

На правах рукописи



Шелаев Артём Викторович

**СКАНИРУЮЩАЯ БЛИЖНЕПОЛЬНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ
И СПЕКТРОСКОПИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОНДОВ
КАНТИЛЕВЕРНОГО ТИПА**

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в ООО «НТ-МДТ» базовой организации кафедры микро- и наноэлектроники факультета физической и квантовой электроники МФТИ.

Научный руководитель: **Быков Виктор Александрович**
доктор технических наук, профессор, научный руководитель и почетный президент холдинга «НТ-МДТ Спектрум Инструментс», г. Москва, Зеленоград.

Официальные оппоненты: **Витухновский Алексей Григорьевич**
доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник отдела люминесценции им. С.И. Вавилова Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (ФГУБН ФИАН), г. Москва;

Шур Владимир Яковлевич
доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией наноразмерных сегнетоэлектрических материалов Института естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии РАН (ИСАН), г. Москва, Троицк.

Защита состоится 16 ноября 2017 г. в 16.30 на заседании диссертационного совета Д 520.009.01 на базе НИЦ «Курчатовский институт», по адресу: 123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте www.nrcki.ru

Автореферат разослан «__» _____

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 520.009.01, к. ф.-м. н.



А.В. Мерзляков

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) успешно применяются для исследования с нанометровым разрешением рельефа и таких физических свойств поверхности как жесткость, упругость, проводимость, поверхностный потенциал, пьезо- и магнитный отклик и многие другие. В то же время оптические методы исследования дают информацию о химическом составе и структурных свойствах материалов. Однако исследование химических свойств материалов спектральными методами до последнего времени было ограничено дифракционным пределом, который составляет около 200 нм для излучения видимого оптического диапазона.

Необходимость преодоления дифракционного предела диктуется все более возрастающими запросами микроэлектроники и фотоники, а также появлением таких новых материалов как: графен, углеродные нанотрубки [1], различные соединения на основе оксида графена, единичные квантовые точки, композитные полимеры, магнитные наноразмерные структуры. Интеграция методов зондовой микроскопии, а именно сканирующей ближнепольной оптической микроскопии (СБОМ), с методами оптической спектроскопии и микроскопии позволила преодолеть дифракционный предел и тем самым объединить преимущества обоих методов. Впервые данную интеграцию осуществили в 1984 году [2] на основе зонда с субволновой апертурой и с тех пор метод получил широкое распространение [3]. В основе другого способа преодоления дифракционного предела лежит локальное усиление комбинационного рассеяния (КР) вблизи острия оптической антенны. Данный метод получил название микроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) и показал свою применимость на широком классе объектов, включая углеродные нанотрубки, полупроводниковые структуры на основе Si, CdS, GaN, и GaAs, органические полимеры и молекулы, ДНК, протеины и клетки [4].

Диссертация направлена на развитие зондовых методов повышения пространственного разрешения оптической микроскопии и спектроскопии за счет применения зондов кантилеверного типа.

Таким образом, **областью исследования** данной работы является ближнепольная оптическая микроскопия, а именно, методы, использующие кантилевер в качестве зондового датчика, границы применения ближнепольных методов для субволновой микроскопии и спектроскопии.

Целью диссертационной работы является разработка методов сканирующей ближнепольной оптической микроскопии и спектроскопии с использованием зондов кантилеверного типа.

Для достижения цели **решались следующие задачи**:

1. Оптимизация характеристик апертурных СБОМ зондов кантилеверного типа (коэффициент пропускания, разрешающая способность), разработка способов тестирования зондов.
2. Разработка оптических конфигураций для сбора излучения через апертуру зонда кантилеверного типа при возбуждении сбоку или через апертуру зонда.
3. Интеграция методов ближнепольной оптической микроскопии с методами лазерной спектроскопии.
4. Апробация разработанных методов на различных объектах: лазер ближнего ИК диапазона, кольцевые и дисковые микрорезонаторы, InP/GaInP квантовые точки, полученные путем осаждения металлоорганических соединений из газообразной фазы.
5. Интеграция нерезонансного прерывисто-контактного атомно-силового режима поддержания обратной связи по рельефу с усиленной зондом микроскопией комбинационного рассеяния.
6. Разработка способа экспериментального определения коэффициента усиления электрического поля и размера области локализации усиленного плазмонной антенной оптического поля.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработан и впервые экспериментально протестирован на образцах InP/GaInP квантовых точек метод возбуждения и сбора люминесценции через апертуру полый пирамиды, закрепленной на кантилевере. Исследовано спектральное распределение люминесценции индивидуальных квантовых точек с пространственным разрешением менее 100 нм.
2. Разработана и впервые экспериментально опробована на кольцевых и дисковых микрорезонаторах методика возбуждения оптического отклика в образце с помощью освещения сбоку под углом $< 20^\circ$ к поверхности и сбора излучения через апертуру полый пирамиды, закрепленной на кантилевере. Получено спектральное и пространственное распределение модового состава с пространственным разрешением менее 100 нм или менее $1/7$ длины волны.
3. Впервые реализован метод гигантского усиления комбинационного рассеяния плазмонной наноантенной с обратной связью в нерезонансном прерывисто-контактном режиме атомно-силовой микроскопии. Получены карты распределения интенсивности комбинационного рассеяния двумерных углеродных структур оксида графена с пространственным разрешением до 20 нм.
4. Предложен новый способ определения коэффициента усиления электрического поля и размера области локализации усиленного плазмонной антенной поля, основанный на ближнепольной оптической литографии.

Научно-практическая значимость работы

Предложенные методы повышают пространственное разрешение и расширяют возможности оптической ближнепольной микроскопии и спектроскопии. Они могут быть использованы при исследовании как прозрачных, так и непрозрачных образцов с новыми наноструктурными объектами, а также устройств на их основе. Также предложенный способ характеристики плазмонных антенн внедрен в качестве стандартного теста в приборные комплексы «НТЕГРА Спектра» производства ООО «НТ-МДТ» для тестирования оптических антенн.

Достоверность и надежность результатов подтверждается воспроизводимостью результатов экспериментов, проведенных на разных измерительных установках, сопоставлением с известными результатами и соответствием результатам других авторов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанный метод возбуждения и сбора излучения через апертуру полый пирамиды, закрепленной на кантилевере, позволяет измерять спектры фотолюминесценции отдельных квантовых точек InP/GaInP, распределенных по поверхности с плотностью до 15 мкм^{-2} и строить карты пространственного распределения люминесценции с латеральным разрешением менее 100 нм или менее $1/7$ длины волны излучения.
2. Разработанная методика возбуждения сбоку под углом $< 20^\circ$ к поверхности и сбора через апертуру полый пирамиды, закрепленной на кантилевере, позволяет измерять спектры и идентифицировать оптические моды непрозрачных нанофотонных структур, включая резонаторы на основе микродисков и микроколец, с пространственным разрешением менее 100 нм или менее $1/7$ длины волны.
3. Разработанный метод усиления комбинационного рассеяния зондом кантилеверного типа с обратной связью в нерезонансном прерывисто-контактном режиме по рельефу позволяет измерять спектры комбинационного рассеяния слабозакрепленных образцов и с субдифракционным пространственным разрешением до 20 нм.
4. Разработанный способ на основе ближнепольной оптической литографии позволяет определить коэффициент усиления и размер области локализации оптического поля, усиленного плазмонной антенной.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XXI International Conference on Raman Spectroscopy (UK, London, 2008); E-MRS Fall Meeting (Poland, Warsaw, 2008); Конференция «Комбинационное рассеяние-80 лет исследований» КР-80 (Россия, Москва, 2008); 3-я Всероссийская школа молодых ученых ИПТМ РАН (Россия, Черноголовка,

2008); Advanced materials and technologies for micro/nano-devices, sensors and actuators: From fundamentals to applications (Россия, С.-Петербург, 2009); 9th Biennial International workshop «Fullerenes and Atomic Clusters» (Россия, С.-Петербург, 2009); International Conference Advanced Carbon Nanostructures. (Россия, С.-Петербург, 2011, 2013); Nano and Giga Challenges in electronics, Photonics and Renewable Energy. (Russia, Moscow-Zelenograd, 2011); V Всероссийская молодежная конференция «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики» (Россия, Москва, 2011); International Conference on Enhanced Spectroscopy (France, Porquerolles Island, 2012); Conference Safe Nano Innovations (Poland, Lodz, 2012); The 4th International Conference on Recent Progress in Graphene Research (China, Beijing, 2012); 9-ая Международная конференция «Биокатализ: фундаментальные основы и применение» (Россия, Москва, 2013); XIIth International Conference on Molecular Spectroscopy (Poland, Krakow, 2013); International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO) Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT) (Россия, Москва, 2013); 21st International Symposium «Nanostructures: Physics and Technology» (Россия, С.-Петербург, 2013, 2017); Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур». (Россия, Рязань, 2013, 2014); Imagine nano – Spain (Spain, Bilbao, 2013, 2015); XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014) (Россия, Москва, 2014 г); International Conference Graphene (France, Toulouse, 2014); IV international scientific conference STRANN-2014, (Россия, С.-Петербург, 2014); IX Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Россия, С.-Петербург, 2014); 13th International conference on near-field optics, nanophotonics, and related techniques (USA, Solt Lake City, 2014 г.); International Conference «Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials» (PFM-2014), (Россия, Екатеринбург, 2014); 4th International Conference on Tip Enhanced Raman Spectroscopy (Brazil, Rio De Janeiro, 2014); V International Symposium «Topical problems of biophotonics» (Россия, Нижний Новгород, 2015); International symposium «Modern Nanotechnologies» (Россия, Екатеринбург, 2015); XX международная конференция по постоянным магнитам (Россия, Суздаль, 2015); European Conferences on Biomedical Optics (Germany, Munich, 2015); The 6th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (USA, New York, 2015); XX Международной симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» (Россия, Н. Новгород, 2016); «Optical Nanospectroscopy III» (Italy, Rome 2016); «Saint Petersburg OPEN 2016» 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. (Россия, С.-Петербург 2016); «Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства», (Россия, Суздаль, 2016).

Публикации

По материалам диссертации была опубликована 41 печатная работа, в том числе 9 статей в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК и международные базы цитирования, 2 патента РФ и 1 заявка на патент РФ с положительным решением экспертизы по существу. Список публикаций по теме диссертации приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 135 страницах, содержит 2 таблицы и 59 рисунков. Список цитируемых источников содержит 170 наименований.

Личный вклад автора состоит в разработке представленных методов и способов, а также в получении с их помощью экспериментальных результатов. Все приведенные результаты были получены лично автором или при его непосредственном участии.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность методов ближнепольной оптической микроскопии и спектроскопии для исследований наноструктурированных объектов. Сформулированы цели и задачи работы, их научная новизна и практическая значимость, описана структура диссертации и изложено краткое содержание работы по главам.

В первой главе приведено описание становления методов СБОМ, типы обратной связи и конфигурации оптических схем возбуждения и детектирования излучения. Особое внимание уделено ближнепольным методам оптической спектроскопии. Обсуждаются теоретический предел разрешения оптической микроскопии и физические принципы преодоления дифракционного предела на основе ограничения области возбуждения или сбора апертурой зонда и на основе внесения локального ближнепольного возмущения острием зонда, в том числе и посредством усиления флуоресценции и комбинационного рассеяния (ГКР микроскопии). Делается обзор типов апертурных зондов, а именно зондов на основе оптоволокна и на основе кантилевера с полый пирамидой, сравнивается пропускная способность этих типов зондов. Приводятся способы характеристики зондов с апертурой. Рассмотрены экспериментальные работы, применяющие апертурные СБОМ методы для исследования флуоресценции одиночных молекул, люминесценции квантовых точек, комбинационного рассеяния полупроводниковых структур и молекул красителя [5].

Далее обсуждается гигантское комбинационное рассеяние света и механизмы усиления поля на острие наноантенны. Сравниваются различные способы поддержания взаимодействия зонд-образец на постоянном уровне, при котором острие оптической антенны удерживается при сканировании в непосредственной близости от поверхности образца.

Вторая глава посвящена апертурным методам, использующим в качестве СБОМ зонда полую пирамиду с апертурой, закрепленную на кантилевере.

В **разделе 2.1** дано описание экспериментальной установки, которая состоит из оптически сопряженных между собой атомно-силового микроскопа и конфокального спектрометра. Представлены результаты оптимизации коэффициента пропускания и разрешающей способности СБОМ зондов.

В **разделе 2.2** представлена разработанная методика возбуждения и сбора излучения через аперттуру СБОМ зонда кантилеверного типа. Исследованы образцы InP/GaInP квантовых точек (КТ) с двухмодовым распределением по размерам: квантовые точки с размерами 100–200 нм и плотностью $\sim 5 \text{ мкм}^{-2}$ и квантовые точки с латеральными размерами 10–70 нм и плотностью $\sim 15 \text{ мкм}^{-2}$.

Данная методика обеспечивает наилучшую разрешающую способность для исследования квантовых точек среди прочих возможных СБОМ конфигураций. Это связано с тем, что при возбуждении фотонами в полупроводнике возникают неравновесные носители, которые, в свою очередь, образуют электрон-дырочные пары со временем жизни ~ 1 нс. В течение времени жизни носители зарядов могут переместиться на расстояние $L_{dif} \approx (D\tau)^{1/2}$, где D – это коэффициент диффузии, а τ – время жизни. Это приводит к тому, что квантовые точки, находящиеся на расстоянии L_{dif} от области возбуждения, также будут излучать фотолюминесценцию. Таким образом, в случае детектирования в дальнем поле, квантовые точки, находящиеся на расстоянии L_{dif} от области возбуждения, также будут излучать фотолюминесценцию. А значит, для квантовой точки размером l изображение будет представлять собой круг радиусом $l + a + L_{dif}$, где $2a$ – это размер аперттуры зонда. В конфигурации возбуждения и сбора излучения через аперттуру изображение представляет собой круг радиусом $l + a$, так как, смещаясь от квантовой точки на расстояние больше $l + a$, в аперттуру не попадает излучение фотолюминесценции, возникшее при рекомбинации в квантовой точке.

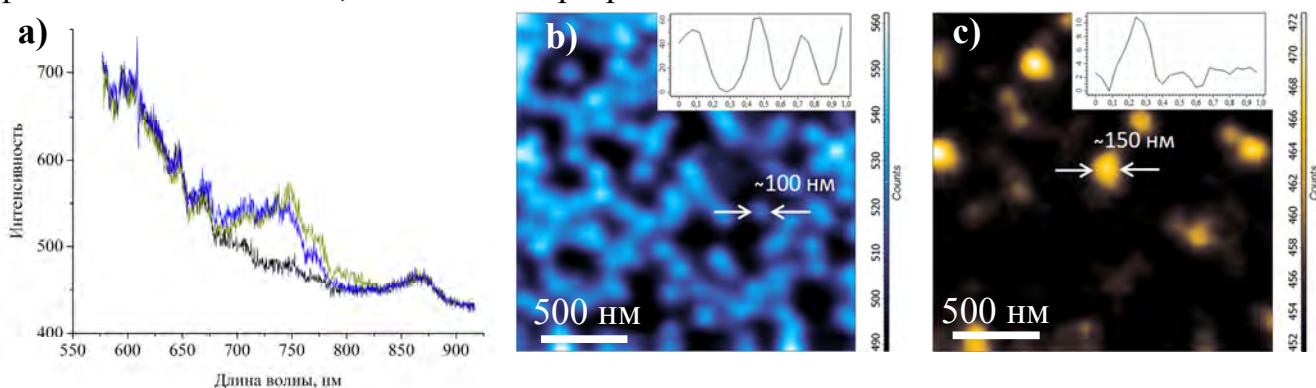


Рисунок 1 – а) СБОМ спектры люминесценции InP/GaInP квантовых точек. Черным цветом показан фоновый спектр с области без КТ, цветом – спектры с области над различными квантовыми точками. СБОМ карты интенсивности люминесценции в спектральном диапазоне б) 730–740 нм и в) 800–810 нм

На Рисунке 1 показаны результаты СБОМ люминесцентной спектроскопии и микроскопии. Полученные спектры КТ содержат широкую полосу в диапазоне 650–810 нм. Представлены карты интенсивности люминесценции в диапазонах 730–740 нм и 800–810 нм. Первый диапазон отвечает КТ размером 10–70 нм, второй диапазон – КТ с размерами 100–200 нм. Из профиля сечения оптического сигнала, показанного на вставке к Рисунку 1(b), видно, что размеры изображения КТ составляют около 100 нм. Пренебрегая размером КТ, получаем оценку сверху пространственного разрешения СБОМ в 100 нм ($\sim\lambda/7$) для конфигурации возбуждения и сбора излучения через апертуру.

В разделе 2.3 рассмотрена разработанная методика сбора излучения через апертуру СБОМ зонда кантилеверного типа при возбуждении образца сбоку в дальнем поле. Данная методика особенно актуальна в случае непрозрачных образцов и в случаях, когда требуется равномерное освещение микроструктуры. Для оптического доступа к области образца под апертурой СБОМ зонда кантилеверного типа необходимо освещать образец под углом менее 20° к поверхности образца. Для наилучшей эффективности необходимо также сфокусировать возбуждающее излучение в минимально возможное пятно и точно позиционировать его под острием зонда. Для этих целей использовался модуль освещения сбоку, представляющий собой зафиксированный на XYZ подвижке тубус с закрепленной на конце линзой с числовой апертурой $NA = 0,28$, с расширителем пучка внутри тубуса для наилучшего заполнения фокусирующей линзы и с фильтром, который пропускает только линию возбуждающего лазера, фильтруя при этом КР от оптоволокна и плазма линии лазера вблизи основной частоты излучения. Излучение подавалось на вход модуля освещения сбоку через одномодовое оптическое волокно. Угол, под которым излучение направлялось на образец, варьировался в диапазоне от 0 до 20° .

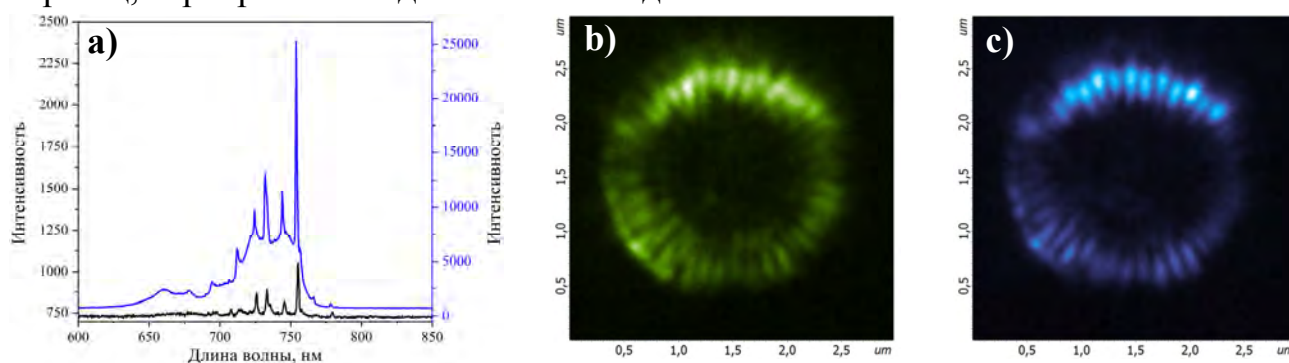


Рисунок 2 – а) спектр в конфокальном режиме (синий) и в СБОМ режиме (черный), б) СБОМ карта TE_{20} моды шепчущей галереи, 732–735 нм, в) СБОМ карта TE_{18} моды шепчущей галереи, 753–757 нм

Данная методика была применена для визуализации пространственного распределения оптических мод шепчущей галереи в 2 мкм микрорезонаторе в

форме диска. Микрорезонаторы были приготовлены из $\text{Ga}_{0,52}\text{In}_{0,48}\text{P}$ волновода с толщиной 150 нм с включенными в него самоорганизующимися InP квантовыми точками, которые в свою очередь были выращены методом металлорганического химического осаждения из газовой фазы.

На Рисунке 2а приведены спектры, собранные в дальнеполюсном режиме и ближнеполюсном режиме при возбуждении сбоку. Они содержат оба типа мод возникающих в микродисковом резонаторе: Фабри-Перо, которые возникают при нормальном отражении излучения от внутренней поверхности волновода и моды шепчущей галереи, которые возникают при отражении излучения под углом больше угла полного внутреннего отражения. Визуализация мод шепчущих галерей затруднительна в стандартной конфокальной конфигурации, так как требует пространственного разрешения ~ 100 нм. СБОМ карты интенсивностей пиков 733,4 нм и 755,3 нм, которые отвечают TE_{20} и TE_{18} модам шепчущей галереи, приведены на Рисунке 2b и Рисунке 2c соответственно.

В разделе 2.4 предложена методика восстановления оптического состава мод лазера на основе апертурного СБОМ с использованием кантилеверного зонда в контактном методе. Методами СБОМ было изучено распределение распространяющихся мод мощного инжекционного лазера: в ближней зоне и при переходе в дальнюю зону. Использование СБОМ позволяет вычислить отношение амплитуд и определить разность фаз у двух поперечных мод электрического поля, возбуждаемых одновременно в лазерном резонаторе. Данная задача решается в два этапа: сначала методом СБОМ измеряется карта распределения интенсивности ближнего поля на поверхности излучающего зеркала диода, а затем выполняется моделирование с учетом распределения интенсивности на поверхности зеркала и сопоставляется с экспериментально измеренным распределением света на удалении от зеркала резонатора.

На Рисунке 3а показано оптическое изображение лазерного диода с $\lambda = 1,07$ мкм. Гетероструктура лазера содержит эмиттеры $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$, 1,9 мкм GaAs волновод с активной областью, выполненной в виде 8 нм InGaAs квантовой ямы, смещенной на 0,75 мкм ($\approx 3/4\lambda$) от центра волновода к р- эмиттеру (Рисунок 3d). СБОМ карта распределения интенсивности по поверхности лазерного диода (Рисунок 3b) содержит три основных гребня, при этом положения внешних гребней соответствует границам волновода. Измеренный профиль интенсивности ассиметричен (Рисунок 3e), что может объясняться примешиванием ассиметричной TE_1 моды к симметричной TE_2 моде. Сумма этих мод описывается следующими значениями амплитуд:

$$A_L = -1 + \delta \cdot e^{i\varphi}; A_C = 1; A_R = -1 - \delta \cdot e^{i\varphi},$$

где A_L, A_C, A_R – это амплитуды левого, центрального и правого источника, а φ – разность фаз между модами. Учитывая отношение интенсивностей и амплитуд

$S_L:S_C:S_R = |A_L^2|:|A_C^2|:|A_R^2|$, можно получить выражения для $\delta = \sqrt{0,5(S_L/S_C + S_R/S_C) - 1}$ и для $\cos(\varphi) = (S_R/S_C - S_L/S_C)/(4\delta)$. Подставляя измеренное соотношение между высотами гребней ($S_L/S_C \cong 0,8$, $S_R/S_C \cong 1,4$), получаем $\delta \cong 0,3$, $\varphi \cong 60^\circ$. Таким образом, ближнее поле на поверхности зеркала лазера содержит примерно 75% 2-й и 25% 1-й моды.

На Рисунке 3с показано XZ распределение интегральной интенсивности спектрального сигнала в области 1070–1080 нм, измеренное в режиме СБОМ. Сразу над поверхностью свет распределяется по трем гребням. Экспериментальные изображения показывают хорошее соответствие с изображениями модельного сигнала (Рисунок 3f), который вычислялся как квадрат суммы затухающих синусоидальных волн.

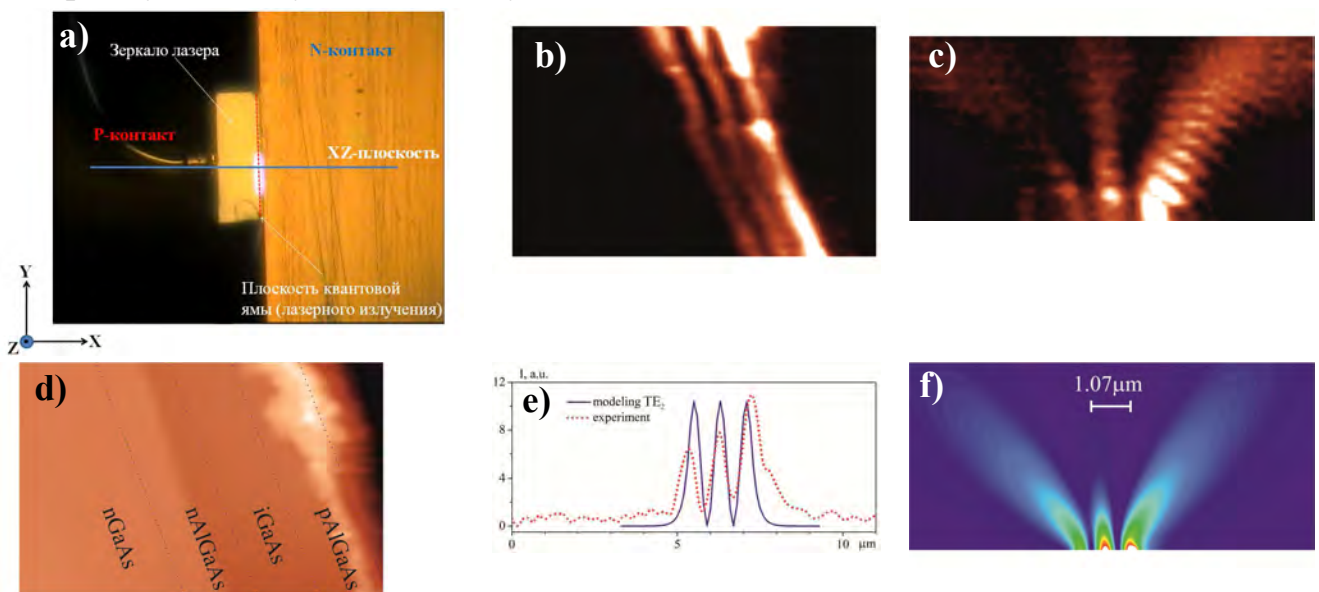


Рисунок 3 – а) устройство полоскового полупроводникового лазера, б) XY СБОМ карта распределения интенсивности по поверхности лазерного зеркала, в) XZ СБОМ карта распределения интенсивности д) рельеф и устройство излучающей области, е) измеренный и модельный TE_2 профиль интенсивности, ф) XZ модельное распределение интенсивности

В разделе 2.5 продемонстрированы результаты применения апертурного СБОМ метода для исследования наноструктур, выполненных в виде полистироловых шариков диаметром 120 нм и покрытых Au пленкой толщиной 20 нм. Данные наноструктуры могут использоваться в качестве наноантенн. При возбуждении лазером с длиной волны 633 нм в наноструктурах возникает плазмонный резонанс. Для его детектирования использовался апертурный СБОМ метод в конфигурации возбуждения через зонд и сбора излучения линзой снизу под образцом.

В разделе 2.6 показаны результаты применения поляризационной СБОМ с использованием зондов кантилеверного типа для измерения доменной структуры

железистых гранатов. Продемонстрировано сравнение поляризационной СБОМ с магнитно-силовой микроскопией на эпитаксиальной пленке с периодом 4 мкм и на микрокристаллической пленке висмут-замещенного железо-иттриевого граната с периодом около 400 нм. Продемонстрировано СБОМ разрешение менее 150 нм.

Получена экспериментальная зависимость пропускания от угла поворота падающей поляризации лазерного излучения. Измеренная зависимость с высокой точностью совпадает с теоретической, что свидетельствует о том, что форма апертуры кантилеверного зонда является круглой и симметричной.

Третья глава посвящена безапертурным методам СБОМ, основанным на ГКР эффекте с использованием кантилеверного зонда в качестве плазмонной наноантенны. Во всех применениях данного метода использовалась конфигурация возбуждения и сбора излучения сверху, так как она наиболее универсальна и подходит как для прозрачных, так и для непрозрачных образцов.

В **разделе 3.1** рассмотрены механизмы локального усиления комбинационного рассеяния вблизи острия плазмонной наноантенны. Основной вклад дает механизм плазмонного резонанса, возникающий в антенне. Он зависит от частоты излучения, материала и формы антенны, окружающей среды, включая подложку, на которую нанесен исследуемый образец. Из экспериментов с поверхностным ГКР эффектом известно, что наибольшее усиление возникает при конфигурации двух или более частиц [6]. Аналогично, в ГКР микроскопии усиление поля значительно увеличивается для антенн вблизи металлических поверхностей [7], приводя к еще большей локализации области усиления [8]. Таким образом, становится необходимым исследовать свойства плазмонной антенны в непосредственной близости от подложки.

В **разделе 3.2** представлен разработанный способ определения параметров оптической антенны используемой в ГКР микроскопии, а именно коэффициента усиления электрического поля g и размера области локализации усиленного поля ρ . Значение коэффициента усиления электрического поля можно вычислить при помощи соотношения:

$$g \approx \left((F_{NET} - 1) \frac{\lambda^2}{4NA^2 \rho^2} \right)^{\frac{1}{4}},$$

где λ – длина волны возбуждающего излучения, NA – числовая апертура объектива, а F_{NET} – это оптический контраст, измеряемая величина, которая равна отношению интенсивности сигнала КР в присутствии оптической антенны к интенсивности сигнала КР в отсутствие оптической антенны:

$$F_{NET} = \frac{I_{far} + I_{near}}{I_{far}} = 1 + \frac{I_{near}}{I_{far}}.$$

На Рисунке 4 показаны схема экспериментальной установки и измеренные спектры КР, полученные при усилении оптической антенной и без усиления. По соотношению интенсивности КР пиков можно определить значение оптического контраста, которое составило в данном случае $F_{NET} = 868/10 \approx 87$ на частоте $\omega_{vib} = 595 \text{ см}^{-1}$. Отсюда следует, что в выражении для коэффициента усиления электрического поля g неизвестной величиной остается только радиус области локализации усиленного поля r . Ранее было показано, что оба этих параметра g и r существенно зависят от типа материала подложки, на которую нанесен образец [9]. В предложенном способе учитывается влияние подложки на усиление поля и на размер области локализации, так как измерения производятся при условиях, когда оптическая антенна находится в непосредственной близости от поверхности подложки.

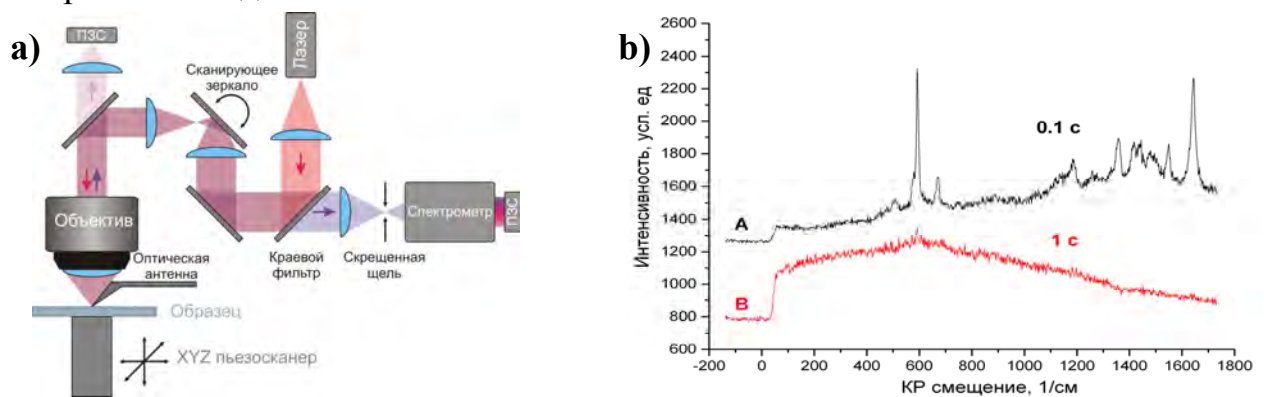


Рисунок 4 – а) схема экспериментальной установки, б) КР спектры: с усилением оптической антенной (А) и без усиления оптической антенной (В)

Размер области локализации усиленного поля r определялся посредством ближнепольной оптической литографии фоточувствительного образца, с последующим детектированием результатов фотолитографии при помощи ГКР микроскопии, выполненной той же самой оптической антенной, при этом мощность возбуждающего лазерного излучения составляла 10% от мощности для фотолитографии.

Для того чтобы обеспечить минимальный уровень механического воздействия оптической антенны на образец и исключить силовую литографию на поверхности образца в фотолитографии и в ГКР микроскопии использовался нерезонансный прерывисто-контактный метод удержания обратной связи. Повторное сканирование методом АСМ показало, что модификации рельефа поверхности не произошло. Изображение результата литографии, полученное ГКР микроскопией, показано на Рисунке 5а. По усредненному сечению (Рисунок 5б) был вычислен размер области локализации усиленного оптической антенной электрического поля, под действием которого и проходила фотохимическая модификация образца. Он составил $r \approx 100 \text{ нм}$. Исходя из этого

значения был вычислен локальный коэффициент усиления электрического поля вблизи острия оптической антенны, который составил $g \approx 6,5$, а также локальный коэффициент усиления КР, составивший $F_{near} \approx 1730$.

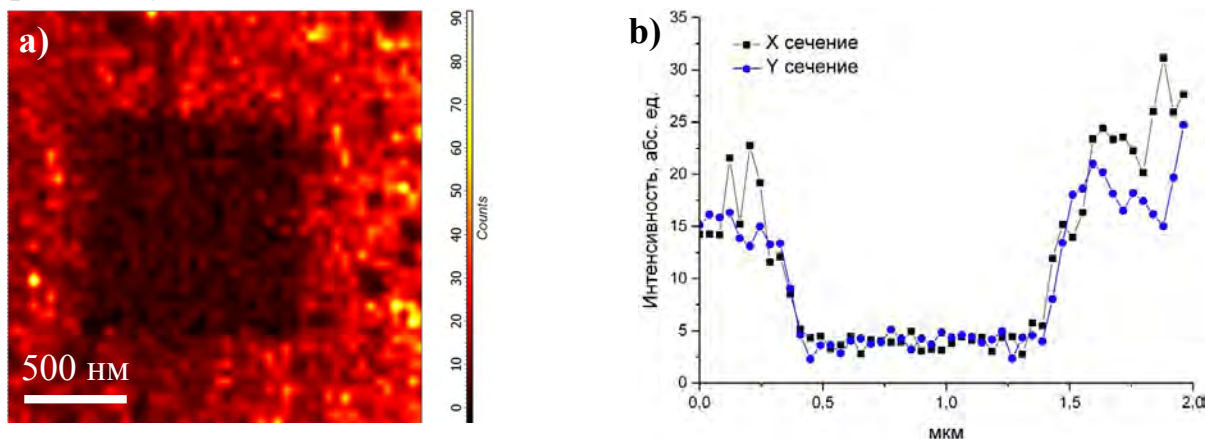


Рисунок 5 – а) карта распределения интенсивности КР пика 595 см^{-1} отображает результат оптической ближнепольной литографии, б) усредненные сечения области литографии по оси X (черным) и Y (синим)

В разделе 3.3 представлен результат применения оптических антенн для ГКР микроскопии на примере чешуек оксида графена, закрепленных на подложке с золотым напылением (Рисунки 6а, 6б).

В качестве оптических антенн использовались АСМ зонды с оптическим доступом к острию сверху (VIT_P, NT-MDT), с металлическим Ag/Au покрытием. Для удержания острия оптической антенны в непосредственной близости от поверхности также использовался нерезонансный прерывисто-контактный метод. Он позволял с одной стороны увеличить время нахождения острия в контакте с поверхностью, что повышает эффективность усиления по сравнению с резонансным прерывисто-контактным методом, с другой стороны в отличие от контактного метода он позволял избежать деформации образца.

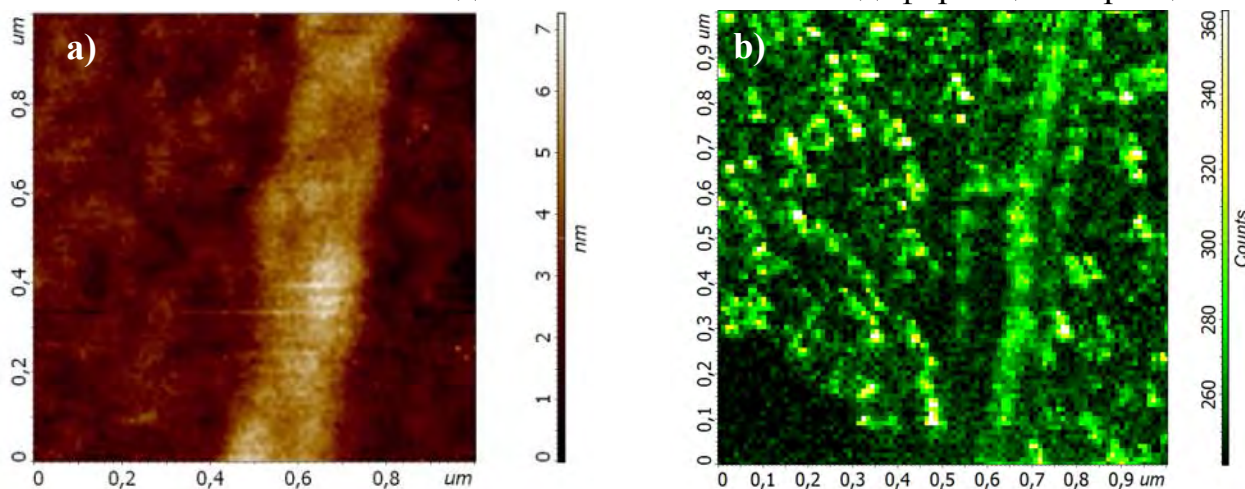


Рисунок 6 – а) АСМ рельеф, б) карта распределения интенсивности D-линии КР вблизи 1350 см^{-1} , отвечающей дефектам в гексагональной структуре углерода

В заключении кратко сформулированы основные результаты диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

Результаты диссертации заключаются в том что:

1. Разработана и апробирована на образцах InP/GaInP квантовых точек методика возбуждения и сбора люминесценции через апертуру полый пирамидой, закрепленной на кантилевере. В результате оптимизации параметров кантилеверных зондов удалось получить спектры люминесценции индивидуальных квантовых точек, а также построить карты пространственного распределения интенсивности люминесценции с разрешением менее 100 нм.
2. Разработана и экспериментально протестирована на кольцевых и дисковых микрорезонаторах методика возбуждения оптического отклика образца с помощью возбуждения сбоку под углом $< 20^\circ$ к поверхности и сбора излучения через апертуру полый пирамидой, закрепленной на кантилевере. В результате удалось эффективно возбудить в микрокольцевых и микродисковых резонаторах моды шепчущей галереи и измерить ближнепольную пространственную и спектральную структуру мод с пространственным разрешением менее 100 нм или менее $1/7$ длины волны детектируемого излучения.
3. Реализован метод гигантского усиления комбинационного рассеяния зондом кантилеверного типа с обратной связью по рельефу в нерезонансном прерывисто-контактном режиме атомно-силовой микроскопии. Приведены применения реализованного метода ГКР микроскопии на примере органических молекул и чешуек оксида графена. Получены карты интенсивности комбинационного рассеяния с субдифракционным пространственным разрешением вплоть до 20 нм.
4. Разработан способ определения размера области локализации оптического поля плазмонной антенны, основанный на ближнепольной фотолинтографии. Он позволяет учесть влияние подложки на размер области локализации усиления наноантенны. Показано, что модификация поверхности имеет оптическую, а не механическую природу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen C., Hayazawa N., Kawata S. A 1.7 nm resolution chemical analysis of carbon nanotubes by tip-enhanced Raman imaging in the ambient // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2014. Vol. 5. P. 3312.
2. Pohl D.W., Denk W., Lanz M. Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$ // *Appl. Phys. Lett.* 1984. Vol. 44, № 7. P. 651–653.
3. Hecht B. et al. Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications // *J. Chem. Phys. AIP Publishing*, 2000. Vol. 112, № 18. P. 7761.
4. Schultz Z.D., Marr J.M., Wang H. Tip enhanced Raman scattering: Plasmonic enhancements for nanoscale chemical analysis // *Nanophotonics*. 2014. Vol. 3, № 1–2. P. 91–104.
5. Anger P. et al. Near-field and confocal surface-enhanced resonance Raman spectroscopy at cryogenic temperatures // *J. Microsc.* 2003. Vol. 209, № 3. P. 162–166.
6. Danckwerts M., Novotny L. Optical frequency mixing at coupled gold nanoparticles // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 98, № 2. P. 1–4.
7. Nottingher I., Elfick A. Effect of sample and substrate electric properties on the electric field enhancement at the apex of SPM nanotips // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, № 33. P. 15699–15706.
8. Anderson N. et al. Subsurface raman imaging with nanoscale resolution // *Nano Lett.* 2006. Vol. 6, № 4. P. 744–749.
9. Stadler J. et al. Characterizing unusual metal substrates for gap-mode tip-enhanced Raman spectroscopy // *J. Raman Spectrosc.* 2013. Vol. 44, № 2. P. 227–233.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Hermann P., Hecker M., Chumakov D., Weisheit M., Rinderknecht J., Shelaev A., Dorozhkin P., Eng L. Imaging and strain analysis of nano-scale SiGe structures by tip-enhanced Raman spectroscopy. // *Ultramicroscopy*. – 2011. Vol. 111. № 11. P. 1630–1635.
- A2. Denisyuk A.I., Tinskaya M.A., Petrov M.I., Shelaev A.V., Dorozhkin P.S. Tunable Optical Antennas Based on Metallic Nanoshells with Nanoknobs // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2012. Vol. 12. № 11. P. 8651–8655.
- A3. Ankudinov A.V., Yanul M.L., Slipchenko S.O., Shelaev A.V., Dorozhkin P.S., Podoskin A.A., Tarasov T.S. Investigation of the light field of a semiconductor diode laser // *Opt. Express*. – 2014. Vol. 22. № 21. P. 26438–26448.
- A4. Ankudinov A. V., Mintairov A.M., Slipchenko S.O., Shelaev A.V., Yanul M.L., Dorozhkin P.S., Vishnyakov N.M. Scanning Near-Field Optical Microscopy of

Light Emitting Semiconductor Nanostructures // *Ferroelectrics*. – 2015. Vol. 477. № 1. P. 65–76.

- A5. Shelaev A. V., Mintairov A. M., Dorozhkin P. S., and Bykov V. A., Scanning near-field microscopy of microdisk resonator with InP/GaInP quantum dots using cantilever-based probes // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2016 Vol. 741, P. 12132
- A6. Y. E. Vysokikh, A. V. Shelaev, A. R. Prokopov, V. I. Shevyakov, and S. Y. Krasnoborodko, Magnetic domain structure investigation of Bi: YIG-thin films by combination of AFM and cantilever-based aperture SNOM // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2016, VOL. 741, P. 12190
- A7. Шелаев А.В., Дорожкин П.С., Быков В.А., Использование ближнепольной оптической литографии для характеристики плазмонных антенн // *Приборы и техника эксперимента* – 2016, №6, С. 66-70.
- A8. Vysokikh Y. E., Shelaev A. V., Shevyakov V. I., Prokopov A. R., Belov A. N., Krasnoborod'ko S. Y. Study of functioning of the magneto-optical method as part of magnetic force microscopy. // *Nanotechnologies in Russia* – 2016, Vol 11(11–12), p. 815–819.
- A9. Kazantsev D. V., Kuznetsov E. V., Timofeev S. V., Shelaev A. V., Kazantseva E. A. Apertureless near-field optical microscopy // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* – 2017, 187(3), 277–295.
- A10. Быков А. В., Кузнецов Е. В., Тимофеев С. В., Фастов С. А., Шелаев А. В. Сканирующий зондовый микроскоп для оптической спектрометрии. // Патент (RU 2616854), 2017
- A11. Быков А. В., Кузнецов Е. В., Тимофеев С. В., Шелаев А. В. Устройство углового сканирования // Патент РФ (RU 2628673), 2017
- A12. Быков А. В., Виноградов Д. И., Кузнецов Е. В., Тимофеев С. В., Шелаев А. В. Устройство механического перемещения для сканирующего зондового микроскопа // Заявка на патент РФ (RU 2015142454), 2017

Тезисы и статьи конференций

- A13. Dorozhkin P.S., Shchekin A.A., Shelaev A.V., Bykov V.A. Atomic force microscope combined with confocal raman microscopy – a tool for subwavelength optical resolution // XXI International Conference on Raman Spectroscopy – Brunei University, Uxbridge, West London, UK, 2008, P. 538.
- A14. Dorozhkin P., Schekin A., Shelaev A., Kuznetsov E., Bykov V. Atomic Force Microscope Combined with confocal Raman microscopy – a tool for subwavelength optical resolution // *Book of Abstracts: 2008 E-MRS Fall Meeting & Exhibit* – Warsaw, Poland, 2008, P. 31. ISBN 83-89585-23-5
- A15. Dorozhkin P.S., Shchekin A.A., Shelaev A.V., Bykov V.A., Gogolinsky K.V., Kulibaba V.F., Useinov A.S. Investigation of carbon-like materials by AFM integrated with confocal Raman microscope and with scanning nanohardness tester // *Book of abstracts: 3rd international symposium «Detonation*

nanodiamonds: technology, properties and applications – Saint Petersburg, Russia, 2008, P. 18.

- A16. Дорожкин П.С., Щекин А.А., Шелаев А.В., Быков В.А. Сканирующая зондовая микроскопия в комбинации с микроскопией комбинационного рассеяния: изучение современных наноматериалов, достижение субволнового оптического разрешения в КР // Тезисы 3-ей Всероссийской школы молодых ученых «Микро-, нанотехнологии и их применение» – ИПТМ РАН, Черноголовка, 2008, С. 69-70.
- A17. Дорожкин П.С., Харинцев С.С., Щекин А.А., Шелаев А.В., Быков В.А. Комбинация атомно-силового микроскопа и конфокального микроскопа комбинационного рассеяния: субволновое пространственное разрешение в КР // Международная конференция «Комбинационное рассеяние-80 лет исследований», тезисы докладов – Москва, 2008, С. 28-29.
- A18. Dorozhkin P.S., Schekin A.A., Shelaev A.V., Bykov V.A. Combined Scanning probe microscopy and micro/nano Raman studies of modern nanostructures // Book of abstracts: 9th Biennial International workshop «Fullerenes and Atomic Clusters» – Saint Petersburg, Russia, 2009, P. 18.
- A19. Dorozhkin P., Shelaev A., Shchekin A., Kuznetsov E., Bykov V. AFM-Raman and Tip-Enhanced Raman Studies of carbon nanostructures // Book of abstracts: International Conference Advanced Carbon Nanostructures – St. Petersburg, 2011, P. 236.
- A20. Shchekin A., Dorozhkin P., Shelaev A., Kuznetsov E., Bykov V. Enhancement of Raman signal from graphene flakes by surface Plasmons in metalized AFM tip // Program and book of abstract: 1st International Russian-Chinese conference «Modern laser physics and laser-information technologies for science and manufacture», Vladimir, 2011, P. 149-150. ISBN 978-5-9984-0215-9
- A21. Щекин А.А., Дорожкин П.С., Шелаев А.В., Быков В.А. Применение эффекта гигантского комбинационного рассеяния света на игле атомно-силового микроскопа при исследовании графена // Труды 54-й научной конференции МФТИ «Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе. Физическая и квантовая электроника». – М.: МФТИ, 2011, С. 21. ISBN 978-5-7417-0415-8
- A22. Краснобородько С.Ю., Дорожкин П.С., Шелаев А.В., Щекин А.А., Быков В.А. Технологии микроскопии сверхвысокого пространственного разрешения (TERS, СБОМ) - аналитические применения // Сб. тез. докл. 9-й Международной конференции «Биокатализ: фундаментальные основы и применение». Биокатализ-2013, Москва, 2013, С. 48.
- A23. А. А. Щекин, П. С. Дорожкин, А. В. Шелаев, В. А. Быков «Применение эффекта гигантского комбинационного рассеяния света на игле атомно-силового микроскопа при исследовании графена» // Сборник

трудов 5-ой Всероссийской молодёжной конференции «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики» Москва, 2011, С. 102.

- A24. Yanul M., Dorozhkin P., Shelaev A., Bykov V. Chemical properties probing in nanometer scale by Tip Enhanced Raman Scattering (TERS) // Book of abstracts: XIIth International Conference on Molecular Spectroscopy – Krakow, Poland 2013, P. 69. ISBN 978-83-63663-33-9.
- A25. Ankudinov A.V., Dorozhkin P.S., Podoskin A.A., Shelaev A.V., Slipchenko S.O., Tarasov I.S., Yanul M.L. The study of light emission from a semiconductor diode laser // Proceedings 21st Int Symp. «Nanostructures: Physics and Technology». St.Petersburg, Academic University, 2013, P. 212-213.
- A26. Shelaev A., Yanul M., Zayats S., Bykov V., Dorozhkin P. TERS imaging of carbon nanostructures and organic molecules with various types of TERS probes: STM, tuning fork, AFM cantilever // Book of abstracts: 4th international conference on tip enhanced Raman spectroscopy, Rio de Janeiro, Brazil, 2014, P. 44.
- A27. Dorozhkin P., Zayats S., Shelaev A., Kharintsev S., Yanul M., Arkov I., Bykov V. Reliable cantilever-type TERS probes for non-transparent samples // Book of abstracts: 4th international conference on tip enhanced Raman spectroscopy, Rio de Janeiro, Brazil, 2014, P. 33.
- A28. Анкудинов А.В., Минтаиров А.М., Слипченко С.О., Янул М.Л., Шелаев А.В. Ближнепольная микроскопия светоизлучающих приборных структур с помощью апертурного кантилевера // Труды VII Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур». Рязань, РГРТУ, 2014, Т.1, С.11-24. ISBN 978-5-7722-0308-8
- A29. Дорожкин П.С., Шелаев А.В., Янул М.Л., Арьков И.Г., Тимофеев С.В., Быков В.А. Интеграция оптической спектроскопии (КР, флуоресценция) и сканирующей зондовой микроскопии. Комплексные физические, химические и оптические исследования полупроводниковых материалов на нанометровом уровне // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сборник трудов IX Международной конференции. 2014 – СПб.: Издательство Политехнического университета, 2014., С. 110. ISSN 2218-2128
- A30. Дорожкин П.С., Шелаев П.С., Янул М.Л., Быков В.А. Сканирующая зондовая микроскопия в комбинации с микроскопией комбинационного рассеяния: изучение современных наноматериалов, достижение субволнового латерального разрешения в КР картах // Труды Международной научно-технической конференции и Молодежной школы-

семинара «Нанотехнологии в электронике и МЭМС», Таганрог, Россия, 2014, С. 62. ISBN 978-5-8327-0518-7

- A31. Ankudinov A.V., Mintairov A.M., Slipchenko S.O., Shelaev A.V., Yanul M.L., Dorozhkin P.S., Vishnyakov N.V. Scanning Nearfield and Confocal Microscopy of Light Emitting Semiconductor Nanostructures // Abstract book International Conference «Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials» (PFM-2014), Ekaterinburg, Russia, July 14-17, 2014, P. 30.
- A32. Dorozhkin P.S., Zayats S.A., Yanul M.L., Shelaev A.V., Ankudinov A.V., Bykov V.A.. Latest advances in AFM instrumentation for near-field optical microscopy // Book of abstract: 13th international conference on near-field optics, nanophotonics, and related techniques. Solt Lake City, USA, 2014, P. 304.
- A33. Shcheslavskiy V., Shelaev A., Becker W., Dorozhkin P. Atomic force microscopy enhanced with fluorescent lifetime imaging // European Conferences on Biomedical Optics, Technical summaries – Munich, Germany, 2015, P. 8.
- A34. Shelaev A., Ankudinov A., Mintairov A., Slipchenko S., Dorozhkin P. Aperture SNOM studies of light emitting semiconductor nanostructures // Proceedings of the 6th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics – New York, USA, August 4 – 7, 2015, p. 495-496. ISBN 978-2-9545460-7-0
- A35. Казанцев Д.В., Кузнецов Е.В., Тимофеев С.В., Шелаев А.В., Казанцева Е.А. Безапертурная микроскопия ближнего оптического поля в видимом и среднем ИК-диапазонах // Материалы XX Международного симпозиума «Нанопизика и наноэлектроника», Н. Новгород, Россия, 14-18 марта, 2016, С. 297-298. ISBN 978-5-91326-378-0
- A36. Lemeshko S., Shelaev A., Reliable tip enhanced Raman cantilevers for nanometer scale imaging spectroscopy// Proceedings of conference «Optical Nanospectroscopy III», Rome, Italy, March 22-25, 2016, p. 90. ISBN 978-88-8080-207-5
- A37. Shelaev A., Dorozhkin P., Ankudinov A., Mintairov A., Bykov V. Scanning near-field microscopy of microdisk resonator with InP/GaInP quantum dots using cantilever-based probes // Book of abstracts «Saint Petersburg OPEN 2016» 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures St Petersburg, Russia, March 28 – 30, 2016, P 469.
- A38. Shevyakov V.I., Vysokikh Yu.E., Krasnoborodko S.Yu., Shelaev A.V. Magnetic domain structure investigation of YIG-thin films by combination of AFM and cantilever-based aperture SNOM // Book of abstracts »Saint Petersburg OPEN 2016» 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures St Petersburg, Russia, March 28 – 30, 2016, P 591.

- A39. Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., Nedviga A.S., Prokopov A.R., Krikun A.S., Mikhailova T.V., Danishevskaya Y.V., Shelaev A.V. and Vysokikh Yu.E. Surface morphology and magnetic domain structure of bismuthsubstituted iron garnet films// Магнитные материалы. Новые технологии: тез. докл. VII Байкальской Международной конференции. Пос. Листвянка, Иркутская область, 22–26 августа 2016 г., С. 144-145, ISBN 978-591-345-152-1
- A40. Polyakov V.V., Magonov S.N., Kazantsev D.V., Shelaev A.V. Combination of scanning probe and optical techniques for investigation of surface physical and chemical properties with nanometer-level spatial resolution // Материалы 5-й Международной конференции «Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства», Суздаль, 12-15 ноября, 2016, С 85, ISBN 978-5-9984-0750-5
- A41. Lebedev D.V., Kalyuzhnyy N.A., Mintairov S.A., Belyaev K.G., Rakhlin M., Toropov A.A., Brunkov P., Vlasov A.S., Merz J., Rouvimov S., Oktyabrsky S., Yakimov M., Mukhin I.V., Shelaev A., Bykov V.A., Romanova A.Yu, Buryak P.A. and Mintairov A.M. Density control of InP/GaInP quantum dots grown by metal-organic vapor-phase epitaxy // Proceedings 25th International Symposium «Nano structures: physics and technology», St Petersburg, June 26–30, 2017, p. 114-115, ISBN 978-5-7422-5779-0.