

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физический институт им. П. Н. Лебедева

Российской Академии Наук

На правах рукописи

Снигирева Мария Геннадьевна

Низкотемпературный сканирующий ближне- польный оптический микроскоп

Специальность: 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
проф., д.ф.-м.н. Е. И. Демихов

Научный консультант:
к.ф.-м.н. Н. Н. Ковалева

Москва, 2015 г.

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор	13
1.1. Введение.....	13
1.2. Возможность разрешения, превышающего критерий Релея	14
1.3. Реализация сверхразрешения.....	15
1.4. Низкотемпературные зондовые приборы	26
1.5. Изучение J-агрегатов цианиновых красителей	29
Глава 2. Низкотемпературный сканирующий ближнепольный оптический микроскоп	40
2.1. Общее описание прибора	40
2.2. Зонды	45
2.3. Датчик положения зонда	47
2.4. Z-подвижка.....	49
2.5. Пьезоэлектрический сканер	64
2.6. Оптическая система регистрации переизлученного света.....	67
2.7. Система охлаждения и регулировки температуры.....	69
2.8. Основные результаты Главы 2.....	74
Глава 3. Апробация низкотемпературного СБОМ	75
3.1. Методика получения изображений при комнатной температуре	75
3.2. Методика получения изображений при низкой температуре.....	79
3.3. Тестовые измерения. Калибровка ху-сканера.....	83
3.4. Основные результаты Главы 3.....	87

Глава 4. Изучение J-агрегатов карбоцианиновых красителей	88
4.1. Изучение J-агрегатов АЦК	88
4.2. Изучение J-агрегатов 3845	97
4.3. Основные результаты Главы 4	102
Выводы	104
Благодарности.....	105
Список литературы	106

Введение

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. 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.

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

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. Важным примером подобного объекта может быть клетка в естественной жидкой среде. 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 позволяет 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 низких температурах.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в реализации принципиально новых функциональных возможностей СБОМ, позволяющих проводить исследование свойств наноразмерных объектов в широком диапазоне температур, включая низкие (гелиевые) температуры.

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 СБОМ и АСМ изображений того же образца J-агрегатов красителя 3845, снятых с помощью прибора MultiMode с контроллером Nanoscope-IV (Veeco, США); согласованностью полученных данных (где это представлялось возможным) с результатами других авторов; публикациями в рецензируемых ведущих научных журналах и докладами на российских и международных конференциях.

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 Ta 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 КριοСБОМ101» *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»*, Черногoловка, Россия, 2010.
11. М. Г. Петрова, Г. В. Мишаков, А. В. Шарков, Е. И. Демихов «Низкотемпературный сканирующий ближнепольный оптический микроскоп КριοСБОМ101» *XIV международный симпозиум по нанoфизике и нанoeлектронике*, Нижний Новгород, Россия, 2010.
12. М. Г. Петрова, Г. В. Мишаков, А. В. Шарков, Е. И. Демихов «Низкотемпературный сканирующий ближнепольный оптический микроскоп КριοСБОМ101» *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 Крио-СБОМ101», *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 1122 страниц текста с 72 рисунками и 3 таблицами. Список литературы содержит 96 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Введение

Впервые на возможность получения разрешения, превосходящее ограничение Релея, обратили внимание в 1928 г. Статья, получившая одобрение Эйнштейна, была опубликована в одном из ведущих физических журналов [1]. Ключевые идеи, изложенные в статье, намного опередили технические возможности того времени и не были использованы. В 1984 г. группа ученых из лаборатории ИВМ в Цюрихе, в которой был создан и первый сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), реализовала разрешение $\lambda/20$ в опытах со светом видимого диапазона [2]. В этой работе новый прибор был назван «оптический стетоскоп». В качестве оптического зонда в приборе использовали кристаллы кварца с радиусом острия 30 нм, на которые напыляли металлическое покрытие толщиной до 1 мкм. Для формирования отверстия на кончике зонда, его вдавливали в поверхность образца до появления света на кончике зонда. Процесс сканирования заключался в перемещении зонда к заданной точке, подводе зонда к образцу до появления электрического контакта, измерении, отводе. Основным недостатком данной работы является отсутствие оптического изображения, что можно связать с отсутствием системы стабилизации расстояния между зондом и образцом. Одновременно, похожая схема работы прибора была предложена другой группой из университета Корнелл [3]. В следующих вариантах сканирующих ближнепольных микроскопов для поддержания заданного расстояния между зондом и образцом использовался туннельный ток [4] и другие методики [5], [6].

Уникальные возможности СБОМ были продемонстрированы в различных областях, включая физику твердого тела, технику записи и считывания инфор-

мации, биологию и др. [7]. С помощью СБОМ на магнитооптических средах была достигнута плотность записи, на порядок превышающая возможности стандартных оптических методов [8]. При сочетании технических приемов СТМ и СБОМ удалось повысить разрешение деталей формируемого на поверхности рельефа до 10 нм [9]. Большой интерес представляют собой изучение химических образцов с флуоресцентными метками [10], [11], возможность проведения химического анализа образцов с использованием минимума реагентов [12], [13]. В микробиологии при помощи СБОМ изучают свойства одиночных вирусов, нейронов, а также органических молекул [14], [15]. Прибор отлично зарекомендовал себя также при изучении клеток человека [16]. Наиболее перспективными направлениями с применением СБОМ представляются исследования одиночных молекул и их спектров [17], [18]. Сканирующая ближнепольная оптическая спектроскопия была также успешно применена в изучении квантовых нанобъектов: ям [19], нитей [20] и точек [21].

1.2. Возможность разрешения, превышающего критерий Релея

Возможность разрешения, превышающего дифракционный предел, обусловлена использованием сферических волн [22]. При рассеянии фотонов в максимальном диапазоне углов $-\frac{\pi}{2} \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2}$, $\Delta p_x = \hbar \Delta k_x = 2\hbar k_x$.

Принцип неопределённости Гейзенберга для фотона диктует, что $\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$. При этом волновой вектор удовлетворяет равенству: $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$. При свободном распространении все компоненты k -вектора действительные, ни одна из них не может превышать k . Ограничивая одну из компонент волнового вектора, можно варьировать другие.

Например: $k_y = 0$, $k_z = -i\gamma$ тогда $k_x = (k^2 - k_z^2)^{\frac{1}{2}} = (k^2 + \gamma^2)^{\frac{1}{2}} \geq k$. Таким образом, неограниченно увеличивая γ , Δx может быть сколь угодно большим.

Мнимым k соответствуют затухающие волны. Чаще используют волны, затухающие в 2-х направлениях. Т.к. они затухают очень быстро, необходимо исследовать их близко к поверхности (ближнее поле).

Большой интерес представляют теоретические работы [23], [24], в которых рассматривается вопрос прохождения света через диафрагму меньшего размера, чем длина волны излучения.

1.3. Реализация сверхразрешения

Основные стадии получения изображения:

1. Луч лазера через согласующий оптический элемент попадает в заострённое металлизированное волокно, на выходе его диаметр сужается до размеров диафрагмы зонда.
2. Взаимное перемещение острия зонда и образца в трёх измерениях осуществляется при помощи пьезодвижителей.
3. Прошедшие через образец, отражённые, рассеянные или переизлученные фотоны собираются объективом и регистрируются фотоумножителем.

Схема сканирующего ближнепольного оптического микроскопа в геометрии на пропускание наглядно иллюстрирует устройство и принцип работы СБОМ (см. Рис. 1. В схеме возбуждающее излучение проходит через зонд, а сигнал СБОМ собирается с противоположной стороны образца с помощью объ-

ектива. На практике же используются несколько конструктивных схем ближне-польного оптического микроскопа [25]. Основные конфигурации СБОМ показаны на Рис. 2. Наиболее часто реализуется схема, в которой оптическое излучение лазера локализуется в пространстве с помощью оптического волоконного зонда. Такая схема позволяет получить максимальную мощность излучения в области субволнового отверстия и проводить исследования образцов как на отражение, так и на пропускание. Для увеличения чувствительности, излучение, отраженное от образца или прошедшее сквозь образец, собирается на фотоприемнике с помощью фокусирующего зеркала или линзы. Такая конфигурация СБОМ широко используется в том числе в экспериментах по ближнепольной оптической литографии [26].

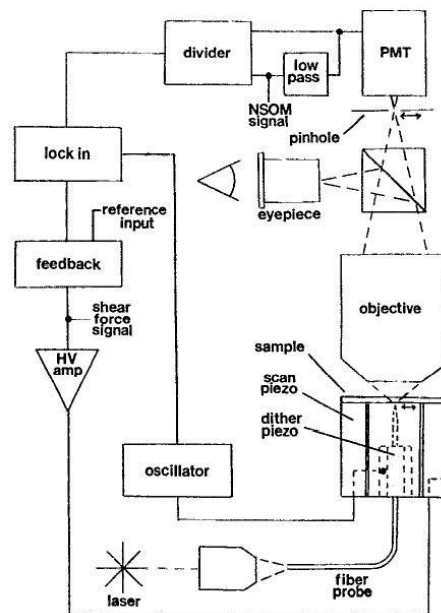


Рис. 1. Схема ближнепольного оптического микроскопа с методикой стабилизации положения зонда типа «shear force» [5].

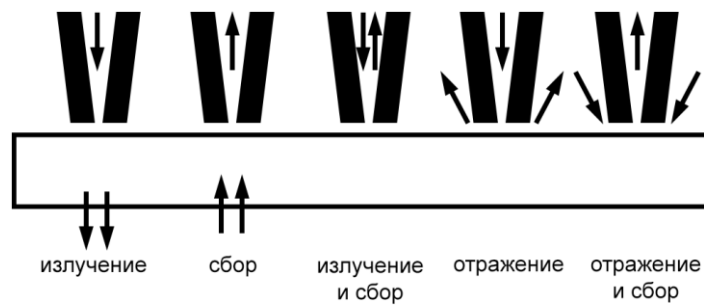


Рис. 2. Возможные конфигурации ближнепольного оптического микроскопа.

При исследовании локальных нелинейных свойств образцов, реализуется схема, в которой мощное лазерное излучение направляется на исследуемую структуру, а прием осуществляется с помощью ближнепольного зонда. Интересная, но менее распространенная схема, в которой возбуждение структуры и прием ближнепольного излучения осуществляются через зонд микроскопа. Более подробно различные конфигурации СБОМ описаны в обзоре [27].

Зонд является ключевым элементом СБОМ. Существует несколько видов зондов, используемых в СБОМ. Зонды изготавливаются либо методом механического вытягивания оптического волокна при контролируемом нагреве и растяжении [28], либо методом химического травления [29]. Наиболее перспективным является зонд на основе адиабатически-суженного одномодового оптического волокна, покрытого тонкой металлической пленкой и имеющего малую апертуру его острия [30]. Одномодовость оптического волокна необходима для эффективного преобразования его фундаментальной моды HE_{11} в моду TE_{11} цилиндрического металлического волновода, имеющую наименьший критический диаметр. Для заполненного кварцем цилиндрического металлического волновода при длине волны излучения 0.5 мкм критический диаметр равен 0.21 мкм для TE_{11} моды и возрастает до 0.28–0.35 мкм для последующих мод [31]. Таким образом, прохождение через апертуру высших мод излучения мало. Угол сужения зонда также важен для его характеристик, так как, с одной стороны,

его необходимо сделать плавно сужающимся для уменьшения отражения и лучшей локализации световой волны, с другой – слишком медленное сужение приводит к увеличению омических потерь на его стенках. Оптимальным углом сужения зонда считается угол $\sim 10^\circ$ между осью волокна и его границей.

Другой вариант зонда для СБОМ изготавливается на основе кремниевого кантилевера для атомно-силовой микроскопии АСМ [32], [33]. В работе [33] методом анизотропного травления на поверхности кантилевера вытравливается острая пирамида (с углом 56° на острие), которая затем покрывается тонким слоем металла методом углового напыления, оставляя малую апертуру на острие, после чего кремний из-под металла удаляется. При работе микроскопа излучение с помощью оптической системы фокусируется на апертуру зонда. Преимуществом данного зонда по сравнению с зондом на основе оптического волокна является возможность вводить в зонд большую мощность излучения, так как такая система имеет большой теплоотвод. Недостатком данного зонда является отсутствие плавной локализации излучения, что приводит к уменьшению коэффициента прохождения оптического излучения. Кроме того, необходима точная фокусировка оптического излучения на апертуру, что усложняет работу. Поэтому более широкое применение находят зонды на основе оптического волокна.

Зонд СБОМ определяет как разрешение микроскопа, так и возможности его применения для различных приложений. В настоящее время интенсивно ведутся работы по совершенствованию существующих зондов и разработке зондов, работающих на новых принципах [34].

Некоторые научные группы продвинулись в решении задачи по увеличению разрешающей способности прибора и расширению свойств возбуждающего излучения. Было предложено поместить на кончик оптического зонда активный нано-излучатель [35]. В качестве таких излучателей использовали наноча-

стицы оксида YAG:Ce^{3+} [36], одиночные молекулы терилена [37], центры окрашивания в тонких пленках LiF [38] и в алмазах [39], CdSe квантовые точки [40] [41] [42] и стеклянные микрочастицы, допированные редкими землями [43].

Для контроля расстояния зонд – образец и перемещения зонда в плоскости образца используют сканирующие элементы. Для СБОМ сканеры изготавливают из пьезоэлектриков – материалов, меняющих размеры во внешнем электрическом поле. Широкое распространение получили трубчатые пьезоэлементы. Они позволяют производить достаточно большие перемещения объектов при относительно небольших управляющих напряжениях. Например, в работе [44] показано, что для трубки из пьезокерамики PZT-5H длиной и диаметром по 12.7 мм, и толщиной стенок 1.02 мм, деформация трубки составляет 28 Å при напряжении в 1 В. Соединение трех трубок в один узел позволяет организовать прецизионные перемещения зонда микроскопа в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Такой сканирующий элемент называется триподом. Из-за ряда недостатков более распространенным элементом стал сканер на основе одной пьезотрубки [45]. Общий вид трубчатого пьезосканера и схема расположения электронов представлены на Рис. 3. Материал трубки имеет радиальное направление вектора поляризации.

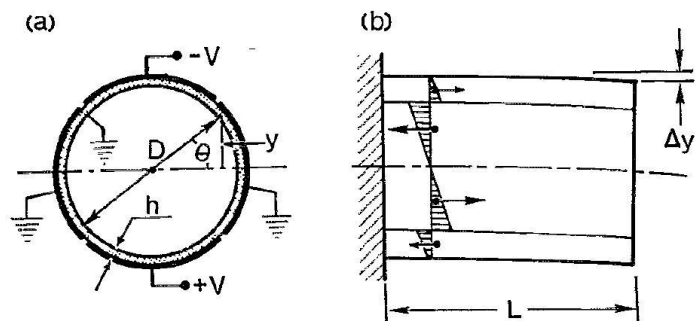


Рис. 3. Трубчатый пьезосканер [44].

Внутренний электрод делают сплошным. Внешний электрод сканера разделен на четыре секции по образующим цилиндра. При подаче противофазных напряжений на противоположные секции внешнего электрода (относительно внутреннего) происходит сокращение участка трубки в том месте, где направление поля совпадает с направлением поляризации, и удлинение там, где они направлены в противоположные стороны. Это приводит к изгибу трубки в соответствующем направлении, осуществляется сканирование в плоскости x, y . Изменение потенциала внутреннего электрода относительно всех внешних секций приводит к удлинению или сокращению трубки по оси z . Таким образом, можно реализовать трехкоординатный сканер на базе одной пьезотрубки [44]. По сравнению с триподом такой сканер обладает более высокой электромеханической константой, высокими резонансными частотами и меньшим размером.

К числу необходимых узлов СБОМ относится сенсорная схема, реагирующая на изменение расстояния между зондом и образцом. В большинстве ближнепольных микроскопов для получения обратной связи использовался сигнал, связанный с изменением параметров колебаний острия зонда в плоскости, параллельной поверхности (например, [5]). Такой режим работы был назван авторами «метод сил бокового сдвига» («shear force mode»). Возбуждение колебаний осуществлялось специальным пьезоэлементом, прикрепленным к зонду. Для регистрации использовался оптический сигнал микроскопа, из которого с помощью синхронного детектора выделялись компоненты, связанные с амплитудой и фазой колебаний острия зонда.

В 1995 году было предложено использовать вместо оптической регистрации колебаний зонда кварцевый камертон, который применяется в качестве времязадающего элемента в электронных часах [28]. Чувствительным элементом служит кварцевая пластинка в форме вилки с резонансной частотой, составляющей несколько десятков кГц (Рис. 4.). Вилку, с приклеенным к

одной из ножек острием, закрепляют на сканере. Под действием переменного напряжения, настроенного в резонанс с частотой колебаний кварца, вилка колеблется, подобно маятнику, в плоскости, перпендикулярной поверхности образца.

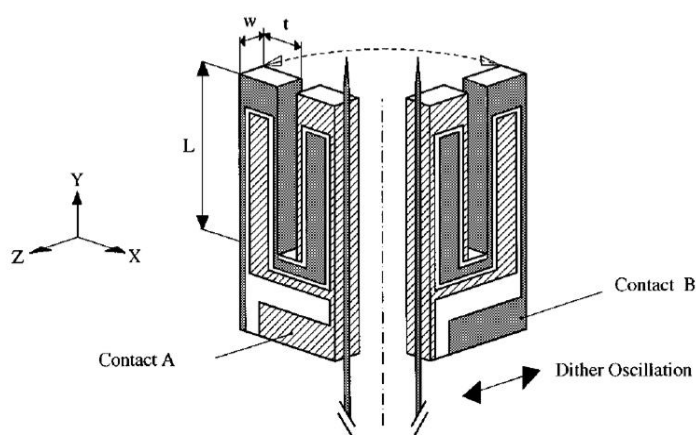


Рис. 4. Кварцевый камертон с прикрепленным к нему волоконно – оптическим зондом $L=4$ мм, $t=0.6$ мм, $w=0.4$ мм [28].

Сближение острия с образцом приводит к уменьшению амплитуды колебаний под действием тангенциальной составляющей сил атомного взаимодействия, что в свою очередь вызывает изменение пьезонапряжения, снимаемого между ножками вилки. Силы, тормозящие колебания острия, направлены преимущественно вдоль поверхности образца.

Исходя из этой аналогии, термин «shear force» стали применять и для обозначения метода контроля расстояния между острием и образцом по изменению амплитуды и фазы колебаний острия, происходящих вдоль поверхности образца. Зная зависимость амплитуды колебаний от расстояния z до поверхности, можно остановить сближаемое с образцом острие на нужной высоте (менее 10 нм), не допуская его столкновения с поверхностью.

При движении острия вдоль шероховатой поверхности система обратной связи меняет напряжение на сканере каждый раз, когда амплитуда колебаний

отклоняется от заранее выбранного значения. Так как скачок напряжения пропорционален изменению ширины зазора, по его величине можно судить о высоте встреченной острой неоднородности рельефа. Соответствующая информация обрабатывается в канале АСМ, и может быть представлена как карта топографического рельефа сканируемого участка поверхности. Одновременно в оптическом канале или канале СБОМ отслеживается изменение интенсивности светового потока, проходящего на детектор. АСМ является наиболее распространенной зондовой методикой и применяется к широкому кругу задач [46].

На практике одну из основных технических трудностей представляет собой реализация z-подвижки. Это устройство должно обеспечивать контролируемое перемещение образца в вертикальном направлении на расстояние в несколько миллиметров. Кроме того, устройство должно позволять производить плавную прецизионную регулировку (с шагом меньше 1 нм). В публикациях представлены различные механизмы для решения проблемы подвода. Например, в работе [47] применяется червячная передача для грубого подвода и элементы из пьезокерамики. Причиной использования пьезокерамической основы является возможность подобрать материал с очень малой величиной пьезокоэффициента, а значит, с высокой точностью позиционирования.

Впервые метод «slip-stick» («проскальзывание-залипание») был предложен в статье [48] для перемещения горизонтального столика вдоль оси x с субмикронной точностью. Принцип метода заключается в использовании инерции столика при его резкой остановке и проиллюстрирован на Рис. 5. К платформе, на которой расположен столик, прикрепляется пьезоэлектрический элемент, который позволяет прецизионно позиционировать столик при медленном изменении напряжения на пьезоэлементе. Быстрое изменение значения напряжения вызывает, соответственно, быстрое перемещение платформы. При резкой остановке платформы силы трения покоя между столиком и платформой оказывается недостаточно, происходит сдвиг столика относительно платформы.

В работе [49] метод был усовершенствован таким образом, что подвижка позволяла перемещать зонд против силы тяжести. Главной частью устройства является трубка из пьезокерамики (Рис. 6.). К одному концу трубки приклеены две параллельные направляющие, представляющие собой сапфировые стержни с полированной поверхностью оптического качества. Платформа состоит из двух наковален из нержавеющей стали, которые прижимаются друг к другу на направляющих с помощью пружины. Такое крепление позволяет регулировать силу трения между платформой и направляющими, которая является критическим параметром.

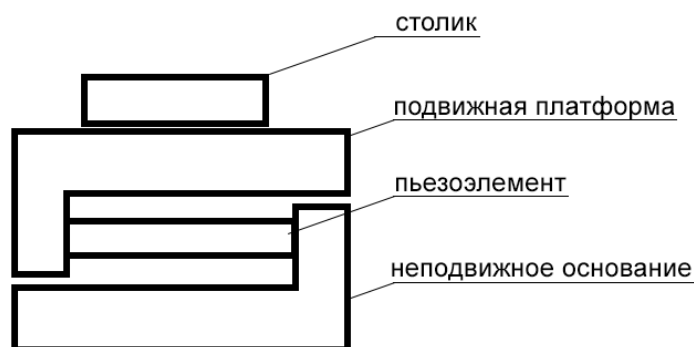


Рис. 5. Платформа для перемещения горизонтального столика в плоскости перпендикулярной силе тяжести.

Важной задачей является подбор формы напряжения, управляющей подвижкой. В работе [48] к пьезоэлементу прикладывалось пилообразное напряжение. Во время пологого фронта пилы платформа медленно перемещалась по координате вместе со столиком. При резком скачке напряжения платформа быстро возвращалась в исходное положение, столик же, за счет инерции, оставался в прежнем положении.

Таким же образом работает сканер фирмы Attocube Systems (Германия) [50], схема работы которого приведена на Рис. 7. Пилообразное напряжение приводит к большим ускорениям противоположной полярности в каждом цикле в точках максимума и минимума, значения которых ограничиваются только ко-

нечной величиной отклика электронной схемы и пьезопреобразователя. Однако во многих работах было отмечено, что пилообразная форма импульсов не оптимальна. Поскольку наличие проскальзывания определяется силой трения покоя, решающим фактором является не скорость перемещения платформы, а её ускорение. Поэтому, более удачной формой импульса считается модифицированная пила со склоном в виде параболы. Первым этапом в таком случае является равноускоренное движение платформы вместе со столиком. Ускорение при этом должно быть заведомо меньше критического, определяемого силой трения покоя столика о платформу. Вторым этапом остается резкое возвращение платформы в исходное положение с проскальзыванием столика. Впервые такая форма управляющего импульса была использована в работе [49] (сигнал циклоидальной формы, Рис. 8.).

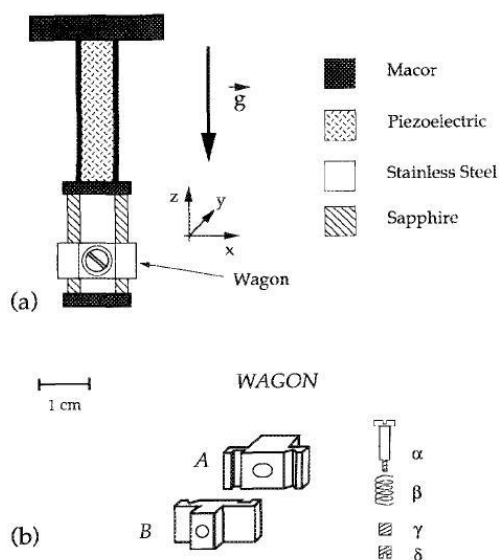


Рис. 6. Z-подвижка: а – устройство вертикального перемещения, б – перемещаемая платформа в разобранном виде, α , β , γ и δ – детали крепления наковален А и В к направляющим [49].

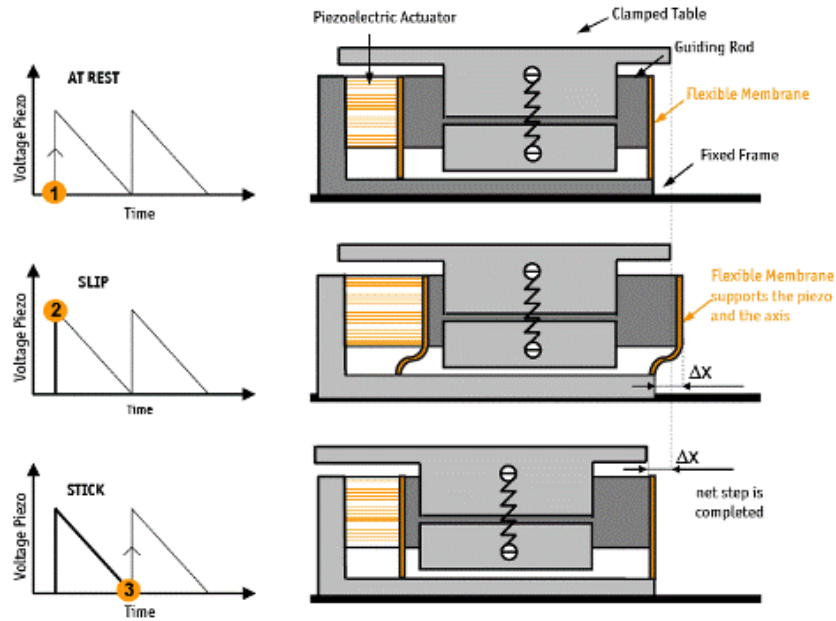


Рис. 7. Z-подвижка фирмы Attocube systems [50].

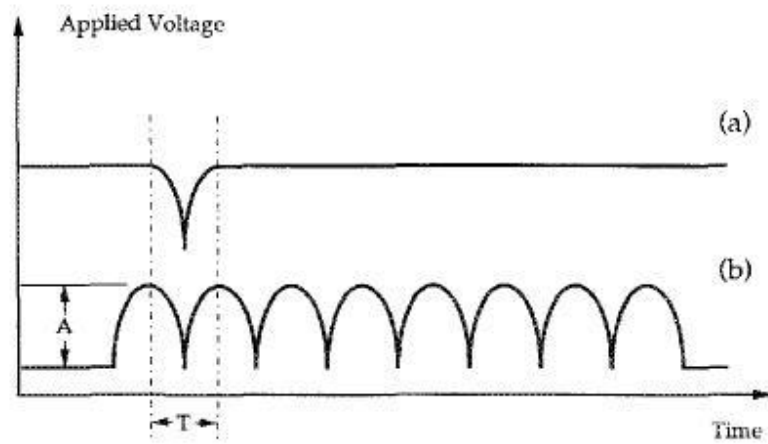


Рис. 8. (a) Циклоидальное напряжение, необходимое для перемещения на один шаг и (b) для непрерывного шагового перемещения платформы в вертикальном направлении против силы тяжести [49].

1.4. Низкотемпературные зондовые микроскопы

Большой кластер задач для зондовой микроскопии лежит в области низких температур. Основной проблемой в реализации низкотемпературного зондового микроскопа является позиционирование зонда вдоль оси z , поскольку пьезокоэффициент падает в 3-4 раза в диапазоне температур 4 – 300 К [51].

В работе [49] описана z -подвижка для низкотемпературного сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), функционирующего в диапазоне температур 1.6 – 300 К. Скорость подвижки при комнатной температуре против силы тяжести составляет 0.23 мкм/шаг при комнатной температуре. К сожалению, авторами не указана скорость, достигаемая подвижкой при криогенных температурах.

В работе [52] представлен атомно-силовой микроскоп (АСМ), функционирующий при ультранизких температурах 30 мК – 300 К и в магнитных полях до 9 Тл. Грубые шаги позиционирования зонда вдоль оси z составляют 10 нм (вниз и вверх). В работе не указано, при каких температурах получена данная величина. Очевидным недостатком малого размера шага является необходимость проведения большой серии шагов с долгим подводом зонда к поверхности (при условии, что до подвода зонд находится на расстоянии примерно 1 мм над образцом). При падении пьезокерамического эффекта в 3-4 раза при понижении температуры, скорость подвода падает минимум в 3-4 раза, что может увеличить длительность эксперимента до нереалистичных пределов.

Работа [53] посвящена сканирующему туннельному микроскопу, позволяющему проводить измерения в диапазоне температур 60 мК – 300 К. Измерительная голова СТМ находится в вакуумной камере, охлаждение происходит потоками ^3He – ^4He . Указанные максимальные размеры шагов z -подвижки со-

ставляют 1.4 мкм при комнатной температуре и 200 нм при $T=4$ К и ниже, при этом скорости движения вверх и вниз одинаковы. В данной работе в качестве формы управляющего напряжения была выбрана парабола, что позволило увеличить размер шага в 2 раза по сравнению с [53].

В работе [54] представлен «slip-stick» сканер для зондовой микроскопии, функционирующий в диапазоне температур 50 мК – 300 К. Авторы используют пилообразную форму напряжения. При комнатной температуре достигнута максимальная величина шага 400 нм при $T=295$ К и 120 нм при $T=4.2$ К. Размер шага для движения вниз и вверх одинаков.

Впервые низкотемпературный СБОМ создан в 1993 году и описан в работе [55]. В качестве системы охлаждения использовали заливной гелиевый криостат, позволяющий проводить измерения в диапазоне температур 1.5 – 300 К. Диаметр камеры с образцом составляет 7.62 см (3 дюйма). Система подвода образца к зонду в данной работе показана на Рис. 9. Грубые шаги производятся за счет шагового мотора и механической системы передачи. Несмотря на то, что механическая система позволяет совершать шаги большого размера (до нескольких микрон за шаг), такая система обладает рядом недостатков при низких температурах. Основным из них можно назвать тепловыделение шагового двигателя, что составляет проблему для поддержания и регулировки температуры, а также приводит к большому расходу жидкого гелия. Помимо этого шаговый двигатель вызывает вибрации, что может приводить к сдвигу образца вдоль плоскости xu . Столь сложная система требует высочайшей точности изготовления механических деталей, что не всегда достижимо в лабораторных условиях.

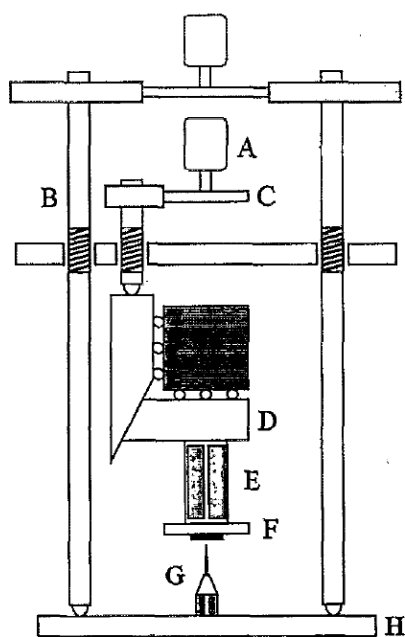


Рис. 9. Схема подвода образца к зонду первого низкотемпературного СБОМ: А – шаговый мотор, В – механизм винтовой подачи, С – передача, D – стол поступательного перемещения, Е – сканирующая пьезотрубка, F – держатель образца, G – зонд, H – платформа держателя зонда [55].

Низкотемпературные СБОМ представлены в работах [56], [57], [58], [59]. В работе [56] микроскоп размещен внутри вакуумной камеры, охлаждение производится до 8 К. В работе [57] используется заливной гелиевый криостат, минимально достижимая температура 1.8 К. Для подвода зонда к образцу используется метод «slip-stick». Максимальный размер шагов во время подвода зонда к образцу – 600 нм при $T=295$ К и 60 нм при $T=1.8$ К.

Таким образом, рассмотрев совокупность изготовленных ранее низкотемпературных СБОМ, можно прийти к выводу, что важнейшей задачей для разработки оптимального режима работы СБОМ является усовершенствование системы подвода зонда к образцу с максимально возможным размером шага. Кроме того, для обеспечения стабилизации температуры с высокой точностью в широком диапазоне температур, включая гелиевые температуры, данная система должна обладать минимальным тепловыделением. Наиболее перспективным

решением поставленной задачи представляется использование методики «slip-stick» и циклоидальной формы управляющего напряжения.

1.5. Изучение J-агрегатов цианиновых красителей

В настоящей работе для тестирования созданного нами аналитического прибора – низкотемпературного СБОМ – было проведено исследование наноструктуры J-агрегатов, представляющих собой кластеры флуоресцентных молекул цианиновых красителей [60], [61], [62].

Цианиновые (полиметиновые) красители могут быть катионными, анионными или нейтральными. Как правило, цианиновыми называют такие метиновые красители, у которых на концах полиметиновой цепи располагаются ароматические гетероциклы (Рис. 10).

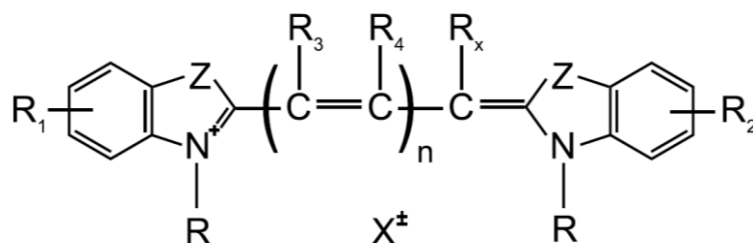


Рис. 10. Химическая структура молекул цианиновых красителей [63].

J-агрегаты циановых красителей были открыты более 80 лет назад Джелли и Шайбе [64], [65], [66]. Молекулярные J-агрегаты – это нанокластеры нековалентно связанных органических молекул красителя.

На Рис. 11 показан спектр поглощения водных растворов 1,1'-диэтил-2,2'-цианинхлорида [63], [67]. Спектр поглощения разбавленного раствора (кривая 1) имеет основной максимум на 532 нм и побочный на 490 нм. С увеличением концентрации красителя в водном растворе (кривая 2) появляется новый мак-

симум димера (D) и уменьшается интенсивность молекулярной полосы M. Данный эффект наблюдали для большого класса красителей [68]. При дальнейшей агрегации происходит смещение и уширение максимума димера (D) (кривая 3).

Такое изменение спектра связывают с образованием полимолекулярных агрегатов, которые называются H-агрегатами. Если концентрация красителя превышает значение, при котором начинается H-агрегация, в спектре поглощения появляется интенсивная узкая полоса (кривая 4), называемая J-полосой, которая связывается с образованием полимолекулярных J-агрегатов [67].

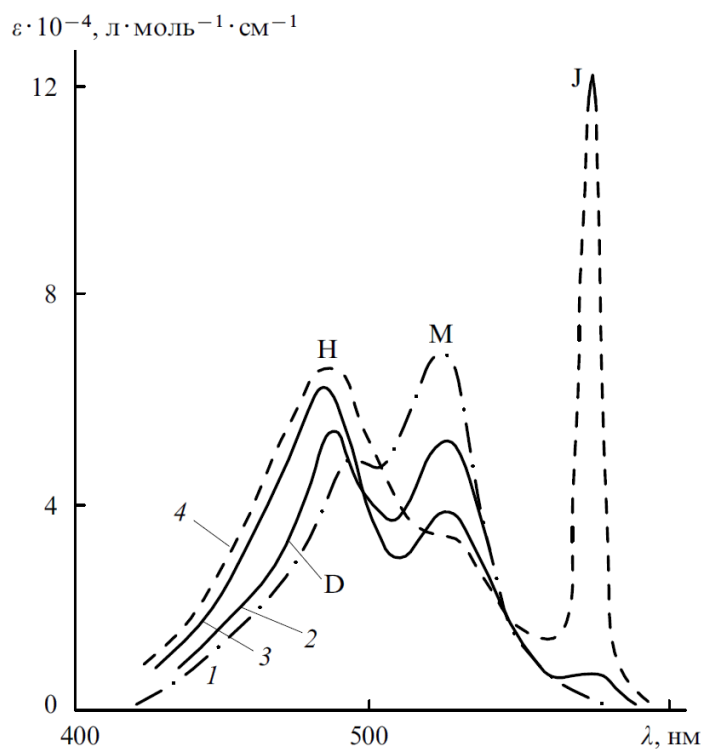


Рис. 11. Спектр поглощения водных растворов 1,1'-диэтил-2,2'-цианинхлорида [63]. Кривые 1, 2, 3 и 4 соответствуют концентрации раствора при 25°C в 1.3×10^{-5} , 1.3×10^{-3} , 7.1×10^{-3} и 1.4×10^{-2} моль \times л $^{-1}$ соответственно.

В процессе образования агрегатов основную роль играют Ван-дер-Ваальсовы силы и дисперсионное взаимодействие π -сопряженных систем. В основном молекулы цианиновых красителей практически плоские с углами

между плоскостями гетероциклов меньше 15° . Это способствует образованию узких селективных полос поглощения. С этим также связано то, что цианины склонны к агрегации типа плоскость-плоскость со сдвигом молекул относительно друг друга для оптимального π - π -зарядового взаимодействия противоположно заряженных метиновых групп соседних молекул. В результате агрегации образуются надмолекулярные структуры (J-агрегаты), в которых молекулы хромофоров уложены параллельно друг другу, а в спектрах поглощения возникает интенсивная узкая J-полоса, которая смещена в длинноволновую сторону по отношению к поглощению мономера. Эта отличительная особенность J-агрегатов является следствием экситонного взаимодействия дипольных моментов молекул красителя. Сильное поглощение и значительное смещение полосы поглощения в агрегатах объясняется формированием делокализованных экситонов Френкеля. Согласно этой теории, молекулы красителей рассматриваются как точечные диполи, а их экситонное состояние расщепляется на два уровня из-за дипольного взаимодействия.

На Рис. 12 схематически изображено основное энергетическое состояние (G) и расщепленное за счет межмолекулярного взаимодействия возбужденное состояние (E) для димера. Вероятность электронного перехода зависит от угла α между диполями и осью агрегата (осью, связывающей центры молекул в агрегате). Когда угол $\alpha = 90^\circ$, наиболее вероятным является спектральный переход в верхнее возбужденное состояние, а переход на нижнее состояние является запрещенным. Для $\alpha = 0^\circ$ преобладает вероятность перехода в нижнее возбужденное состояние, а полосы поглощения димера сдвигаются в сторону длинных волн. В общем случае вероятность перехода в верхнее возбужденное состояние выше при $\alpha > 54^\circ$, в остальных случаях ($\alpha < 54^\circ$) наиболее вероятным является переход в нижнее возбужденное состояние.

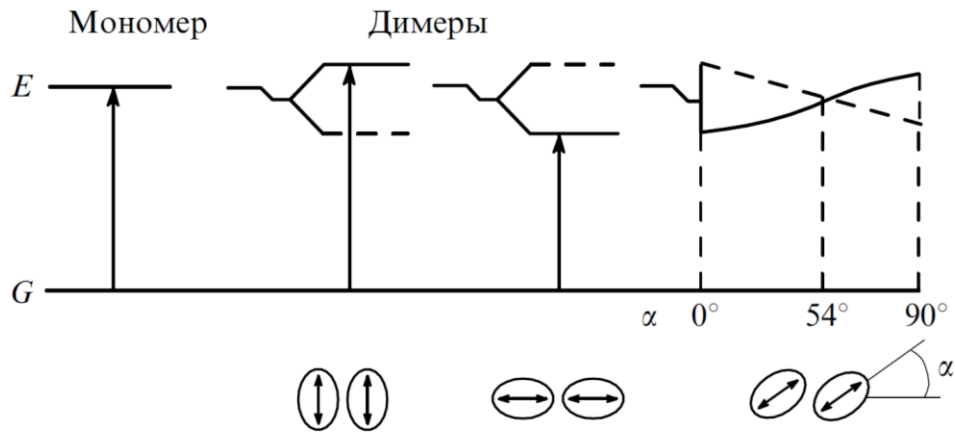


Рис. 12. Диаграмма энергетических уровней мономера красителя и его димеров в зависимости от угла между направлением дипольных моментов переходов и осью агрегата [67].

Необходимым условием «красного» смещения полосы поглощения в J-агрегатах является наличие острого угла между направлением диполя и прямой, соединяющей его центр и центр соседнего диполя в том же ряду. Сдвиг максимумов поглощения в сторону меньших длин волн (H-агрегация) может наблюдаться в случае малого латерального сдвига соседних молекул. В зависимости от латерального сдвига соседних молекул реализуются следующие модели упаковок молекул в J-агрегаты: «лестница», «стремянка» и «кирпичная кладка» [64], [65], [66], [69]. Первые две модели относятся к одномерным, последняя - к двумерным. На Рис. 13 представлены схемы образования J-агрегатов различных видов методом «блочного строительства» из димеров [70], [71].

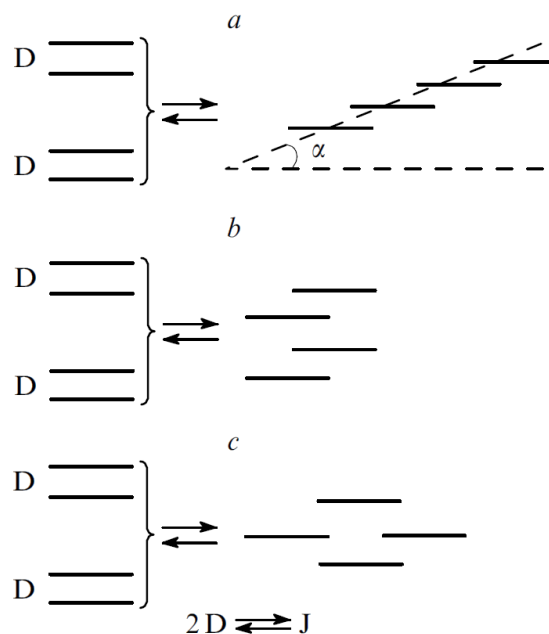


Рис. 13. Схемы образования из димеров J-агрегатов типа (а) «лестница», (b) «стремлянка» и (с) «кирпичная кладка» [67].

В работах [72], [73] представлены данные о линейном дихроизме J-агрегатов. Длинные оси молекул могут быть параллельны (или почти параллельны) длинным сторонам J-агрегатов. Такая ориентация возможна только для модели типа «кирпичная кладка». Модели типа «стремлянка» и «лестница» предусматривают перпендикулярную или наклонную ориентацию длинных осей молекул к направлению роста J-агрегатов. Таким образом, зная расположение дипольных моментов молекул в J-агрегате, можно установить его способ образования и морфологию. В работе [74] наблюдался круговой дихроизм для J-агрегатов псевдоизоцианина в присутствии соли L-винной кислоты.

Структурная морфология J-агрегатов цианиновых и карбоцианиновых красителей изучалась с помощью оптической микроскопии [75], просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [76], [77] и атомно-силовой микроскопии (АСМ) [78], [79], [80]. Наблюдаемые структуры можно разделить на несколько морфологических групп, среди которых имеются двумерные молеку-

лярные листы [75], [78], [79], [80], а также квазиодномерные ленты и трубки [76], [77], [78].

Тем не менее, детальная информация о строении элементарных ячеек J-агрегатов цианиновых и карбоцианиновых красителей, а также их кристаллографических параметрах практически отсутствует. Не хватает убедительных экспериментальных фактов, свидетельствующих в пользу той или иной модели молекулярной упаковки в J-агрегатах даже в случае морфологически и структурно простых двумерных монослоев («лестницы», «стремянки» или «кирпичной кладки»). Недавно на примере 3,3'-ди(γ -сульфопропил)-4,4',5,5'-дибензо-9-этилтиакарбоцианин бетаин пиридиния было показано, что визуализация кристаллографических особенностей при помощи АСМ высокого разрешения, в сочетании с прецизионными измерениями наноразмерных высот полигональных монослоев полиморфных J-агрегатов, позволяет предсказать молекулярные модели и реализуемые способы упаковки [79]. В результате было продемонстрировано сосуществование молекулярных упаковок типа «стремянка» и «лестница» в растворе данного красителя. С помощью низкотемпературной ПЭМ [76], [77] и АСМ [78] были также изучены трубчатые и лентообразные структуры

3,3'-ди(γ -сульфопропил)-5,5',6,6'-тетрахлоро-1,1'-диоктилбензимидакарбоцианина (АЦК). Из этих результатов следует, что красители АЦК образуют J-агрегаты двух морфологий: бислойные трубки с фиксированными диаметрами в 13 и 17 нм, а также полоски, состоящие из узких лент шириной 3-4 нм [76], [77].

Задачей изучения J-агрегатов цианиновых и карбоцианиновых красителей с помощью сканирующей ближнепольной оптической микроскопии является дополнение методики АСМ информацией о расположении молекул внутри J-агрегатов. Также методика СБОМ может быть предложена для исследования однородности отдельных J-агрегатов на твердых подложках. Впервые СБОМ была использована для изучения J-агрегатов псевдоизоцианина в 1996 году

[81]. Недавно топография и флуоресцентные изображения отдельных трубчатых J-агрегатов АЦК были получены с помощью поляризационных СБОМ измерений [82]. В данной работе сигнал регистрируется таким образом, что при сканировании поверхности образца можно получить одновременно два СБОМ-изображения с взаимно перпендикулярными направлениями поляризации. Благодаря такой конфигурации можно численно определить дихроизм отдельных J-агрегатов: $D = \frac{I_x - I_y}{I_x + I_y}$, где I_x и I_y – интенсивности фотолюминесценции, соответствующие двум направлениям поляризации. Как следствие, можно получить информацию об изменениях эмиссии экситонных состояний вдоль трубчатого J-агрегата в направлениях вдоль и поперек его оси. Для изученных в данной работе J-агрегатов АЦК была предложена модель трубки с двойными стенками.

В ряде работ показано значительное увеличение квантового выхода флуоресценции J-агрегатов цианиновых красителей при понижении температуры. Например, в работе [83] изучалась зависимость относительного квантового выхода флуоресценции J-агрегатов красителя псевдоизоцианина в диапазоне температур 1.5 – 190 К (Рис. 15). В работе [84] были изучены J-агрегаты красителя ТНІАТS в диапазоне температур 4.2 – 130 К (Рис. 16). Оба графика могут послужить аргументом в пользу того, что изучение J-агрегатов цианиновых красителей при низких температурах представляется существенно более эффективным, т.к. увеличение относительного квантового выхода флуоресценции значительно повышает контрастность изображений.

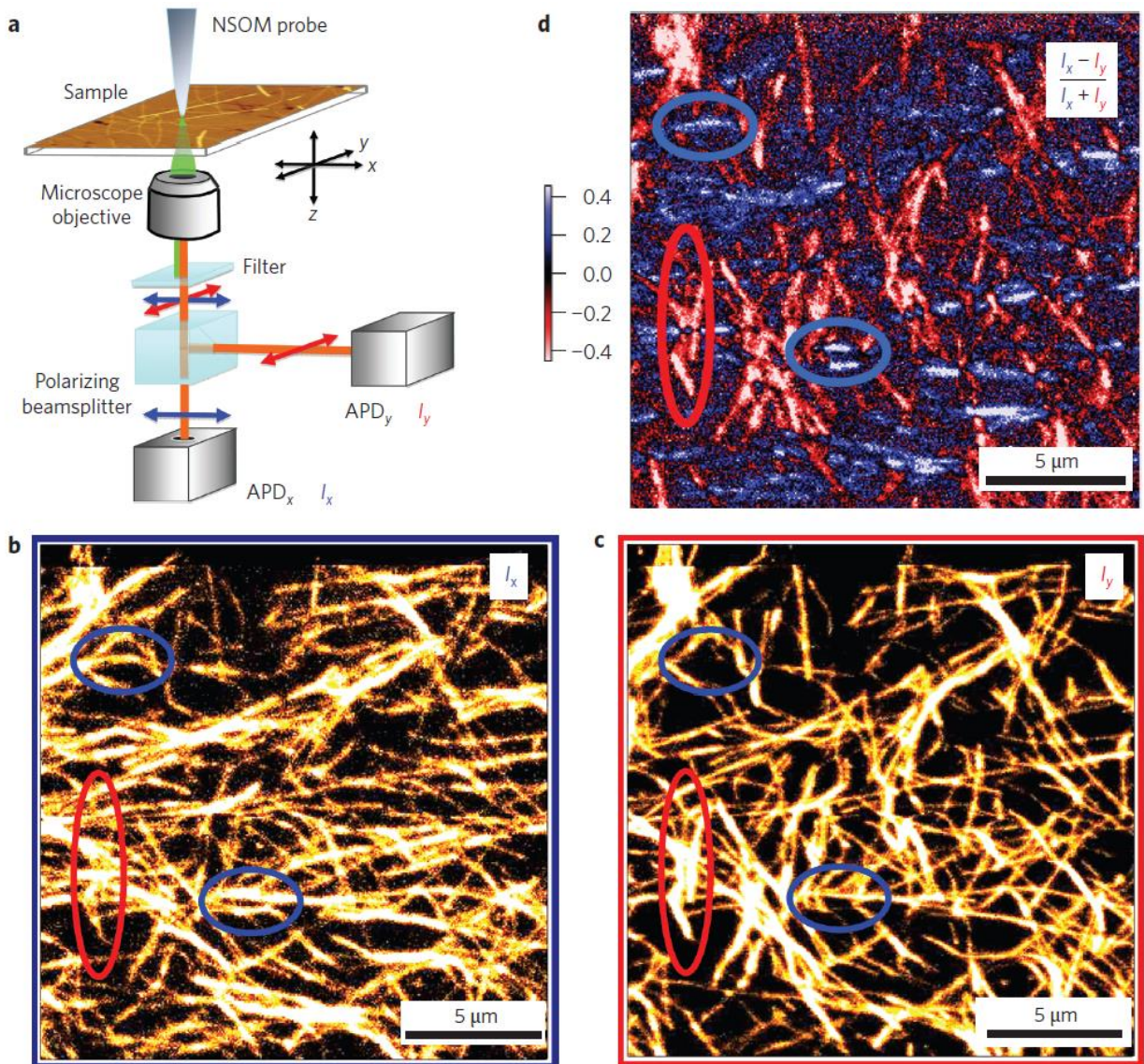


Рис. 14. (a) Схема работы поляризационного СБОМ, (b) СБОМ-изображение, полученное в поляризации параллельной оси x , (c) СБОМ-изображение, полученное в поляризации параллельной оси y . (d) СБОМ-изображение, характеризующее дихроизм флуоресценции J-агрегатов: вертикально ориентированные J-агрегаты демонстрируют отрицательный дихроизм (красный диапазон шкалы), горизонтально ориентированные – положительный (синий диапазон шкалы) [82].

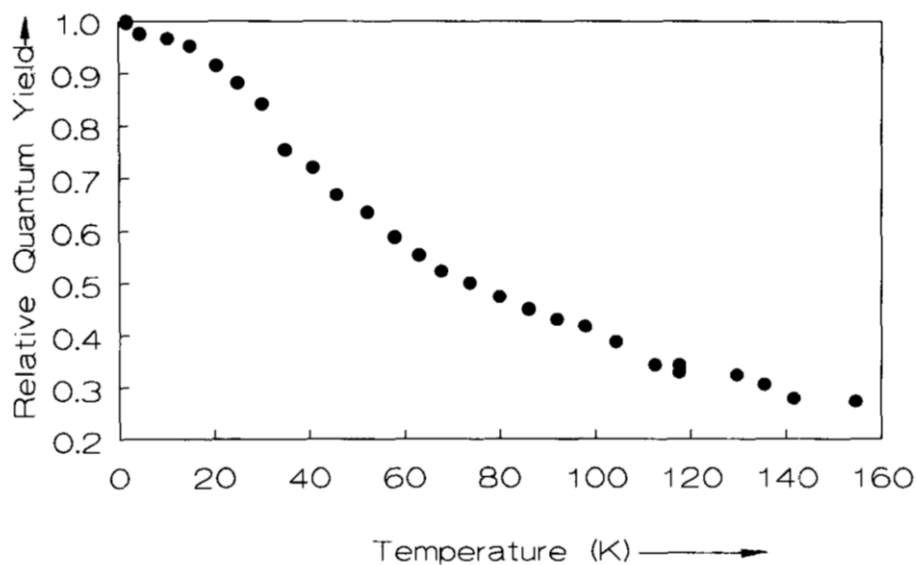


Рис. 15. Относительный квантовый выход флуоресценции J-агрегатов псевдоизоцианина в зависимости от температуры [83].

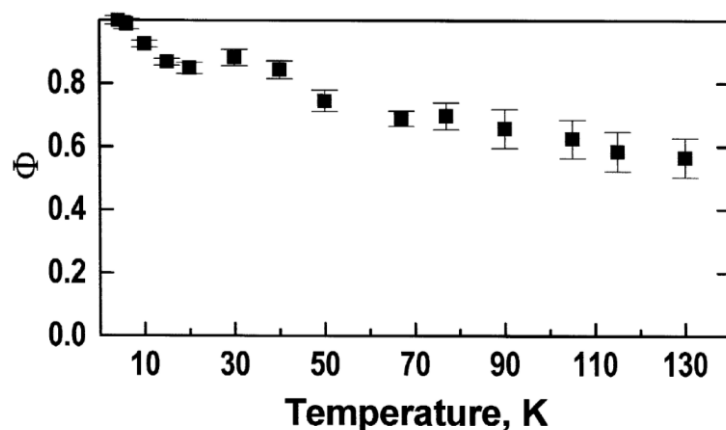


Рис. 16. Относительный квантовый выход флуоресценции J-агрегатов красителя TH1ATS в зависимости от температуры [84].

Особое место среди широкого круга функциональных органических наноматериалов занимают надмолекулярные структуры, имеющие одно-, двух- и трёхмерную форму, размер которых может меняться в пределах от нескольких нанометров до десятков микрон.

Обладая упорядоченным строением, эффективной люминесценцией, электронно-дырочной проводимостью, они могут быть успешно использованы в органической оптоэлектронике [64], [66].

Существует ряд примеров использования J-агрегатов красителей в органической электронике. В работе [85] был создан фотодетектор на основе гибридной структуры: нить CdSe в оболочке J-агрегата (Рис. 17). Благодаря такой оболочке, фотодетектор обладает высокой чувствительностью в узком спектральном диапазоне. В работе [86] предложена схема по передаче энергии возбуждения с помощью J-агрегатов.

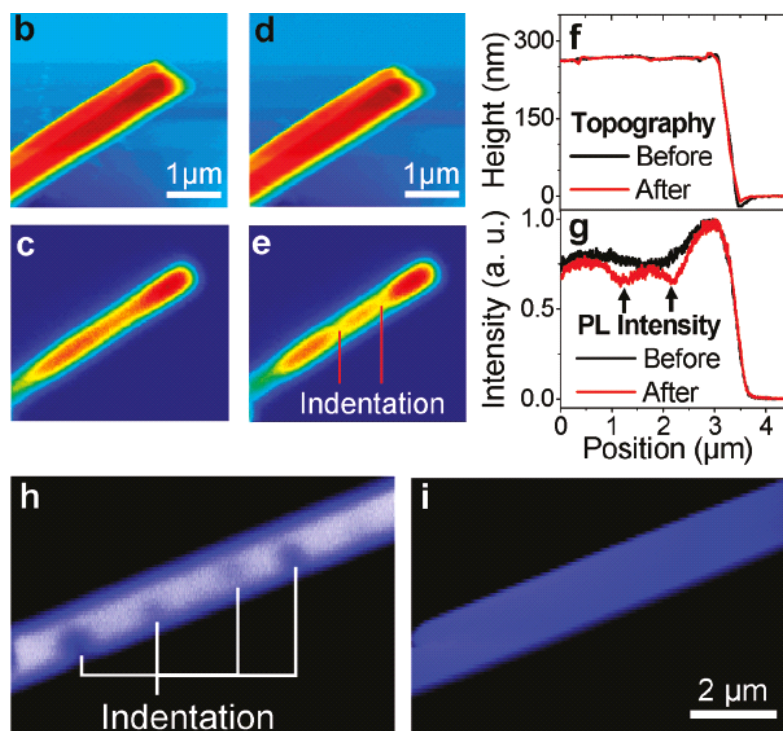


Рис. 17. Фотодетектор на основе нити CdSe в оболочке J-агрегата [85].

J-агрегаты уже более 10 лет применяются в качестве наноразмерных центров свечения в полимерных светодиодных структурах, позволяя получать очень узкие полосы оптического излучения, расположенные в различных областях спектра [87].

В работе [88] наноккомпозит J-агрегаты/полимер наносился на золотую решётку. Авторы работы наблюдали быстрые осцилляции между экситонами J-агрегатов и поверхностными плазмонами золота, что указывает на когерентную передачу энергии между ними. Это может сделать возможным создание плазмонных цепей для наноэлектроники, а также лазера, работающего на поверхностных плазмонах – спазера.

Глава 2. Низкотемпературный сканирующий ближне- польный оптический микроскоп

2.1. Общее описание прибора

В разработанном нами приборе головка сканирующего ближнепольного оптического микроскопа размещена на вставке в оптический криостат с диаметром шахты 60 мм и рабочим диапазоном температур 1.8 – 300 К. В ее состав входит пьезоэлектрический сканнер, оптоволоконный зонд с прикрепленным кварцевым датчиком положения зонда и оптическая система. Блок управления, источник возбуждения и счетчик фотонов расположены снаружи криостата.

Программа управления контролирует систему позиционирования зонда (через обратную связь). Свет от люминесцирующего образца собирается объективом. С помощью notch-фильтра отсекается возбуждающая длина волны, а интегральная интенсивность спектра флуоресценции регистрируется системой счета фотонов, и передается в программу управления микроскопом. Зонд перемещается к следующей точке образца. Весь процесс повторяется. Таким образом строится оптическое изображение. Блок-схема прибора показана на Рис. 18.

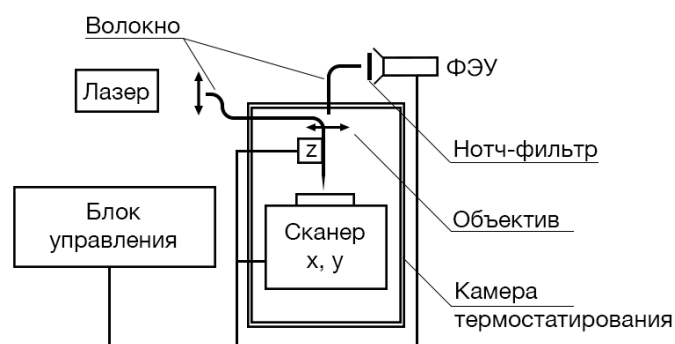


Рис. 18. Блок-схема СБОМ.

Оптическая разрешающая способность разработанного микроскопа определяется размером острия зонда (апертурой) и составляет 50÷100 нм. Кроме этого, прибор может одновременно исследовать топографию поверхности объекта (АСМ-мода).

В Таблице 1 представлены основные параметры низкотемпературного сканирующего ближнепольного оптического микроскопа.

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	15x15
Длительность 1 скана 6x6 мкм (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 (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.

Более подробно схема головки СБОМ показана на Рис. 19. Источником возбуждения является лазер. Излучение заводится в волокно (1). Конец волокна заострен и на его поверхность нанесено отражающее покрытие – зонд (2). Величина зазора между зондом и поверхностью объекта находится в пределах $1 \div 10$ нм. Для поддержания расстояния между зондом и поверхностью образца (3) используется кварцевый датчик на основе резонатора камертонного типа. Сигнал от резонатора проходит по кабелю (4) к системе обратной связи, управляющей пьезосканером (5). Перемещение образца вдоль осей x, y осуществляется пьезосканером (6): при подаче пилообразного сигнала от блока управления система пьезосканер (6) + неподвижная сапфировая шайба (7) + подвижная сапфировая шайба (8) + образец сначала сдвигается на нужное расстояние, а затем при резком спаде напряжения шайба (7) и пьезосканер возвращаются в начальное положение, а шайба (8) и образец сдвигаются.

Сигнал от образца принимается светосильным зеркальным объективом (9), и передается по многомодовому волокну (10) к ФЭУ.

На Рис. 20. приведены фотографии гелиевого криостата и вставки, на которой смонтирована головка низкотемпературного сканирующего ближнепол-

ного оптического микроскопа. На Рис. 21. продемонстрирована головка микроскопа в увеличенном масштабе.

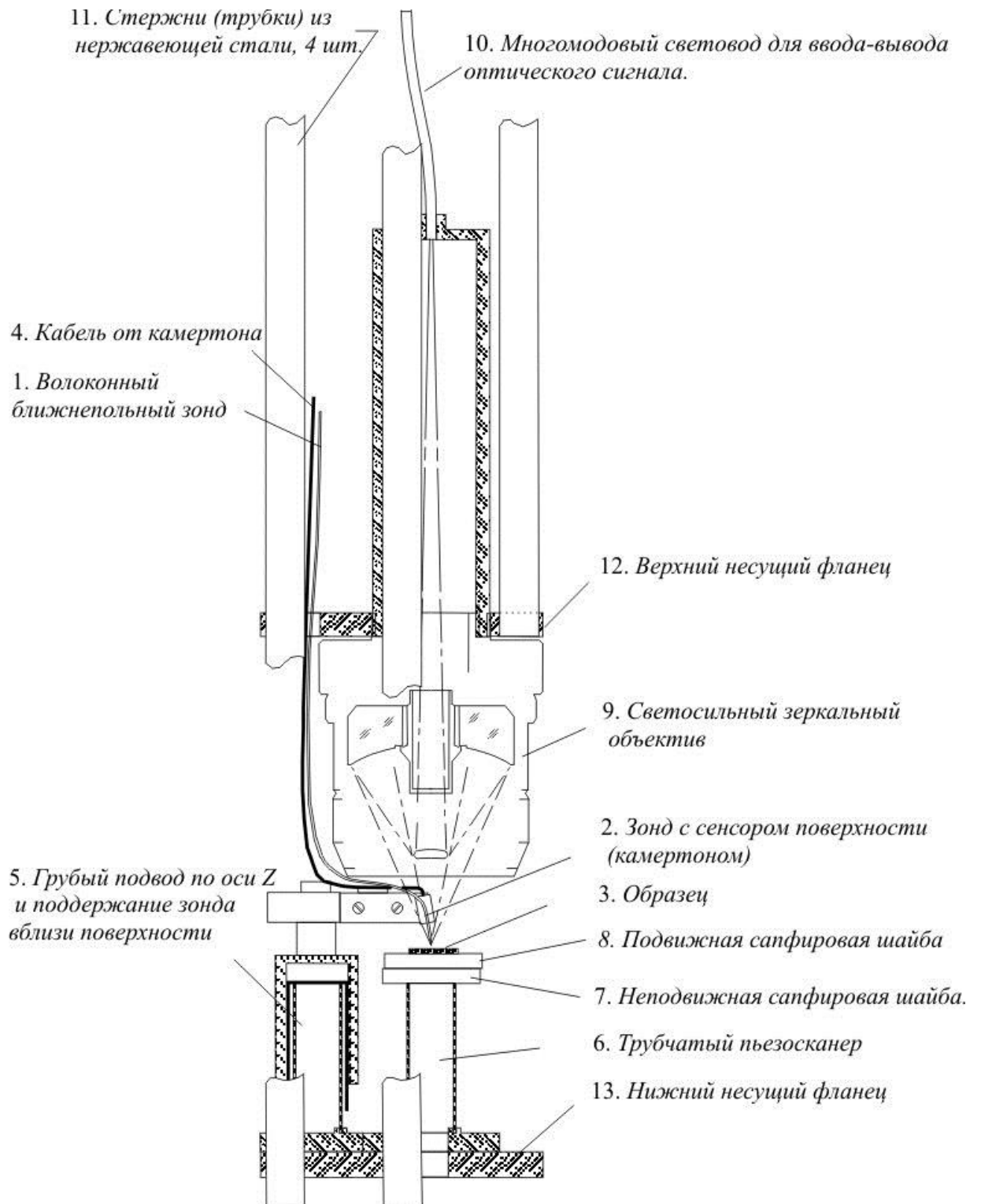


Рис. 19. Схема головки СБОМ для работы в составе гелиевого криостата.



Рис. 20. Фотография оптического гелиевого криостата и вставки с головкой СБОМ.



Рис. 21. Головка СБОМ, смонтированная на вставке в оптический гелиевый криостат.

2.2. Зонды

Для получения оптического изображения с помощью низкотемпературного СБОМ были использованы зонды на основе оптических световодов диаметром 125 мкм с апертурой острия волокна менее 100 нм, изготовленные в Институте Физики Микроструктур РАН, Нижний Новгород. На Рис. 22. представлена схема стандартного зонда для СБОМ. Материалы оптического волокна были

подобраны под длину волны лазера, необходимого в эксперименте. Преимущественно мы использовали лазер с длиной волны $\lambda=532$ нм. В Таблице 2 перечислены основные параметры используемых нами зондов.

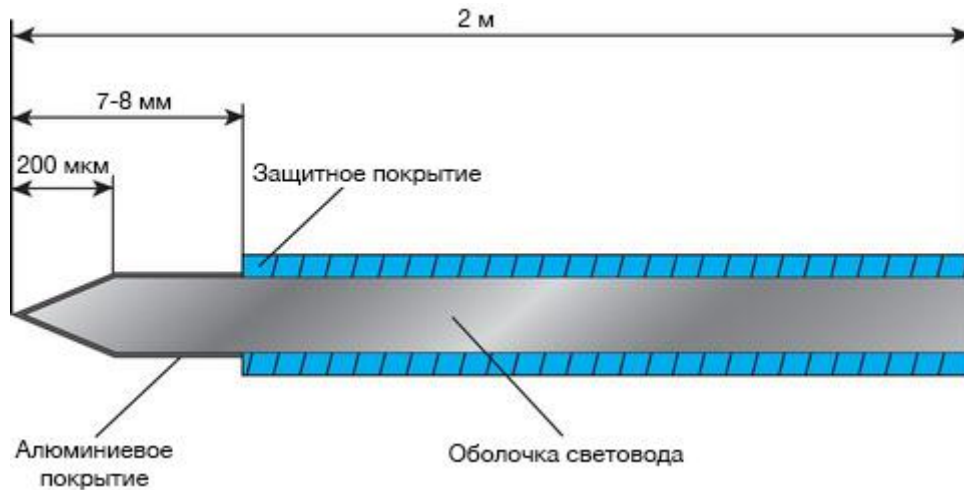


Рис. 22. Зонд для СБОМ.

НАИМЕНОВАНИЕ	ПАРАМЕТРЫ
Материал волокна	Одномодовое оптическое волокно Nufern 460 HP [89]
Рабочая длина волны, нм	450-600
Диаметр оболочки, мкм	125
Диаметр сердцевины, мкм	2.5
Угол схождения волокна, град	20
Металлизированное покрытие заостренной части	Al
Толщина металлизированного покрытия заостренной части, нм	70
Апертура острия волокна, нм	менее 100
Оптическая эффективность зонда с апертурой 100 нм	4×10^{-4}

Оптическая эффективность зонда с апертурой 50 нм	4×10^{-5}
Максимальная входная оптическая мощность, мкВт	400

Таблица 2. Основные параметры зондов, используемых для низкотемпературного СБОМ.

В работе преимущественно были использованы зонды с приклеенными кварцевыми датчиками положения зонда. Для низкотемпературных экспериментов использовались зонды производства CDP Systems Inc., при изготовлении которых использовался клей, выдерживающий низкие температуры (Криосил).

2.3. Датчик положения зонда

Одной из центральных частей микроскопа является датчик положения зонда. Для построения ближнепольного микроскопа, позволяющего сканировать поверхность образца с достаточной для стабильного проведения различных измерений скоростью, без риска повреждения зонда или образца, была предложена технология изготовления датчика положения, описанная в работе [90].

Данная конструкция позволяет применять в датчике любые серийно производимые волоконные зонды для ближнепольной микроскопии. Фотография датчика, описанного в работе [90] и использованного в микроскопе приведена на Рис. 23. В приборе применяется способ крепления датчика положения к зонду, предложенный Черкуном, сохраняющий высокую добротность камертона и повышающий итоговую чувствительность датчика [91]. Добротность камертона определяется как $Q = \frac{f_0}{\Delta f}$, где f_0 – резонансная частота колебаний, а Δf – ширина

резонансной кривой на уровне половины от максимального значения амплитуды колебаний. Резонансная частота коммерческого кварцевого камертона составляет 32768 Гц.

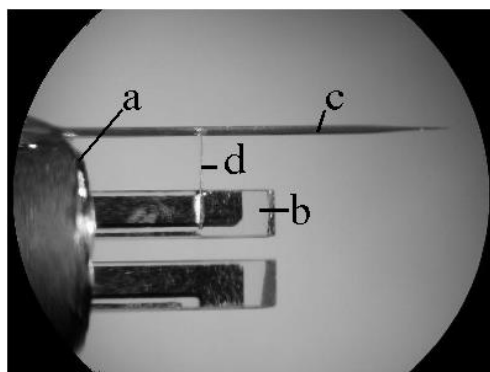


Рис. 23. Конструкция датчика положения зонда: (a) корпус камертона, (b) камертон, (c) волоконный зонд и (d) кварцевая переключка [91].

Схема датчика положения зонда приведена на Рис. 24. В схеме используется усовершенствованный опорный генератор синусоидального сигнала с цифровым управлением амплитудой и частотой. Синусоидальный сигнал с выхода подается через генератор тока (в данном случае – обыкновенный резистор) с выходным сопротивлением 10 МОм на кварцевый камертон. Ток через камертон составляет 10^{-7} А (действующее значение) при добротности резонатора 10000, а амплитуда вибрации рогов камертона составляет 40 нм. Напряжение на камертоне (10 мВ действующего значения) усиливается малошумящим усилителем со схемой компенсации входной емкости и подается на фазовый детектор и синхронный усилитель. Фазовый детектор использует измерение разницы во времени между переходами через «0» сигнала опорного генератора и сигнала с кварцевого камертона.

Напряжение с фазового детектора подаются на вход управления частотой опорного генератора, чтобы образовать замкнутую петлю обратной связи по частоте. Это обеспечивает продолжительную работу системы при сохранении

условий последовательного резонанса кварцевого камертона, при которых напряжение на его контактах пропорционально сопротивлению потерь.

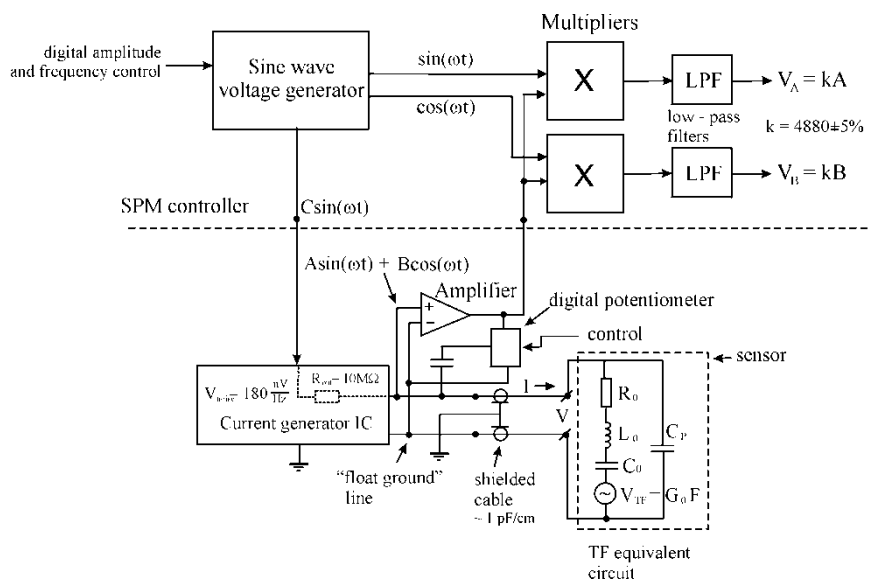


Рис. 24. Схема датчика положения зонда [90].

Амплитудный синхронный усилитель обеспечивает узкополосное детектирование сигналов, находящихся в фазе с сигналом опорного генератора и подавляет наводки на входной усилитель. Полоса пропускания синхронного усилителя составляет 150 Гц. После вычитания постоянной составляющей и дополнительного усиления, сигнал подается на блок сканирования для организации обратной связи. Сигнал фазового детектора, пропорциональный изменению частоты, также может быть использован для организации обратной связи. Более подробно работа датчика описана в работе [90].

2.4. Z-подвижка

Z-подвижка является ключевым элементом разработанного нами СБОМа и обеспечивает подвод зонда к образцу. Основные требования к z-подвижке следующие:

- постоянная скорость при заданной температуре;
- контролируемое изменение и стабильность пьезокоэффициента при изменении температуры;
- компактность и возможность размещения всей системы на вставке в криостат;
- удобство смены зонда.

Чертеж разработанной подвижки приведен на Рис. 25. Принцип работы подвижки основан на методе «slip-stick» («проскальзывание – залипание») [49]. Данный метод используется непосредственно во время подвода зонда к образцу. Во время сканирования, при необходимости изменения положения зонда по оси z , используется пьезоэлектрический эффект. В этом случае для поддержания зонда на постоянной высоте относительно образца требуется сравнительно малое перемещение (от долей нанометра до нескольких микрон, в зависимости от рельефа поверхности изучаемого образца). Достоинствами разработанной нами конструкции z -подвижки являются компактность и возможность обеспечить перемещение зонда как на макроскопическое расстояние (на миллиметры) при движении дискретными шагами, так и на атомарное (на ангстремы) при плавном перемещении. Минимальное перемещение по оси z ограничено шумом высоковольтного усилителя и составляет 0.5 \AA . В качестве пьезоэлектрического двигателя нами был выбран параллелепипед фирмы PI (Германия) (9) с геометрическими размерами $10 \times 10 \times 12 \text{ мм}^3$, состоящий из склеенных друг с другом пьезокерамических пластин (Рис. 25). При подаче напряжения 250 В на пьезокерамический двигатель в нем происходит сдвиг одной пластины относительно другой. Максимальный сдвиг крайней пластины относительно неподвижной (всего параллелепипеда) составляет $\pm 5 \text{ мкм}$ вдоль оси z при температуре $T=295 \text{ К}$.

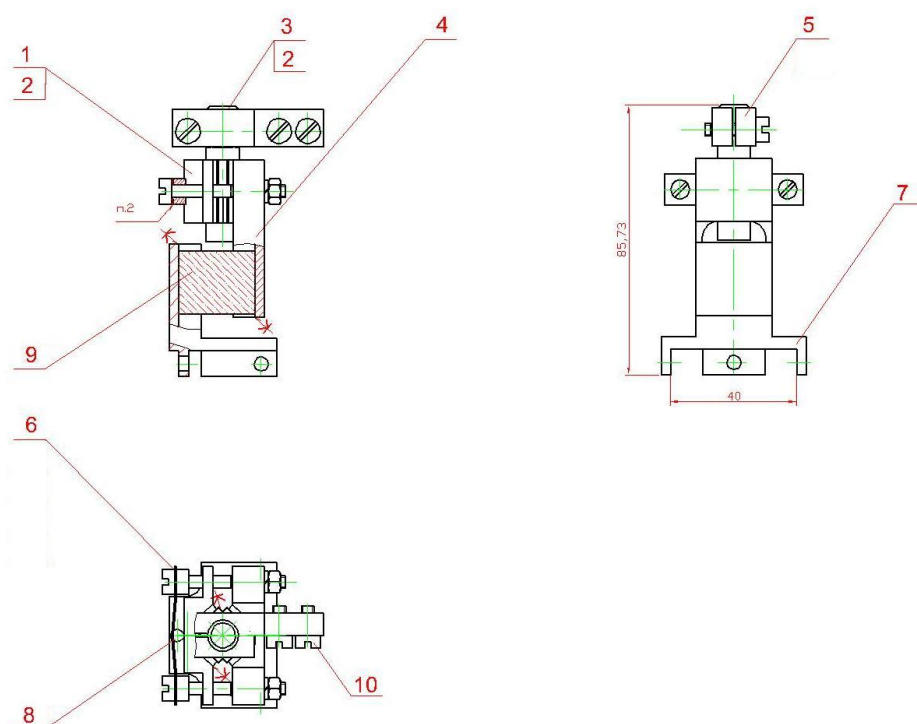


Рис. 25. Чертеж разработанной z – подвижки.

В изготовленной подвижке пьезокерамика (9) приклеена одной из боковых сторон к неподвижному корпусу (7) (одна половина статора), к другой приклеивается направляющая (4). Статор состоит из двух наковален из нержавеющей стали (1) и (4), их взаимное положение регулируется с помощью двух пружин. Между наковальнями перемещается ползун (3). Перемещение происходит за счет скольжения сапфира по сапфиру: две сапфировые пластинки (2) приклеены к наковальням, еще четыре приклеены по сторонам ползуна. К верхней части ползуна крепится титановая балка для крепежа зонда (5). Техническим новшеством разработанной нами конструкции является равномерное перераспределение силы упругости пружин за счет введения пластины прижима (6) и компенсационного шарика (8). Результатом использования этих элементов конструкции является увеличение скорости движения зонда практически на порядок.

Помимо степени гладкости поверхностей скольжения, и силы прижима наковален друг к другу, критическим фактором для надлежащей работы устройства является форма сигналов напряжения, прикладываемых к пьезокерамике (9).

Из литературы известно, что для управления ускорением при движении зонда, используют как пилообразное напряжение, так и квадратичную зависимость напряжения от времени: $U = U_0 + kt^2$ [49]. Нами были испытаны обе формы управляющего напряжения с различными параметрами. Было установлено, что при использовании пилообразной формы управляющего напряжения не удается достигнуть стабильного движения z-подвижки. В связи с этим, было предложено заменить линейную функцию переднего фронта управляющего напряжения квадратичной зависимостью, а задний фронт вертикальной прямой (далее «одинарная парабола»). В качестве альтернативного варианта напряжения была исследована «двойная парабола», в которой передний и задний фронты импульса представляли собой параболы с разными коэффициентами. Отдельной задачей был подбор параметров повтора сигнала.

Константы зависимостей управляющего напряжения подбирались исходя из следующих требований:

- стабильность перемещения зонда (скорость перемещения $\approx \text{const}$);
- максимальная скорость движения (для сокращения времени подвода/отвода зонда);
- при прочих равных условиях максимальный прижим пружины (для исключения возможности «падения» зонда на образец).

Скорость перемещения определялась по количеству шагов, необходимому для прохождения платформой расстояния в 1 мм, которое измерялось с помощью оптической трубы с увеличением 200. На приведенных ниже графиках

скорость z-подвижки измерялась в ненагруженном состоянии (без закрепленного на ней зонда).

Фактически, мы решали задачу подбора следующих параметров: степень зажима винтов, амплитуда импульса, форма импульса, количество точек внутри импульса, длительность импульса и время между двумя последовательными импульсами. Зажим винтов, амплитуда и форма импульса – параметры, на которые система реагирует сильнее. Пример реагирования системы на изменение зажима представлен на Рис. 26.

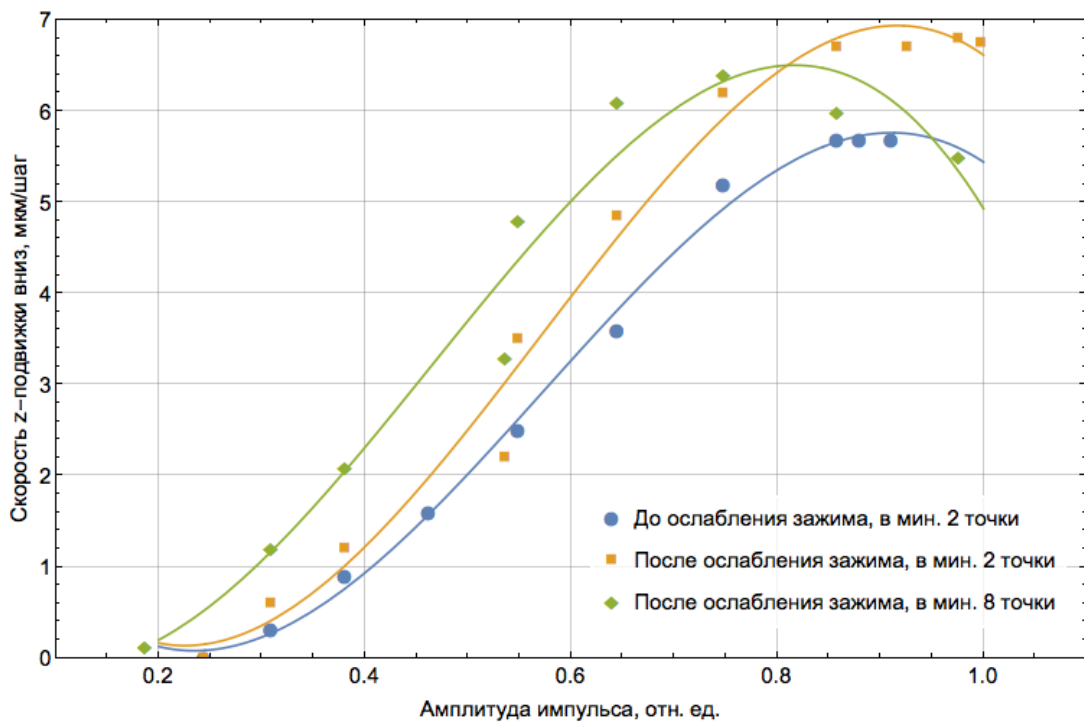


Рис. 26. Зависимость скорости z – подвижки при движении вниз от амплитуды импульса.

В качестве амплитуды импульса удобно использовать относительную величину. Фактически она определяет, какой процент цифро-аналогового преобразователя (ЦАП) задействован во время шага и на сколько деформирована пьезокерамика. Важно, чтобы часть диапазона ЦАП была зарезервирована для плавной регулировки высоты зонда во время сканирования. Другой причиной резервирования не менее 30% диапазона ЦАП является требование безопасности зонда: если зонд достигнет поверхности во время шага в то время, как пьезо-

зокерамика деформирована на 100%, система не сможет отвести зонд и произойдет поломка.

Далее мы исследовали зависимость скорости движения z-подвижки от амплитуды импульса для формы импульса «одинарная парабола» и разных коэффициентов k . Рис. 27 наглядно демонстрирует, что коэффициент k также значительно влияет на скорость движения. Причем в зависимости от задействованного диапазона АЦП, более эффективны разные k .

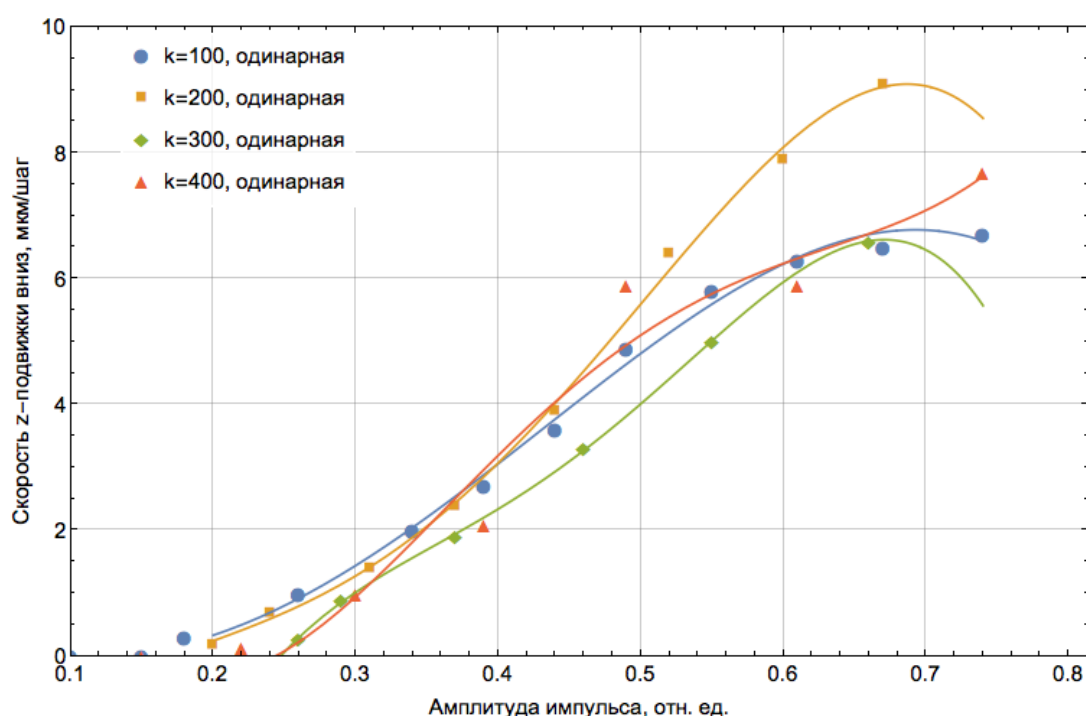


Рис. 27. Зависимость скорости z – подвижки при движении вниз от амплитуды импульса для различных коэффициентов k , форма импульса – «одинарная парабола».

Также для одних и тех же значений k был проведен сравнительный анализ форм импульса «одинарная» и «двойная парабола» (Рис. 28, 29, 30, 31).

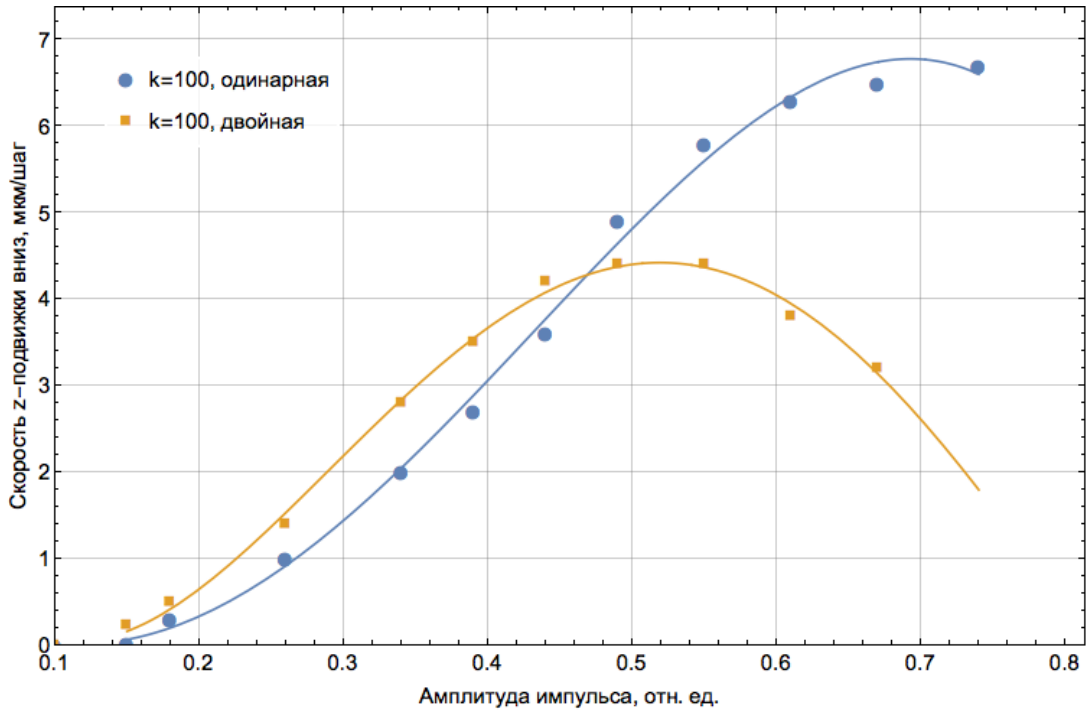


Рис. 28. Зависимость скорости z – подвижки при движении вниз от амплитуды импульса для форм импульса «одинарная» и «двойная парабола», коэффициент $k = 100$.

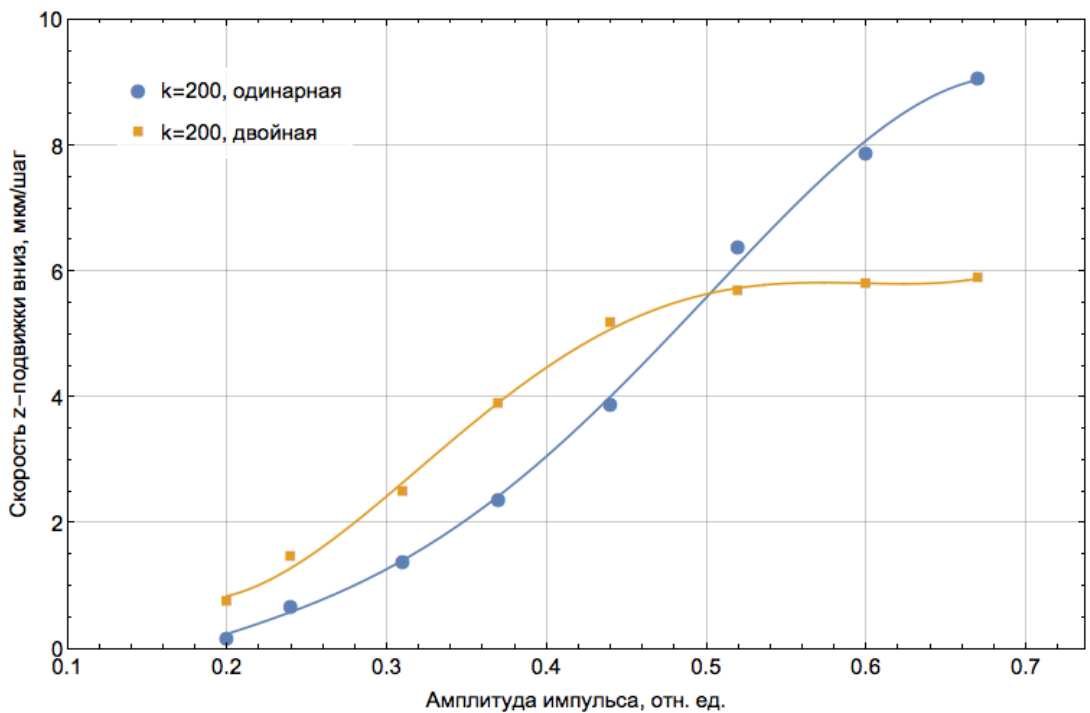


Рис. 29. Зависимость скорости z – подвижки при движении вниз от амплитуды импульса для форм импульса «одинарная» и «двойная парабола», коэффициент $k = 200$.

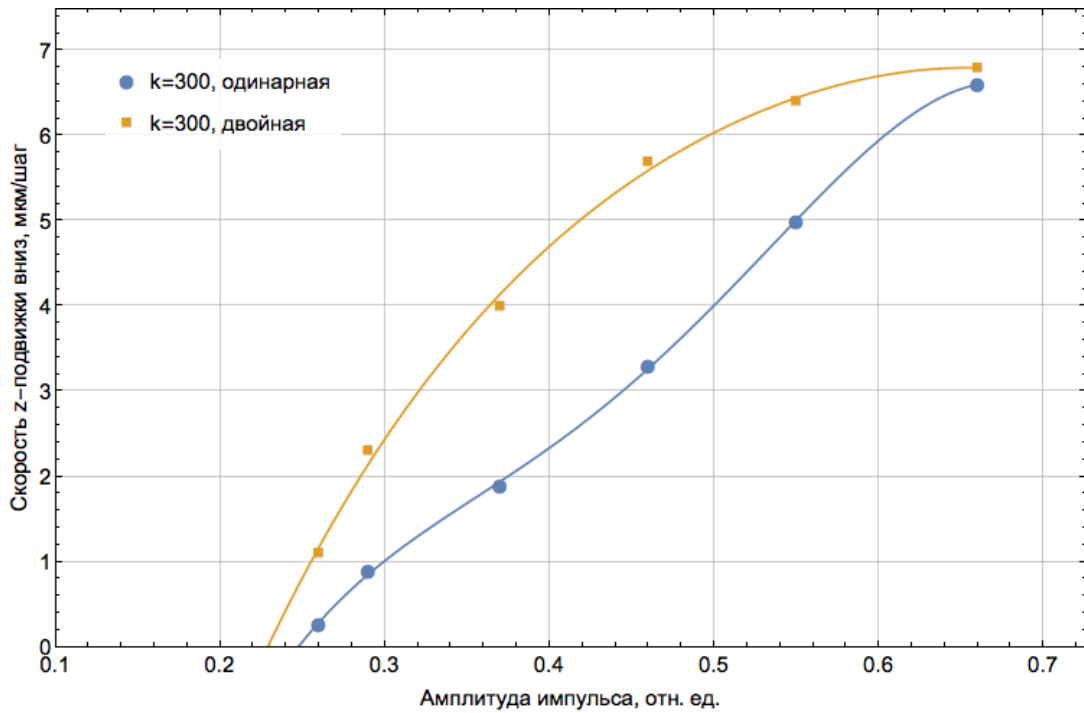


Рис. 30. Зависимость скорости z – подвижки при движении вниз от амплитуды импульса для форм импульса «одинарная» и «двойная парабола», коэффициент $k = 300$.

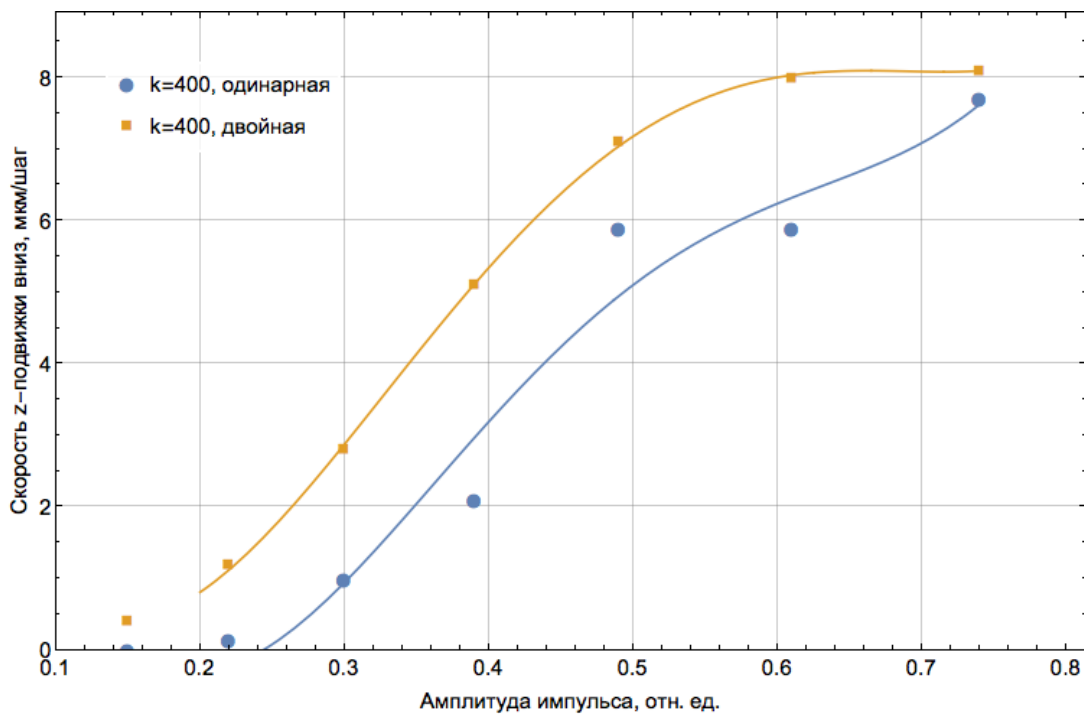


Рис. 31. Зависимость скорости z – подвижки при движении вниз от амплитуды импульса для форм импульса «одинарная» и «двойная парабола», коэффициент $k = 400$.

Из Рис. 28 - 31 видно, что выбор формы импульса «одинарная» или «двойная парабола» неоднозначен. Необходимо учитывать величину коэффициента k и диапазон АЦП, в котором предполагается работать. При больших значениях k форма импульса «двойная парабола» является предпочтительной во всем диапазоне АЦП. Для данной формы импульса был проведен сравнительный анализ при варьировании коэффициента k , результаты представлены на Рис. 32.

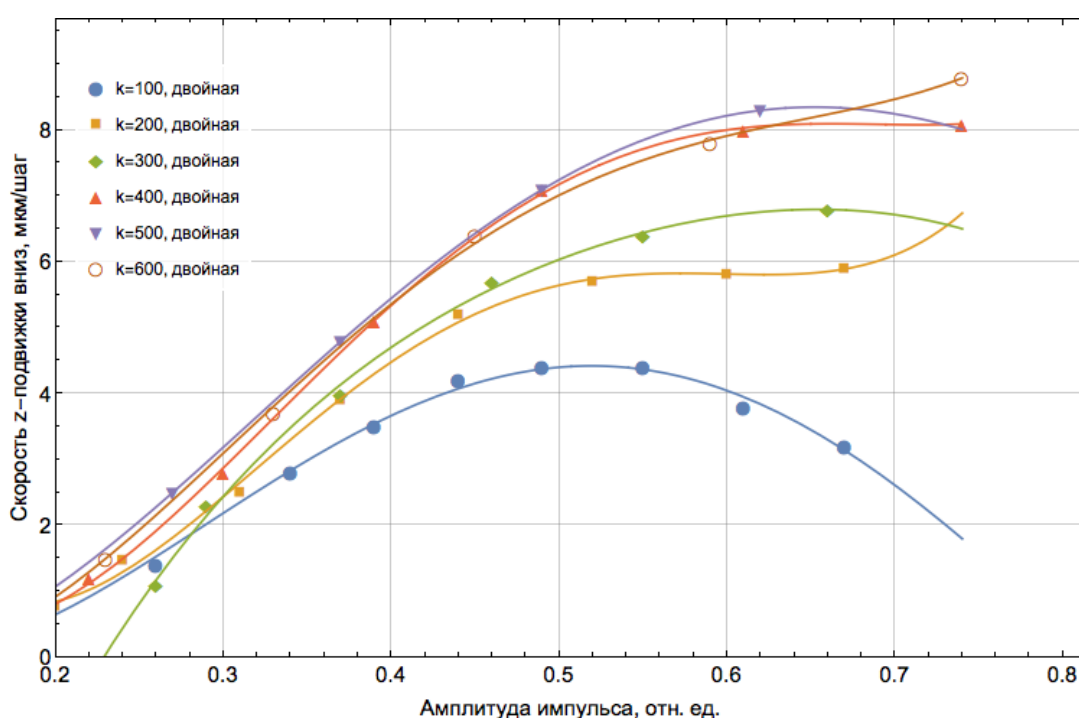


Рис. 32. Зависимость скорости z – подвижки при движении вниз от амплитуды импульса для различных коэффициентов k , форма импульса – «двойная парабола».

В результате проделанного сравнительного анализа для шагов вниз при комнатной температуре была выбрана форма импульса «двойная парабола» с коэффициентом $k = 500$. Также для увеличения скорости верхняя часть импульса представляла собой горизонтальную площадку. На Рис. 33 показана зависимость скорости движения z -подвижки от размера площадки (количества точек). Увеличение скорости при введении такого «горизонтального участка» может быть объяснено тем, что при начальном движении столика ускорение было достаточно маленькое, чтобы сила трения покоя могла его обеспечить, но

больше чем могла бы обеспечить сила трения скольжения. Окончательная форма импульса при движении вниз при комнатной температуре представлена на Рис. 34. Время между соседними точками («point rate») обусловлено параметрами драйвера и составляет 30 мкс.

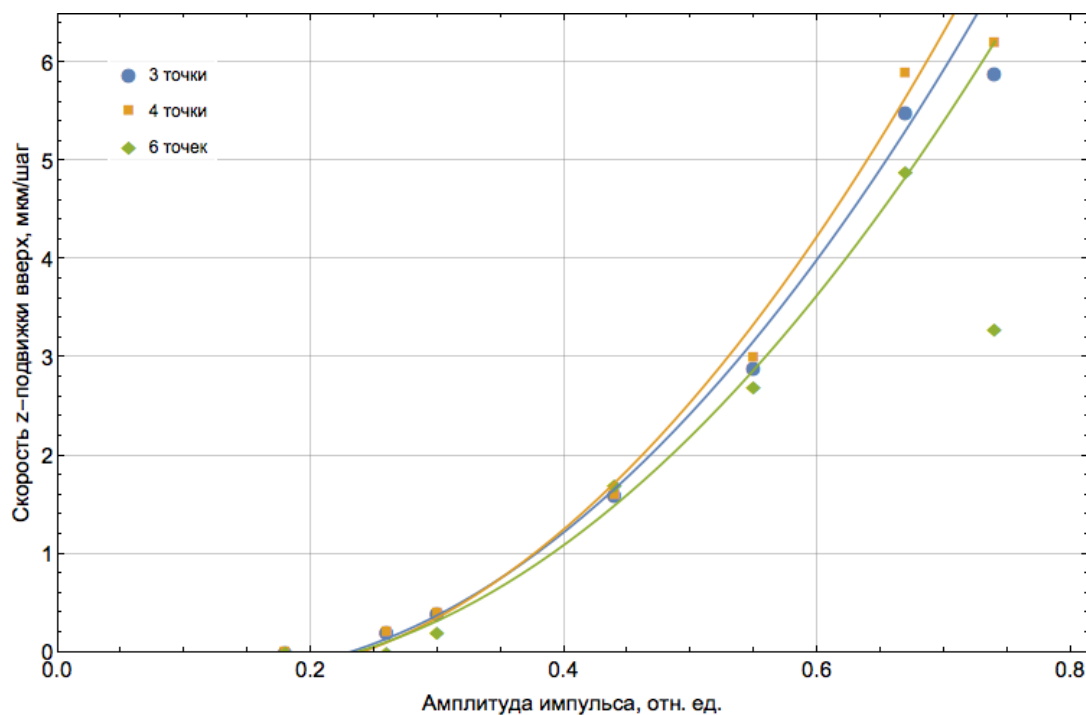


Рис. 33. Зависимость скорости z – подвижки при движении вверх от амплитуды импульса для различной длины горизонтальной части импульса (количества точек).

На данном этапе параметры работы z-подвижки при движении вниз при комнатной температуре следующие:

- амплитуда импульса составляет 0.26 отн. ед., т.е. во время импульса пьезокерамика деформируется на 26%, этого достаточно для быстрого подвода и безопасной работы системы обратной связи;
- форма импульса – «двойная парабола»;
- коэффициент $k = 500$ для переднего и заднего фронтов;
- горизонтальная часть импульса составляет 6 точек;
- время между соседними точками составляет 30 мкс.

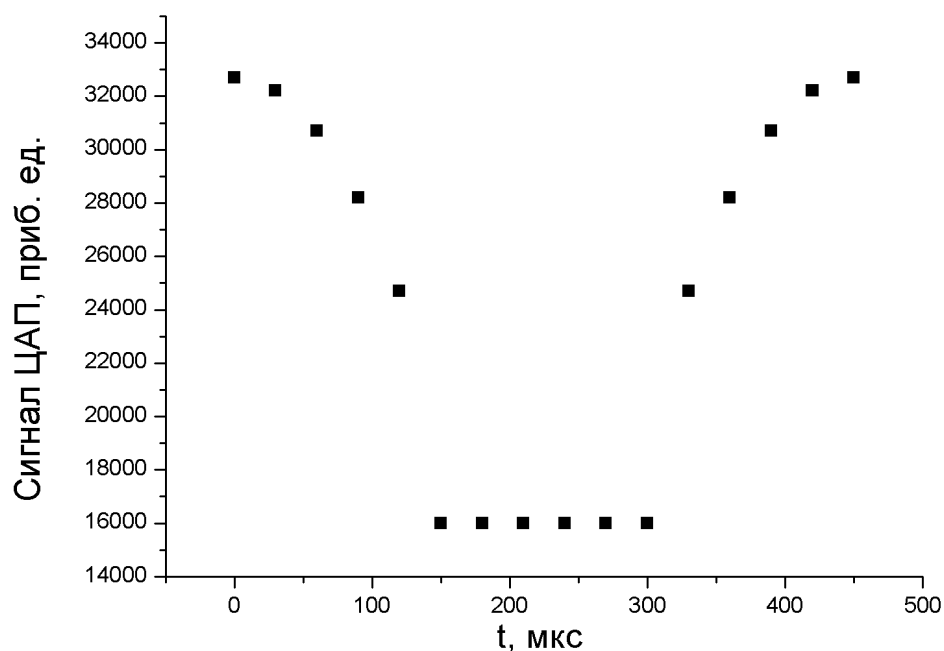


Рис. 34. Форма управляющего напряжения при движении подвижки вниз при температуре $T=295$ К, задействовано 26% ЦАП.

При указанных параметрах скорость z-подвижки с закрепленным на ней зондом при движении вниз составляет 1.7 мкм/шаг, $T=295$ К.

Время между двумя последовательными шагами составляет 20 мс и соответствует параметрам схемы, $\tau = RC$, где C – емкость пьезокерамического кубика ($C=50$ нФ), R – внутреннее сопротивление цепи управления ($R=4$ кОм).

Качественно все зависимости скорости z-подвижки, описанные выше, сохраняются и при движении вверх. За счет того, что при движении вверх требуется преодолевать силу тяжести, скорость системы заметно падает. Для поддержания скорости движения z-подвижки на достаточном уровне необходимо использовать больший диапазон АЦП, т.е. сильнее деформировать пьезокерамику. Форма импульса при движении вверх при комнатной температуре представлена на Рис. 35.

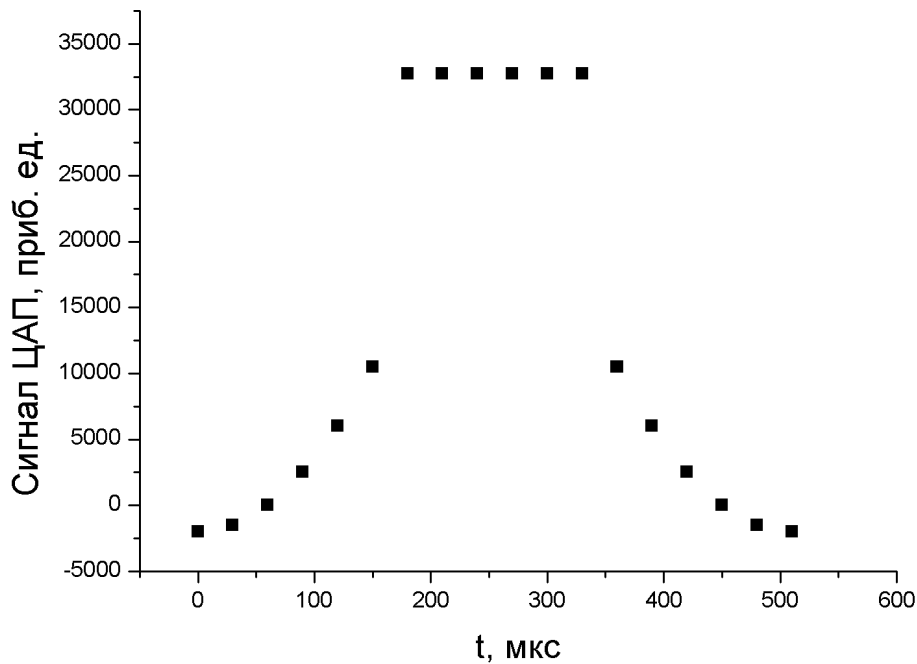


Рис. 35. Форма управляющего напряжения при движении подвижки вверх при температуре $T=295$ К, задействовано 53% ЦАП.

На данном этапе параметры работы z-подвижки при движении вверх при комнатной температуре следующие:

- амплитуда импульса составляет 0.53 отн. ед., т.е. во время импульса пьезокерамика деформируется на 53%, этого достаточно быстрого подвода и безопасной работы системы обратной связи;
- форма импульса – «двойная парабола»;
- коэффициент $k = 500$ для переднего и заднего фронтов;
- горизонтальная часть импульса составляет 6 точек;
- время между соседними точками составляет 30 мкс.

При указанных параметрах скорость z-подвижки с закрепленным на ней зондом при движении вверх составляет 1.7 мкм/шаг, $T=295$ К.

Из литературных данных известно, что пьезоэффект керамики PI при температуре 4 К составляет примерно 30% от значения при комнатной температуре. Также необходимо учесть изменение размеров частей сканера:

- полное изменение размера сапфира: $\Delta l_c = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot 2 \cdot 8 \cdot 290 \cdot 10^{-6} \text{ мм} \approx 13 \text{ мкм}$;
- изменение размера винтов: $\Delta l_b = 7 \cdot 11 \cdot 290 \cdot 10^{-6} \text{ мм} \approx 22 \text{ мкм}$;
- изменение размера стального шара: $\Delta l_{ш} = 2 \cdot 11 \cdot 290 \cdot 10^{-6} \text{ мм} \approx 6,4 \text{ мкм}$;
- изменение размера титановых деталей: $\Delta l_r = (1 + 5 \cdot \sqrt{2}) \cdot 8 \cdot 290 \cdot 10^{-6} \text{ мм} = 18,6 \text{ мкм}$.

Суммарное сжатие ползуна: $\Delta l = 13 + 18,6 - 22 - 6,4 = 3,2 \text{ мкм}$, что соответствует углу поворота крепежного винта $\Delta \alpha = 3 \cdot 360^\circ / 400 \approx 3^\circ$ (400 мкм – шаг винта М2).

Поворот винтов на 3° не влияет на работу подвижки, и скорость перемещения без учета снижения пьезокоэффициента не изменится.

Для реализации перемещения зонда вниз при низкой температуре амплитуду импульса необходимо увеличить. На данном этапе параметры работы z-подвижки при движении вниз при низких температурах (ниже комнатной) следующие:

- амплитуда импульса составляет 0.65 отн. ед.;
- форма импульса – «двойная парабола»;
- коэффициент $k = 500$ для переднего и заднего фронтов;
- горизонтальная часть импульса составляет 6 точек;
- время между соседними точками составляет 30 мкс.

При указанных параметрах скорость z-подвижки с закрепленным на ней зондом при движении вверх составляет 0.5 мкм/шаг, $T = 5 \text{ К}$.

Форма импульса при движении вниз при низких температурах представлена на Рис. 36.

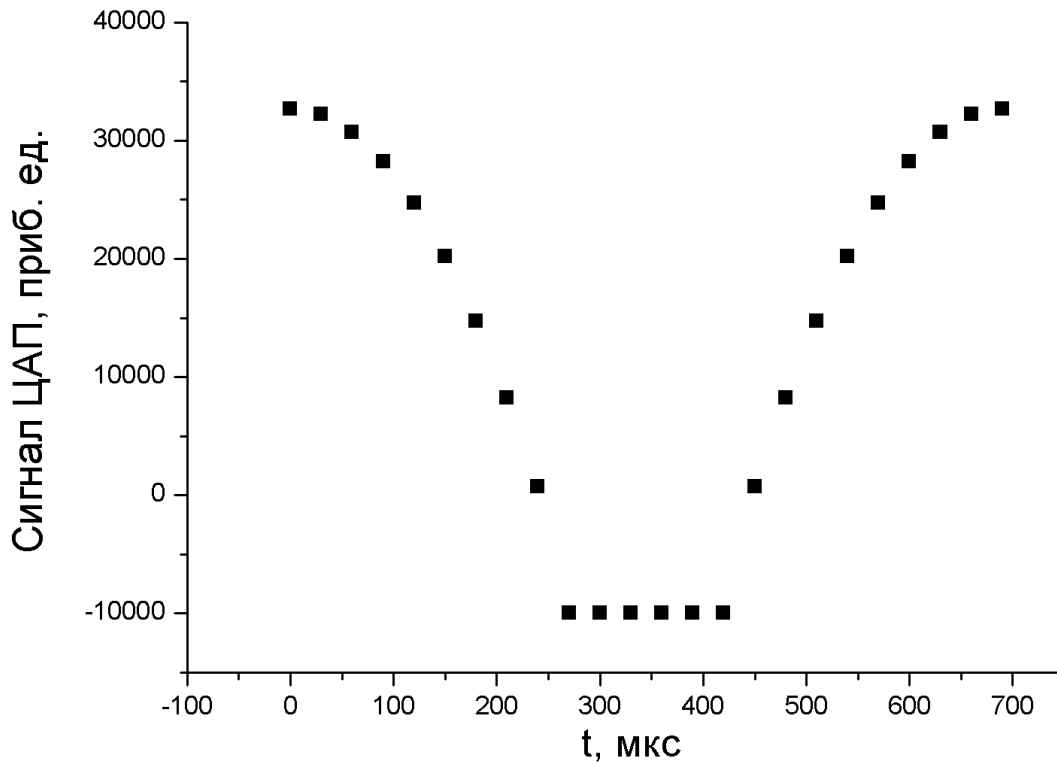


Рис. 36. Форма управляющего напряжения при движении подвижки вниз при низких температурах, задействовано 65% ЦАП.

Особую сложность представляла собой задача максимизации скорости движения вверх при низких температурах. Был проведен сравнительный анализ скорости движения вверх для коэффициентов $k = 500$ и $k = 600$ (Рис. 37). Видно, что движение при температурах выше 150 К с использованием $k = 500$ происходит значительно быстрее, чем с $k = 600$. При температурах ниже 150 К поведение системы меняется, и при $T=77$ К движение вверх с коэффициентом $k = 500$ прекращается.

На данном этапе параметры работы z-подвижки при движении вверх при низких температурах следующие:

- амплитуда импульса составляет 1 отн. ед.;
- форма импульса – «двойная парабола»;

- коэффициент $k = 600$ для переднего и заднего фронтов;
- горизонтальная часть импульса составляет 6 точек;
- время между соседними точками составляет 30 мкс.

При указанных параметрах скорость z-подвижки с закрепленным на ней зондом при движении вверх составила 0.23 мкм/шаг, $T=5$ К. Форма импульса при движении вверх при низкой температуре представлена на Рис.38.

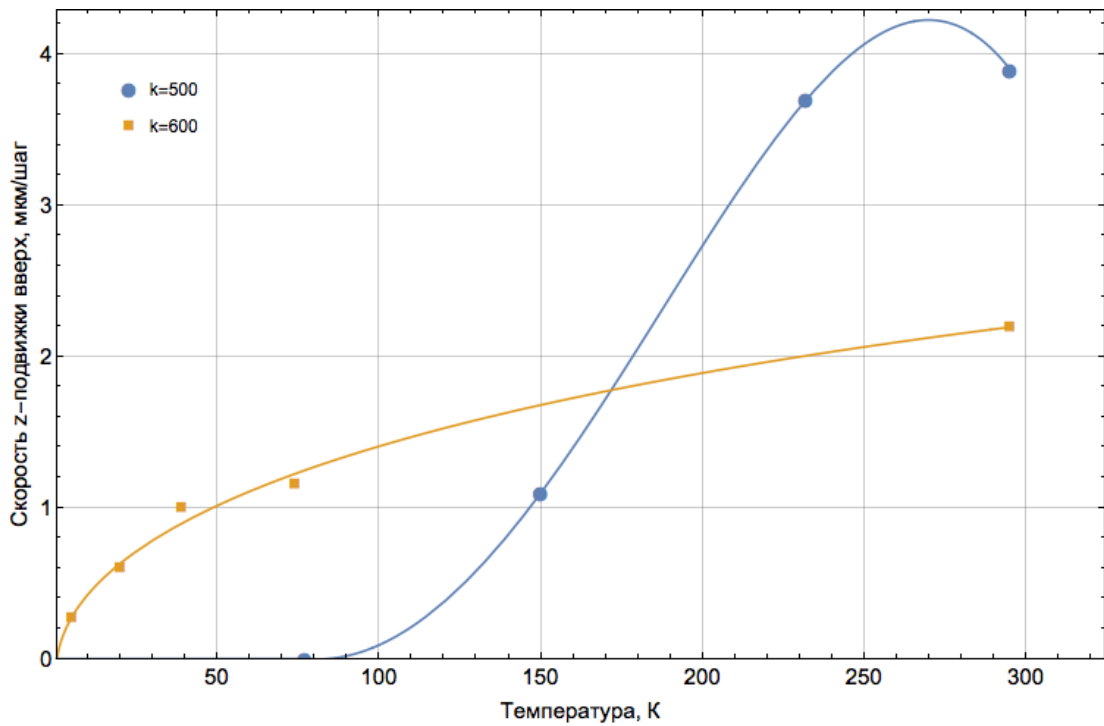


Рис. 37. Зависимость скорости z – подвижки при движении вниз от температуры.

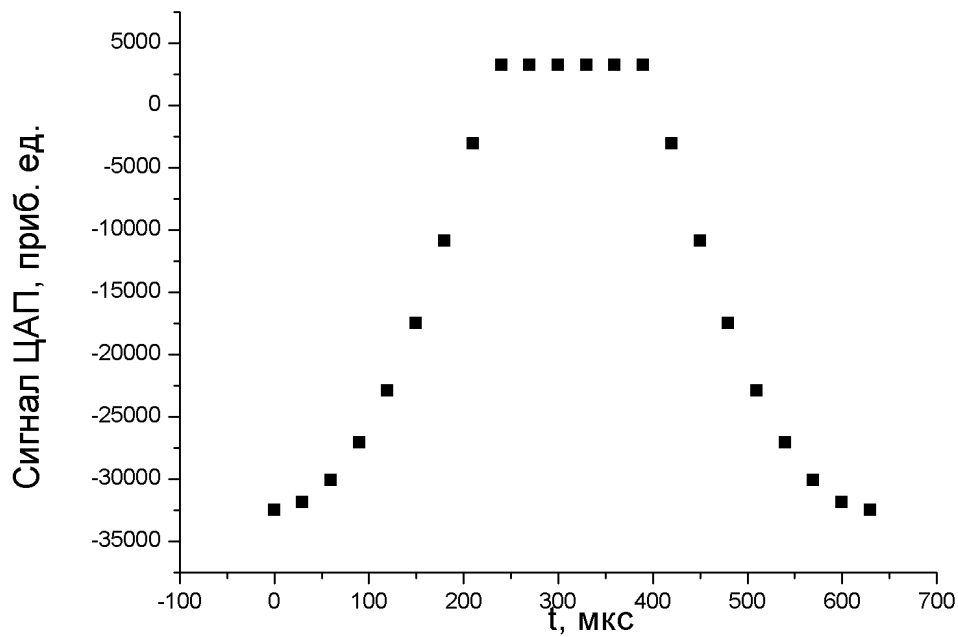


Рис. 38. Форма управляющего напряжения при движении подвижки вверх при низких температурах, задействовано 100% ЦАП.

2.5. Пьезоэлектрический сканер

Важнейшим элементом СБОМ, обеспечивающим точное и грубое позиционирование образца под зондом и стабилизацию положения зонда относительно поверхности образца, является пьезоэлектрический сканер. Сконструированный нами сканер состоит из пьезотрубки, обеспечивающей плавное перемещение платформы с образцом в плоскости (x и y координаты) с амплитудой 17 – 20 мкм и одного пьезокубика, обеспечивающего плавное перемещение каретки с зондом в вертикальной плоскости с амплитудой 4.5 мкм. Также сканер используется для шагового перемещения образца и зонда на расстояние примерно 1 мкм за шаг путем подачи импульсов тока, вызывающих плавное ускорение плиты с образцом или каретки с зондом, с последующим резким возвратом пьезокубика в исходное положение. При остановке происходит проскаль-

зывание плиты или каретки относительно пьезокубика, в результате чего она перемещается на один шаг. Ошибка воспроизведения шагов составляет 10%.

Пьезотрубка x,y-сканера изготовлена из пьезоэлектрической керамики PZT-5A (цирконат-титанат свинца). Она имеет точку Кюри (температура, при которой исчезает пьезоэлектрическая активность), равную 365°C, что обуславливает ее хорошую температурную стабильность в рабочем диапазоне температур. Зависимость пьезокоэффициента от температуры в диапазоне температур 4.2 - 300 К представлена на Рис. 39. Данные, представленные на рисунке, аппроксимированы полиномом третьей степени:

$$\frac{d(T)}{d(293\text{ K})} = 0.18 + 0.00221 \times T - (1.63 \times 10^{-6})T^2 + (1.26 \times 10^{-8})T^3,$$

где d - пьезокоэффициент, T - температура [51].

Аппроксимация зависимости пьезокоэффициента d от температуры линейной функцией $\frac{d(T)}{d(293\text{ K})} = 0,162 + (0,0026)T$ дает погрешность в 10% [51].

Сканер обладает высокой точностью позиционирования и большой скоростью перемещения, однако, недостатком трубки является наличие гистерезиса перемещения относительно напряжения на электродах трубки. Значение этого гистерезиса может достигать 30 – 40% от максимального перемещения трубки. Для устранения искажений изображения, связанных с гистерезисом, применяется программная коррекция координат.

Пьезотрубка (6) (Рис. 19.) представляет собой полый цилиндр с 4 электродами и максимальной амплитудой перемещения 35 мкм. Сверху на трубку приклеена сапфировая шайба (7). Образец крепится на вторую сапфировую шайбу (8). Перемещение осуществляется по методу «slip-stick» («проскальзывание – залипание») [49].

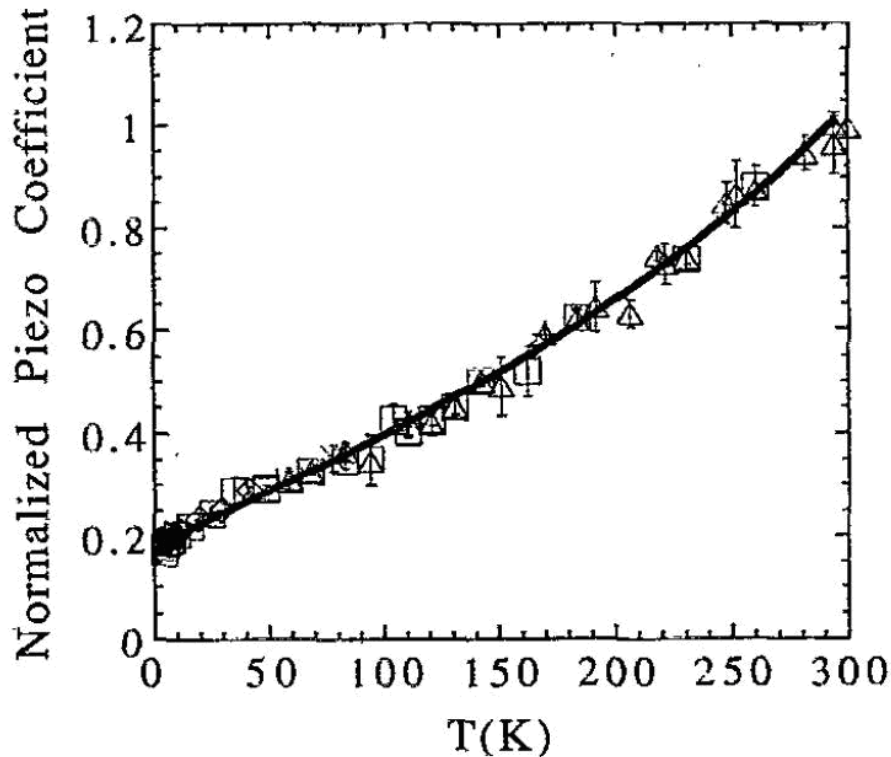


Рис. 39. Температурная зависимость пьезокоэффициента от температуры [51].

Перемещение трубок обеспечивается тремя дифференциальными усилителями с размахом выходного напряжения 500 В на пьезотрубку и 250 В на кубик (усилитель может подавать напряжение с максимальной амплитудой, указанной выше, и знаком «+» или «-»). Для обеспечения прецизионного перемещения усилители могут отдавать в нагрузку значительные токи до 0.5 А.

Для управления сканером используются три 16 битных цифроаналоговых преобразователя (ЦАП). При этом минимальное значение перемещения составляет 0.5 \AA для всех координат и определяется шумом высоковольтного усилителя.

2.6. Оптическая система регистрации переизлученного света

Для приема сигнала от образца используется зеркальный объектив (25-0514, Ealing), схема которого приведена на Рис. 40. Основные характеристики объектива представлены в Таблице 3.

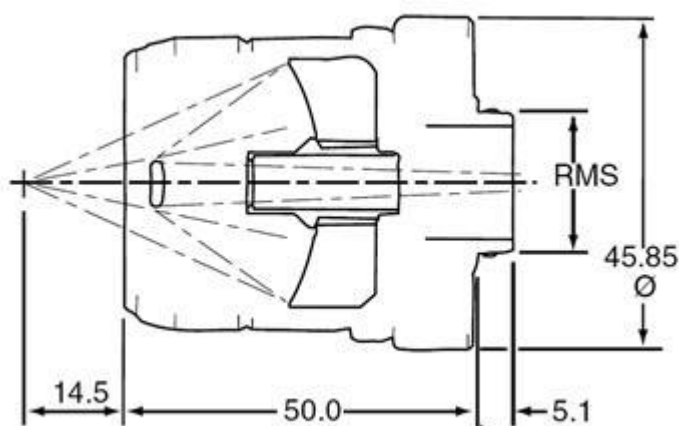


Рис. 40. Схема зеркального объектива.

НАИМЕНОВАНИЕ	ПАРАМЕТРЫ
Числовая апертура	0.4
Фокальное расстояние, мм	8
Видимое поле зрения, мм	0.72
Затемнение, %	16.7
Рабочее расстояние, мм	14.5
Диаметр маленького зеркала, мм	6.3

Таблица 3. Основные параметры зеркального объектива.

Оптический сигнал от объектива направляется на световод и регистрируется с помощью ФЭУ, работающего в режиме счёта фотонов. Метод счёта фотонов обеспечивает наибольшую чувствительность и отношение «сигнал/шум»

при регистрации малых световых потоков. Спектральная чувствительность ФЭУ (R4632, Hamamatsu), рабочий спектральный диапазон которого составляет (180÷850) нм, представлена на Рис. 41. Темновые отсчеты составляют менее 100 фотонов (типичное значение 50, максимальное 100).

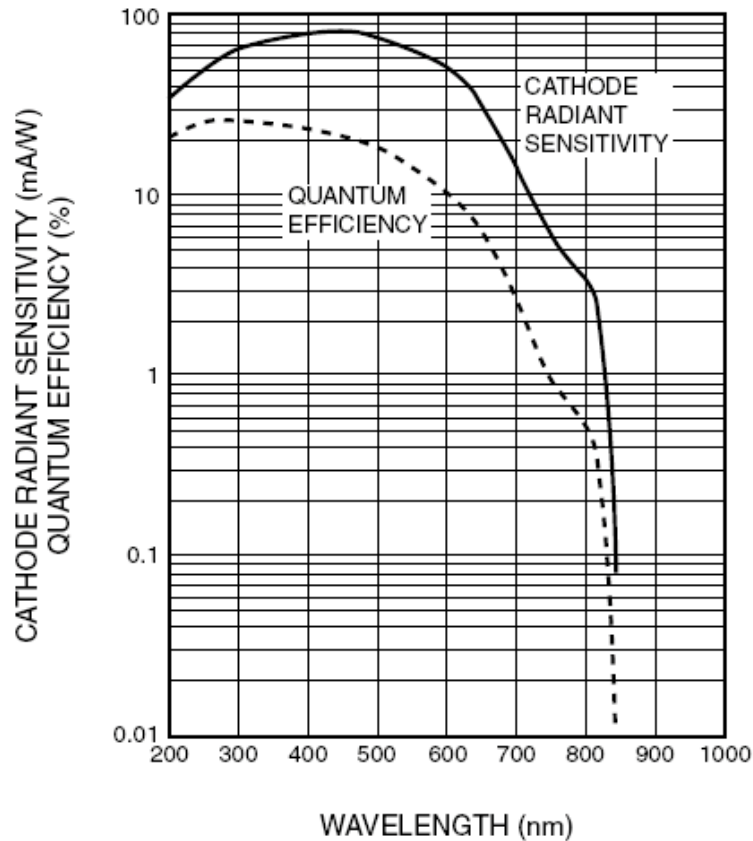


Рис. 41. Спектральная чувствительность ФЭУ (R4632, Hamamatsu).

Для увеличения динамического диапазона счетчика фотонов используется предварительный делитель частоты на 10 «прескейлер». Без прескейлера минимальный линейный диапазон счета фотонов составляет не менее 5 МГц, с использованием прескейлера – не менее 50 МГц.

2.7. Система охлаждения и регулировки температуры

Получение низкой температуры обеспечивается с помощью универсального гелиевого/азотного криостата [92], [93], [94]. Общий вид криостата показан на Рис. 42. Внутри криостата находится гелиевый (1) и азотный (2) резервуары. Гелиевый сосуд подвешен на 2-х тонкостенных нержавеющей трубках, прикрепленных к теплоизолирующему азотному экрану (3). Криостат позволяет работать с двумя хладагентами: жидким азотом для функционирования в диапазоне температур 77-300 К и жидким гелием для поддержания температур ниже 77 К. Преимущественно измерения проводились с использованием жидкого гелия.

Камера термостатирования криостата, в которой обеспечивается стабилизация температуры и размещается вставка с микроскопом, представляет собой цилиндрическую шахту (5), расположенную вдоль вертикальной оси криостата. Камера термостатирования сообщается с гелиевым резервуаром через нержавеющую трубку – капилляр (4) и теплообменник (6). Жидкий хладагент подается через капилляр (4) в нижнюю часть шахты (5) и испаряется на теплообменнике (6). Температура образца регулируется изменением потока газообразного гелия/азота и резистивным нагревателем (7) на теплообменнике.

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. Для стабилизации температуры в камере термостатирования криостата и эффективного задания ее значений в процессе эксперимента используется регулятор температуры. Стабилизация температуры осуществляется по принципу сообщающихся сосудов с помощью двух контуров регулирования. Исполнительным устройством первого контура регулирования является электромагнитный кла-

пан V_n маностата (схема приведена на Рис. 43). Клапан линейно изменяет сечение выпускного отверстия, через которое осуществляется выброс паров гелия из шахты криостата в гелиевую сеть. Чем больше сечение отверстия (при стабильном давлении в гелиевом резервуаре криостата, задаваемом маностатом), тем ниже давление паров гелия в шахте. В результате жидкий гелий или его холодные пары поступают по соединительному капилляру из резервуара с жидким гелием в камеру термостатирования и понижают ее температуру.

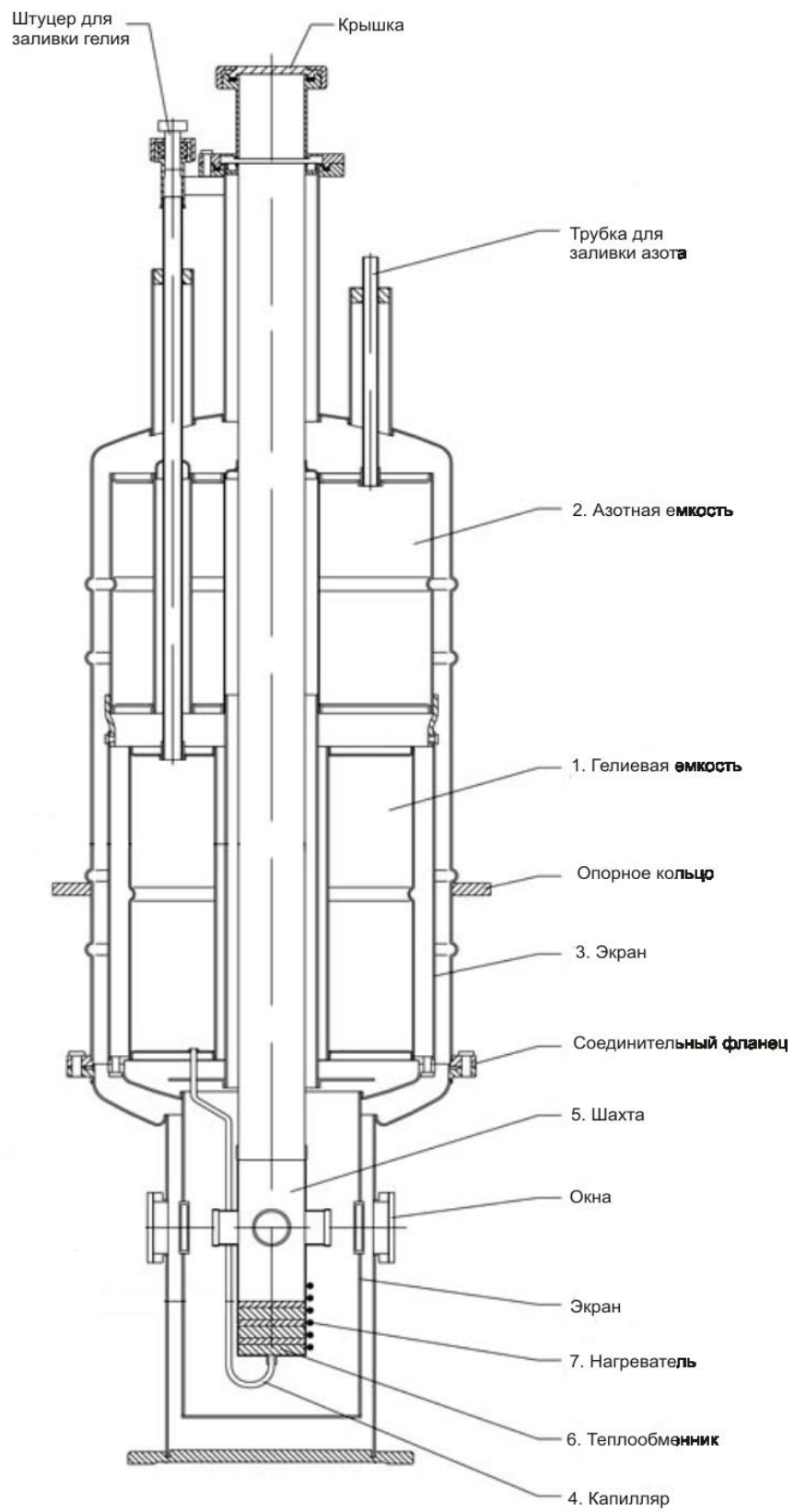


Рис. 42. Схема оптического гелиевого криостата.

Маностат состоит из корпуса, в котором находится устройство для регулировки избыточного давления паров, игольчатый клапан с электромагнитным приводом для регулировки исходящего потока гелиевых паров и два ручных клапана для настройки режима работы.

Исполнительным устройством второго контура регулирования является резистивный нагреватель, который размещен на внешней поверхности камеры термостатирования криостата и предназначен для повышения температуры внутри нее. Оба контура регулирования управляются микроконтроллером температурного регулятора (ПИД-регулятор), схема которого показана на Рис. 44.

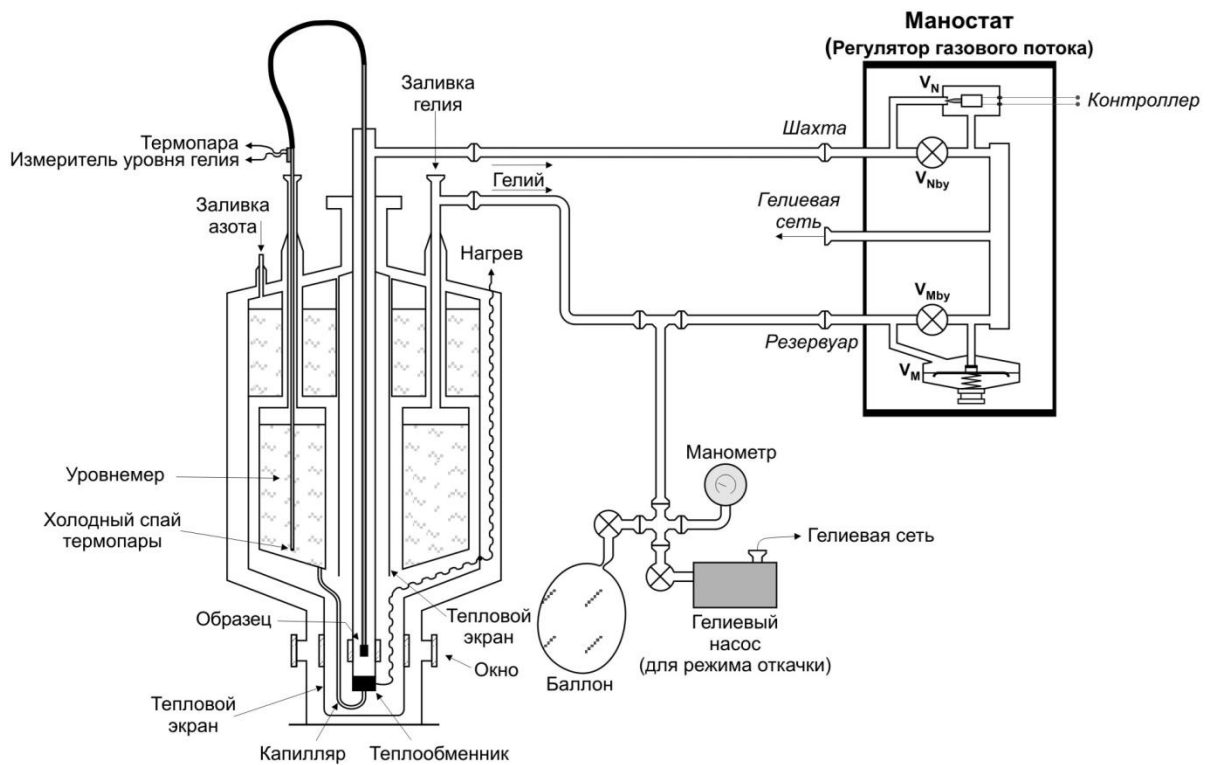


Рис. 43. Блок-схема соединения криостата с маностатом, температурным контроллером и гелиевой сетью.

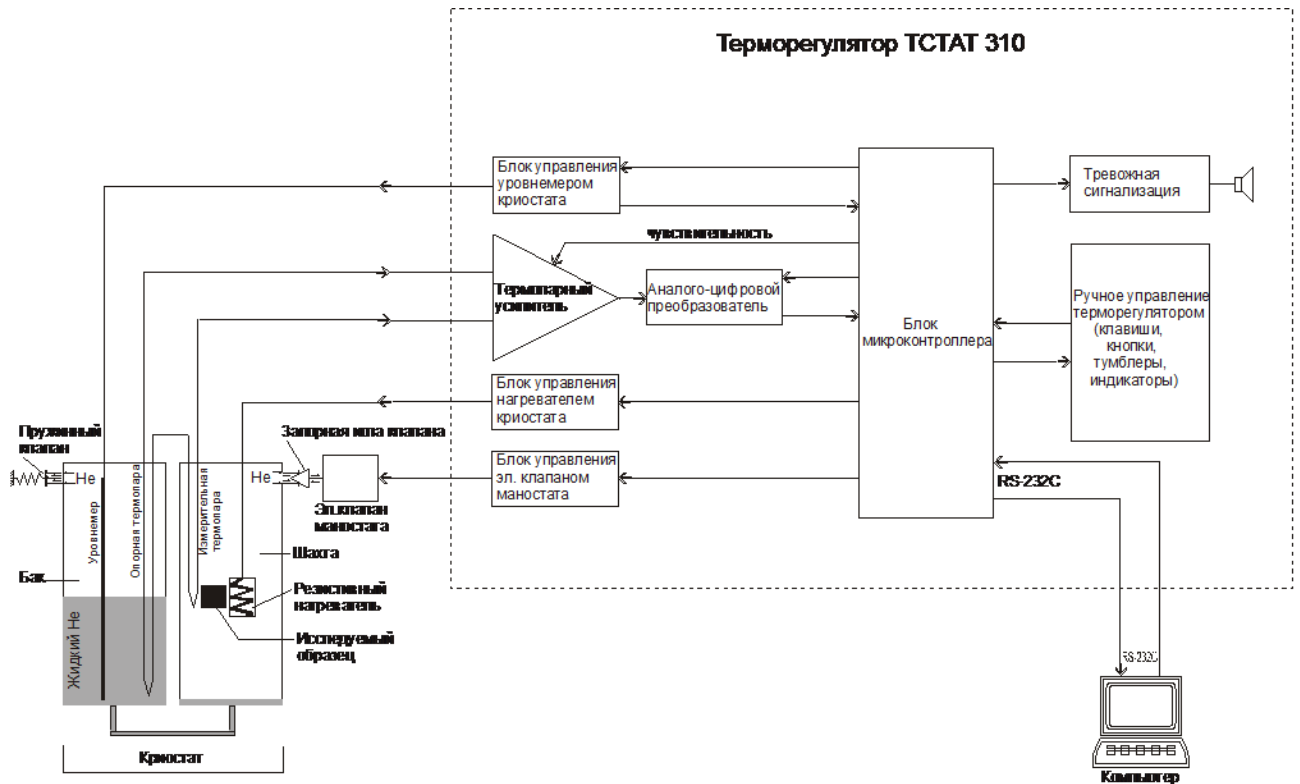


Рис. 44. Блок-схема регулирования температуры в криостате.

В качестве датчика температуры используется дифференциальная термопара. Измерительный спай этой термопары расположен в камере термостатирования криостата вблизи образца, а опорный спай - в гелиевом резервуаре криостата. Двухуровневая система регулировки потока газа и температуры теплообменника обеспечивает высокую точность поддержания температуры и низкий расход гелия.

Температуры от 4.2 до 1.8 К достигаются откачкой паров гелия. Камера термостатирования, азотный экран и наружная хвостовая часть криостата снабжены оптическими окнами из кварца, которые позволяют визуальное наблюдение образца, зонда и z-подвижки. С помощью портативного микроскопа, установленного снаружи, можно наблюдать и измерять перемещения зонда в направлении z. При низких температурах необходим контроль положения зонда, который обеспечивается визуальной проверкой.

2.8. Основные результаты Главы 2

В ходе изготовления и ввода микроскопа в эксплуатацию были выполнены следующие работы:

- Разработан и изготовлен низкотемпературный сканирующий ближне-польный оптический микроскоп (СБОМ) для изучения наноструктур в расширенном диапазоне температур 1.8 – 300 К, позволяющий получать одновременно информацию о топографии (АСМ) и оптических свойствах (СБОМ) образца.
- 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.

Глава 3. Апробация низкотемпературного СБОМ

3.1. Методика получения изображений при комнатной температуре

В отдельных случаях для использования нестандартных зондов требуется приклеить зонд к кварцевому камертону (Рис. 23). Этот процесс может занимать несколько часов и требует аккуратности и точности. Большая часть операций проводится под микроскопом, или с помощью видеокамеры. На Рис. 45 показана система для приклейки зонда к датчику положения. Основные этапы приклейки зонда к датчику положения:

1. На первом этапе необходимо обрезать внешнюю часть стакана, в котором находится камертон. Важно при обрезке не касаться ножек. Затем следует проверить добротность камертона: она должна быть не менее 8000.
2. На следующем этапе стакан устанавливается на пластину-держатель зонда таким образом, чтобы ножки камертона находились в вертикальной плоскости. Стакан и пластинка покрываются флюсом. Стакан припаивается к пластине, прижимая ее сверху. Это делается для того, чтобы минимизировать нагрев камертона.
3. Далее проводки от камертона припаиваются к кабелю сенсора поверхности. Повторно проверяется добротность камертона, (допустимый диапазон – 8000-13000), так как перегрев камертона может привести к изменению его добротности.
4. После этого зонд укладывается на стакан таким образом, чтобы длина кончика, выходящего за пределы стакана, составляла 4,7 мм. Зонд должен лежать параллельно ножкам камертона и быть в одной плоскости с

их передней поверхностью (от наблюдателя), поскольку впоследствии зонд и верхняя ножка соединяются стеклянной перемычкой. После снятия фаски и протирания поверхности стакана спиртом, производится приклейка. Для измерений при комнатных температурах используется двухкомпонентный клей Dr. Tuba Epoxy Glue (5min).

5. Далее пластинка для приклейки стеклянной перемычки поворачивается. Перемычка должна быть очищена от оплетки и иметь первоначальную длину около 1 см. Перемычка укладывается перпендикулярно ножкам камертона и зонду на расстоянии 2 мм от края стакана. Необходимо проверить, чтобы перемычка плотно лежала на зонде и касалась всей поверхности ножки.
6. Клей смешивается на отдельной пластине, затем небольшая капля помещается на стакан. В нее вводится перемычка, покрывая таким образом ее поверхность клеем. Перемычка вводится между зондом и ножкой на расстоянии 2 мм от края стакана. Важно очень быстро проводить эту операцию, поскольку клей начинает застывать примерно через минуту после смешивания. Система оставляется на 1 час для высыхания. Положение перемычки нужно контролировать по двум координатам, поэтому используется 2 видеокамеры.
7. После высыхания клея с помощью гильотины отрезается участок перемычки, выступающий за зонд (оставшийся участок меньше, чем расстояние между ножкой и зондом). Важно, чтобы после отрезания перемычка оставалась плотно прилегающей к зонду и ножке камертона.
8. Проверяется добротность системы камертон-перемычка-зонд. Если добротность превышает допустимый диапазон (2000-7000), это означает, что перемычка не приклеилась к ножке, и пункты 5-8 необходимо повторить.

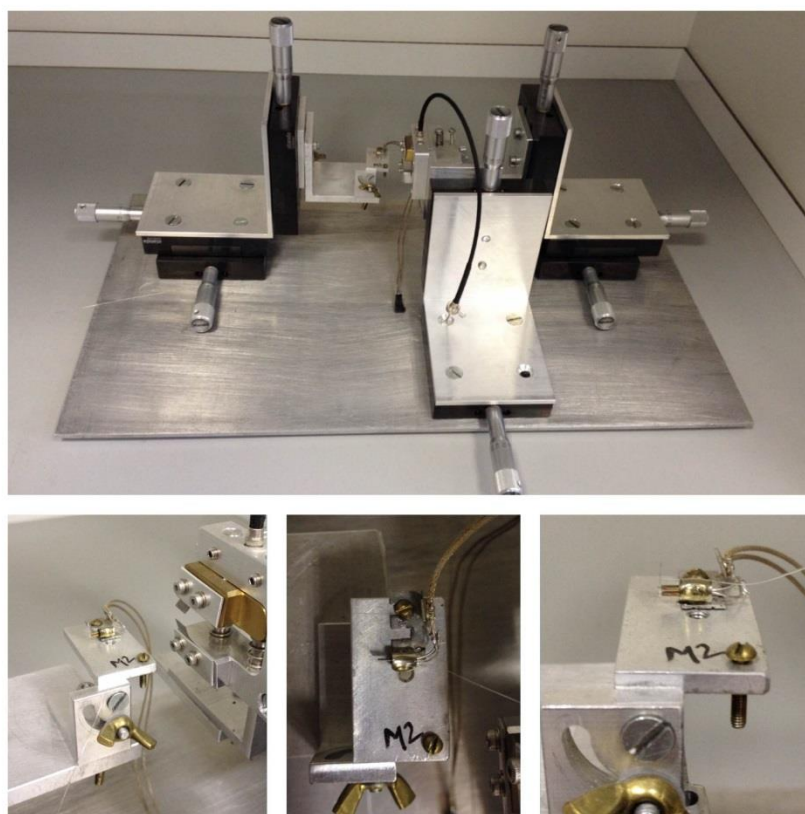


Рис. 45. Приспособление для приклейки зонда к датчику контроля расстояния. Сверху: общий вид устройства. Нижний ряд слева направо: зонд с гильотиной для обрезки перемычки, крепеж держателя зонда (вид сверху), крепеж держателя зонда (вид спереди).

Первым этапом подготовки низкотемпературного эксперимента на СБОМ является подбор и приготовление образца. Использование моды «на отражение» позволяет изучать как прозрачные, так и отражающие образцы. Для прозрачных образцов (напр. J-агрегатов карбоцианиновых красителей, см. Главу 4) в качестве подложки использовалось покровное стекло. Свежесколотая поверхность слюды, используемая в качестве стандартной подложки для АСМ, содержит многочисленные дислокации, которые могут исказить оптический СБОМ сигнал от исследуемого образца.

Следующим этапом является установка зонда на вставку в криостат. Во избежание поломки во время монтажа необходимо следить за кончиком зонда и волокном в районе неотрезанной части стакана. Заостренную часть волокна

легко повредить в связи с малым зазором между держателем зонда и столиком пьезотрубки, на который впоследствии кладется образец. Чтобы этого избежать, через объектив сначала продевается основная часть световода, пока заостренная сторона с датчиком положения жестко закреплена в коробке для хранения зондов. После этого с помощью пинцета зонд укладывается на держатель и закрепляется двумя винтами. Следует наблюдать за волокном в районе неотрезанной части стакана, поскольку в этом месте оно подвергается значительному изгибу и вероятно поломка световода во время укладки. Монтаж производится в горизонтальном положении вставки на специальном держателе.

После окончания установки зонда, вставка подвешивается на кронштейн для установки образца. В таком положении удобно производить предварительные измерения в режиме АСМ при комнатной температуре, чтобы определить подходящее место для сканирования на образце.

Ввод лазерного излучения в оптическое волокно зонда производится с помощью согласующего элемента, состоящего из линзы, фокусирующей свет от лазера, и системы позиционирования кончика световода.

Для ввода лазерного излучения в оптическое волокно зонда необходимо иметь хороший скол на конце этого волокна. Поставляемые к микроскопу зонды уже имеют такой скол, сделанный для тестирования зонда в процессе его изготовления. Тем не менее, в экспериментах с ближнепольным микроскопом может потребоваться сделать новый скол или проверить чистоту и качество имеющегося. Хороший чистый скол в инспекционный микроскоп выглядит как отчетливая маленькая черная (или белая – зависит от освещения) точка в центре большого серого круга.

Для максимизации сигнала, собираемого объективом во время сканирования, необходимо отъюстировать систему. Для проверки соосности кончика

зонда и фокуса объектива, свет от лазера заводится через световодный кабель, который во время сканирования идет от объектива к ФЭУ. Далее с помощью винтов юстировки необходимо минимизировать размер пятна на образце и подвести кончик зонда в центр этого пятна (в подведенном состоянии). Затем можно опускать вставку с микроскопом в шахту криостата, вводить свет от лазера в волокно зонда и приступать к измерениям.

Качество ввода излучения от лазера контролируется с помощью отслеживания уровня сигнала с ФЭУ: меняя положение кончика световода, максимизируется сигнал, отраженный от образца и попадающий в ФЭУ. В зависимости от свойств изучаемого объекта и его реакции на излучение, данную операцию следует проводить либо с образцом, либо без него. Во втором случае после ввода излучения, вставка снова извлекается из криостата и подвешивается на кронштейн, производится установка образца.

Программное обеспечение СБОМа состоит из двух независимых программ. Программа «Uscope_Not» предназначена для управления микроскопом и записи изображений при комнатной температуре, программа «Uscope_Cold» предназначена для низкотемпературных экспериментов. Эти программы позволяют также просматривать ранее записанные данные. Обе программы являются интеллектуальной собственностью фирмы CDP Systems Inc.

3.2. Методика получения изображений при низкой температуре

Перед началом низкотемпературного эксперимента необходимо откачать вакуумную полость криостата до остаточного давления не выше 0.133 Па.

Как правило, низкотемпературному эксперименту предшествует эксперимент при комнатной температуре. Этот этап является обязательным, поскольку каждый образец требует определенного подхода и своего набора параметров сканирования, которые можно использовать при некоторых пониженных температурах (до 150-100 К). Кроме того, необходимо убедиться, что при комнатной температуре возможно получение АСМ и СБОМ изображений, т.е. образец подходит для выбранной методики и полученные изображения соответствуют первоначальным предположениям относительно строения объекта.

После получения изображений при комнатной температуре, зонд микроскопа следует отвести на безопасное расстояние около 3 мм, после этого выполнить промывку криостата чистым газообразным гелием. Криостат нужно заполнить He и откачать, повторить процедуру 3-4 раза. Затем еще раз заполнить гелиевый объем и шахту газообразным гелием. После этого нужно залить азотный резервуар криостата жидким азотом и выдержать криостат при этой температуре не менее четырех часов. Далее выполняется заливка криостата жидким гелием. Переливное устройство, предназначенное для заливки криостата жидким гелием из транспортного дьюара посредством передавливания, представляет собой две Г-образные трубки, соединенные между собой горизонтальными частями. Избыточное давление в транспортном дьюаре создается при помощи баллона с чистым газообразным гелием. Длительность заливки криостата жидким гелием составляет ориентировочно 20-25 минут. Контроль количества жидкого гелия, перекаченного в гелиевый резервуар криостата, осуществляется в процессе заливки по индикатору «Уровень гелия» блока терморегулирования.

После заполнения гелиевого резервуара, можно приступать к регулиции температуры в камере термостатирования. Для этого используется специальный регулятор температуры tSTAT310x. Регулирование температуры основано на принципе сообщающихся сосудов. Два контура регулирования обеспечивают достаточную точность поддержания температуры во время сканирования.

Первый контур поддерживает низкую температуру в шахте криостата, в которой размещен исследуемый образец. Понижение температуры осуществляется за счет понижения давления в шахте криостата. В результате холодные пары поступают по соединительному капилляру из резервуара с жидким гелием. Понижение давления в шахте осуществляется при помощи электрического клапана, расположенного в маностате. Второй контур регулирования поддерживает высокую температуру образца за счет резистивного нагрева. В нашем случае нагреватель намотан на теплообменнике удаленно от образца. Это условие необходимо для адекватной работы пьезокерамических частей микроскопа. Однако, такое технологическое решение привело к повышенной инерционности криостата, т.е. к увеличению времени перехода от одной температуры к другой. Для проведения эксперимента это означает необходимость точного определения температурной области на этапе планирования.

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 невозможностью подвода.

На основании проведения многочисленных экспериментов, оптимальным способом понижения температуры является следующий:

- на первом этапе предполагается медленное понижение температуры до 77 К. Стартовая температура зависит от того, сколько времени криостат захлаживался азотом. При 4-х часовом охлаждении температура в шахте опускается примерно до 230 К. Дальнейшее охлаждение образца до температуры 77 К занимает примерно 1 час с использованием терморегулятора;
- на следующем этапе производится подвод зонда к образцу при 77 К. Длительность подвода обусловлена расстоянием, на которое был

отведен зонд после предварительного эксперимента при комнатной температуре. Экспериментально было определено, что достаточное расстояние для безопасного процесса охлаждения (не приводящего к поломке зонда) и минимизации времени подвода при 77 К составляет 1000 шагов (на 1000 шагов зонд отводится при комнатной температуре), что составляет несколько миллиметров. После этого при 77 К нужно произвести отвод зонда на 100 шагов и продолжить охлаждение;

- дальнейшее охлаждение до требуемой температуры можно производить в ускоренном режиме, медленно открывая вентиль шахты на маностате. При приближении температуры к заданной, необходимо перекрыть вентиль. Время установки температуры составляет около 30 минут.

После охлаждения системы до заданной температуры, необходимо приступить к подводу зонда к образцу и, непосредственно, к измерениям. Важной особенностью микроскопа является трудоемкий подбор параметров работы обратной связи во время сканирования. Кроме того, эти параметры сильно зависят от следующих факторов: сторонние электрические наводки и шумы, температура, свойства поверхности образца. Фактически, для каждой температуры необходимо подбирать весь набор параметров: «Set Point», «Proportional», «Recovery time» и «Diff. Time». Подробно с описанием параметров и работой программного обеспечения можно ознакомиться в инструкции к программе «Uscope».

3.3. Тестовые измерения. Калибровка ху-сканера

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. За счет гистерезиса пьезокерамики ширина полос справа и слева на изображениях отличаются. Производилось усреднение по всем вместившимся полосам. Ниже представлены полученные изображения (Рис. 46, Рис. 47, Рис. 48, Рис. 49, Рис. 50, Рис. 51, Рис. 52, Рис. 53, Рис. 54). На Рис. 55 изображен калибровочный график ху-сканера: перевод приборных единиц в микрометры в зависимости от температуры.

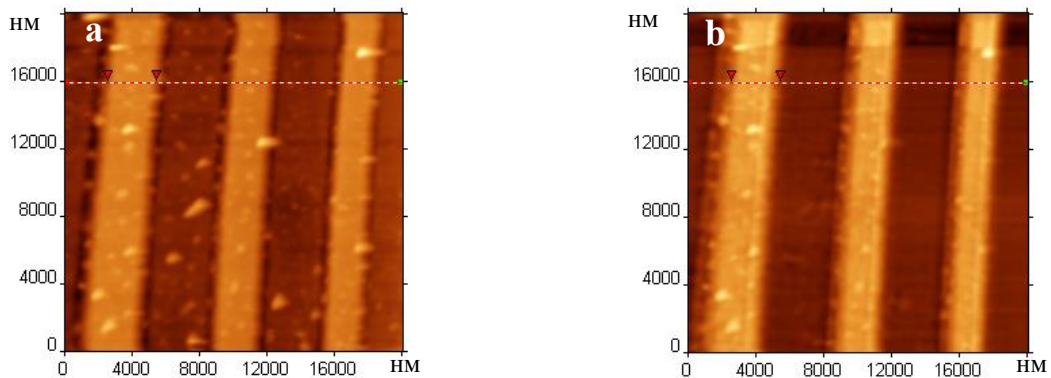


Рис. 46. (a) АСМ и (b) СБОМ изображения тестовой решетки алюминия на стекле. Размер сканов $20 \times 20 \text{ мкм}^2$, $T=295 \text{ К}$.

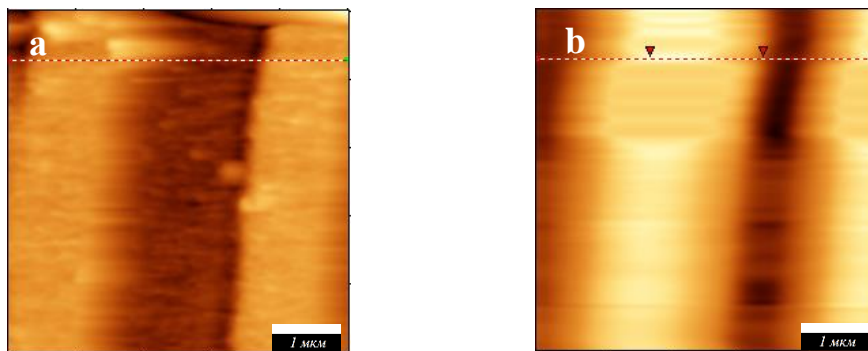


Рис. 47. (a) АСМ и (b) СБОМ изображения тестовой решетки TGZ-2. Размер сканов $4.8 \times 4.8 \text{ мкм}^2$, $T=5 \text{ К}$.

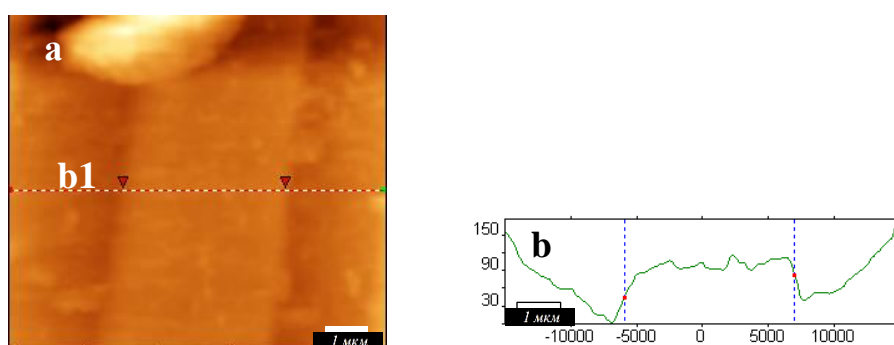


Рис. 48. (a) АСМ изображения (размер скана $9 \times 8 \text{ мкм}^2$), (b) сечение тестовой решетки алюминия на стекле по b1 на (a), указаны приборные единицы, $T=80 \text{ К}$.

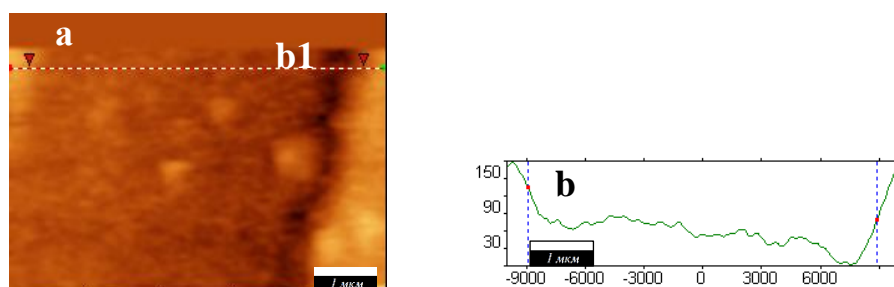


Рис. 49. (a) АСМ изображение (размер скана $6 \times 4.2 \text{ мкм}^2$), (b) сечение тестовой решетки алюминия на стекле по b1 на (a), указаны приборные единицы, $T=55 \text{ К}$.

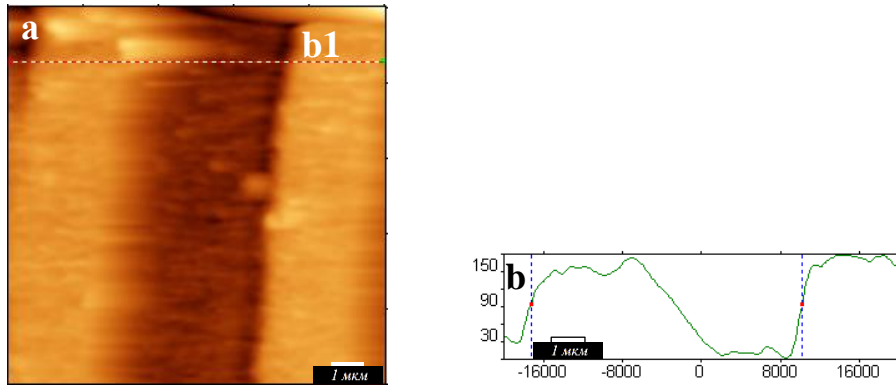


Рис. 50. (a) АСМ изображение (размер скана $11.6 \times 11.6 \text{ мкм}^2$), (b) сечение тестовой решетки алюминия на стекле по b1 на (a), указаны приборные единицы, $T=55 \text{ К}$.

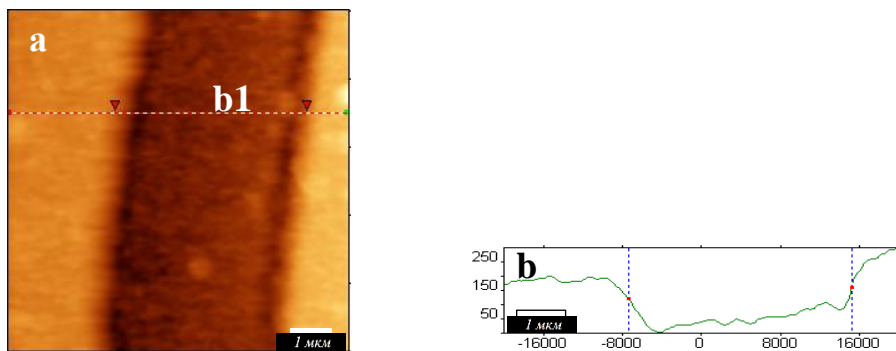


Рис. 51. (a) АСМ изображение (размер скана $8 \times 8 \text{ мкм}^2$), (b) сечение тестовой решетки алюминия на стекле по b1 на (a), указаны приборные единицы, $T=20 \text{ К}$.

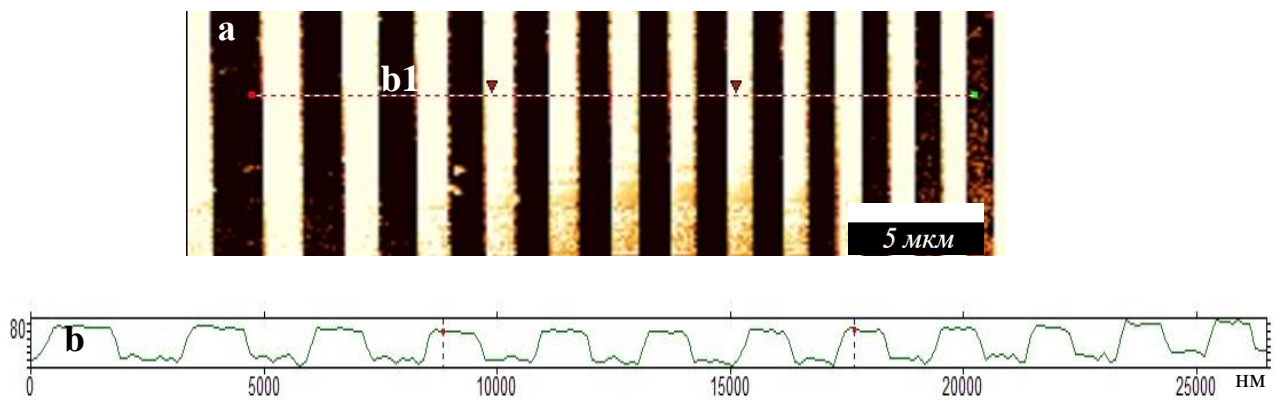


Рис. 52. (a) АСМ изображение (размер скана $30 \times 8.9 \text{ мкм}^2$), (b) сечение тестовой решетки TGZ-2 по b1 на (a), указаны приборные единицы, $T=295 \text{ К}$.

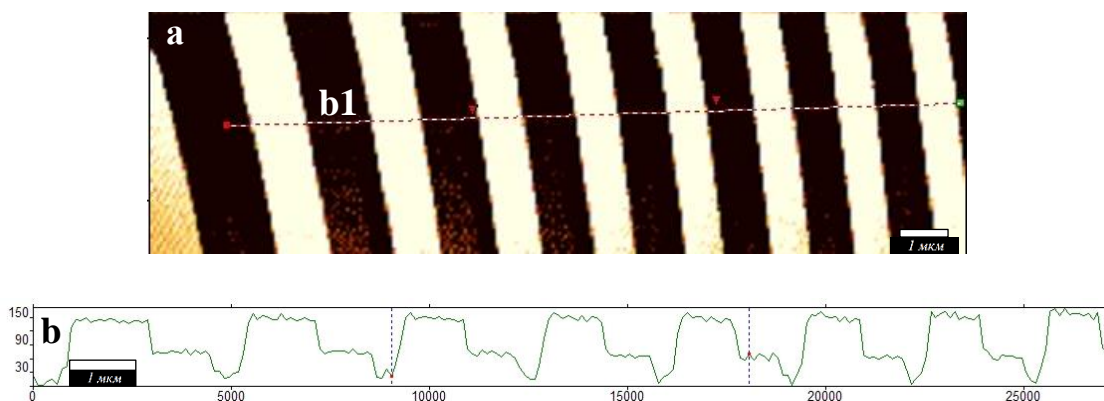


Рис. 53. (a) АСМ изображение (размер скана $18.5 \times 5.4 \text{ мкм}^2$), (b) сечение тестовой решетки TGZ-2 по b1 на (a), указаны приборные единицы, $T=162 \text{ К}$.

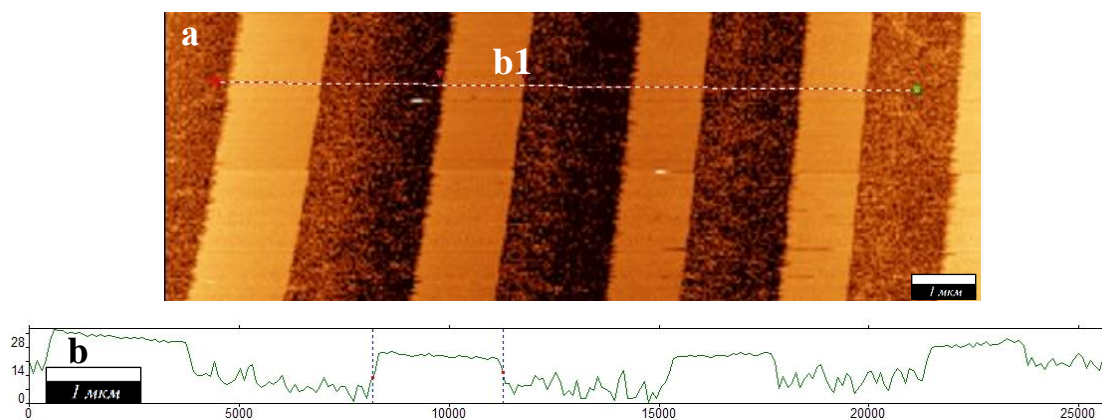


Рис. 54. (a) АСМ изображение (размер скана $13.2 \times 4.6 \text{ мкм}^2$), (b) сечение тестовой решетки TGZ-2 по b1 на (a), указаны приборные единицы, $T=100 \text{ К}$.

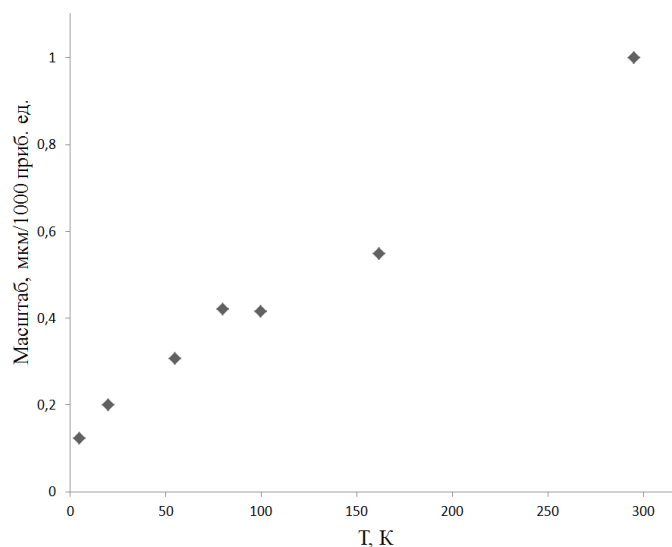


Рис. 55. Калибровка ху-сканера в зависимости от температуры.

3.4. Основные результаты Главы 3.

В ходе апробации низкотемпературного СБОМ были выполнены следующие работы:

- Разработана методика получения АСМ и СБОМ изображений в низкотемпературном сканирующем ближнепольном оптическом микроскопе в диапазоне 1.8 – 300 К.
- Разработана методика калибровки ху-сканера в широком диапазоне температур на основе получения тестовых изображений решетки алюминия на стекле и калибровочной решетки TGZ-2.

Глава 4. Изучение J-агрегатов карбоцианиновых красителей

4.1. Изучение J-агрегатов АЦК

В данной работе для исследования структуры J-агрегатов красителя АЦК предлагается объединить методы АСМ с высоким разрешением и СБОМ.

Химическая структура 3,3'-ди(γ -сульфопропил)-5,5',6,6'-тетрахлоро-1,1'-диоктил-бензимидакарбоцианина (АЦК) показана на Рис. 56.

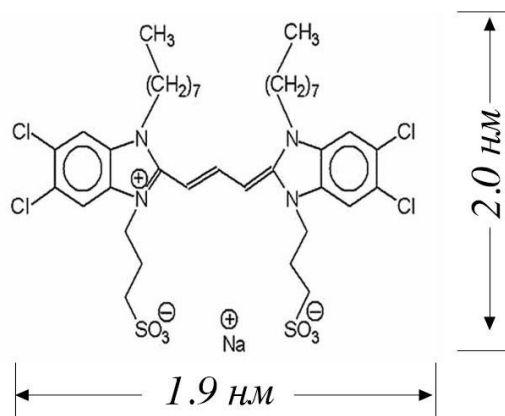


Рис. 56. Химическая структура молекул амфифильного красителя АЦК.

Краситель АЦК (в мономерном состоянии) растворялся в метаноле до концентрации 5 мг/мл. Для J-агрегации этот раствор разбавляли 1:15 в дистиллированной воде (Fluka) до концентрации красителя 0.33 мг/мл. Сразу после разбавления наблюдалось изменение цвета раствора, что свидетельствовало о начале J-агрегации. Через два часа раствор наносился на подложку и выдерживался в течение 5 минут. В работе было использовано два вида подложек: свежесколотая поверхность слюды для АСМ и покровное стекло для СБОМ измерений. Избыток раствора сдувался потоком чистого газообразного азота. Перед нанесением на поверхность для микроскопических измерений снимался спектр

поглощения раствора (Рис. 57). В спектре наблюдались широкие полосы в области 470 и 540 нм, соответствующие поглощению мономерной и димерной фракций, а также пик в области 585 нм, свойственный поглощению J-агрегатов. Относительная ширина пика обусловлена наличием в этой области нескольких пиков J-агрегатов [76], [77]. С течением времени (около суток) может происходить образование макроагрегатов и выпадение осадка. При этом цвет раствора и форма спектра остаются неизменными, но происходит постепенное обесцвечивание раствора.

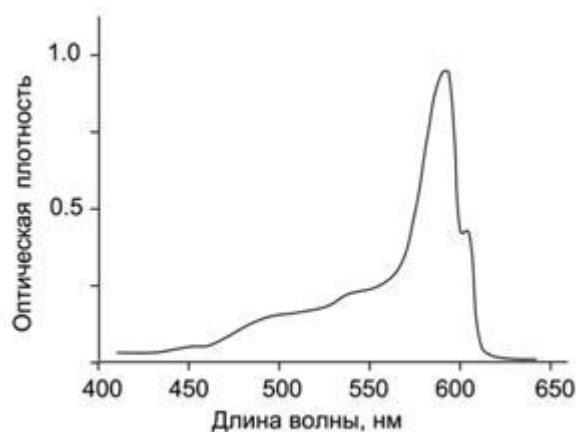


Рис. 57. Спектр поглощения раствора красителя АЦК непосредственно перед нанесением на подложку.

АСМ измерения со сверхвысоким разрешением проводились на приборе Smart-SPM (AIST-NT, Зеленоград, Россия). Прибор калибровался с помощью кремниевых решеток TGZ1 (NT-MDT, Зеленоград, Россия) с периодом 6 мкм и высотой ступеней 18 нм. Применялись стандартные коммерческие кантилеверы с константами упругости около 40 Н/м и резонансными частотами в пределах 300-350 кГц (Olympus, Япония). Для АСМ измерений предельного разрешения использовали ультраострые кантилеверы (Nanotuning, Россия), представляющие собой углеродные вискеры, выращенные на острие стандартного кремниевое кантилевера, с радиусом кривизны в несколько нанометров. Выбирался режим сканирования с небольшими амплитудами колебаний кантилевера в

диапазоне 3-10 нм. Более подробно особенности получения АСМ изображений с предельным разрешением описаны в работах [78], [95].

Предварительные тестовые СБОМ изображения были получены в геометрии на пропускание с помощью прибора Alpha300 S (WITec, Германия). Данный прибор позволяет получать одновременно АСМ и СБОМ изображения объекта, для чего в качестве зондов используются кремниевые кантилеверы с полый алюминиевой пирамидальной апертурой не более 100 нм. В качестве возбуждающего излучения применялся лазер с длиной волны 532 нм. Оптический сигнал, прошедший через подложку с нанесенными на нее J-агрегатами АЦК собирался объективом и регистрировался с помощью фотоумножителя.

Образцы с фибриллярными J-агрегатами красителя АЦК как правило сильно неоднородны. Высоты фибрилл на АСМ изображениях таких образцов распределяются в диапазоне от 3 до 25 нм [78]. Согласно работам [76], [77] одномерные фибриллы АЦК имеют трубчатую или ленточную морфологию. Толщина двухслойных стен трубок равна примерно 4 нм. Ширина самых узких «элементарных блоков» лент также равна 4 нм, согласно результатам, полученным в работах [76], [77] с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а высота соответствует 3 нм, как показано в работе [78] с использованием методики АСМ. Наименьшая наблюдаемая высота в 3 нм, согласующаяся с толщиной бислоя, а также широкий диапазон распределения высот исключают из дальнейшего рассмотрения двухслойную трубчатую морфологию J-агрегатов АЦК, так как минимально возможная высота для нее должна быть равна толщине удвоенного бислоя в 6 нм.

На Рис. 58 представлены фрагменты J-агрегата АЦК. Фазовое изображение, показанное на Рис. 58(в) демонстрирует более высокое разрешение. На нем хорошо различима продольная линейная подструктура, подтверждающая, что наблюдаемая фибрилла состоит из узких полосок - субфибрилл. Примерная

ширина субфибрилл равна 5 нм, как видно из Рис. 58(в), что немногим больше ширины узких лент в 4 нм, наблюдавшихся с помощью ПЭМ в работе [76]. Суммируя вышесказанное можно заключить, что на наших образцах J-агрегатов АЦК наблюдались фибриллы исключительно с ленточной морфологией.

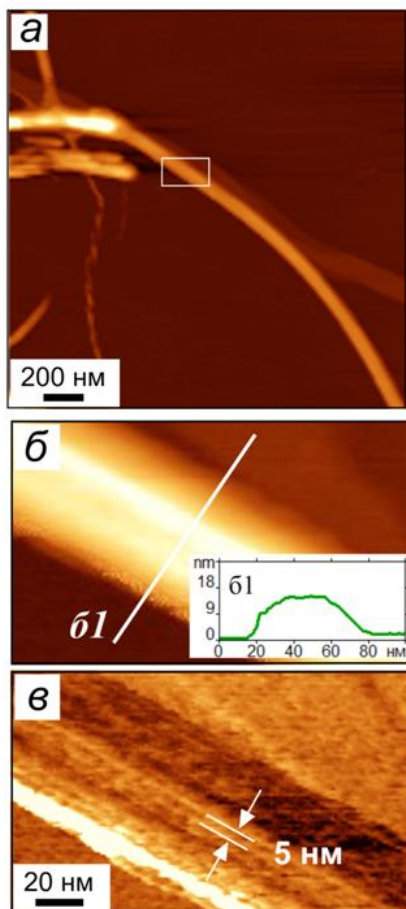


Рис. 58. АСМ изображения J-агрегатов АЦК: (а) топография, размер скана $2 \times 2 \text{ мкм}^2$, (б) топография и (в) фаза, размер скана $160 \times 100 \text{ нм}^2$. (б1) сечение, проведенное вдоль линии б1 на (б).

Изображения АСМ, в совокупности с измерениями, полученными методом ПЭМ, а также данные о квантовании высот J-агрегатов по результатам работы [78], указывают на то, что субфибрилла имеет поперечное сечение $3 \times 4 \text{ нм}^2$. Данный вывод позволяет предложить модель, в которой субфибриллы представляют собой сдвоенные ряды молекул красителя с укладкой J-агрегатов

типа «стремянка» (Рис. 59). При этом ширина субфибрилл около 4 нм соответствует удвоенному размеру молекул в направлении алкильных хвостов (2 нм, как следует из Рис. 56 и Рис. 58(в)), а высота около 3 нм равна ширине стремянки (в 2.9 нм, как показано на Рис. 59). Латеральный сдвиг двух соседних молекул в стремянке около 1 нм обеспечивает максимальное перекрытие их гетероциклов. Взаимная ориентация стремянок в субфибрилле антипараллельна, так что они обращены друг к другу гидрофобными сторонами, образованными вытянутыми алкильными цепочками C_8H_{17} за счет гидрофобных взаимодействий. Предполагаемая структура субфибрилл для лент АЦК являются еще одним аргументом в пользу выводов, сделанных в работе [80] о том, что «квазиодномерные» структурные единицы являются строительными блоками двумерных J-агрегатов. Два фактора способствуют образованию одномерных структур: взаимодействие планарных хромофоров молекул красителей и высокая концентрация раствора.

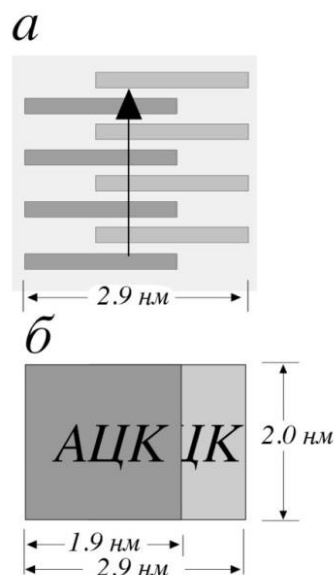


Рис. 59. Одномерная упаковка молекул АЦК в J-агрегатах типа «стремянка»: (а) вид сверху, стрелкой указано направление роста J-агрегата, (б) вид с торца.

В контексте обсуждения упаковки молекул в J-агрегатах, основанных на ПЭМ и АСМ измерениях с высоким, но пока недостаточным для наблюдения отдельных молекул разрешением, применение методики СБОМ обеспечивает

получение незаменимой дополнительной информации. Особенно полезными могут быть поляризационные измерения, поскольку из них следует информация о локальной ориентации диполей молекул. В частности, модель «стремянка» (Рис. 60) подразумевает, что дипольные моменты молекул ориентированы перпендикулярно к боковой стороне полосок, в отличие от моделей с укладками типа «лестница» (под углом) или «кирпичная кладка» (вдоль полосок). На следующем этапе нами планируется проведение измерений зависимости интенсивности флуоресценции J-агрегатов от угла между плоскостью поляризации возбуждающего излучения и осью фибрилл.

В качестве предварительного этапа были проведены измерения методом СБОМ для определения оптимального режима сканирования J-агрегатов, позволяющие получить качественные оптические изображения (Рис. 61, Рис.62, Рис. 63). На Рис. 61 изображена топография и СБОМ изображение одиночного фибриллярного J-агрегата АЦК, где в качестве подложки использовано покровное стекло. Использование покровного стекла особенно важно для дальнейших поляризационных СБОМ измерений, поскольку двулучепреломляющая среда меняет поляризацию проходящего через нее излучения. Топография и СБОМ изображение получены одновременно. Высота агрегата составляет примерно 10 нм. Важным фактом является возможность получения изображения в контактной моде. Это означает, что J-агрегаты способны выдерживать воздействие больших разрушающих сил (преимущественно капиллярной природы), действующих в области контакта зонд - поверхность. Кроме того, наблюдаемая высота объекта около 10 нм, превышающая удвоенную высоту бислоя равную 6 нм, косвенно указывает на то, что фибрилла отвечает скорее ленточной морфологии, чем трубчатой.

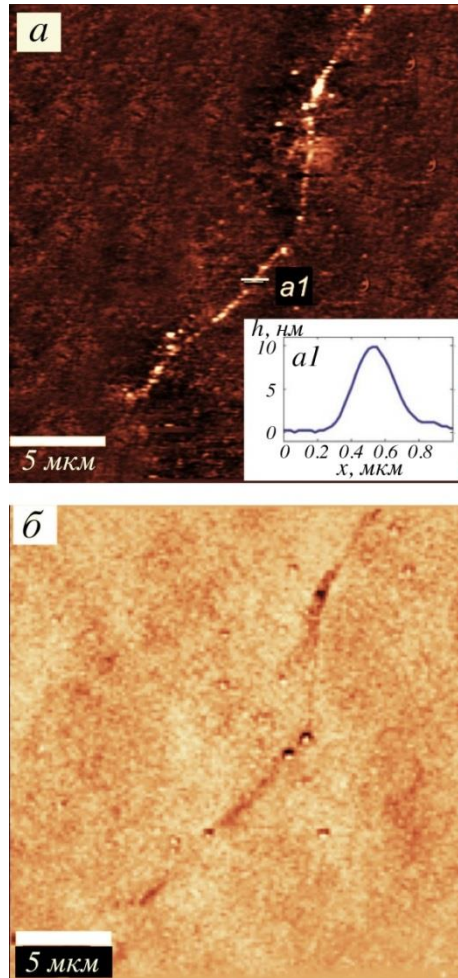


Рис. 61. (a) АСМ (б) и СБОМ изображения J-агрегата АЦК. Размер скана 25×25 мкм². (a1) сечение, проведенное вдоль линии a1 на (a).

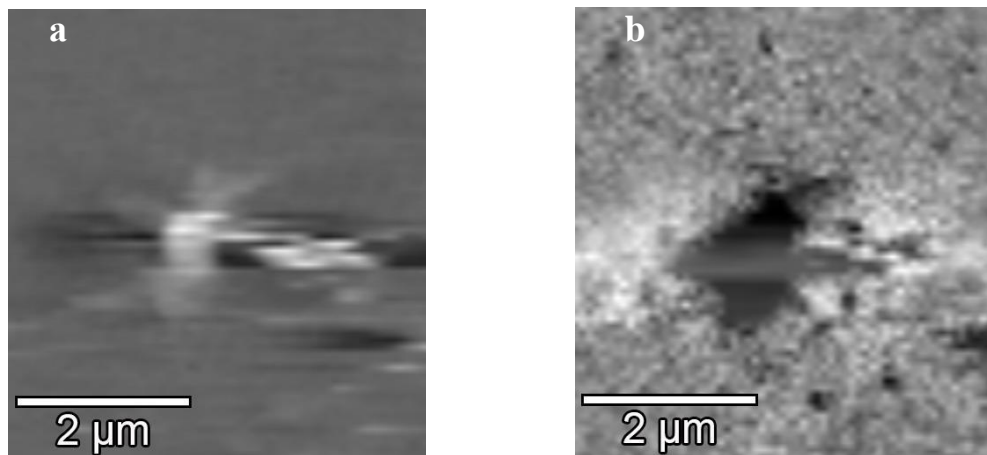


Рис. 62. (a) АСМ (b) и СБОМ изображения J-агрегата АЦК. Размер скана 5×5 мкм.

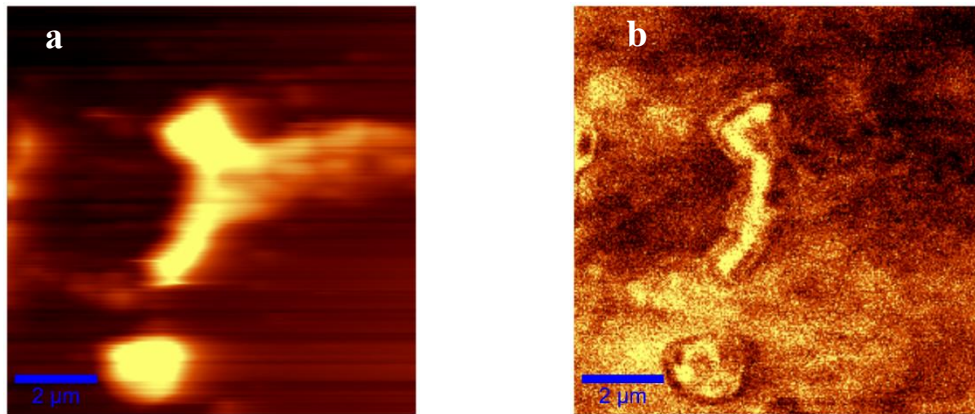


Рис. 63. (a) АСМ (b) и СБОМ изображения J-агрегата АЦК. Размер скана $8 \times 8 \text{ мкм}^2$.

В ходе изучения образцов красителя АЦК на покровном стекле был обнаружен необычный объект – «мегаагрегат». Характерная ширина объекта – 12 мкм, а длина больше 1 мм (см. Рис. 64). В работе [76] показана возможность образования J-агрегатов ленточного типа не только в растворе, но и на поверхности, кроме того, возможно образование широких лент (шириной около 300 и 400 нм). Максимум поглощения таких лент 570 нм.

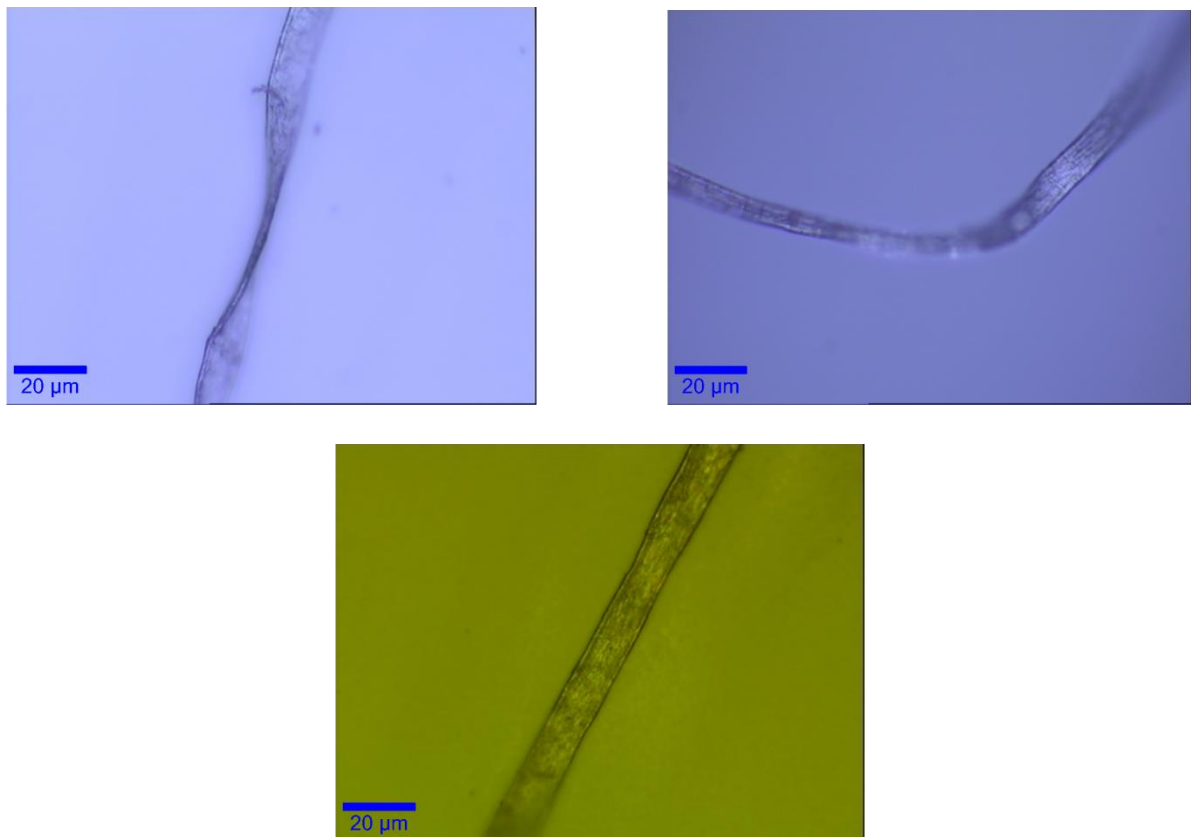


Рис. 64. Оптические изображения «мегаагрегата» АЦК.

Для нашего образца был снят спектр флуоресценции с помощью прибора Alpha300 S (WITec, Германия). Изображение снималось в конфокальном режиме (в отражении), объектив - 50х, апертура - 0.8. Возбуждающая длина волны блокировалась notch-фильтром, свет собирался через «pinhole» (100 мкм) и по оптоволокну направлялся в спектрометр, где раскладывался в спектр с помощью дифракционной решетки (600 штрихов на мм). После чего регистрировался с помощью CCD матрицы. Спектр флуоресценции представлен на Рис. 65.

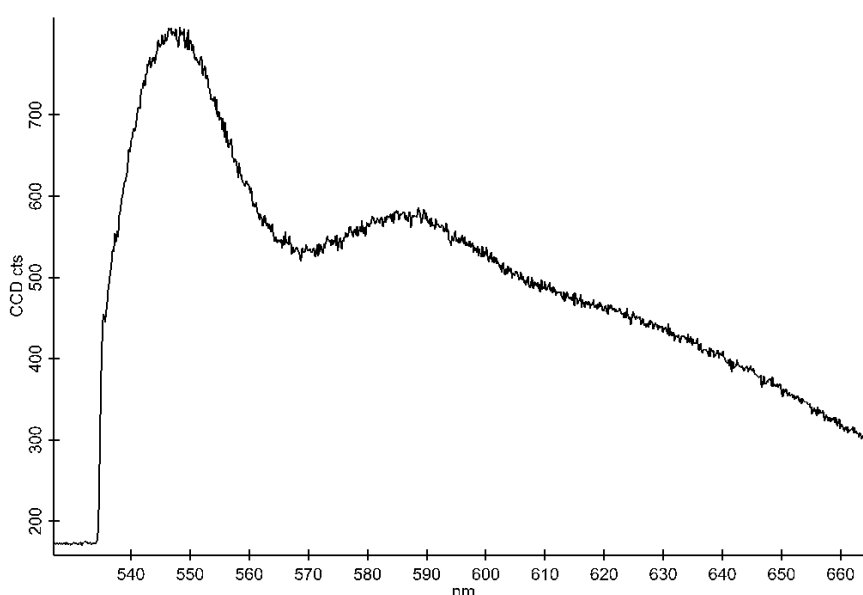


Рис. 65. Спектр флуоресценции «мегаагрегата» красителя АЦК.

Для данного красителя в спектре флуоресценции максимумы должны быть сдвинуты: на 10 нм для J-агрегатов и на 20 нм для мономерной формы. С учетом того, что максимумы лент, образовавшихся на поверхности, значительно шире стандартной ширины J-агрегатного пика, измеренный нами максимум 550 нм может соответствовать J-агрегату ленточного типа.

4.2. Изучение J-агрегатов 3845

Следующим объектом для изучения стал краситель натриевой соли 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-5,5'-дифенил -9-этил-оксакарбоцианинбетаина (далее - 3845), его химическая структура показана на Рис. 66. Данный краситель образует преимущественно прямоугольные или веретенообразные J-агрегаты.

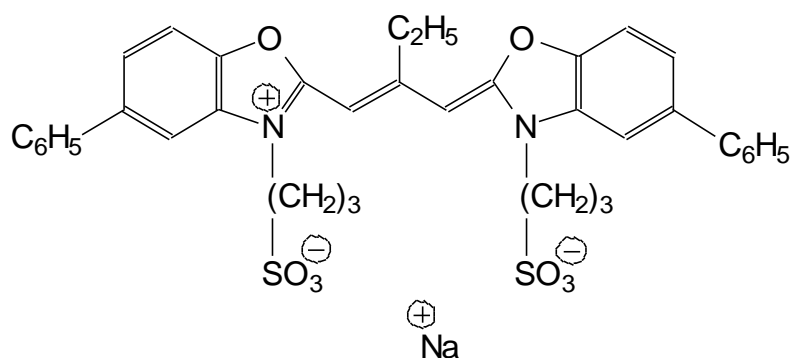


Рис. 66. Химическая структура молекул амфифильного красителя АЦК.

Для приготовления образца краситель 3845 (в мономерном состоянии) растворяли в дистиллированной воде (Fluka) до концентрации красителя 0.1 - 0.5 мг/мл. Сразу после разбавления наблюдалось изменение цвета раствора, что свидетельствовало о начале J-агрегации. Через сутки раствор наносился на подложку и выдерживался в течение 1 минуты. В качестве подложки использовали покровное стекло. Для равномерного распределения J-агрегатов применяли центрифугу. Избыток раствора сдувался потоком чистого газообразного азота. Перед нанесением на поверхность для микроскопических измерений снимался спектр поглощения раствора (Рис. 67). В спектре наблюдалась интенсивная широкая полоса в области 540 нм, свойственная поглощению J-агрегатов, что соответствует спектрам, приведенным в работе [96]. Также из работы [96] известно, что длина волны поглощения мономеров – 500 нм, димеров – 475 нм.

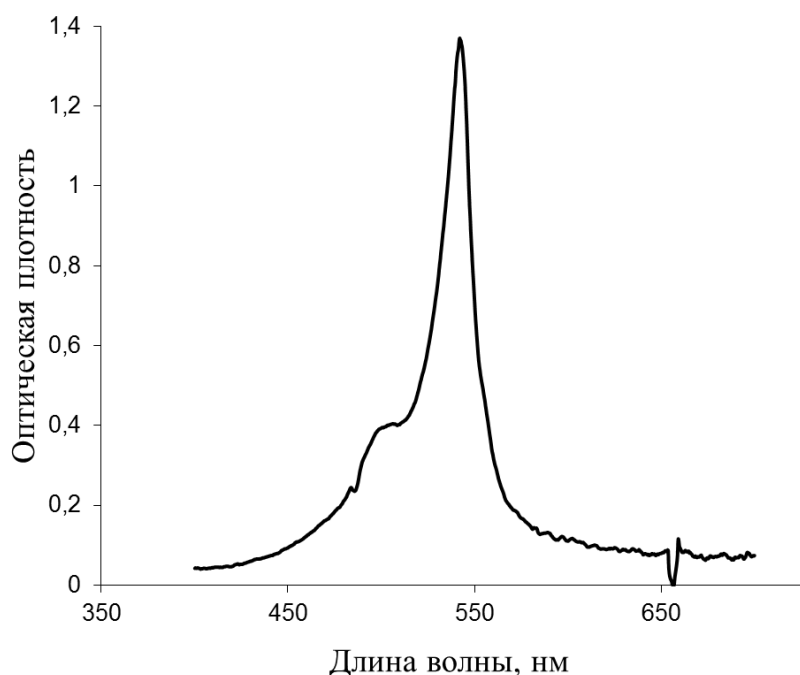


Рис. 67. Спектр поглощения раствора красителя 3845 непосредственно перед нанесением на подложку.

В качестве возбуждающего излучения применялся лазер с длиной волны 532 нм, мощностью 4мВт. Использовали зонды на основе оптических световодов диаметром 125 мкм с апертурой острия волокна менее 100 нм, описанные в Главе 2. С помощью notch-фильтра NF533-17 (Thorlabs), установленного перед ФЭУ, отрезалась возбуждающая длина волны. Делали образцы двух видов: толстые пленки (толщиной более 30 нм), и образцы, покрытые 1-2 слоями J-агрегатов (далее – тонкие пленки).

Тонкие пленки предварительно исследовались на приборе MultiMode с контроллером Nanoscope-IV (Veeco, США) в полуконтактном режиме (tapping mode) в условиях окружающей среды. Характерные АСМ изображения представлены на Рис. 68, Рис. 69. Объекты на Рис. 68 представляют собой недоагрегировавшее вещество (мономеры и димеры).

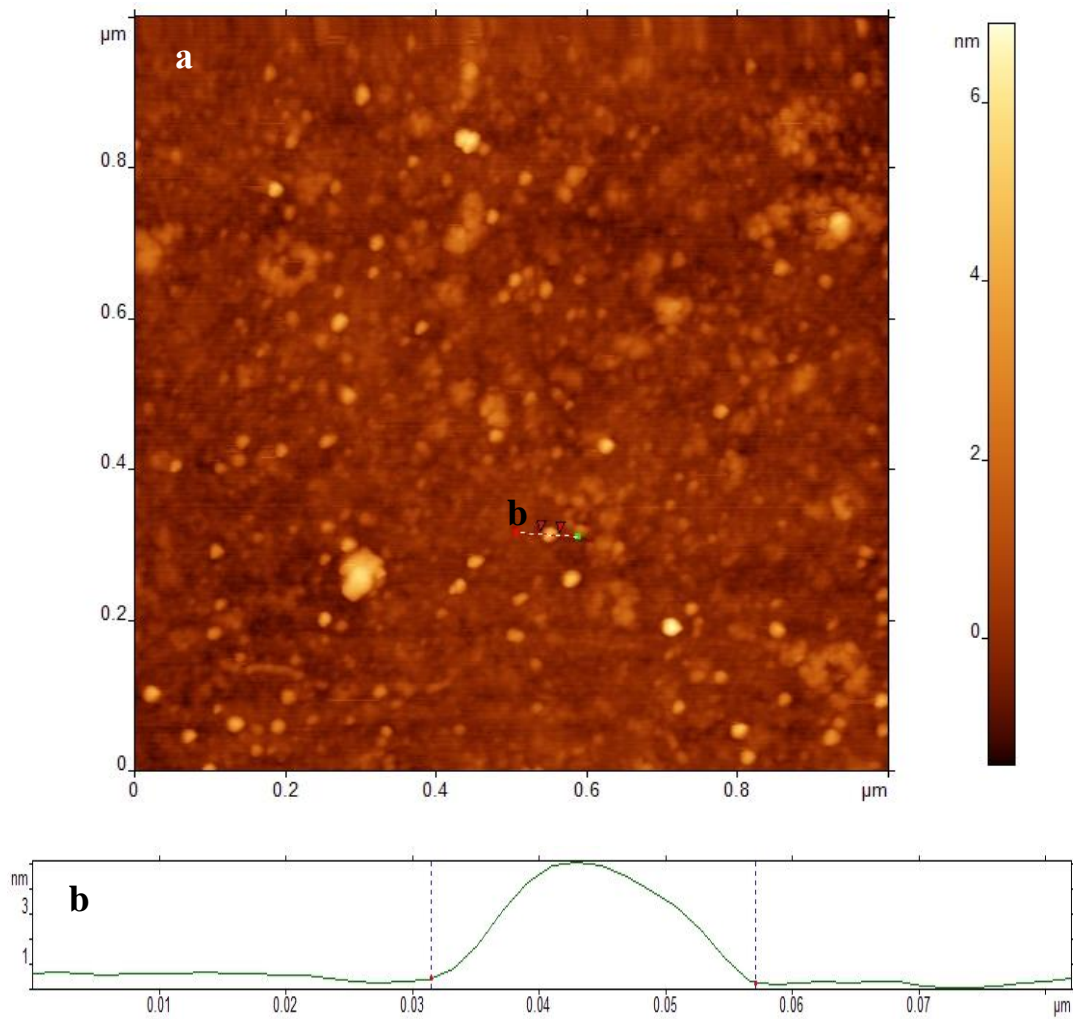


Рис. 68. (а) АСМ изображение красителя 3845 с концентрацией 0.1 мг/мл. Размер скана 1x1 мкм². (б) профиль характерного объекта на (а): высота – 5 нм, ширина 30 нм.

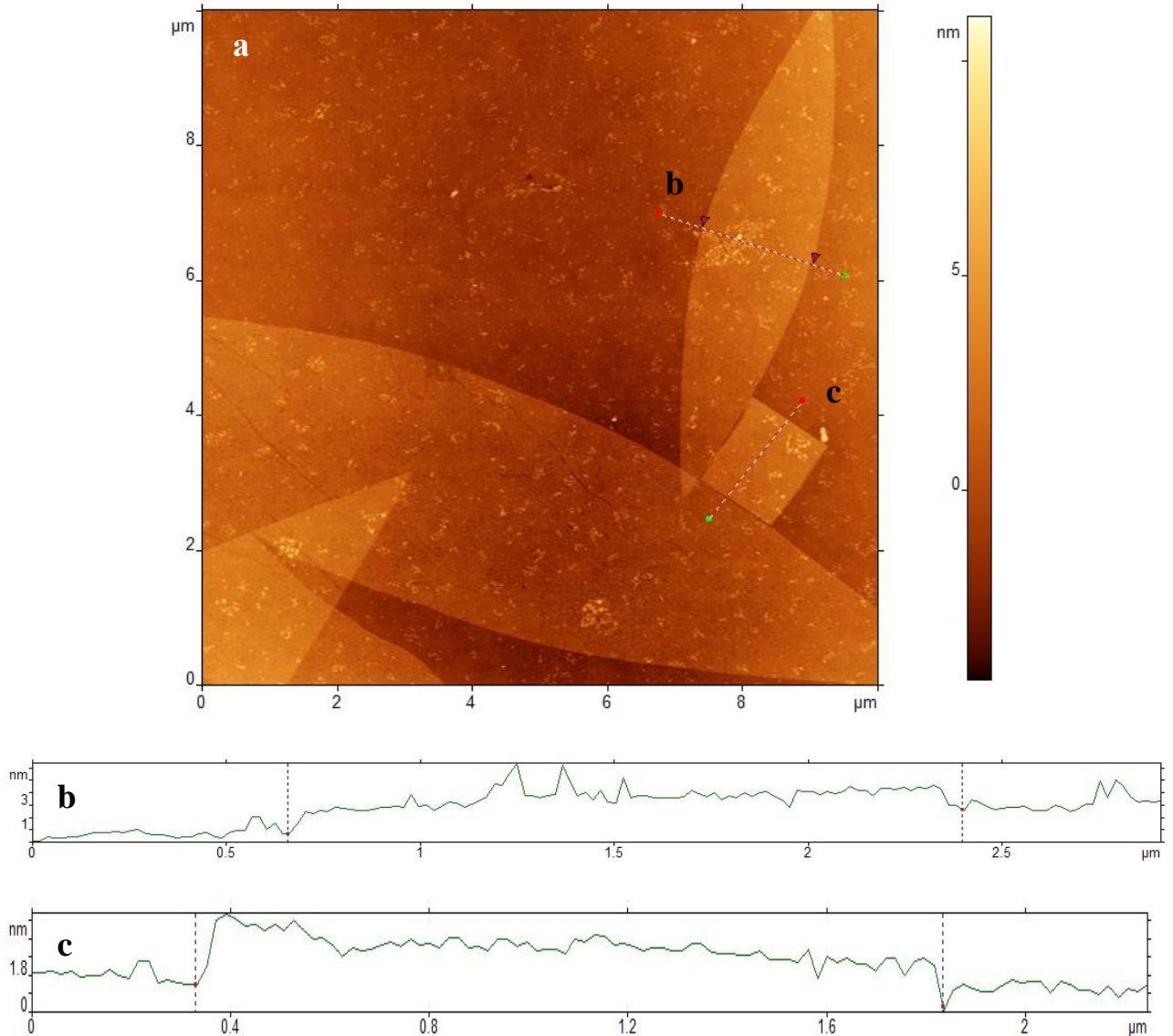


Рис. 69. (a) АСМ изображение красителя 3845 с концентрацией 0.5 мг/мл. Размер скана $10 \times 10 \text{ мкм}^2$. (b) профиль веретенообразного J-агрегата на (a): высота – 2 нм, ширина 1.75 мкм, (c) профиль прямоугольного J-агрегата на (a): высота – 2 нм, ширина 1.5 мкм.

АСМ изображение, полученное на низкотемпературном СБОМ, представлено на Рис. 70. Характерные размеры объекта аналогичны размерам на Рис. 69: высота J-агрегата составляет 2-3 нм. Таким образом, в данном эксперименте была проверена достоверность изображений и получено разрешение АСМ-моды низкотемпературного СБОМ по оси z – 3 ± 1 (нм), что соответствует уровню лучших мировых стандартов.

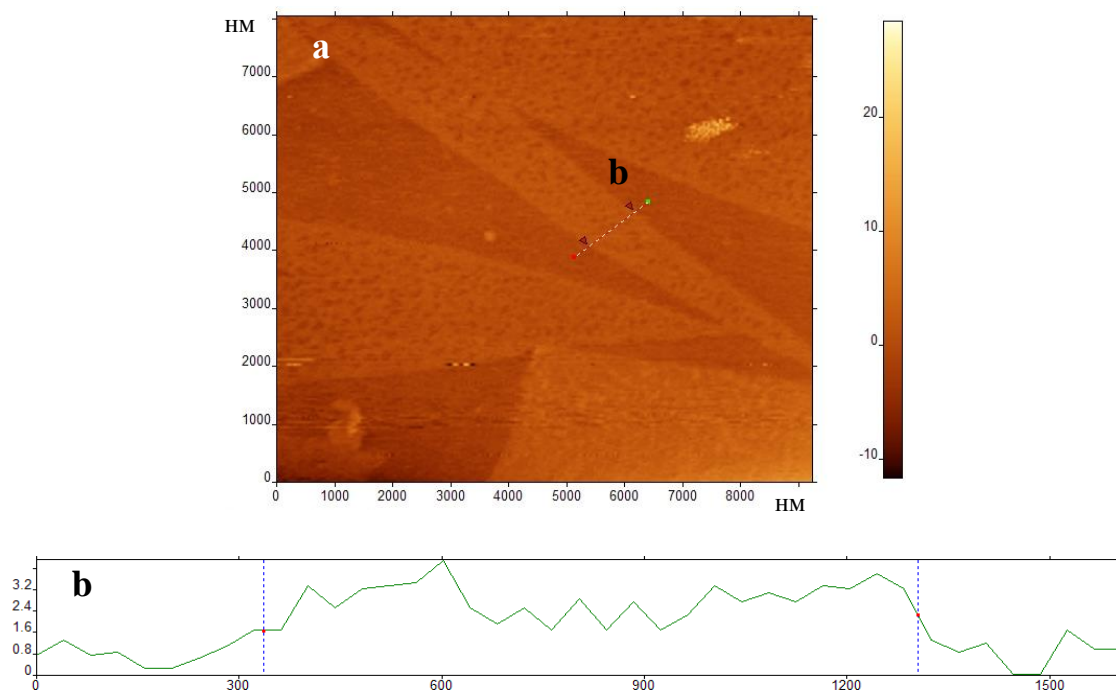


Рис. 70. (a) АСМ изображение красителя 3845 с концентрацией 0.5 мг/мл. Размер скана 10.2x8 мкм². (b) профиль характерного объекта на (a): высота – примерно 2 нм, ширина 1 мкм.

Также на толстой пленке J-агрегатов красителя 3845 с концентрацией 0.5 мг/мл была изучена зависимость флуоресценции образца от температуры в диапазоне 20-295 К. Характерное АСМ и СБОМ изображение пленки при T=295 К приведено на Рис. 71.

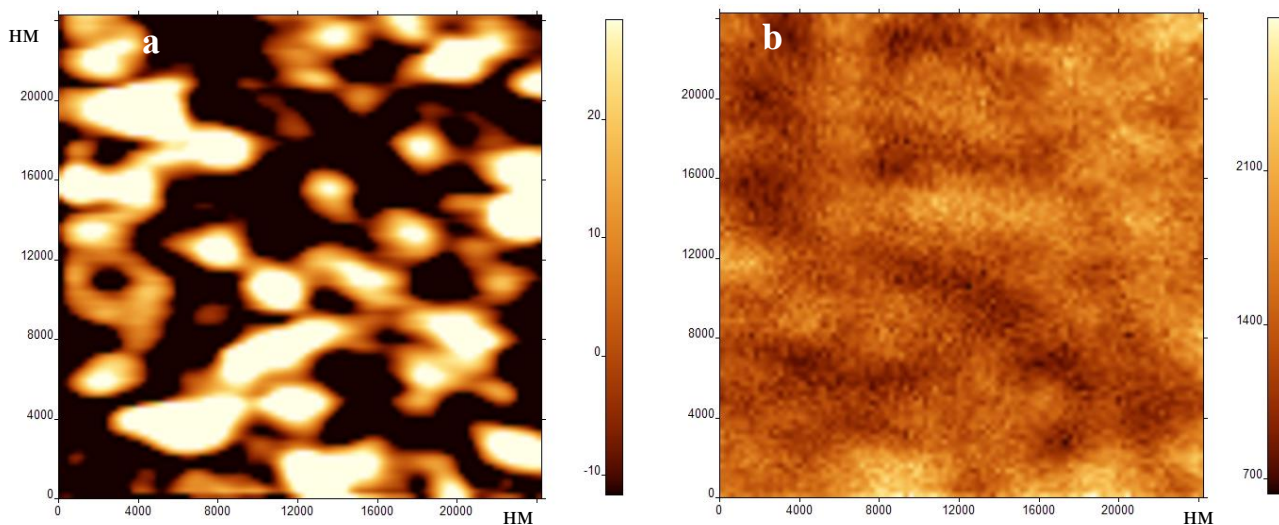


Рис. 71. (a) АСМ и (b) СБОМ изображения красителя 3845 с концентрацией 0.5 мг/мл. Размер скана 24x24 мкм², T=295 К.

СБОМ изображения были получены при температурах 20 К, 35 К, 77 К, 90 К, 100 К, 150 К, 200 К, 295 К. Все изображения были получены при одинаковом наборе параметров обратной связи, с одной и той же области образца. Далее сигнал с каждого изображения был усреднен. Результаты измерений представлены на Рис. 72.

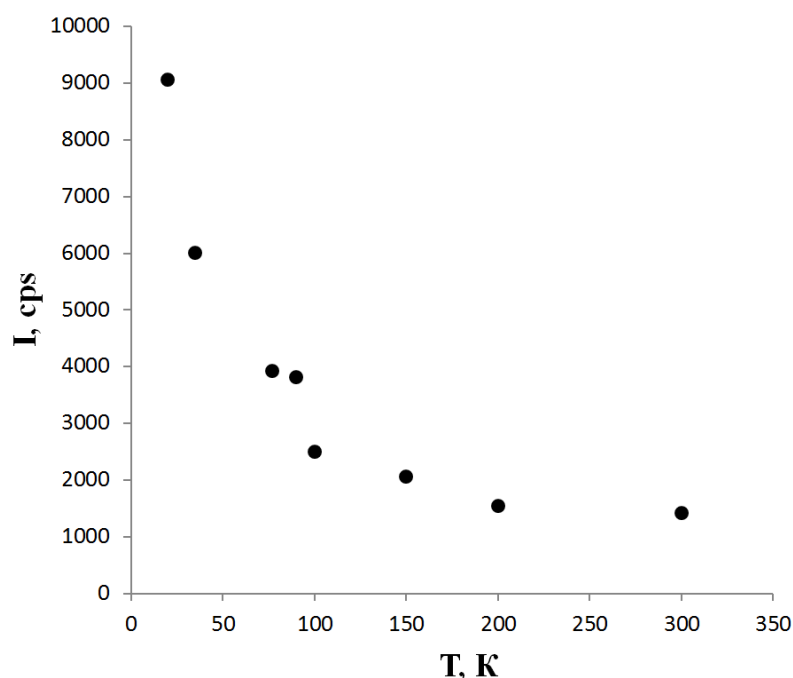


Рис. 72. Зависимость интегрального сигнала флуоресценции толстой пленки красителя 3845 с концентрацией 0.5 мг/мл от температуры.

4.3. Основные результаты Главы 4

- Методами АСМ и СБОМ изучены образцы J-агрегатов карбоцианинового красителя АЦК. Благодаря проведенным измерениям удалось предложить его 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 образцов.

- Методами низкотемпературного СБОМ изучена зависимость сигнала флуоресценции пленки 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 при низких температурах с повышенным контрастом.

Выводы

Основные результаты, полученные в работе, 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 ± 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.

Благодарности

Выражаю глубокую благодарность моему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Евгению Ивановичу Демихову за постановку задачи, рекомендации и наставления, благодаря которым удалось провести эту работу. Сотруднику ОАО «КДП» Мишакову Геннадию Валентиновичу за руководство и неоценимое участие в сборке низкотемпературного СБОМ. К.ф.-м.н. Наталье Николаевне Ковалевой за общие рекомендации и тщательную корректуру текста. Сотрудникам ИФХ РАН к.ф.-м.н. Валерию Васильевичу Прохорову и к.ф.-м.н. Сергею Игоревичу Позину за постановку задачи апробации низкотемпературного СБОМ на J-агретах карбоцианиновых красителей и непосредственное приготовление образцов. Сотруднику ФИАН Андрею Михайловичу Цховребову и Андрею Владимировичу Шаркову за ценные советы и участие в обсуждении.

Хочу также поблагодарить весь коллектив Криогенного отдела ФИАН за всестороннюю помощь и поддержку.

Список литературы

- [1] E. Synge, *Phil. Mag.*, vol. 6, pp. 356-362, 1928.
- [2] D. W. Pohl, W. Denk and M. Lanz, *Appl.Phys.Lett.*, vol. 44, pp. 651-654, 1984.
- [3] A. Lewis, M. Isaacson, A. Harootunian and A. Murray, *Ultramicroscopy*, vol. 13, pp. 227-231, 1984.
- [4] U. Durig, D. W. Pohl and F. Rohner, *J. Appl. Phys.*, vol. 59, pp. 3318-3327, 1986.
- [5] E. Betzig, P. Finn and S. Weiner, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, pp. 2484-2486, 1992.
- [6] R. Toledo-Crow, P. Yang, Y. Chen and M. Vaez-Iravani, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, pp. 2957-2959, 1992.
- [7] E. Betzig and J. K. Trautman, *Science*, vol. 257, pp. 189-195, 1992.
- [8] E. Betzig and J. K. Trautman, *J.Appl.Phys.*, vol. 73, pp. 5791-5797, 1993.
- [9] K. Dickmann and J. Jersch, *Laser und Optoelektronik*, vol. 27, pp. 76-83, 1995.
- [10] M. Garcia-Parajo, et al., *Bioimaging*, vol. 6, p. 43, 1998.
- [11] N. van Hulst, *J. Chem. Phys.*, vol. 112, p. 7799, 2000.
- [12] A. Bernard, et al., *Langmuir*, vol. 14, p. 2225, 1998.
- [13] W. Trabesinger, et al., *Anal. Chem.*, vol. 71, p. 279, 1999.
- [14] R. U. Maheswari, H. Tatsumi, Y. Katayama and M. Ohtsu, *Opt. Commun.*, vol. 120, pp. 325-334, 1995.
- [15] L. A. Nagahara, H. Yanagi and H. Tokumoto, *Nanotechnology*, vol. 8, pp. A50-A53, 1997.

- [16] L. Andofi, et al., *J. Microsc.*, vol. 249, no. 3, pp. 173-183, 2013.
- [17] J. K. Trautman, J. J. Macklin, L. E. Brus and E. Betzig, *Nature*, vol. 369, pp. 40-42, 1994.
- [18] R. Dunn, *Chem.Rev.*, vol. 99, pp. 2891-2927, 1999.
- [19] P. A. Crowell, D. K. Young, S. Keller, E. L. Hu and D. D. Awschalom, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, pp. 927-929, 1998.
- [20] L. Chu, A. Zrenner, G. Böhm and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, pp. 3599-3601, 1999.
- [21] A. Chavez-Pirson, J. Temmyo, H. Kamada, H. Gotoh and H. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, pp. 3494-3496, 1998.
- [22] D. W. Pohl, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, vol. 362, pp. 701-717, 2004.
- [23] D. van Labeke and D. Barchiesi, "Theoretical Problems in Scanning Near-Field Optical Microscopy," in *Near Field Optics*, Springer Netherlands, 1993, pp. 157-178.
- [24] L. Novotny, D. W. Pohl and P. Regli, *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 11, no. 6, pp. 1768-1779, 1994.
- [25] В. Миронов, Основы сканирующей зондовой микроскопии, М.: Техносфера, 2005.
- [26] M. K. Herndon, R. T. Collins, R. E. Hollingsworth, P. R. Larson and M. B. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 141-143, 1991.
- [27] D. Courjon and C. Bainier, *Rep. Prog. Phys.*, vol. 57, pp. 989-1028, 1994.
- [28] R. Karrai and R. Grober, *Appl. Phys.*, vol. 66, pp. 1842-1844, 1995.
- [29] V. V. Dryakhlushin, A. Y. Klimov, V. V. Rogov and S. A. Gusev, *Instrum. and Experim. Techniques*, vol. 41, no. 2, pp. 138-139, 1998.
- [30] G. A. Valaskovic, M. Holton and G. H. Morrison, *Appl. Opt.*, vol. 34, pp. 1215-1228, 1995.

- [31] G. A. Valaskovich, M. Holton and G. H. Morrison, *Appl. Optics*, vol. 34, pp. 1215-1228, 1995.
- [32] N. F. van Hulst, M. H. P. Moers, O. F. J. Noordman, R. G. Tack and F. B. Segerink, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 5, pp. 461-463, 1993.
- [33] D. Zeisel, S. Nettesheim, B. Dutoit and R. Zenobi, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, pp. 2491-2492, 1996.
- [34] В. Ф. Дряхлушин, В. П. Вейко и Н. Б. Вознесенский, *Квант. электроника*, т. 37, № 2, p. 193—203, 2007.
- [35] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek and V. Sandoghdar, *Nat. Lond.*, vol. 405, pp. 325-328, 2000.
- [36] A. Cuche, et al., *Nanotechnology*, vol. 20, pp. 015603-1–015603-6, 2009.
- [37] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek and V. Sandoghdar, *Nature*, vol. 405, pp. 325-328, 2000.
- [38] S. K. Sekatskii, G. Dietler, F. Bonfigli, S. Loreti, T. Marolo and R. M. Montereali, *J. Lumin.*, vol. 122/123, pp. 362-364, 2007.
- [39] S. Kühn, C. Hettich, C. Schmitt, J. P. Poizat and V. Sandoghdar, *J. Microsc.*, vol. 202, pp. 2-6, 2001.
- [40] N. Chevalier, et al., *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 613-618, 2005.
- [41] G. T. Shubeita, et al., *J. Microsc.*, vol. 210, pp. 274-278, 2003.
- [42] H. Wang, et al., *Opt. Commun.*, vol. 281, pp. 1588-1592, 2008.
- [43] L. Aigouy, Y. D. Wilde and M. M., *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 147-149, 2003.
- [44] C. J. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 1, pp. 132-134, 1992.
- [45] G. Binnig and D. P. E. Smith, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 57, pp. 1688-1689, 1986.
- [46] N. N. Kovaleva, D. Chvostova, A. V. Bagdinov, M. G. Petrova, E. I.

- Demikhov, F. A. Pudonin and A. Dejneka, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, p. 051907, 2015.
- [47] C. Gerber, G. Binnig, H. Fuchs, O. Marti and H. Rohrer, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 57, pp. 221-224, 1986.
- [48] D. W. Pohl, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 58, no. 1, pp. 54-57, 1987.
- [49] C. Renner, P. Niedermann, A. D. Kent and Ø. Fisher, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 61, pp. 965-967, 1990.
- [50] «<http://www.attocube.com/>,» [В Интернете].
- [51] K. G. Vandervoort, R. K. Zasadzinski, G. G. Galicia and G. W. Crabtree, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 64, pp. 896-899, 1993.
- [52] D. V. Pelekhov, J. B. Becker and G. Nunes, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 8, pp. 993-995, 1998.
- [53] N. Moussy, H. Courtois and B. Pannetier, *Rev. Sci. Instr.*, vol. 71, no. 1, pp. 128-131, 2001.
- [54] C. Meyer, O. Sqalli, H. Lorenz and K. Karrai, *Rev. Sci. Instr.*, vol. 76, pp. 063706-1 - 063706-5, 2005.
- [55] R. D. Grober, T. D. Harris and J. K. Trautm, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 65, no. 3, pp. 626-631, 1993.
- [56] G. Behme, A. Richter, M. Süptitz and C. Lienau, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 68, pp. 3458-3463, 1997.
- [57] A. Kramer, J.-M. Segura, A. Hunkeler, A. Renn and B. Hecht, *Rev. Sci. Instr.*, vol. 73, no. 8, pp. 2937-2941, 2002.
- [58] М. Г. Петрова, Г. В. Мишаков, Е. И. Демихов и А. В. Шарков, *Краткие сообщения по физике ФИАН*, т. 9, pp. 24-29, 2010.
- [59] Е. И. Демихов, А. В. Шарков, Г. В. Мишаков и М. Г. Петрова. РФ Патент 2011103779, 03 02 2011.
- [60] М. Г. Петрова, В. В. Прохоров, Н. Н. Ковалева и Е. И. Демихов,

Физическое образование в ВУЗах, т. 20, № 1С, pp. 19-20, 2014.

- [61] V. V. Prokhorov, M. G. Petrova, N. N. Kovaleva and E. I. Demikhov, *Curr. Nanosci.*, vol. 10, no. 5, pp. 700-704, 2014.
- [62] 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.
- [63] К. С. Е. Миз и Т. Х. Джеймс, Теория фотографического процесса, Ленинград: Химия, 1973.
- [64] H. Kuhn and C. Kuhn, in *J-aggregates*, Singapore, T. Kobayashi, Ed.; World Scientific. V., 1996, pp. 1-40.
- [65] A. Mishra, R. Behera, P. Behera, B. Mishra and G. Behera, *Chem. Rev.*, vol. 100, pp. 1973-2011, 2000.
- [66] F. Wurthner, T. Kaiser and C. Saha-Muller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, pp. 3376-3410, 2011.
- [67] Б. И. Шапиро, «Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей,» *Успехи химии*, т. 5, № 75, pp. 484-510, 2006.
- [68] A. H. Herz, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 237-298, 1977.
- [69] V. Czikkely, H. Forsterling and H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 6, pp. 11-14, 1970.
- [70] В. И. Авдеева и Б. И. Шапиро, *Журн. науч. и прикл. фотографии*, т. 44, p. 20, 1999.
- [71] В. И. Авдеева и Б. И. Шапиро, *Журн. научн. и прикл. фотографии*, т. 45, p. 27, 2000.
- [72] M. V. Alfimov, A. A. Shtykova and V. F. Razumov, *High Energy Chemistry*, vol. 40, pp. 18-21, 2006.
- [73] G. Zhang and M. Liu, *J. Phys. Chem. (B)*, vol. 112, pp. 7430-7437, 2008.
- [74] S. F. Mason, *Proc. Chem. Soc.*, pp. 119-120, 1964.

- [75] H. Yao, *Ann. Rep. Prog. Chem. Sect. C*, vol. 100, pp. 99-148, 2004.
- [76] H. von Berlepsch, S. Kirstein, R. Hania, A. Pugzlys and C. Böttcher, *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, pp. 1701-1711, 2007.
- [77] H. von Berlepsch, E. Brandenburg, B. Koksich and C. Böttcher, *Langmuir*, vol. 26, pp. 11452-11460, 2010.
- [78] V. Prokhorov, E. Mal'tsev, O. Perelygina, D. Lypenko, S. Pozin and A. Vannikov, *Nanotechnology in Russia*, vol. 6, pp. 286-297, 2011.
- [79] V. Prokhorov, S. Pozin, D. Lypenko, O. Perelygina, E. Mal'tsev and A. Vannikov, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 535, pp. 94-99, 2012.
- [80] V. Prokhorov, S. Pozin, D. Lypenko, O. Perelygina, E. Mal'tsev and A. Vannikov, *Macroheterocycles*, Vols. 5 (4-5), pp. 371-375, 2012.
- [81] D. Higgins, K. Kerimo, D. Vanden Bout and P. Barbara, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 4049-4058, 1996.
- [82] D. Eisele, J. Knoester, S. Kirstein, J. Rabe and D. Vanden Bout, *Nature Nanotech.*, vol. 4, pp. 658-663, 2009.
- [83] H. Fidder and D. A. Wiersma, *Phys. Stat. Sol. (B)*, vol. 188, pp. 285-295, 1995.
- [84] I. G. Scheblykin, M. M. Bataiev, M. Van der Auweraer и A. G. Vitukhnovsky, *Chem. Phys. Lett.*, № 316, pp. 37-44, 2000.
- [85] D. Chaudhuri, D. Li, Y. Che, E. Shafran, J. Gerton, L. Zang and J. M. Lupton, *Nano Lett.*, no. 11, pp. 488-492, 2011.
- [86] B. J. Walker, A. Dorn, V. Bulović and M. G. Bawendi, *Nano Lett.*, no. 11, pp. 2655-2659, 2011.
- [87] М. Н. Бочкарев, А. Г. Витухносский и М. А. Каткова, *Органические светоизлучательные диоды (OLED)*, Нижний Новгород: ДЕКОМ, 2011.
- [88] P. Vasa, W. Wang, R. Pomraenke, M. Lammers, M. Maiuri, K. Manzoni, G. Cerullo and C. Lienau, *Nature Photonics.*, vol. 7, pp. 128-132, 2013.

- [89] «http://www.nufern.com/pam/optical_fibers/item/id/881,» [В Интернете].
- [90] Д. В. Серебряков, *Кварцевые камертоны в ближнепольной оптической микроскопии и лазерной фотоакустической спектроскопии*, Троицк: Диссертация на соискание ученой степени к. ф.-м. н., 2010.
- [91] 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.
- [92] Е. И. Демихов и Ю. А. Туфлин, «Криостат с системой автоматического регулирования температуры». Россия Патент 37190, 31 Декабрь 2003.
- [93] Е. И. Демихов, К. П. Мелетов, А. А. Гиппиус и П. Г. Наумов, *ПТЭ*, т. 6, pp. 141-142, 2008.
- [94] Е. И. Демихов, К. П. Мелетов и С. И. Дорожкин, «Гелиевый криостат для оптических исследований». Россия Патент 88420, 21 Май 2009.
- [95] V. Prokhorov, D. Klinov, A. Chinarev, A. Tuzikov, I. V. Gorokhova and N. V. Bovin, *Langmuir*, vol. 27, pp. 5879-5890, 2011.
- [96] H. Gorner, T. D. Slavnova and A. K. Chibisov, *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, pp. 9330-9337, 2010.