, D. Chvostova, A. V. Bagdinov, M. G. Petrova, E. I. Demikhov, F. A. Pudonin and A. Dejneka «Interplay of electron correlations and localization in disordered β -tantalum films: Evidence from dc transport and spectroscopic ellipsometry study», *Applied Physics Letters*, V. 106, (2015) 051907.

2. M. G. Petrova, V. V. Prokhorov, S. I. Pozin, N. N. Kovaleva, E. I. Demikhov «Atomic force and scanning near-field optical microscopy study of carbocyanine dye J-aggregates», *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*, V. 78, No. 12 (2014) 1362.

3. V. V. Prokhorov, M. G. Petrova, N. N. Kovaleva, E. I. Demikhov «Atomic force and scanning near-field optical microscopy study of carbocyanine dye J-aggregates», *Current Nanoscience*, V. 10, Iss. 5 (2014) 700.

4. М. Г. Петрова, В. В. Прохоров, Н. Н. Ковалева, Е. И. Демихов «Изучение J-агрегатов карбоцианиновых красителей методами атомно-силовой и сканирующей ближнепольной оптической микроскопии», *Физическое образование в ВУЗах*, Т. 20, No 1С (2014) 19.

5. Л. Н. Жерихина, М. Г. Петрова, А. М. Цховребов, И. В. Берлов «О возможности использования криоволоконного интерферометра в качестве детектора гравитационных волн», *Краткие сообщения по физике ФИАН*, Т. 6 (2013) 31.

6. М. Г. Петрова, Г. В. Мишаков, Е. И. Демихов, А. В. «Низкотемпературный сканирующий ближнепольный оптический микроскоп КривоСБОМ101», *Краткие сообщения по физике ФИАН*, Т. 9 (2010) 24.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, первой из которых является литературный обзор, и заключения. Полный объем диссертации 112 страниц текста с 73 рисунками и 3 таблицами. Список литературы содержит 96 наименований.

II. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследований, приведены положения, выносимые на защиту, отражены их научная новизна и практическая значимость.

Глава 1 «Литературный обзор» рассматривает возможность реализации оптического разрешения, не ограниченного критерием Релея [5]. Дано описание способов реализации сверхразрешения и историческая справка по развитию ближнепольных оптических микроскопов [6].

В главе приведён обзор широкого спектра областей применения методики СБОМ, а также важнейших открытий сделанных с использованием данной методики [7], перечислены наиболее перспективные направления применения СБОМ [8], [9], [10], [11].

В пп. 1.2 – 1.3 описываются вопросы реализации сверхразрешения. Приведены основные стадии получения СБОМ изображения, стандартная блок-схема, а также основные возможные конфигурации СБОМ. Подробно описаны ключевые элементы микроскопа: зонды, возможные методики их изготовления; система перемещения зонда (или образца) на основе пьезоэлементов; сенсорная схема контроля расстояния зонд-образец по методу «shear force mode» («метод сил бокового сдвига») [12]. Приведена методика использования кварцевого камертона в качестве контроля колебаний зонда [13]. Кратко описана теория физических явлений, используемых для реализации z-подвижки СБОМ на

основе методики «slip-stick» («проскальзывание-залипание») [14], а также перечислены используемые формы напряжения, управляющего z-подвижкой.

П. 1.4 посвящен основной проблеме реализации низкотемпературного СБОМ - позиционированию зонда вдоль оси z. Описаны конструкции z-подвижек низкотемпературных зондовых микроскопов, известных из литературы, приведен анализ предложенных методик подвода, форм управляющего напряжения и максимальные размеры шага при комнатной и при низких температурах. Сделан вывод о том, что наиболее перспективным представляется использование методики «slip-stick» и циклоидальной формы управляющего напряжения в изготовленном низкотемпературном СБОМ.

Краткому описанию образцов J-агрегатов цианиновых красителей [15], [16], [17], а также области их применения посвящен п. 1.5. Сформулирована задача изучения J-агрегатов цианиновых и карбоцианиновых красителей с помощью сканирующей ближнепольной оптической микроскопии: дополнение методики АСМ информацией о расположении молекул внутри J-агрегатов.

Глава 2 «Низкотемпературный сканирующий ближнепольный оптический микроскоп» посвящена разработке и изготовлению прибора. Дано подробное описание всех систем, входящих в низкотемпературный СБОМ, рабочий диапазон температур которого составляет 1.8 – 300 К, а оптическая разрешающая способность определяется размером острия зонда (апертурой) и составляет 50÷100 нм. Блок-схема прибора показана на Рис. 1. В Таблице 1 представлены основные параметры изготовленного низкотемпературного сканирующего ближнепольного оптического микроскопа.

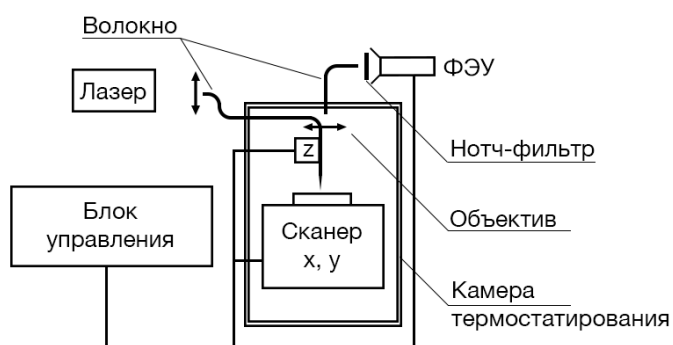


Рис. 1. Блок-схема СБОМ.

НАИМЕНОВАНИЕ	ПАРАМЕТРЫ
1. Микроскоп	
Разрешение, нм	50-100
Расстояние между образцом и иглой, нм	1-10
Апертура острия волокна, нм	менее 100
Максимальное поле сканирования, мкм ²	15x15
Длительность 1 скана 6x6 мкм ² (при T=295 К, при параметрах скорости сканирования: scan speed=3.0 мкм/с, retrace speed=5.0 мкм/с), мин	13
Длительность 1 скана 6x6 мкм ² (T=4.2 К, при параметрах скорости сканирования: scan speed=3.0 мкм/с, retrace speed=5.0 мкм/с), мин	67
Мода AFM	Есть
2. Криостат	
Хладагент	He
Емкость азотного резервуара, л	3.6
Емкость гелиевого резервуара, л	4
Диаметр шахты D2, мм	60
Диаметр гелиевых окон, мм	20
Диаметр наружных окон, мм	38
Количество окон, шт	4
Время захолаживания (до 4.2 К), мин	30
Потребление гелия при рабочей температуре 4.2 К не более, л/ч	0.1
Интервал регулируемых температур в режиме термостабилизации, К	4.2-300
Интервал регулируемых температур в режиме откачки паров гелия, К	1.8-4.2
Точность термостабилизации, К	±0.2

Таблица 1. Основные параметры разработанного в настоящей работе СБОМ.

В пп. 2.2-2.3 рассмотрены зонды и датчик положения зонда. В работе преимущественно использовались зонды с приклеенными кварцевыми датчиками положения зонда. Для низкотемпературных экспериментов были использованы зонды производства CDP Systems Inc.. При изготовлении зондов применялся клей, выдерживающий низкие температуры (Криосил). В приборе применяется способ крепления датчика положения к зонду, предложенный Черкуном, сохраняющий высокую добротность камертона и повышающий итоговую чувствительность датчика [18].

П. 2.4 посвящен разработке, изготовлению и оптимизации функционирования z-подвижки низкотемпературного СБОМ. Описанная конструкция позволила увеличить скорость движения зонда на порядок [19]. Приведены зависимости скорости z-подвижки от следующих параметров: степень зажима винтов, амплитуда импульса, форма импульса, количество точек внутри импульса, длительность импульса и время между двумя последовательными импульсами. На основе проведенного сравнительного анализа выбраны оптимальные параметры работы z-подвижки. Общие параметры для всего диапазона температур и обоих направлений движения (вниз и вверх) следующие:

- форма импульса – «двойная парабола» ($U = U_0 + kt^2$);
- коэффициент k одинаков для переднего и заднего фронта импульса;
- горизонтальная часть импульса составляет 6 точек;
- время между соседними точками составляет 30 мкс.

Переменные параметры для комнатных и низких температур указаны в Таблице 2.

Т, К	Направление движения	k , отн. ед.	Амплитуда импульса, отн. ед.	Скорость подвижки, мкм/шаг
295	вверх	500	0.53	1.7
295	вниз	500	0.26	1.7
5	вверх	600	1	0.23

5	вниз	500	0.65	0.5
---	------	-----	------	-----

Таблица 2. Основные параметры z-подвижки низкотемпературного СБОМ.

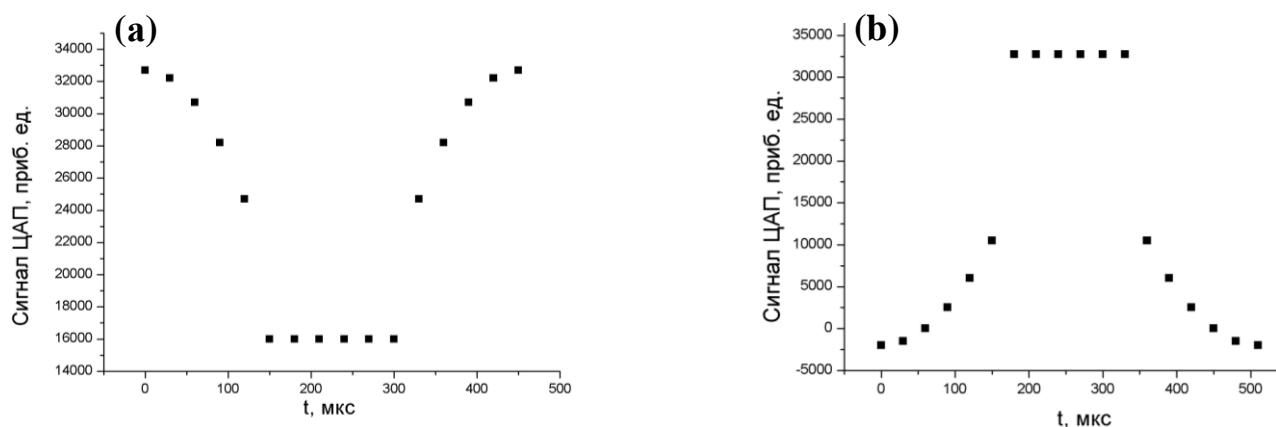


Рис. 2. Форма управляющего напряжения и основные параметры функционирования при движении подвижки при температуре $T=295$ К: (а) вниз, (б) вверх.

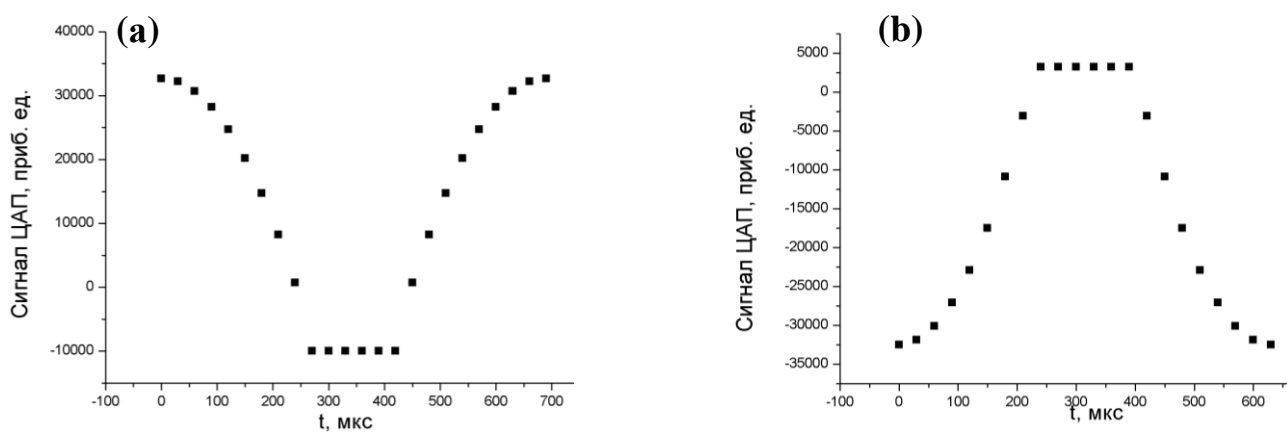


Рис. 3. Форма управляющего напряжения и основные параметры функционирования при движении подвижки при температуре $T=5$ К: (а) вниз, (б) вверх.

Важнейшим элементом СБОМ, обеспечивающим точное и грубое позиционирование образца под зондом и стабилизацию положения зонда относительно поверхности образца, является пьезоэлектрический сканер. Его устройство подробно рассмотрено в п. 2.5. П. 2.6 посвящен описанию оптической системы регистрации переизлученного света, которая базируется на зеркальном объективе (25-0514, Ealing) и ФЭУ (R4632, Hamamatsu).

Получение низкой температуры в СБОМ рассмотрено в п. 2.7. В разработанном нами приборе головка СБОМ размещена на вставке в оптический криостат с диаметром шахты 60 мм и рабочим диапазоном температур 1.8 – 300 К. В температурном интервале 4.2 – 273 К образец находится в восходящем

потоке гелия. Поток газа регулируется электромагнитным клапаном и дифференциальным регулятором давления, которые расположены в маностате. Температуры от 4.2 до 1.8 К достигаются откачкой паров гелия [20].

В Главе 3 «Апробация низкотемпературного СБОМ» описана разработанная методика получения АСМ и СБОМ изображений в низкотемпературном сканирующем ближнепольном оптическом микроскопе в диапазоне 1.8 – 300 К. В п. 3.1 приведена методика приклейки зонда к датчику положения, а также последовательность установки зонда, образца, промежуточных измерений и юстировки оптической части микроскопа. П. 3.2 посвящен подготовке и проведению низкотемпературных измерений на изготовленном приборе. Охлаждение криостата следует производить поэтапно, поскольку при скачкообразных изменениях температуры в области расположения z-подвижки может быть нарушен баланс прижима ползуна к направляющей. В свою очередь, это может привести к «застреванию» ползуна и невозможности подвода. На основании проведения многочисленных экспериментов, был выбран оптимальный способ понижения температуры.

В п. 3.3 рассмотрен вопрос калибровки ху-сканера микроскопа: падение пьезокоэффициента приводит к уменьшению области сканирования. Для проверки работоспособности микроскопа и получения первых тестовых изображений в качестве образца была использована решетка алюминий на кварцевом стекле, с периодом 8 мкм. Данный образец выбран в связи с малыми тепловыми коэффициентами линейного расширения: период решетки не меняется с точностью до 3 знака после запятой в диапазоне температур 4.2-300 К, что упрощает калибровку сканера. Вторым объектом для тестовых измерений была решетка из кремния TGZ-2 (NT-MDT, Зеленоград) с периодом 3 мкм.

Калибровка осуществлялась при температурах 5, 20, 55, 80, 100, 162, 295 К и заключалась в сопоставлении приборных единиц с реальными размерами объекта. В качестве примера на Рис. 4 и Рис. 5 продемонстрированы полученные изображения при комнатной температуре и при $T=5$ К.

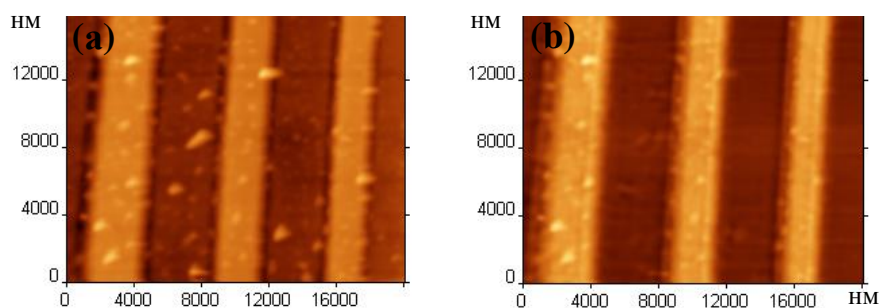


Рис. 4. (a) АСМ и (b) СБОМ изображения тестовой решетки алюминия на стекле. Размер сканов $20 \times 16 \text{ мкм}^2$, $T=295 \text{ К}$.

На Рис. 6 изображен калибровочный график ху-сканера, который позволяет произвести перевод приборных единиц в микрометры в зависимости от температуры.

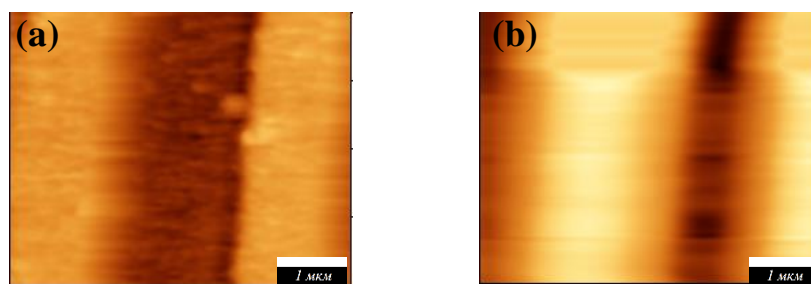


Рис. 5. (a) АСМ и (b) СБОМ изображения тестовой решетки TGZ-2. Размер сканов $4.8 \times 3.8 \text{ мкм}^2$, $T=5 \text{ К}$.

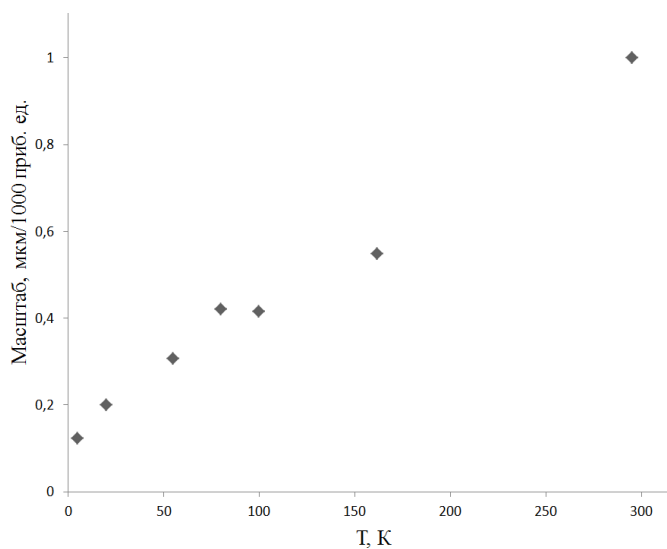


Рис. 6. Температурная калибровка ху-сканера.

В Главе 4 «Изучение J-агрегатов карбоцианиновых красителей» приводятся результаты исследования J-агрегатов красителей двух видов. В п. 4.1 обобщены экспериментальные результаты по образцам красителя АЦК (3,3'-

ди(γ -сульфопропил)-5,5',6,6'-тетрахлоро-1,1'-диоктил-бензимидакарбоцианина), полученные методами АСМ с высоким разрешением и СБОМ.

АСМ измерения со сверхвысоким разрешением проводились на приборе Smart-SPM (AIST-NT, Зеленоград, Россия). Для АСМ измерений предельного разрешения использовали ультраострые кантилеверы (Nanotuning, Россия), представляющие собой углеродные висеры, выращенные на острие стандартного кремниевого кантилевера, с радиусом кривизны в несколько нанометров. Предварительные тестовые СБОМ изображения были получены в геометрии на пропускание с помощью прибора Alpha300 S (WITec, Германия).

На Рис. 7 представлены результаты АСМ исследования J-агрегата АЦК. Фазовое изображение, показанное на Рис. 7(в), демонстрирует продольную линейную подструктуру. Данная подструктура подтверждает, что наблюдаемая фибрилла состоит из узких полосок - субфибрилл. Данный результат позволил заключить, что на наших образцах J-агрегатов АЦК наблюдаются фибриллы исключительно ленточной морфологии.

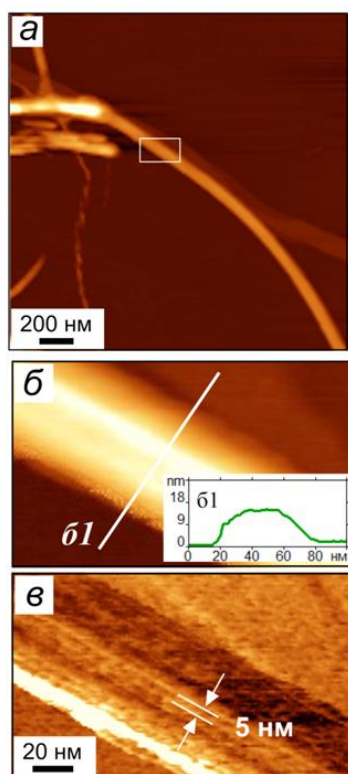


Рис. 7. АСМ изображения J-агрегатов АЦК: (а) топография, размер скана $2 \times 2 \text{ мкм}^2$, (б) топография и (в) фаза, размер скана $160 \times 100 \text{ нм}^2$. (б1) сечение, проведенное вдоль б1 на (б).

Изображения АСМ, в совокупности с измерениями, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а так же данные о квантовании высот J-агрегатов [21], указывают на то, что субфибрилла имеет поперечное сечение $3 \times 4 \text{ нм}^2$. Данный вывод позволяет нам предложить модель, в которой субфибриллы представляют собой сдвоенные ряды молекул красителя с укладкой J-агрегатов типа «стремьянка» [15], [16], [17].

Высота J-агрегата на СБОМ изображении (Рис. 8) составляет примерно 10 нм, что превышает удвоенную высоту бислоя равную 6 нм. Данный результат косвенно указывает на то, что фибрилла отвечает скорее ленточной морфологии, а не трубчатой, как предполагалось в работах [22], [23].

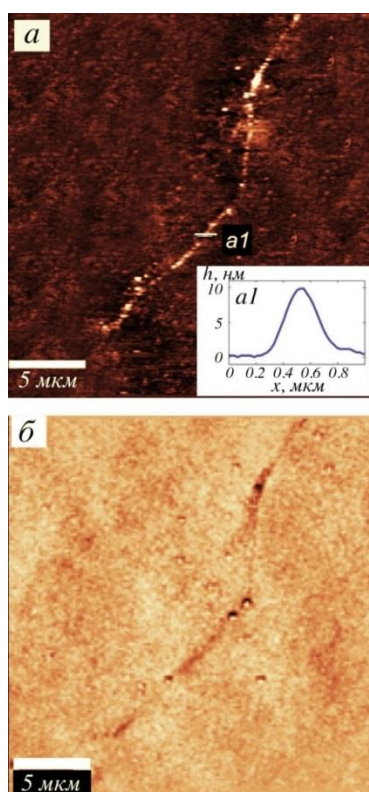


Рис. 8. (а) АСМ (б) и СБОМ изображения J-агрегата АЦК. Размер скана $25 \times 25 \text{ мкм}^2$.
(а1) сечение, проведенное вдоль линии а1 на (а).

В п. 4.2 изучены J-агрегаты красителя натриевой соли 3,3'-ди-(γ-сульфопропил)-5,5'-дифенил -9-этил-оксакарбоцианинбетаина (далее - 3845).

АСМ изображение, полученное на низкотемпературном СБОМ, представлено на Рис. 9. В ходе экспериментов была проверена достоверность изображений методом сравнения АСМ изображений, полученных на приборе MultiMode с контроллером Nanoscope-IV (Veeco, США), и изображений,

полученных на низкотемпературном СБОМ. Измеренная высота J-агрегата составляет 2-3 нм. Достигнутое разрешение АСМ-моды низкотемпературного СБОМ по оси z составляет 3 ± 1 (нм), что соответствует уровню лучших мировых стандартов.

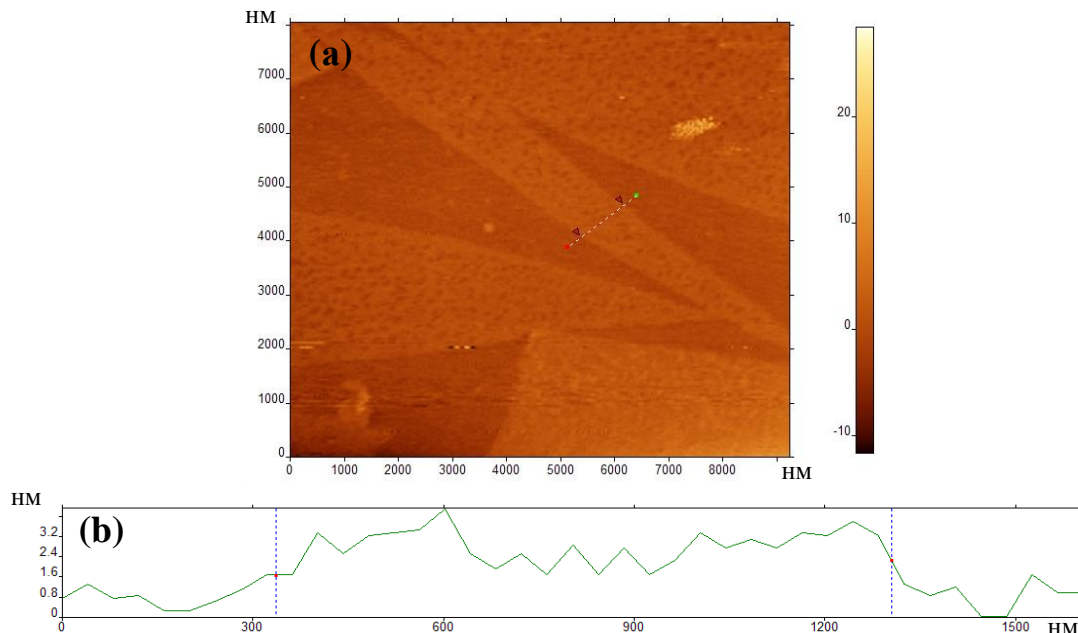


Рис. 9. (a) АСМ изображение красителя 3845 с концентрацией 0.5 мг/мл. Размер скана 10.2×8 мкм². (b) профиль характерного объекта на (a): высота ≈ 2 нм, ширина ≈ 1 мкм.

На толстой пленке J-агрегатов красителя 3845 с концентрацией 0.5 мг/мл была также изучена зависимость флуоресценции образца от температуры в диапазоне 20-295 К. Характерные АСМ и СБОМ изображения пленки при $T=295$ К приведены на Рис. 10.

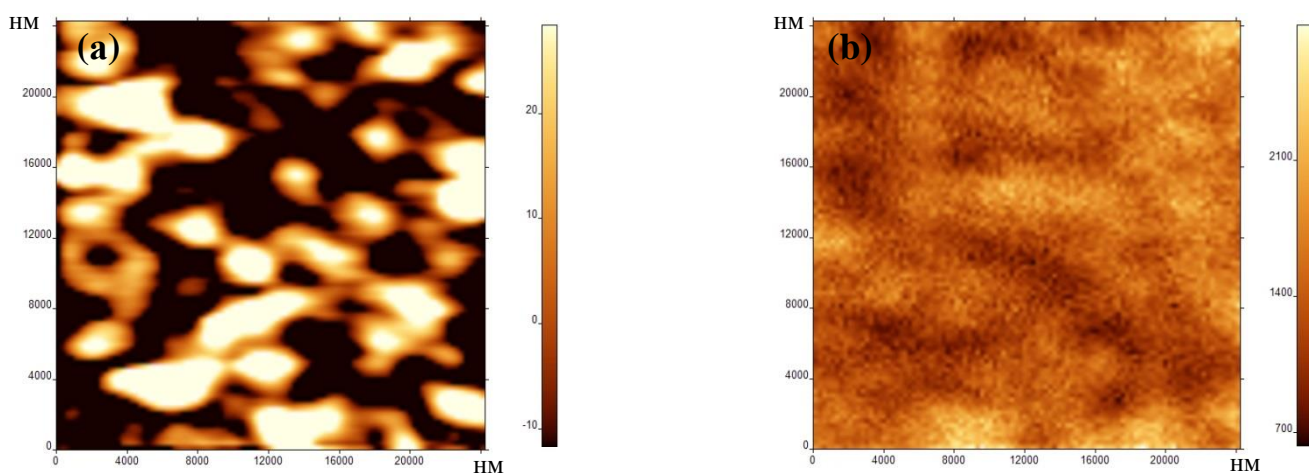


Рис. 10. (a) АСМ и (b) СБОМ изображения красителя 3845 с концентрацией 0.5 мг/мл. Размер скана 24×24 мкм², $T=295$ К.

СБОМ изображения были получены при температурах 20 К, 35 К, 77 К, 90 К, 100 К, 150 К, 200 К, 295 К. Зависимость интегральной интенсивности сигнала флуоресценции от температуры представлена на Рис. 11.

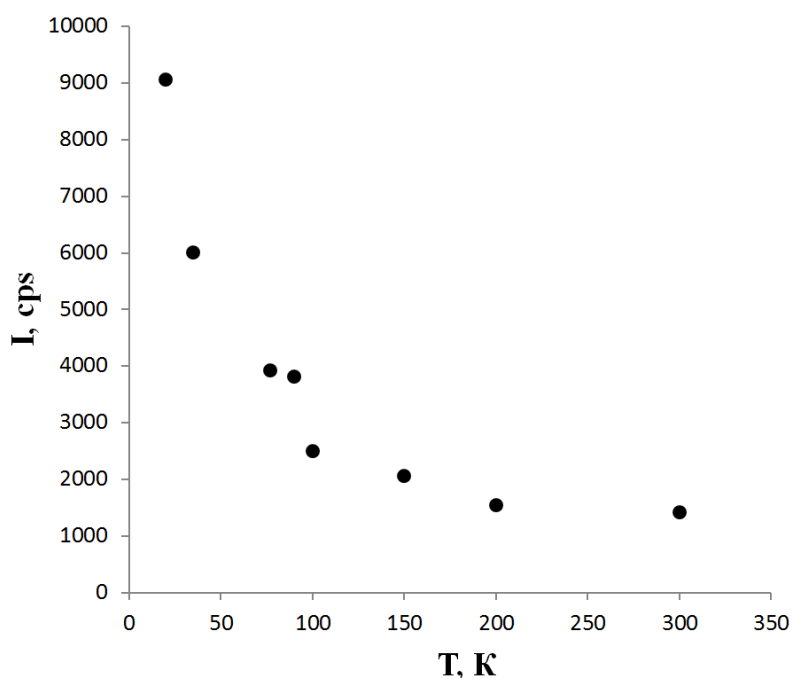


Рис. 11. Зависимость интегрального сигнала флуоресценции толстой пленки красителя 3845 с концентрацией 0.5 мг/мл от температуры.

В разделе **Выводы** обобщены основные результаты диссертации.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты, полученные в настоящей диссертации, следующие:

- Впервые разработан и изготовлен низкотемпературный сканирующий ближнепольный оптический микроскоп (СБОМ) для изучения образцов в расширенном интервале температур 1.8-300 К. Для охлаждения образца используется гелиевый криостат заливного типа с возможностью откачки паров. Оригинальная конструкция низкотемпературного СБОМ защищена патентом.
- Методами АСМ и СБОМ изучены образцы J-агрегатов карбоцианинового красителя С8S3. Благодаря проведенным измерениям удалось предложить его наиболее вероятную морфологическую структуру.

- Методами АСМ и СБОМ были изучены образцы пленок J-агрегатов карбоцианинового красителя 3845. В данном эксперименте было получено разрешение АСМ-моды низкотемпературного СБОМ по оси $z - 3 \pm 1$ (нм), что находится на уровне лучших мировых стандартов.

- Методами низкотемпературного СБОМ изучена зависимость сигнала фотолюминесценции пленки J-агрегатов карбоцианинового красителя 3845 от температуры. Показано, что фотолюминесценция значительно возрастает при низких температурах, что дает возможность провести поляризационные измерения оптических свойств J-агрегатов карбоцианиновых красителей с повышенным контрастом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] В. Миронов, Основы сканирующей зондовой микроскопии, М.: Техносфера, 2005.
- [2] E. Betzig and J. K. Trautman, *Science*, vol. 251, pp. 1468-1470, 1991.
- [3] R. U. Maheswari, H. Tatsumi, Y. Katayama and M. Ohtsu, *Opt. Commun.*, vol. 120, pp. 325-334, 1995.
- [4] L. A. Nagahara, H. Yanagi and H. Tokumoto, *Nanotechnology*, vol. 8, pp. A50-A53, 1997.
- [5] E. H. Synge, *Phil. Mag.*, vol. 6, pp. 356-362, 1928.
- [6] D. W. Pohl, W. Denk and M. Lanz, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, pp. 651-654, 1984.
- [7] E. Betzig and J. K. Trautman, *J. Appl. Phys.*, vol. 73, pp. 5791-5797, 1993.
- [8] J. K. Trautman, J. J. Macklin, L. E. Brus and E. Betzig, *Nature*, vol. 369, pp. 40-42, 1994.
- [9] P. A. Crowell, D. K. Young, S. Keller, E. L. Hu and D. D. Awschalom, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, pp. 927-929, 1998.
- [10] L. Chu, A. Zrenner, G. Böhm and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, pp. 3599-3601, 1999.
- [11] A. Chavez-Pirson, J. Temmyo, H. Kamada, H. Gotoh and H. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, pp. 3494-3496, 1998.
- [12] E. Betzig, P. Finn and S. Weiner, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, pp.

2484-2486, 1992.

- [13] R. Karrai and R. Grober, *Appl. Phys.*, vol. 66, pp. 1842-1844, 1995.
- [14] D. W. Pohl, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 58, no. 1, pp. 54-57, 1987.
- [15] М. Г. Петрова, В. В. Прохоров, Н. Н. Ковалева и Е. И. Демихов, *Физическое образование в ВУЗах*, т. 20, № 1С, pp. 19-20, 2014.
- [16] V. V. Prokhorov, M. G. Petrova, N. N. Kovaleva and E. I. Demikhov, *Curr. Nanosci.*, vol. 10, no. 5, pp. 700-704, 2014.
- [17] M. G. Petrova, V. V. Prokhorov, S. I. Pozin, N. N. Kovaleva and E. I. Demikhov, *Bull. of RAS, Physics*, vol. 78, no. 12, pp. 1362-1336, 2014.
- [18] A. P. Cherkun, D. V. Serebryakov, S. K. Sekatskii, I. V. Morozov and V. S. Letokhov, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 77, pp. 033703-1 - 033703-7, 2006.
- [19] Е. И. Демихов, А. В. Шарков, Г. В. Мишаков и М. Г. Петрова. РФ Патент 2011103779, 03 02 2011.
- [20] М. Г. Петрова, Г. В. Мишаков, Е. И. Демихов и А. В. Шарков, *Краткие сообщения по физике ФИАН*, т. 9, pp. 24-29, 2010.
- [21] V. Prokhorov, E. Mal'tsev, O. Perelygina, D. Lypenko, S. Pozin and A. Vannikov, *Nanotechnology in Russia*, vol. 6, pp. 286-297, 2011.
- [22] H. von Berlepsch, S. Kirstein, R. Hania, A. Pugzlys and C. Böttcher, *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, pp. 1701-1711, 2007.
- [23] H. von Berlepsch, E. Brandenburg, B. Kokschi and C. Böttcher, *Langmuir*, vol. 26, pp. 11452-11460, 2010.