

Нанообъекты в фокусе: в новосибирском Академгородке прошла всероссийская конференция «Комбинационное рассеяние света — 95 лет исследований»

Ученые со всей страны [обсудили результаты и достижения](#), полученные в области фундаментальных задач спектроскопии комбинационного рассеяния света, практические приложения и развитие метода. На мероприятии собрались 109 участников из научных, образовательных и производственных организаций Москвы, Санкт-Петербурга, Зеленограда, Екатеринбурга, Новосибирска, Красноярска, Томска, Челябинска, Сыктывкара, Владивостока и других городов. Основным организатором конференции выступил Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН (ИФП СО РАН). Генеральный спонсор — ООО «НТ-МДТ», также симпозиум поддержали ООО «НОВА СПб», ООО «ИНМИКРО» (Группа «ЭМТИОН»), Группа компаний «Научное оборудование». Все заседания симпозиума прошли в пространстве «Точка кипения» новосибирского Академпарка.

Директор ИФП СО РАН академик РАН **Александр Васильевич Латышев** на открытии конференции познакомил слушателей с деятельностью Института физики полупроводников, отметив, что НИИ занимается разработкой и совершенствованием новых полупроводниковых материалов и технологий, созданием наноэлектроники, в том числе работающей на новых физических принципах, СВЧ-техники, нанофотоники, обладает уникальными компетенциями в области сенсорики и метрологии: *«Среди основных технологий Института — молекулярно-лучевая эпитаксия — один из самых прогрессивных методов, используемых при создании полупроводниковых материалов. Технология обеспечивает резкие границы раздела выращиваемых структур, атомарную чистоту и позволяет проводить инженерию необходимых свойств и создание материалов, несуществующих в природе. Мы “рассчитываем” параметры материалов (гетероструктур), которые нам нужны, а затем их создаем: с нуля, “поднимаясь” вверх, формируем тонкие кристаллические пленки».*

Свойства таких материалов изучаются различными структурными, электрофизическими и оптическими методами, среди которых комбинационное рассеяние света (КРС) занимает важное место. Комбинационное рассеяние света используется в физике и материаловедении, геологии и минералогии, химии и биологии, медицине, промышленности — для фундаментальных и прикладных применений. Поэтому доклады на конференции касались всех вышеперечисленных областей.

В ИФП СО РАН развитие метода комбинационного рассеяния света получило новый импульс в 2018 году при создании молодежной лаборатории ближнепольной оптической спектроскопии и наносенсорики под руководством заместителя директора ИФП СО РАН доктора физико-математических наук Александра Германовича Милёхина.

«Тогда, в эту лабораторию мы приобрели установку нано-КРС, включающую спектрометр КРС, снабженный оптическим микроскопом, совмещенным с атомно-силовым микроскопом. Оборудование доступно в Центре коллективного пользования «Наноструктуры» ИФП СО РАН для специалистов любых научных организаций», — сказал Александр Латышев.

Комбинационное рассеяние света — ключ для создания карманных сенсоров, новых лекарств, понимания фотосинтеза

Пленарный доклад на конференции сделал член-корреспондент РАН руководитель Троицкого обособленного подразделения ФИАН им. П.Н. Лебедева, заведующий кафедрой Московского педагогического государственного университета (МПГУ), главный научный сотрудник Института спектроскопии РАН (ИСАН) **Андрей**

Витальевич Наумов, представивший результаты работы большой коллаборации (ФИАН, МПГУ, ИСАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, ФИЦ «Кристаллография и фотоника», ИФВД им. Л.Ф. Верещагина, ИОФ РАН им. А.М. Прохорова, Сколтех, НИУ ВШЭ, Байротский университет (Германия), Университет Квинсленда (Австралия), Институт физики им. Б.И. Степанова НАН РБ).

А.В. Наумов рассказал о развитии техники спектроскопии одиночных молекул, о современных трендах в этой области, криогенной спектроскопии одиночных молекул с детектированием бесфоновых спектральных линий, новых флуоресцентных метках (это квантовые точки, наночастицы, алмазы с центрами окраски, микро- и нанокристаллы перовскита), трехмерной наноскопии с использованием элементов адаптивной оптики и о поверхностно усиленном комбинационном рассеянии света, в частности, о спектроскопическом анализе с ультравысокой чувствительностью.

«Мы работаем по нескольким направлениям, исторически первое – это спектроскопия одиночных органических молекул. Они разные, но сейчас мы плавно переходим к большим макромолекулам — биомиметическим (синтетические, гибридные молекулы с заданными свойствами — Прим. авт.), похожим на природные молекулы.

Мы исследуем новые объекты, которые синтезируют химики, например, сотрудничаем с научной группой академика Юлии Германовны Горбуновой. Для больших молекул нужно изучать их динамику, конфигурацию: как они взаимодействуют с окружением, какие у них внутри движения, как они поглощают свет, переизлучают его. Если молекулы люминесцируют, то наиболее продуктивный путь исследовать вышеперечисленное: внедрить молекулы в какую-то матрицу, чтобы устранить вращательные степени свободы, очень усложняющие спектр. При этом появляется взаимодействие молекулы с матрицей. Чтобы это взаимодействие “заморозить”, нужно действительно уйти вниз по температуре до жидкого геля, и тогда уже можно наблюдать электронно-колебательный спектр (кинетику люминесценции), который несет в себе информацию как о том, что происходит внутри молекулы, так и о параметрах локального окружения», — отметил Андрей Наумов.

Ученый пояснил, что исследования «нанодвижений» больших молекул жизненно необходимы: например, можно понять, как функционируют молекулы порфирина, входящие в состав сложных белков, таких как хлорофиллы и гемопротейны (белки, участвующие в транспортировке кислорода в организме). А значит, получить ключ к детальной расшифровке процесса фотосинтеза или к созданию эффективных природоподобных фотовольтаических устройств или решить медицинские задачи — вплоть до таргетного уничтожения злокачественных опухолей с помощью доставки правильно синтезированной молекулы и ее последующего облучения светом с нужной длиной волны.

«Другое направление нашей работы связано с полупроводниковыми квантовыми точками. Они ведут себя, как искусственные атомы и могут стать своеобразными наносенсорами или мишенями для таргетной фотодинамической терапии или маркерами, или источниками одиночных фотонов. Квантовые точки уже применяются — при изготовлении современных мониторов, светоизлучающих устройств. Поэтому очень интересно разобраться с природой мерцания (фотолюминесценции) одиночных коллоидных квантовых точек — здесь развито большое количество моделей. Значительный вклад в решение этой проблемы внес заведующий лабораторией Института химии кинетики и горения СО РАН кандидат физико-математических наук Павел Анатольевич Французов. Его модель представляет собой модель множества рекомбинационных центров, которые описывают и мерцание, и эффект спектральной диффузии. А в сотрудничестве с группой еще одного известного

сибирского ученого, члена-корреспондента РАН заведующего лабораторией Института автоматизации и электрометрии СО РАН (ИАиЭ СО РАН) Николая Владимировича Суровцева, удалось в эксперименте измерить параметры локализованных фононных состояний в полупроводниковых квантовых точках, причем данные эти получены с использованием различных методик — низкочастотного КРС и флуоресцентной спектроскопии.

Мы проводим также исследования центров окраски в алмазах. Алмаз очень хороший материал для самых разных приложений, в том числе медицинских. В его кристаллическую решетку можно внедрять ярко излучающие центры — азотные, германиевые, кремниевые вакансии. А дальше, как у молекул, и у квантовых точек, у этих центров есть чувствительность к внешним параметрам: температуре, магнитному полю — таким образом можно реализовать приложения квантовой сенсорики.

Кроме того, мы занимаемся созданием специальных металлизированных поверхностей для усиления комбинационного рассеяния света: их можно представить как своеобразную «щетку» из нанопроволок, на концах и в зазорах между которыми образуются так называемые «горячие точки», при попадании на которые молекулы анализируемого вещества проявляют эффект гиперусиленного КРС. Появляется возможность спектроскопического анализа очень низких концентраций вещества, использовать это можно для экспресс-анализа, распознавания соединений в сверхмалых концентрациях — например, для систем биологической и химической безопасности, медицинской аналитики или для оперативного контроля запрещенных в спорте веществ (допинга)», — добавил А.В. Наумов.

Новый неразрушающий метод анализа полупроводниковых наноструктур

Сопредседатель конференции, заместитель директора ИФП СО РАН, заведующий лабораторией ИФП СО РАН **Александр Германович Милёхин**, представляя приглашенный доклад, поделился результатами исследования разных полупроводниковых наноструктур, нано-фотолюминесценции двумерных наноструктур (монослоев дисульфида молибдена, дисульфида вольфрама), рассказал об аспектах работы методом нанофотолюминесценции для исследования нанокристаллов арсенида галлия и о комбинационном рассеянии света в режиме «щелевого» плазмона: «Сегодня есть общемировая тенденция уменьшения активных элементов электроники, поэтому интересны полупроводниковые структуры разной морфологии — нанокристаллы, нанопроволоки, нанокolonны, нанолисты. Такие структуры обладают физическими свойствами, отличными от того, что существует в объеме, и используются в устройствах, фотоприемниках, устройствах памяти. Однако, при изучении этих структур с помощью комбинационного рассеяния света, мы получаем усредненный фононный отклик от ансамбля наноструктур, а фононы в одиночных наноструктурах остаются неизученными. Поэтому мы постарались выработать подходы и методы для определения фононного ответа одиночных наноструктур».

Структуры изучаются методом нано-КРС (в английской литературе TERS: tip-enhanced Raman scattering (дословно — КРС, усиленное острием атомно-силового микроскопа): острие атомно-силового микроскопа облучается светом лазера, возникает локализованный поверхностный плазмон на острие лазера. Если в это усиленное поле поместить, например, полупроводниковый нанокристалл или органическую или биологическую наноструктуру, то сигнал от такого объекта будет настолько сильный, что превысит сигнал от окружающего лазерного пятна (дальнепольный сигнал). Коэффициент усиления рассеянного излучения от такого объекта пропорционален четвертой степени

сигнала локального поля. Преимущество метода — гигантские коэффициенты усиления сигнала от одиночных объектов и возможность картирования объектов с нанометровым пространственным разрешением, за дифракционным пределом.

«Центральный элемент нано-КРС — металлизированные зонды (иглы) атомно-силового микроскопа, сделанные правильным образом: так чтобы инициировать КРС или фотолюминесценцию от нанообъекта, находящегося по иглой микроскопа. Мы научились такие зонды производить самостоятельно. С их помощью, используя разную поляризацию, мы можем создавать локальные поля вблизи торцов наноколонн, или вблизи поверхности (в случае поляризации перпендикулярно оси кантилевера). Таким образом, мы можем визуализировать такие структуры, выходя за границы дифракционного предела. К примеру, для слоев дисульфида молибдена мы можем выполнить картирование сигнала нанофотолюминесценции: визуализировать структурные дефекты, нам удастся записать карты нанофотолюминесценции с пространственным разрешением 20 нанометров», — подчеркнул Александр Милёхин.

Ученый отметил, что вместе с коллегами он развивает новый неразрушающий метод анализа полупроводниковых наноструктур: нано-КРС в режиме щелевого плазмона: *«Наш материал располагается в зазоре между иглой атомно-силового микроскопа и плазмонной подложкой. Однако существует масса нерешенных вопросов: такое нано-КРС наблюдается для ограниченного числа материалов, в первую очередь, это углеродные нанотрубки, графеноподобные материалы, и оно зависит от материалов окружающей среды и других факторов. Изучив такие плазмонные подложки, мы теперь о них знаем все, и можем проводить тонкие эксперименты. В частности, мы исследовали монослой дисульфида молибдена, нанокристаллы селенида кадмия, нанопластины CdSe/CdS, пленки графена и мультиграфена с пространственным разрешением порядка двух нанометров, при том, что длина волны гораздо больше — 785, 638 нм. Для пленок графена и мультиграфена, нам удалось зафиксировать сигнал даже от складок, это позволяет определить механические деформации.*

Можно утверждать, что новый метод комбинационного рассеяния света становится традиционным инструментом для исследования разнообразных полупроводниковых наноструктур», — резюмировал А.Г. Милёхин.

Междисциплинарное сотрудничество

Главный научный сотрудник Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН **Андрей Викторович Корсаков**, выступавший с приглашенным докладом **«КР-картирование включений и содержащих их минералов»**, отметил, что конференция дает хорошую возможность познакомиться с широким спектром задач, которые решаются разными методами и сравнить со своими целями: *«Расширение кругозора всегда полезно, вне зависимости от того чем занимаешься. Например, доклад заведующего лабораторией спектроскопии конденсированных сред ИАиЭ СО РАН члена-корреспондента РАН, профессора РАН Николая Владимировича Суровцева был посвящен спектроскопии Мандельштама-Бриллюэна и тому, как ее можно использовать для оценки модулей сдвига биологических материалов. Конечно, меня заинтересовало, можно ли имеющуюся у них аппаратуру приложить к нашим задачам. Для большинства природных объектов параметры, такие как зависимость модуля сдвига и модуля сжимаемости от температуры и давления, тоже практически неизвестны. Поскольку у нас есть коллекции с включениями (в минералах), можно попытаться найти точки соприкосновения».*

Конференция «Комбинационное рассеяние света» эволюционировала из небольшого (по численности) семинара «Спектроскопия комбинационного рассеяния света», который впервые прошел в Институте автоматики и электрометрии СО РАН в 2009 году.

«Безусловно, уровень конференции серьезно вырос — сформировалось большое сообщество людей, которые говорят на одном языке, им не нужно объяснять, что такое комбинационное рассеяние света, участники погружены в тему, задают глубокие, интересные вопросы. Собственно для этого конференция и создавалась, и проводилась. На первых семинарах по КРС мы делились методиками, как правильно делать измерения, проводить эксперименты. Но людей было не так много. Сейчас же приехали ученые со всей страны и доклады разноплановые — представлены были исследования разных материалов, геологических, биологических систем. Международную конференцию, посвященную столетию КРС, решено провести в 2028 году на базе ФИАН им. П.Н. Лебедева, где работали пионеры этого направления — академики Г.С. Ландсберг и Л.И.Мандельштам», — подвел итоги мероприятия А.Г. Милёхин.

Фотографии в альбоме конференции

https://www.isp.nsc.ru/scattering95/index.php?ACTION=part&id_part=33

Пресс-служба ИФП СО РАН
Фото Владимира Трифутина