

Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия (СБОМ)

$$E(x, y, z_0) = \iint A(k_x, k_y) \exp i \left(k_x x + k_y y + z_0 \sqrt{(k_0^2 - k_x^2 - k_y^2)} \right) dk_x dk_y,$$

Уравнение для оптической волны вблизи объекта рассеяния, где k_0 - волновой вектор излучения в вакууме, k_x, k_y - волновые вектора для плоских волн в пространстве. A - комплексная амплитуда. Уравнение определяет набор плоских волн распространяющихся в пространстве при $k_x, k_y < k_0$.

Из этого уравнения для плоских волн следует ограничение на пространственное разрешение достигаемое в оптической микроскопии:

$$\Delta x = 0.82 \frac{\lambda_0}{n \sin \theta},$$

Минимальное расстояние между двумя объектами наблюдаемыми отдельно в микроскопе, n - индекс рефракции, θ - угол соответствующий половине апертуры объектива.

При $k_x, k_y > k_0$. Решение уравнения возможно, но волна будет распространяться только в x - y плоскости и экспоненциально затухать в Z направлении. Это так называемое затухающее или ближнее поле. может быть зарегистрировано

Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия (СБОМ)

2

- ∅ Обычная оптическая микроскопия работает в режиме дальнего поля
- ∅ Вблизи любого излучающего объекта существует область ближнего поля
- ∅ Экспоненциально затухающие волны на расстояниях $\sim \lambda$
- ∅ Для регистрации ближнепольного излучения необходимо приблизиться к исследуемому объекту на расстояние $\ll \lambda$

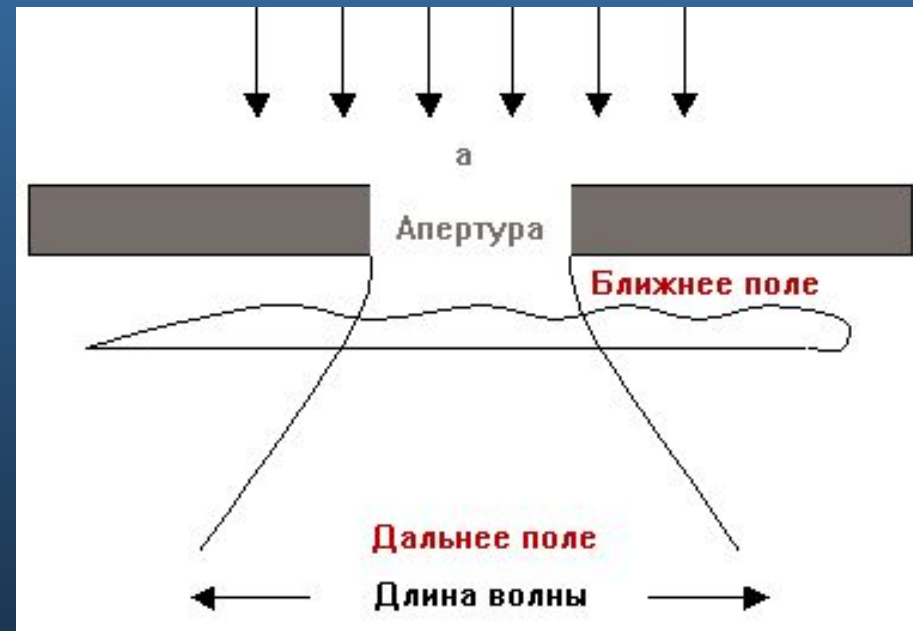


Схема СБОМ

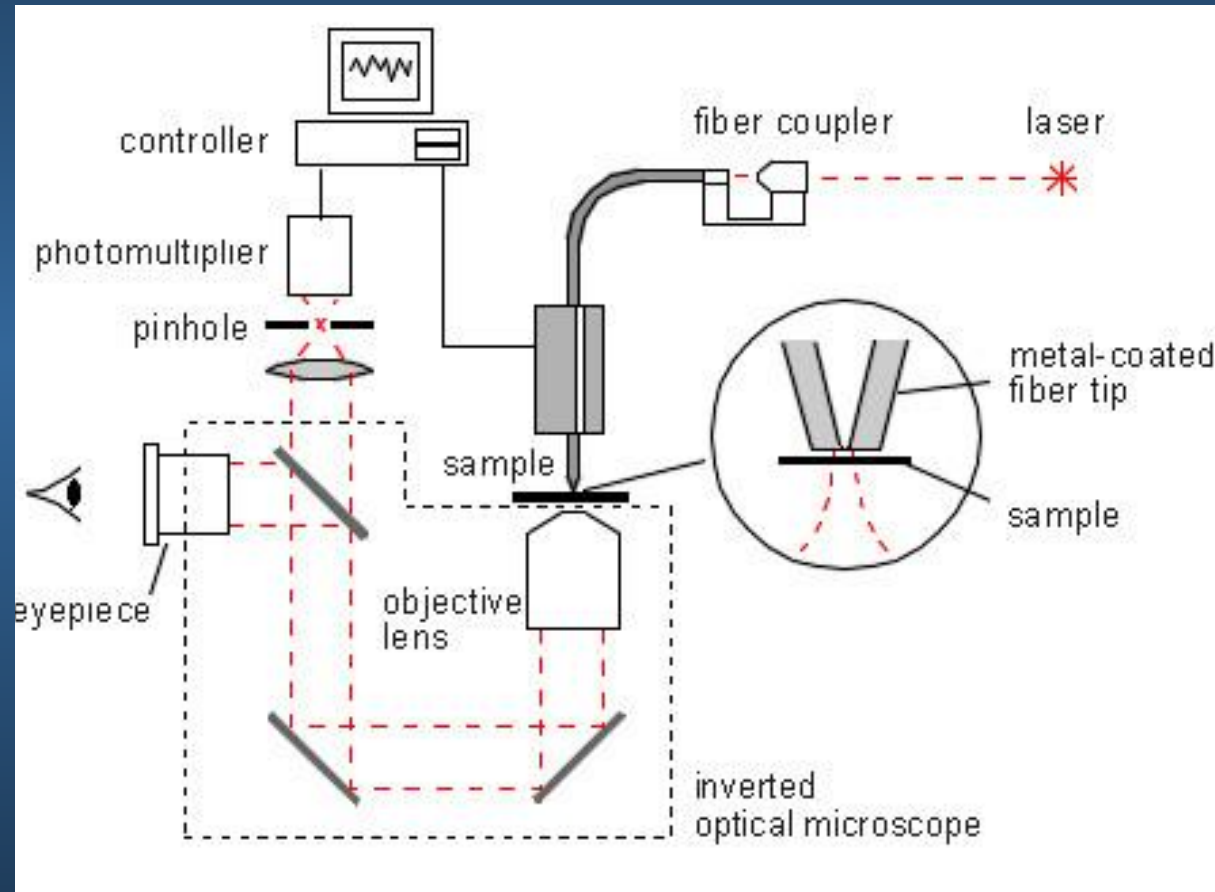
□ Требования к СБОМ

ǎ Точечный источник света с апертурой $< \lambda$

ǎ Сканирование на расстоянии $d \sim 10$ нм от поверхности образца

ǎ Сбор и детектирование оптического сигнала

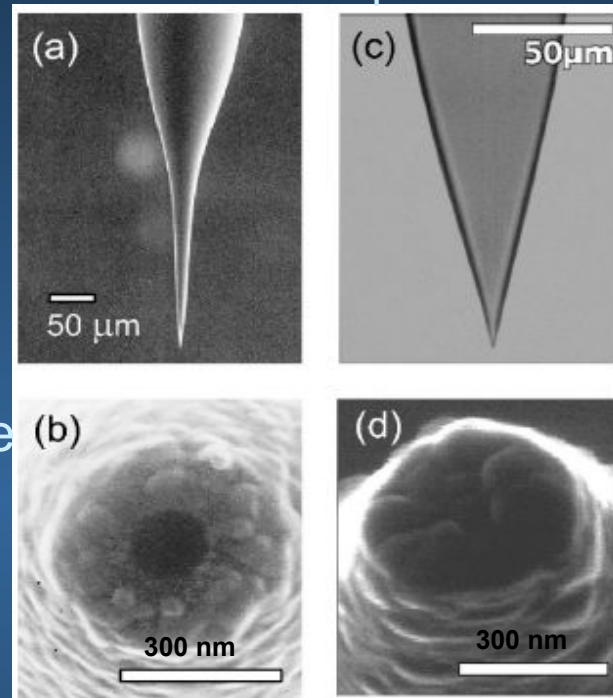
□ Исследование локальных оптических свойств объекта с разрешением $\ll \lambda$



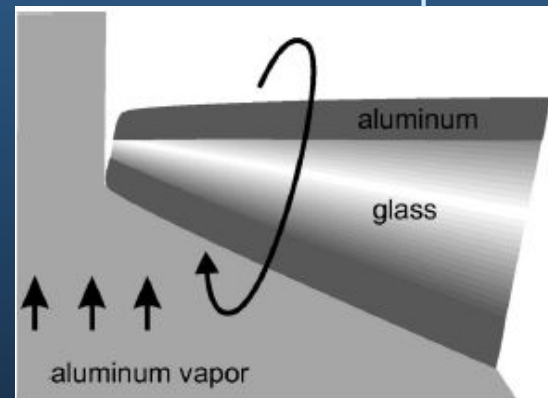
Оптические зонды для СБОМ

- Требования к оптическому зонду
 - Высокая эффективность
 - Отсутствие утечки света
 - Правильная круглая апертура
 - Высокий порог оптического повреждения
 - Оптоволокно с напылением
 - Вытягивание оптоволокна при нагреве лазером или спиралью накаливания или
 - Травление оптоволокна в плавиковой кислоте или HF
 - Напыление металла на поверхность волокна (Al, Au, Pt)
- Стандартные АСМ зонды с отверстием или безапертурные
- Зонды, заполненные светоизлучающим составом
- При травлении получают рыхлую (плохо для напыления металла) поверхность, но большой торцевой угол (большая светосила)
- Безапертурные зонды СТМ

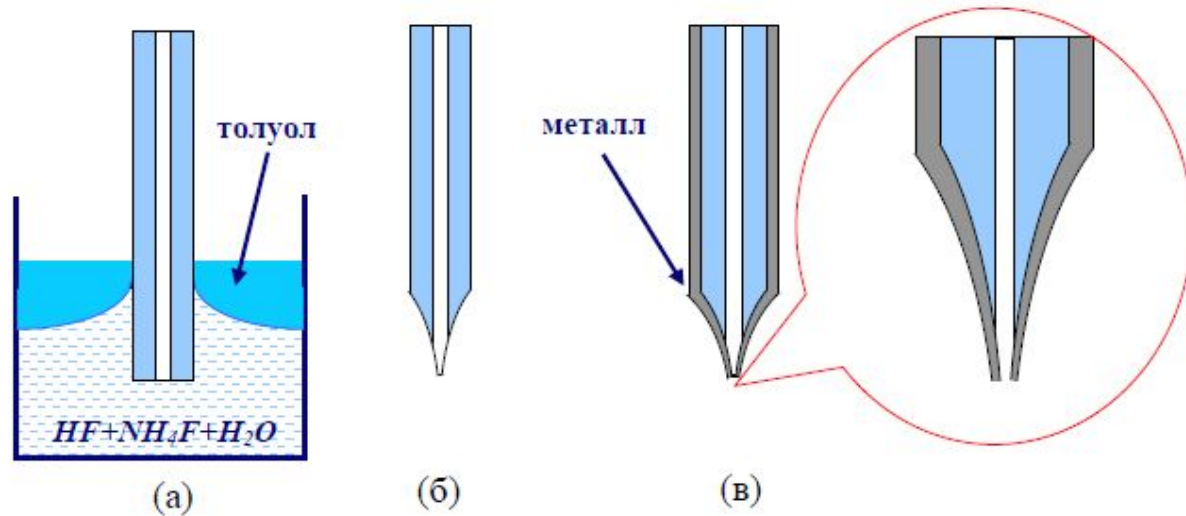
Вытягивание Травление



Нанесение Al покрытия



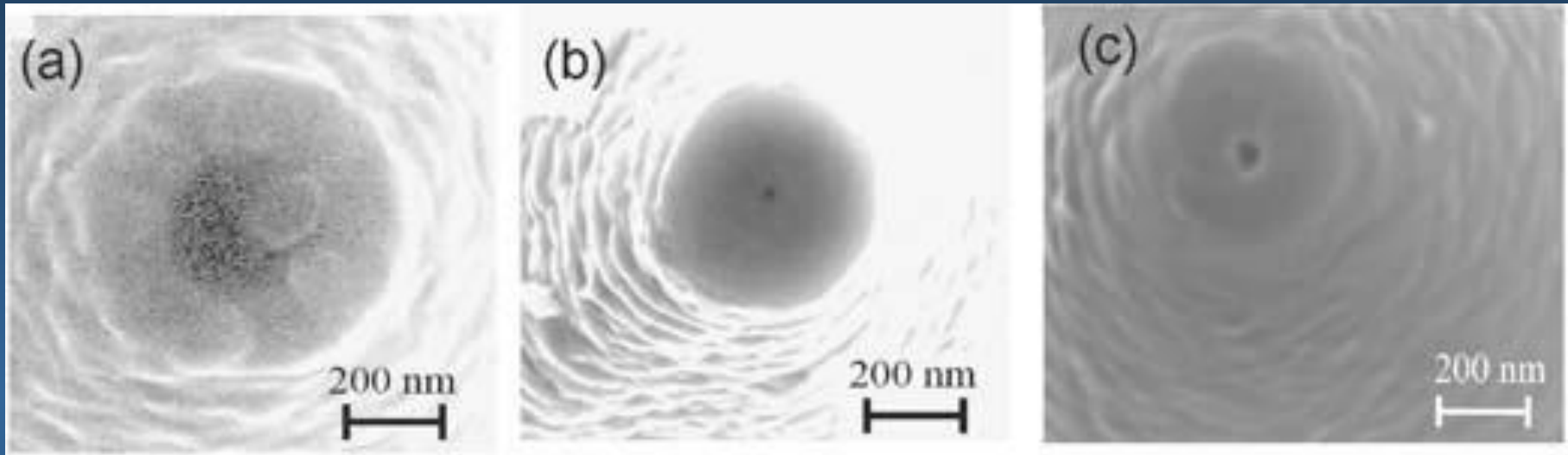
Подготовка оптического зонда травлением оптоволоконна



Изготовление БОМ зондов на основе оптического волокна:

- (а) – химическое травление волокна;
- (б) – вид кончика волокна после травления;
- (в) – напыление тонкой пленки металла.

СБОМ, оптические зонды



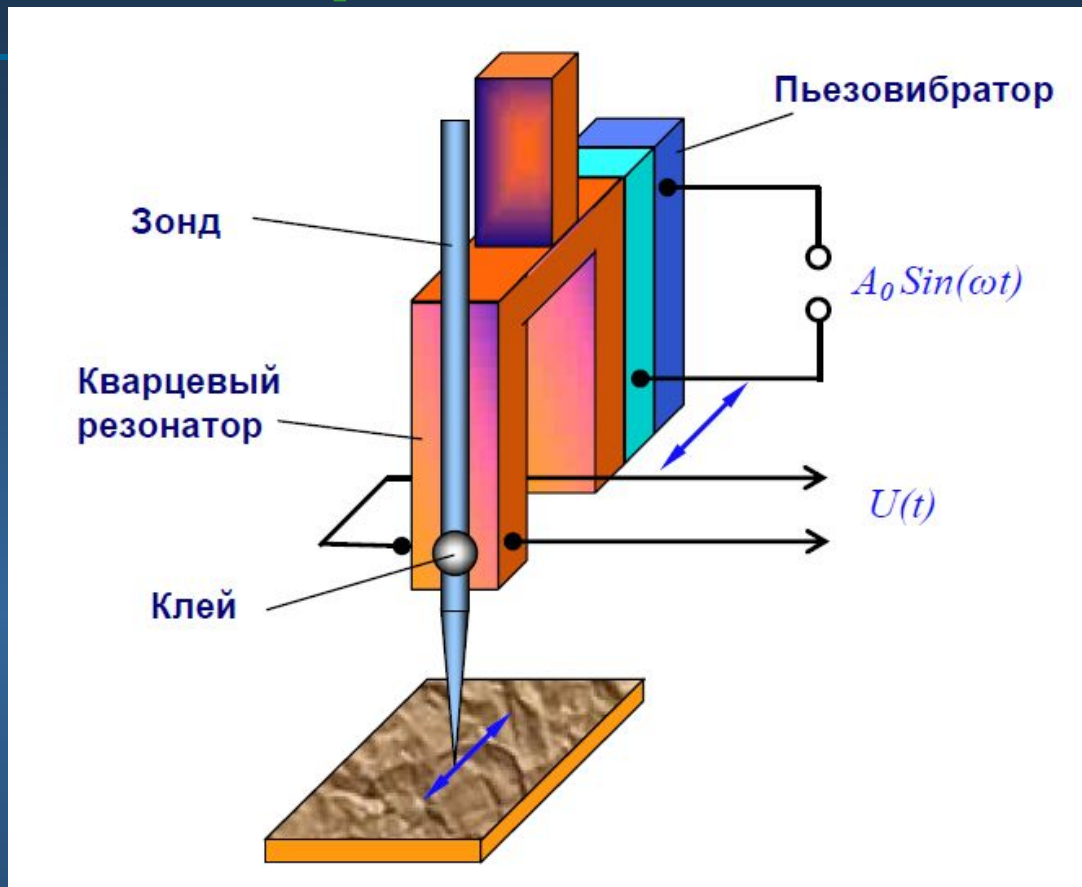
Формирование торца -

a) Трением Напылением под острым углом

b) Травлением в кислоте

c) Травлением ионным пучком Ga

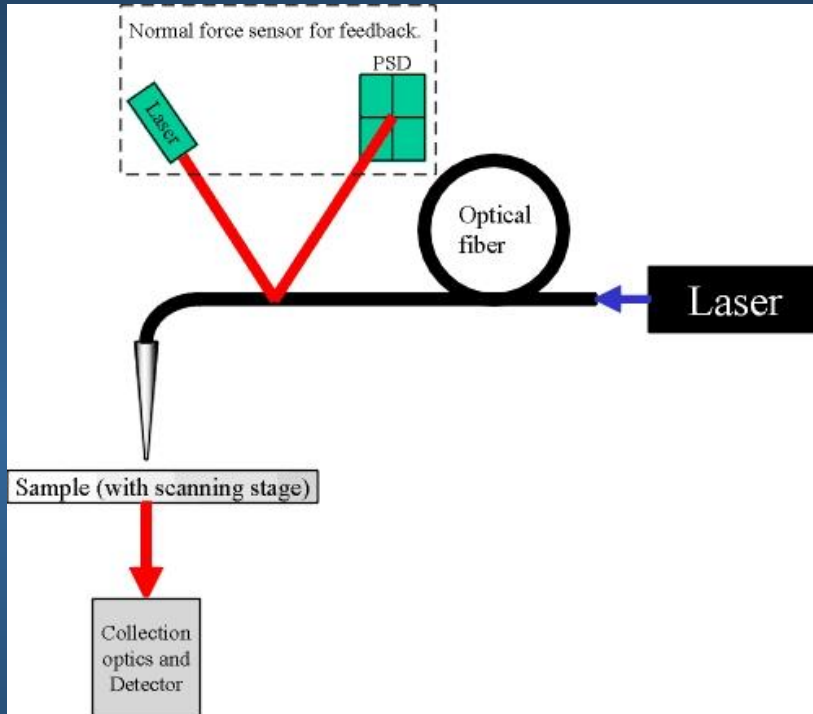
Узел крепления СБОМ



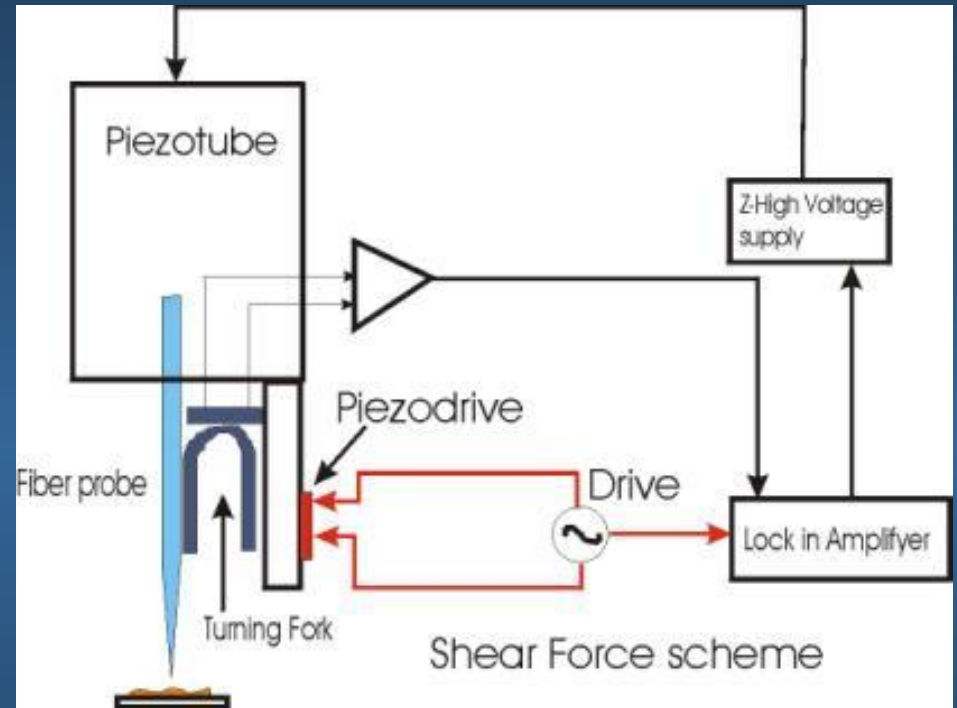
Зонд БОМ крепится к кварцевому резонатору с помощью клея. Вынужденные колебания камертона на частоте, близкой к резонансной частоте системы зонд - кварцевый резонатор, возбуждаются с помощью дополнительного пьезовибратора. При этом зонд совершает колебательное движение параллельно поверхности образца. Измерение силы взаимодействия зонда с поверхностью производится посредством регистрации изменения амплитуды и фазы изгибных колебаний кварцевого резонатора на частоте возбуждения $U(t)$.

Контроль расстояния до поверхности

Обычный метод (АСМ)



Контроль поперечных сил



∅ Используется редко из-за паразитного влияния лазерного излучения детектора обратной связи

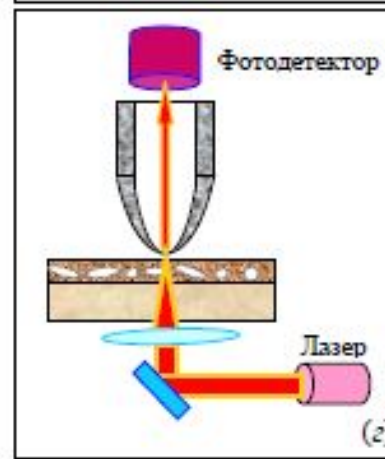
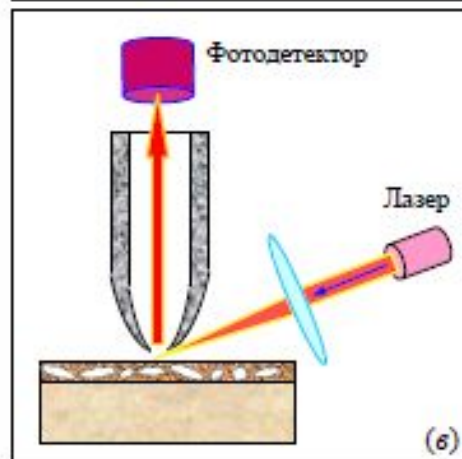
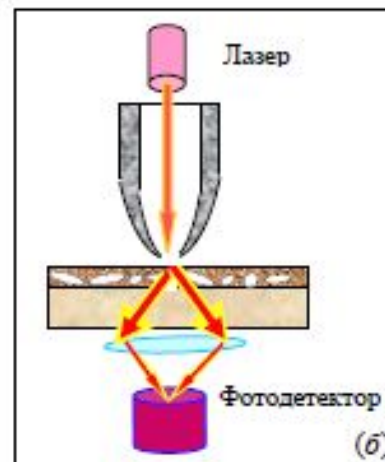
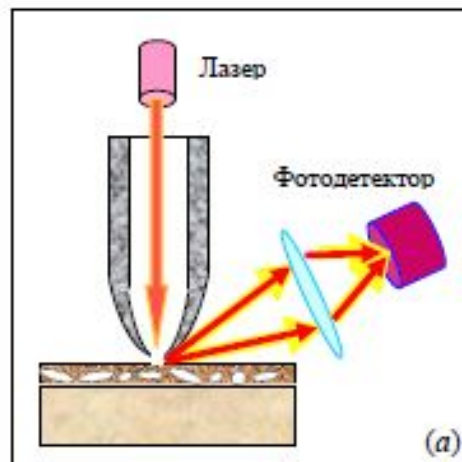
∅ Контролируется амплитуда резонансных колебаний кварцевой вилки, которая зависит от силы взаимодействия зонда с поверхностью

Пространственное разрешение СБОМ

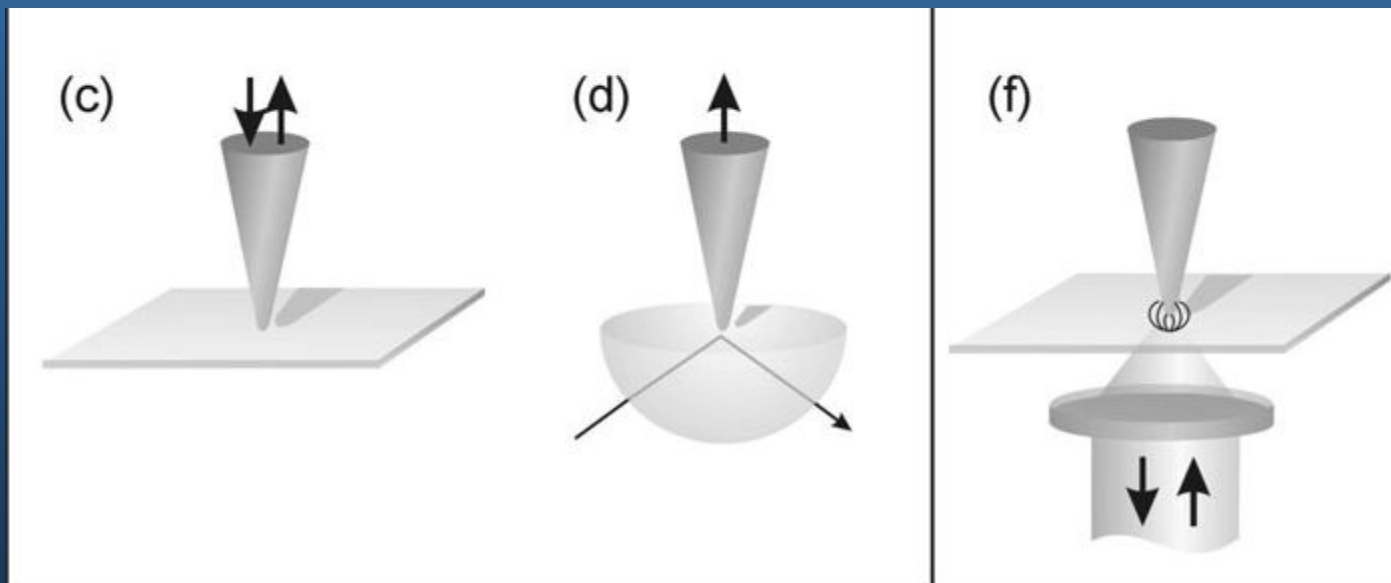
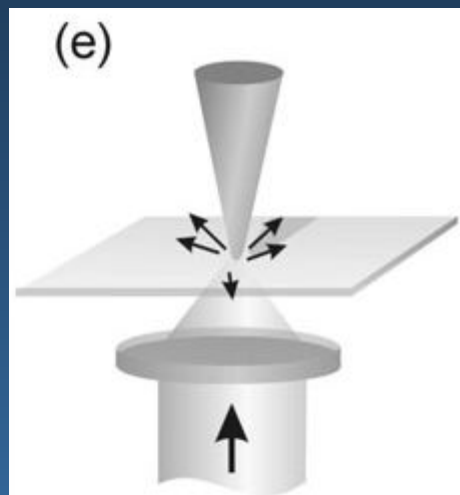
- Зависит от нескольких факторов
 - ǎ С апертурными зондами
 - Радиус апертуры зонда 20–200 нм
 - Радиус кончика зонда с покрытием
 - Толщина скин-слоя Al покрытия > 5 нм
 - Предельное полученное разрешение близко к расчетному ≈ 12 нм
 - ǎ С безапертурными зондами
 - Радиус закругления кончика зонда < 5 нм
 - Возможность получить практически атомарное разрешение
 - ǎ Соотношение сигнал/шум

Режимы работы СБОМ

10

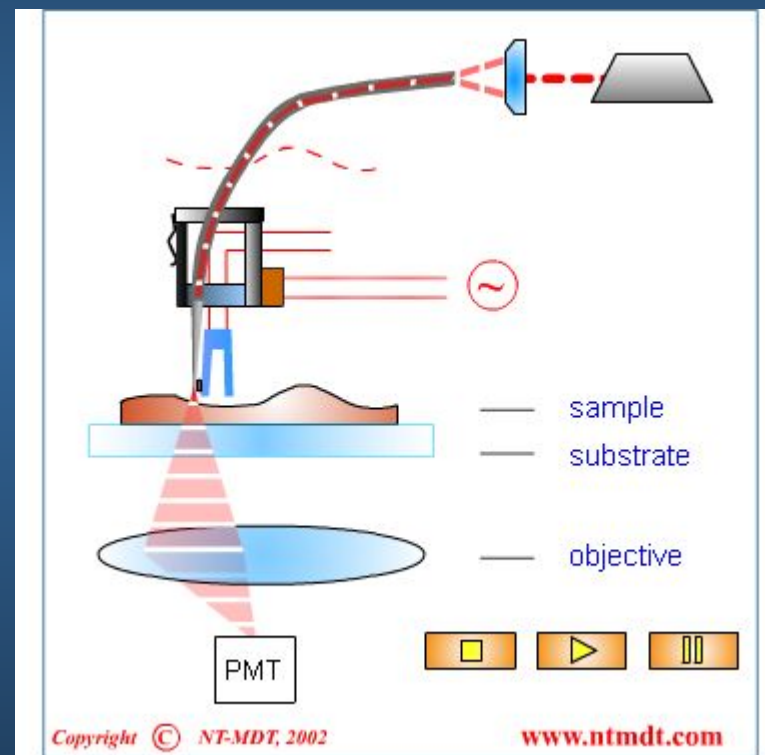


Режимы работы СБОМ



Работа СБОМ в проходящем свете

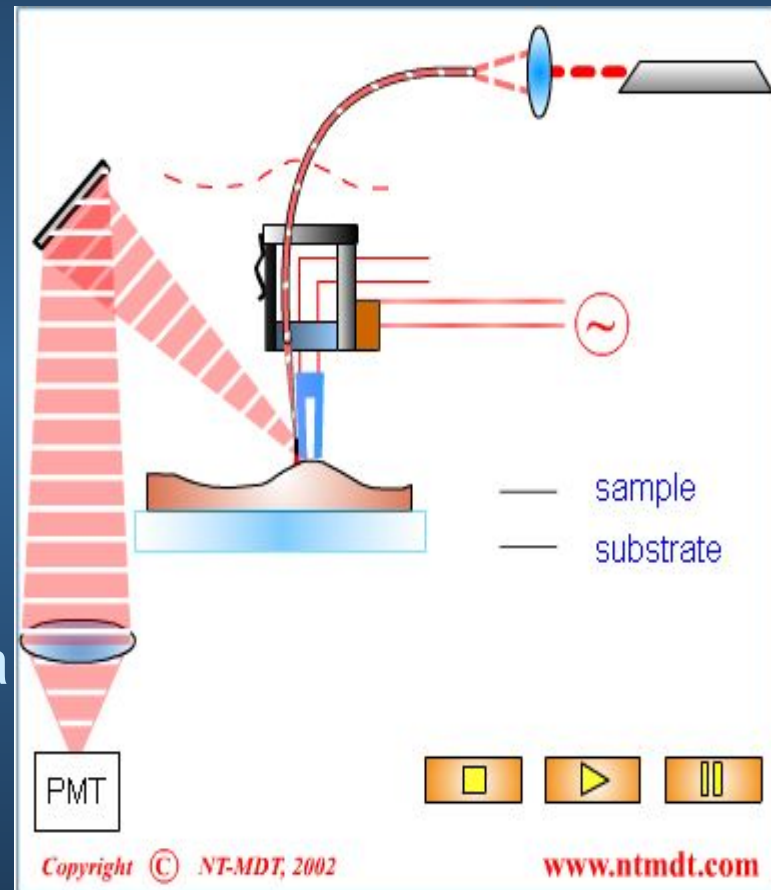
- Тонкие прозрачные образцы
- ∅ Зонд создает локализованное излучение ближнего поля вблизи поверхности образца
- ∅ Прошедший свет фокусируется оптической системой микроскопа и детектируется ФЭУ в области дальнего поля
- ∅ В процессе сканирования одновременно строится рельеф поверхности и величина интенсивности прошедшего света

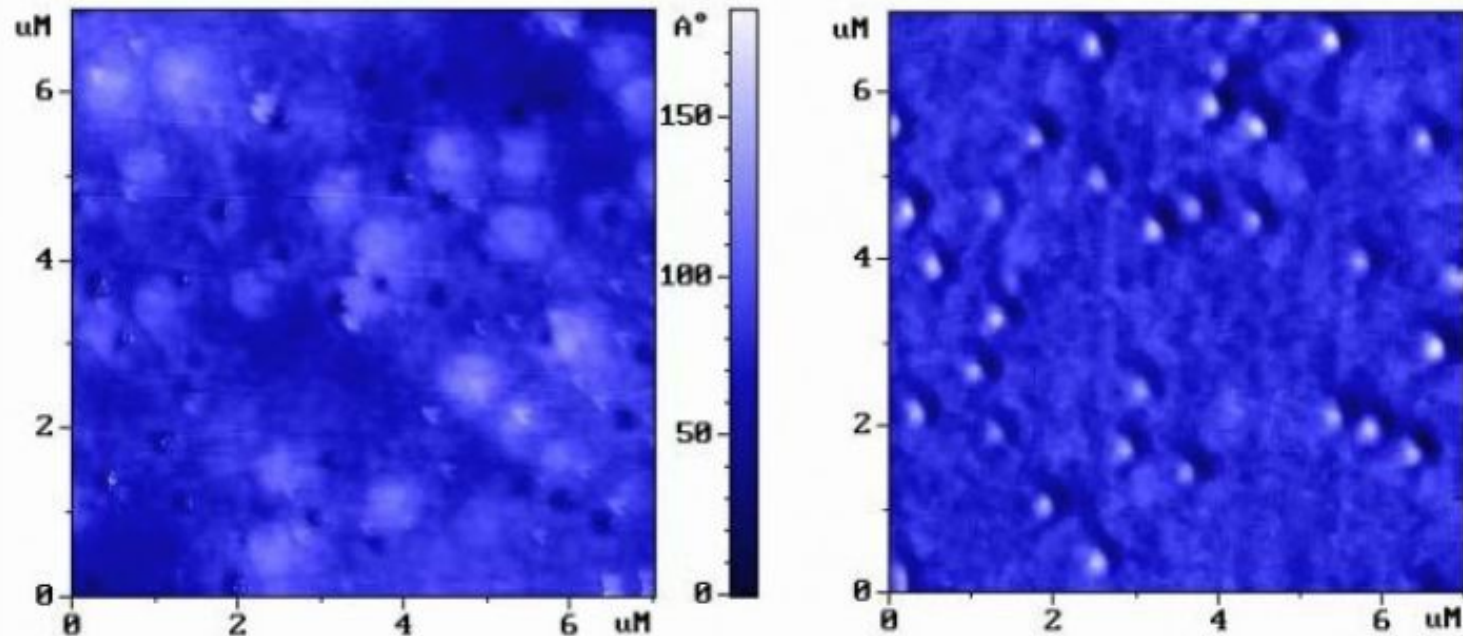


Работа СБОМ в отраженном свете

Непрозрачные образцы

- ∅ Зонд создает локализованное излучение ближнего поля вблизи поверхности образца
- ∅ Отраженный свет фокусируется оптической системой микроскопа и детектируется ФЭУ в области дальнего поля
- ∅ В процессе сканирования одновременно строится рельеф поверхности и величина интенсивности отраженного света





“Shear force” АСМ изображение рельефа поверхности (слева) и ближнепольное оптическое изображение (справа) образца с квантовыми точками InAs [12]

Пример изображения поверхности и распределения оптических свойств на поверхности InAs

Контраст в СБОМ

Регистрируемые величины

1. Интенсивность

- Показатель преломления
- Коэффициенты поглощения/отражения

2. Поляризация

- Двулучепреломление
- Дихроизм
- Магнито- и электрооптические эффекты

3. Длина волны

- Флюоресценция и фосфоресценция
- Рамановская спектроскопия

СБОМ, флуоресцентный метод

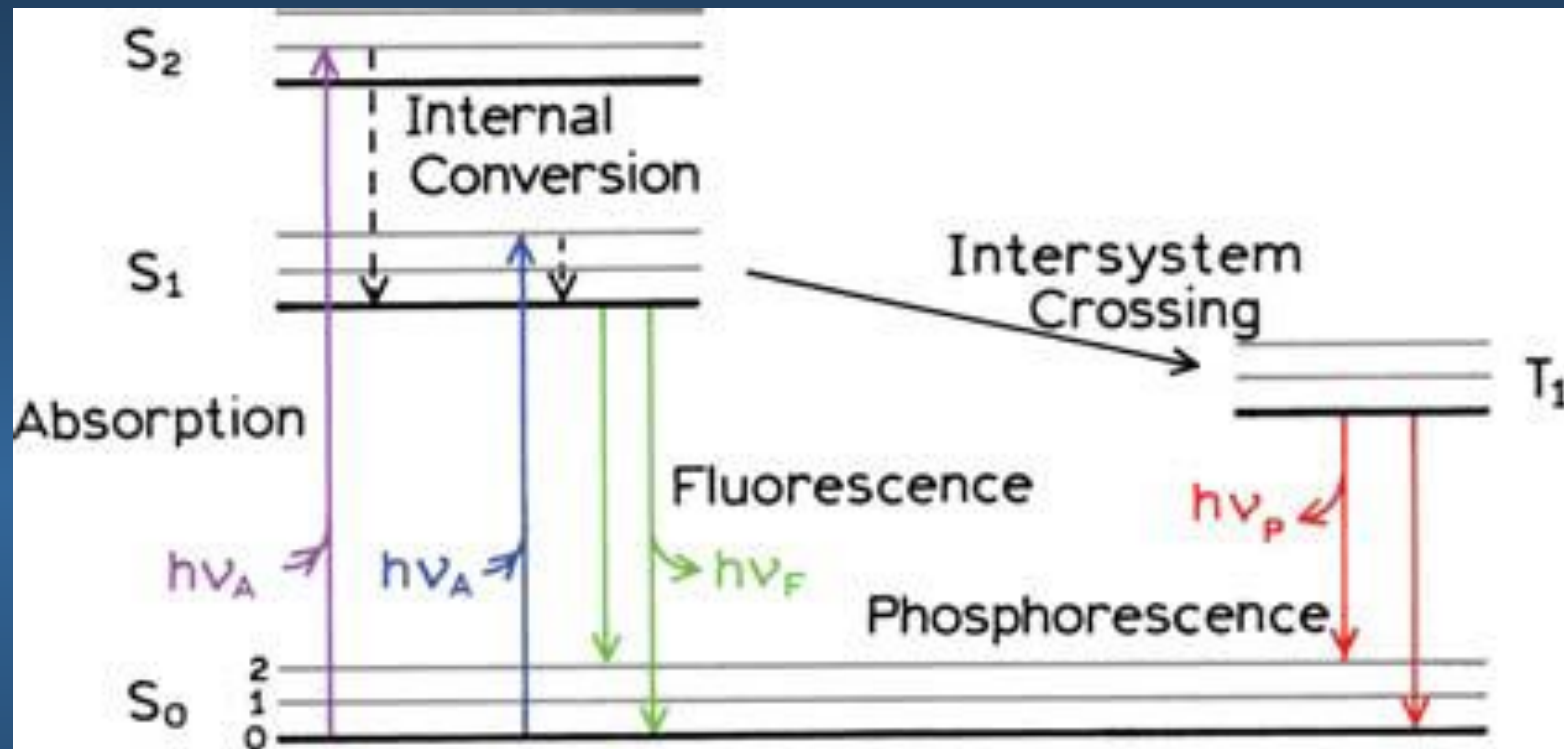
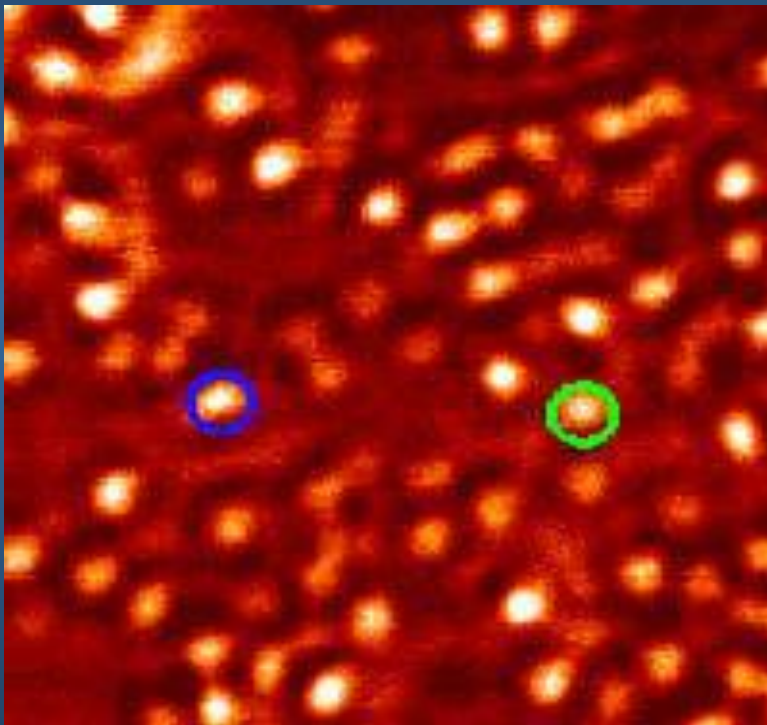


Диаграмма поясняющая процессы возбуждения, флуорисценции и фосфоресценции.

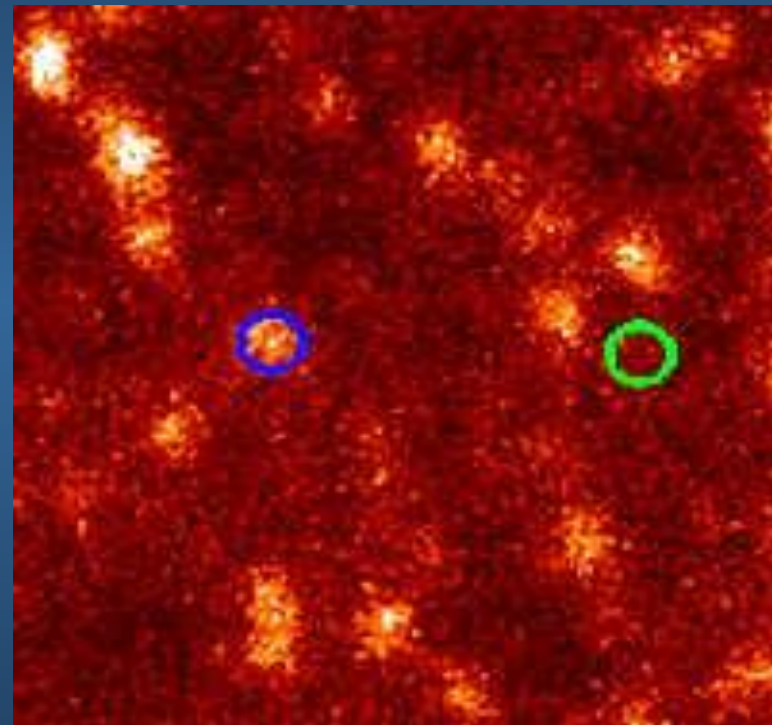
Примеры СБОМ изображений: латексные шарики

18

5x5 мкм



Проходящий свет

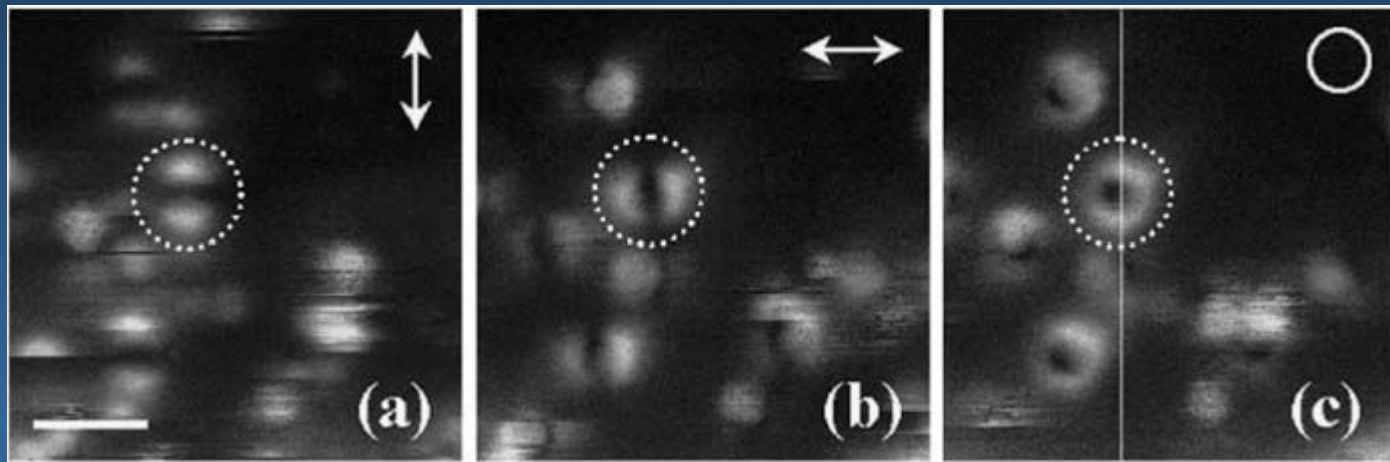


Флюоресценция

Особенности исследования флуоресценции методом ближнепольной оптики

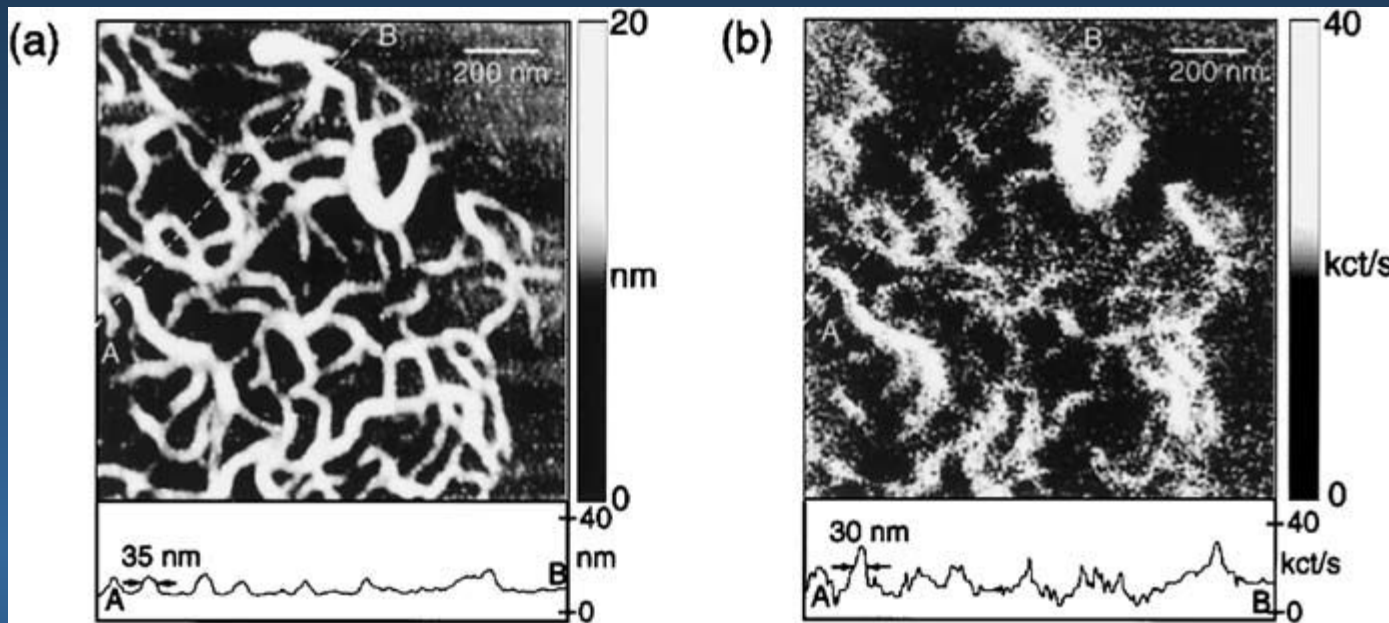
- Влияние поляризации на излучение отдельных молекул
- Влияние расстояния зонд - молекула на характер флуоресценции
- Возможность передачи возбуждения от одной (донорной) молекулы к другой (акцептор)
- Усиление поля безапертурным зондом.
- Введение красящих молекул в нефлуорисцирующие материалы.

СБОМ, флуоресцентный метод



Серия картинок фотолюминесценции отдельных молекул DiIC18 включенных в пленку РММА толщиной в 10-нм. Поляризация возбуждающего излучения менялась на противоположную (а) и (b) и затем на круговую. Видно соответствующее изменение излучения молекулы. Молекула обведенная кругом имеет дипольный момент перпендикулярный плоскости образца
Масштабная метка - 300 нм.

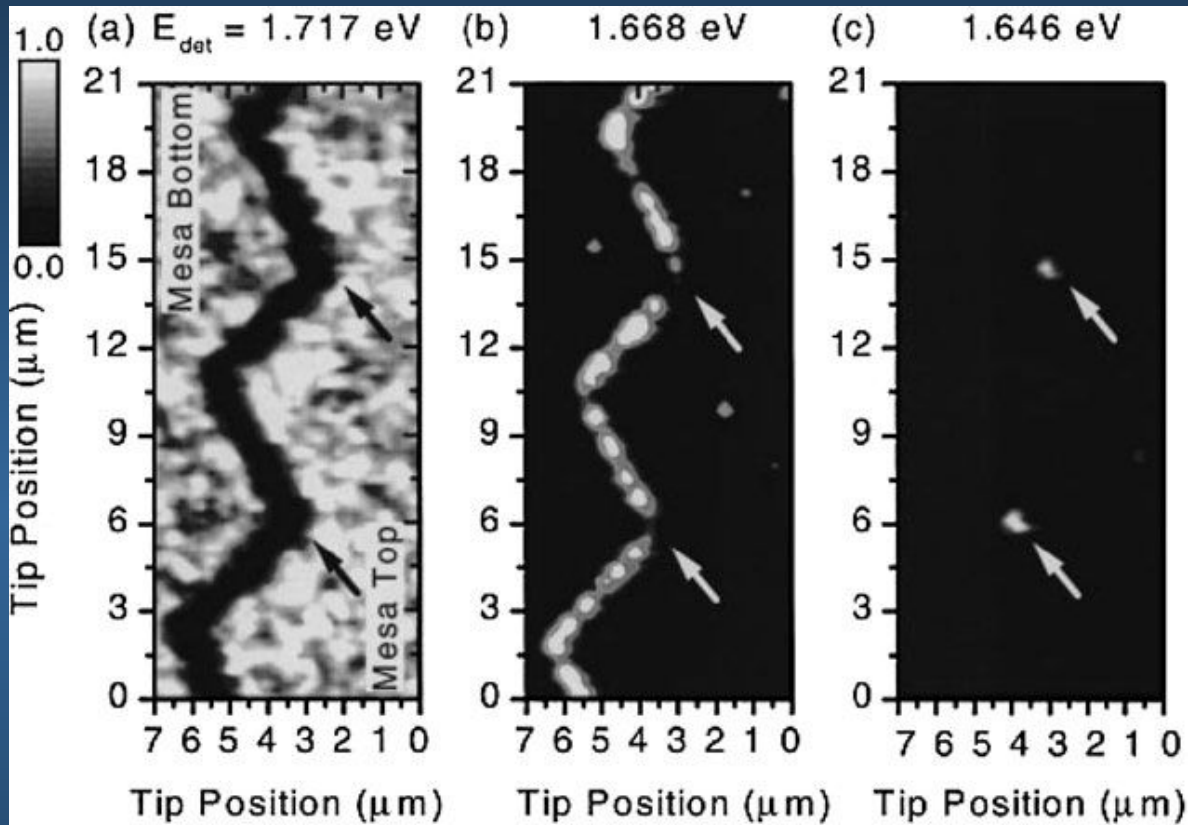
СБОМ, флуоресцентный метод



Одновременное топографическое - (a) и флуоресцентное ближнеплльное изображение с использованием металлического зонда-усилителя - (b) агрегированного состояния молекул красителя в пленке PVS на стеклянной подложке. Топографическое сечение вдоль линии (A-B) дает ширину на полувысоте 35-нм для выделенной особенности и соответствующую 30-нм FWHM для флуоресцентного изображения

Использование металлического зонда приводит к усилению градиента поля вблизи его острия что в свою очередь значительно увеличивает интенсивность процессов связанных с полевым возбуждением - флюоресценции и резонансным возбуждением плазмонов. В этом случае удается получить разрешение до 30 нм в режиме флюоресценции.

СБОМ, полупроводники



Картина ближнепольной фотолюминесценции при низкой температуре (10 K) квантовых точек и квантовой проволоки записанные при различных энергиях регистрации в схеме (облучение/регистрация: (a) фотоэмиссия квантовой плоскости, (b) фотоэмиссия квантовой проволоки и (c) фотоэмиссия из квантовых точек.

СБОМ, Рамановская спектроскопия

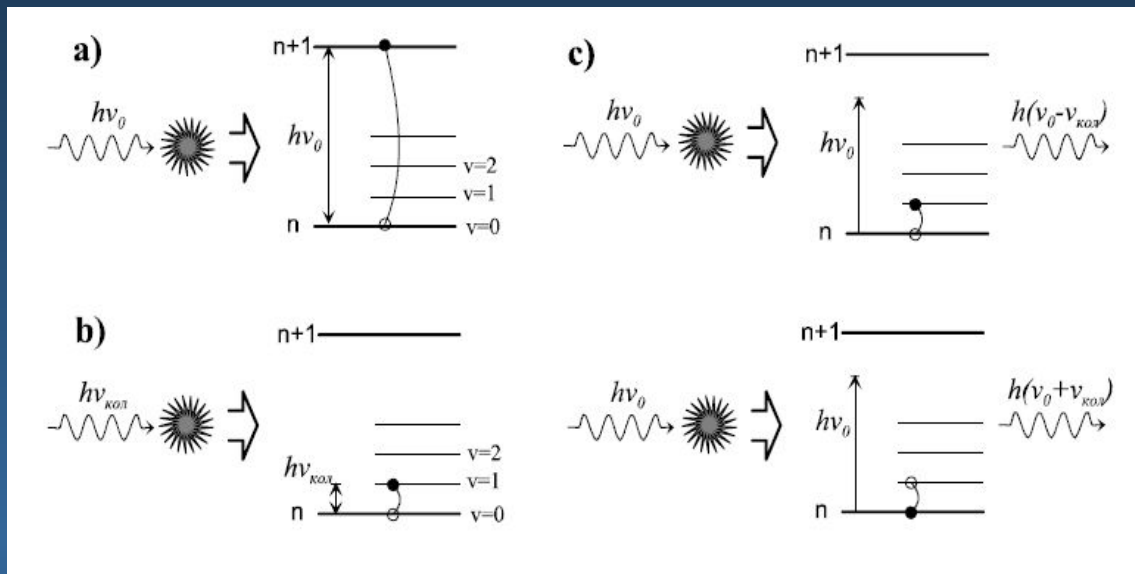
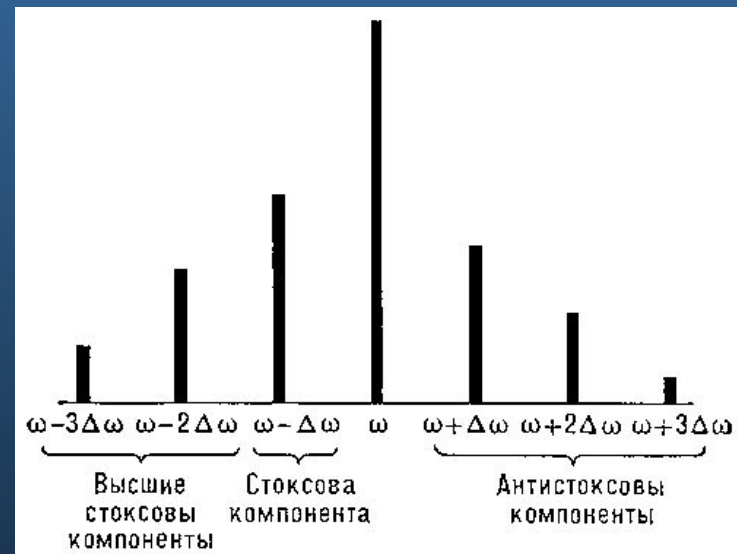


Схема процессов при взаимодействии излучения с веществом: *a* – поглощение в оптической области; *b* – поглощение в ИК-области; *c* – комбинационное рассеяние света, сверху – стоксово, внизу – антистоксово

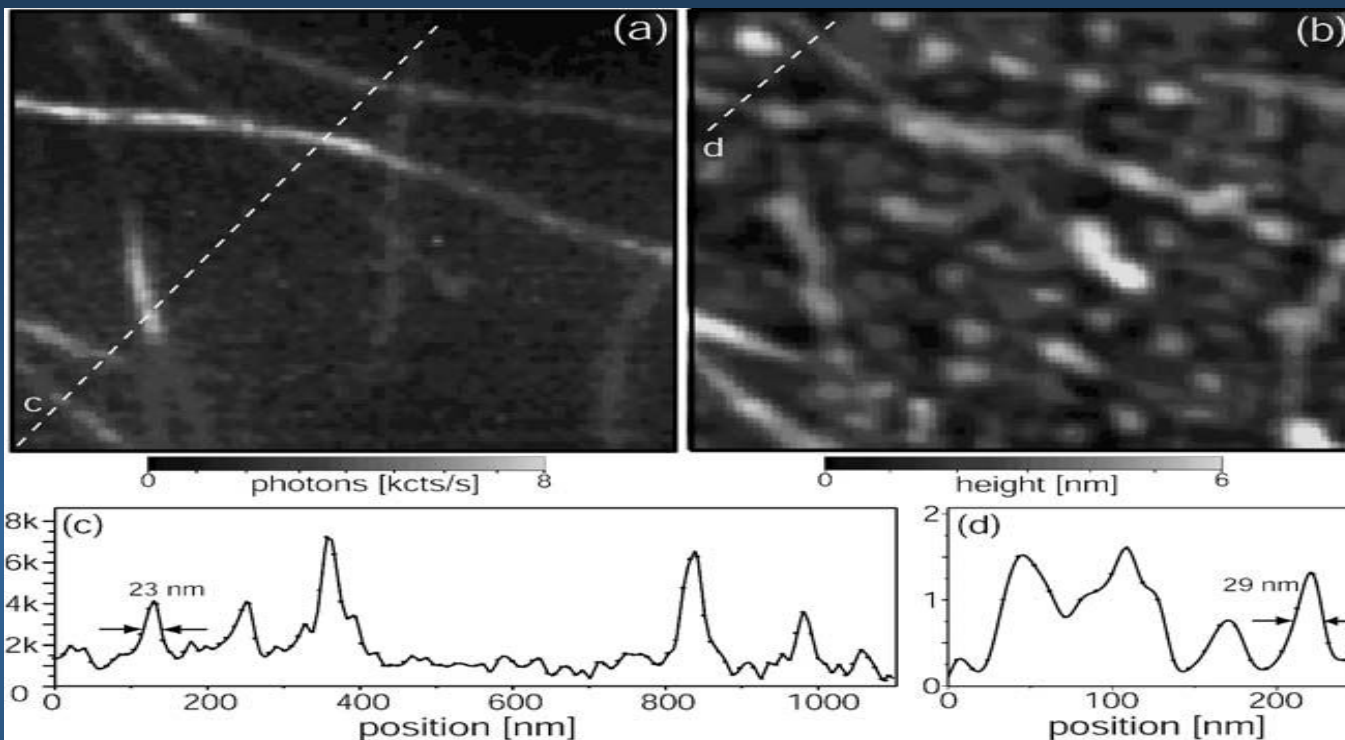
Спектральные линии-спутники сопровождают каждую линию первичного света.

Сдвиг спутников по частоте относительно первичной линии характеризует рассеивающее вещество и равно собственным частотам молекулярных колебаний.

Спутники представляют собой две группы линий, расположенных симметрично относительно возбуждающей линии.



СБОМ, Рамановская спектроскопия

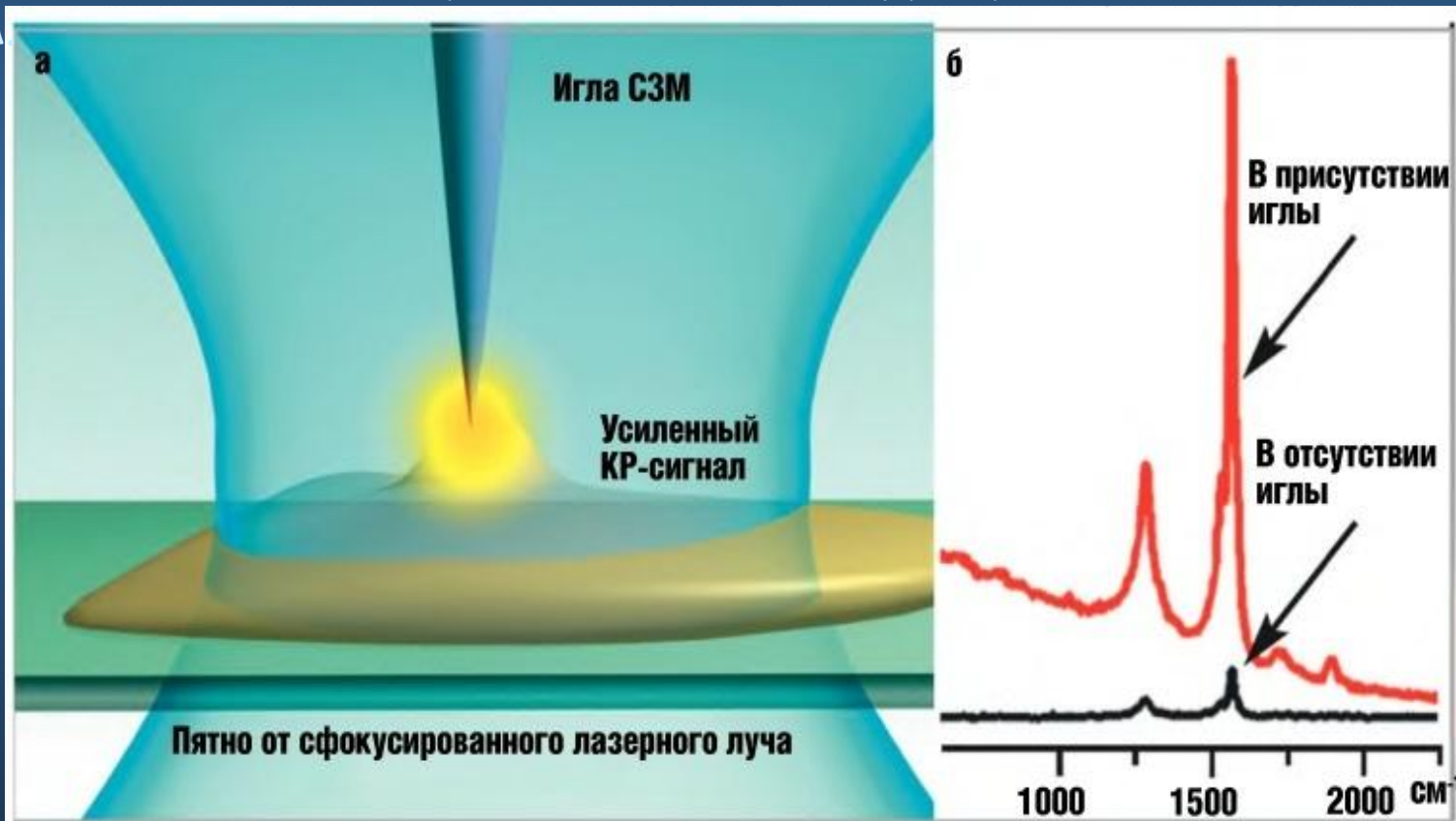


Высокоразрешающая Рамановская карта (a) и одновременно детектируемая топографическая карта (b) одностенной фуллереновой трубки (SWNT) на стекле. Область сканирования $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Рамановский спектр записывался при возбуждении лазером 633 nm. Дополнительные топографические структуры не дают вклад в рамановский спектр подтверждая высокую химическую селективность метода

(c) Внизу сечения вдоль пунктирной линии. Высота трубки 1.4 nm. Величины по оси - У количество счетов фотонов для рамановской спектроскопии и высота в нанометрах для топографии.

Использование КР вместе с зондовым методом для увеличения разрешающей способности метода и увеличения интенсивности спектра КР.

Использование зонда уменьшает анализируемую область с 300 до 10 нм



СБОМ, Рамановская спектроскопия

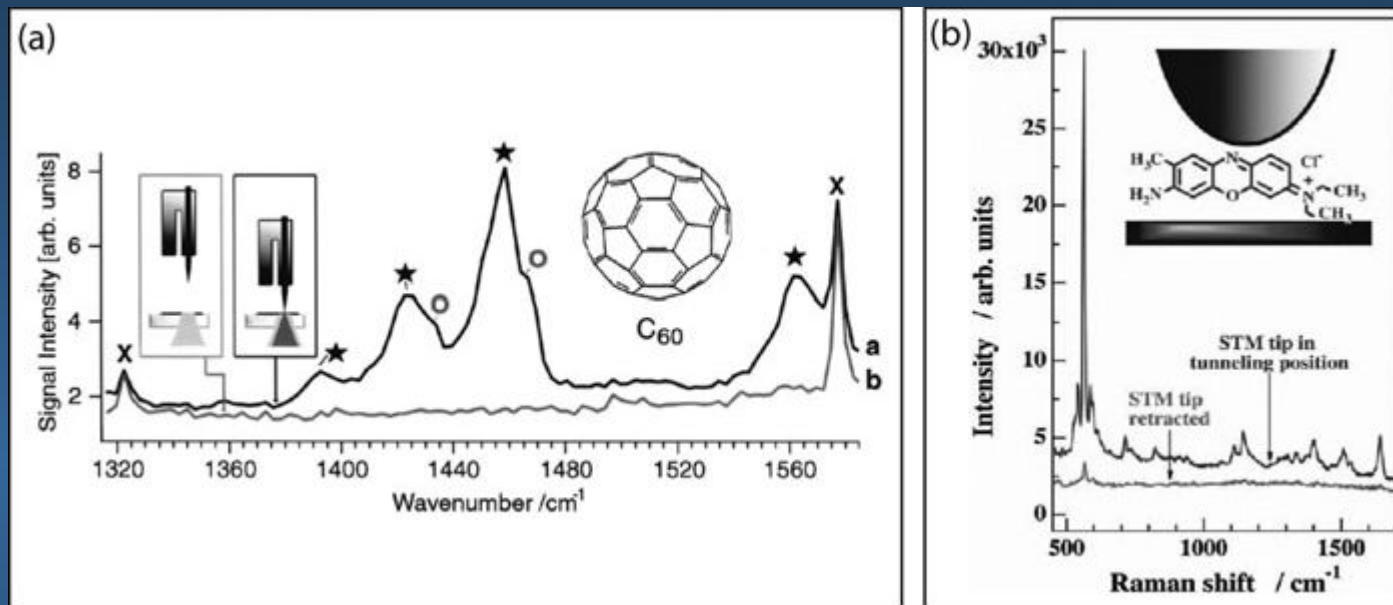
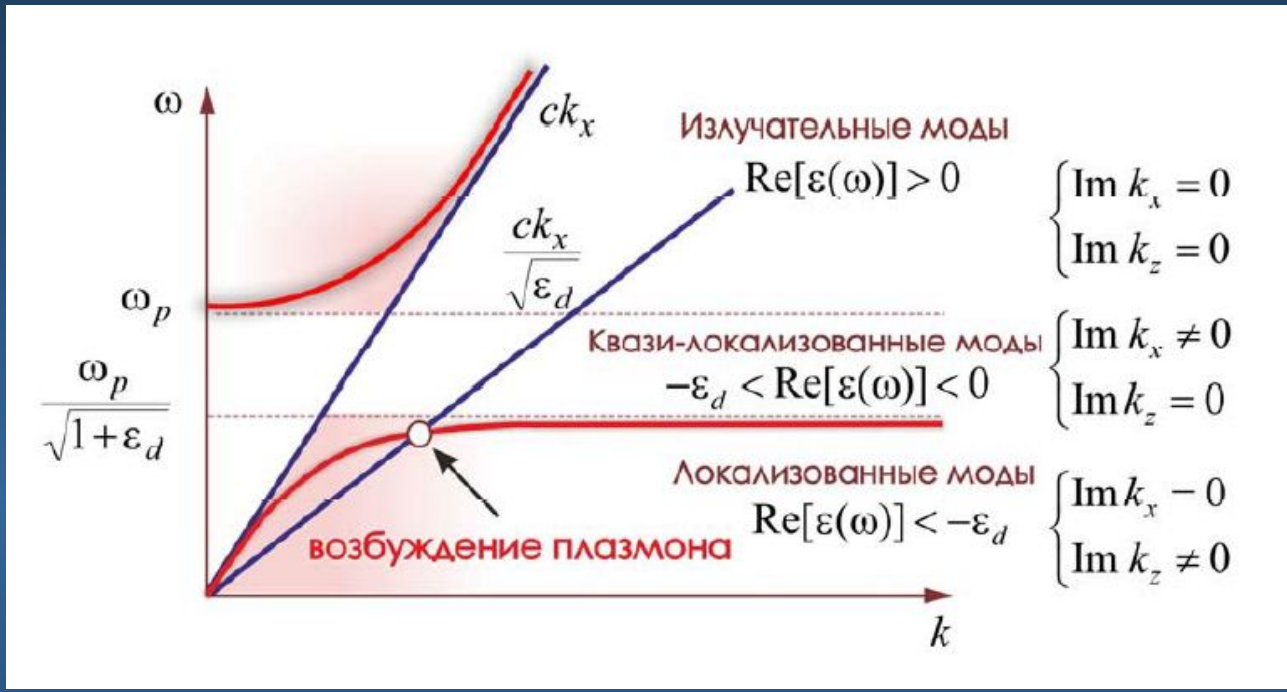


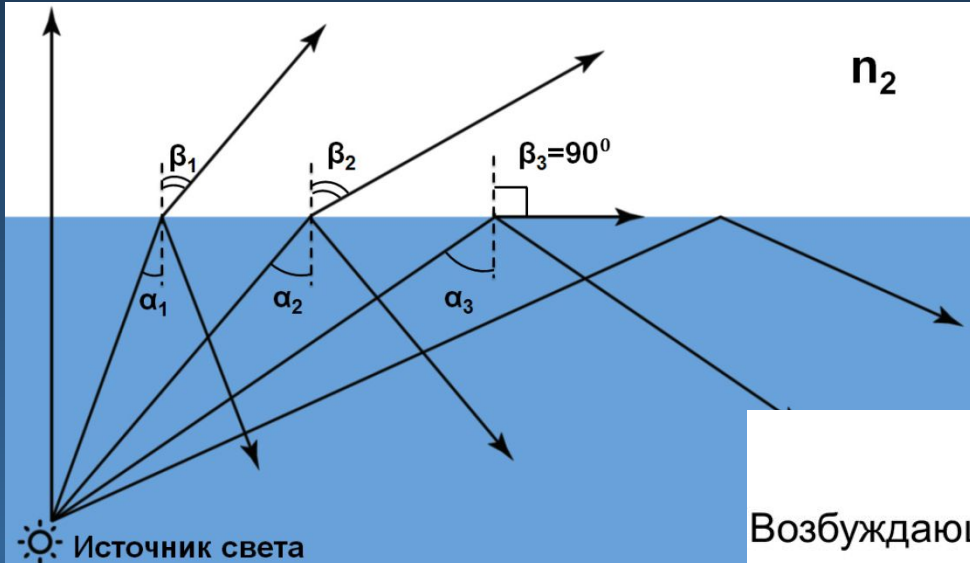
Рисунок показывающий степень усиления рамановского спектра с помощью металлического зонда по сравнению с полученным без усиления для пленки (а) молекул C₆₀ на стекле и (б) молекул красителя (Brilliant Cresyl Blue) на поверхности золотой пленки

Условия возникновения плазмонов



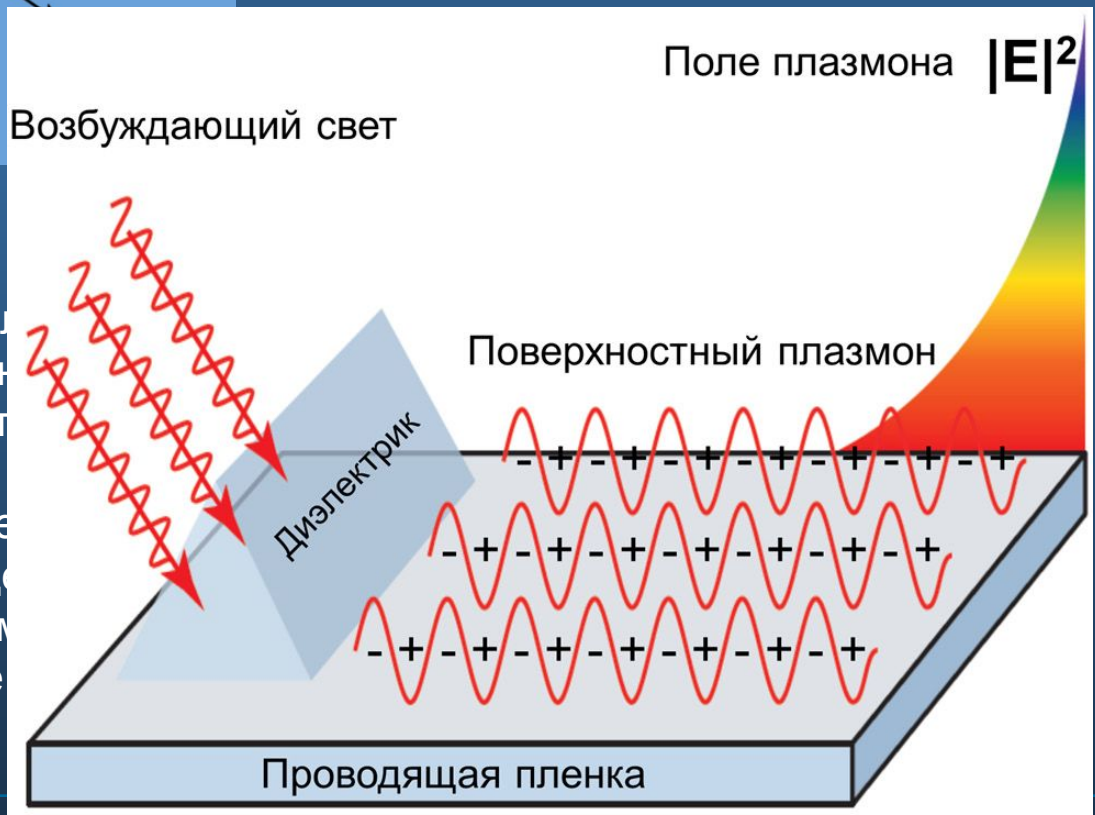
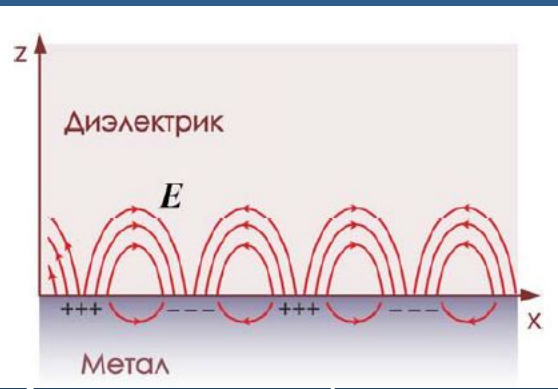
Дисперсионные соотношения для излучательных, квазилокализованных и локализованных мод

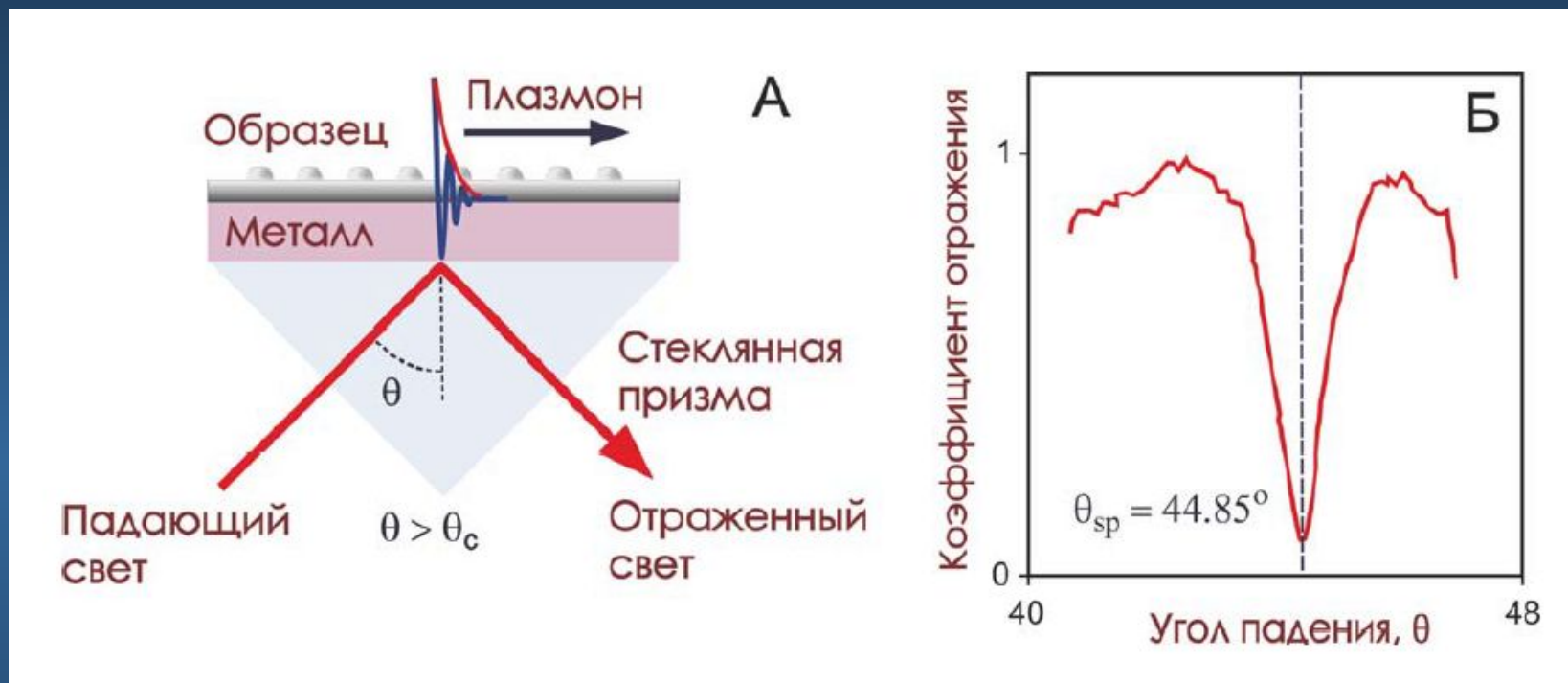
Возбуждение делокализованных плазмонов



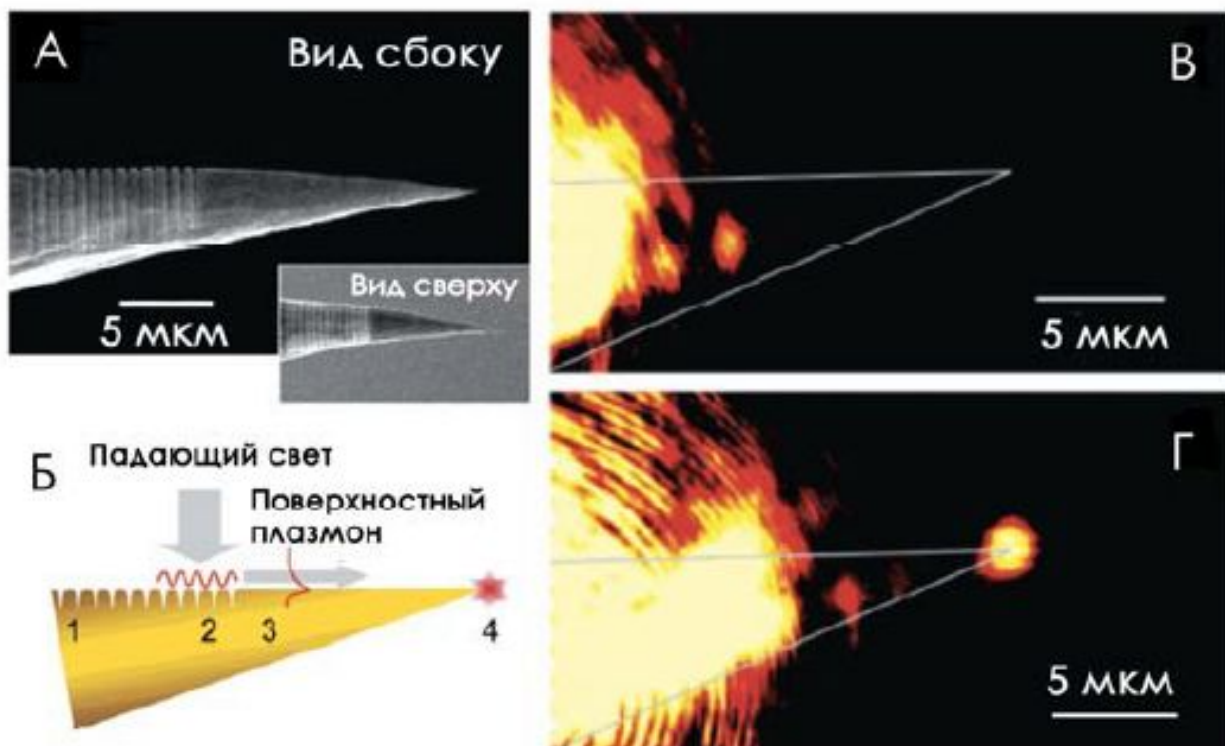
Отражение света при прохождении света из более оптически плотной среды в менее оптически плотную среду

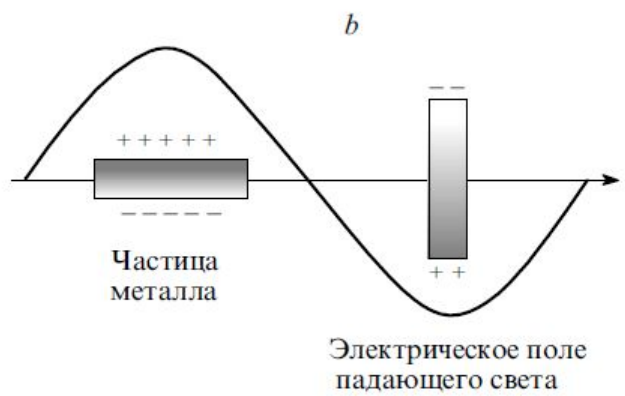
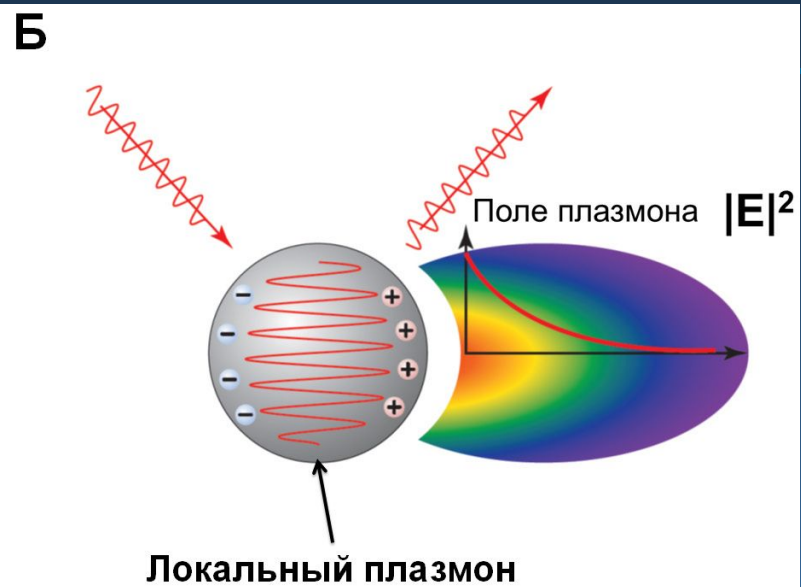
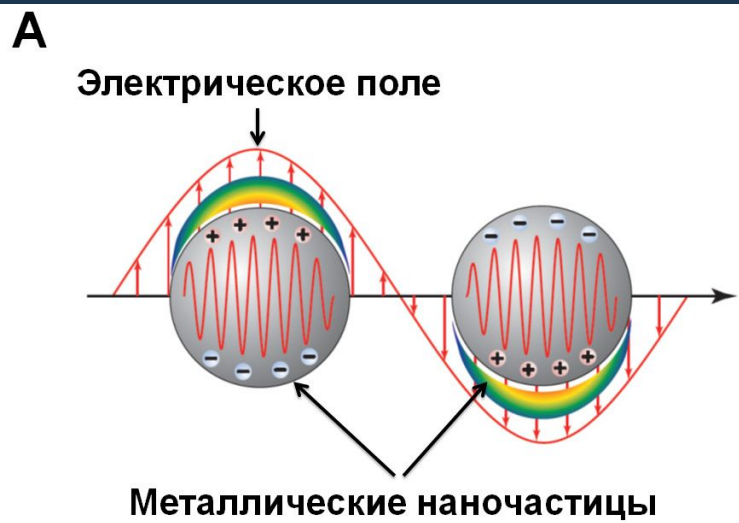
Если градиент поля на поверхности металла в среде возбуждения поверхности будет в $\sqrt{2}$ раз меньше





А – Схема Кречмана для возбуждения поверхностного плазмона, Б – зависимость отражения света от угла падения в схеме Кречмана.

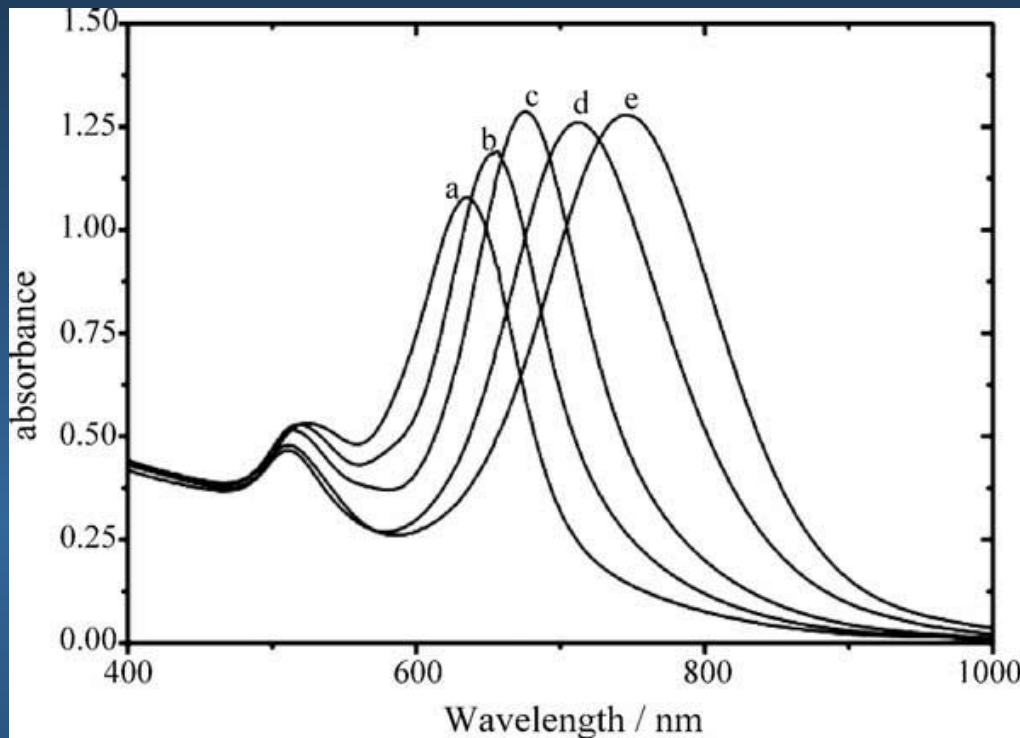




Возбуждение поверхностных плазмонов электромагнитной волной возможно в случае равенства волнового вектора плазмона и проекции волнового вектора излучения (электрической составляющей) на параллельную поверхности ось x . Сильнее всего с электронами в проводящей пленке взаимодействует плоско поляризованная волна, у которой вектор электрического поля лежит в плоскости падения (π -поляризованная волна)

При возникновении поверхностного плазмонного резонанса (ППР) часть энергии излучения поглощается на спектрах поглощения наблюдается пик при соответствующей длине волны

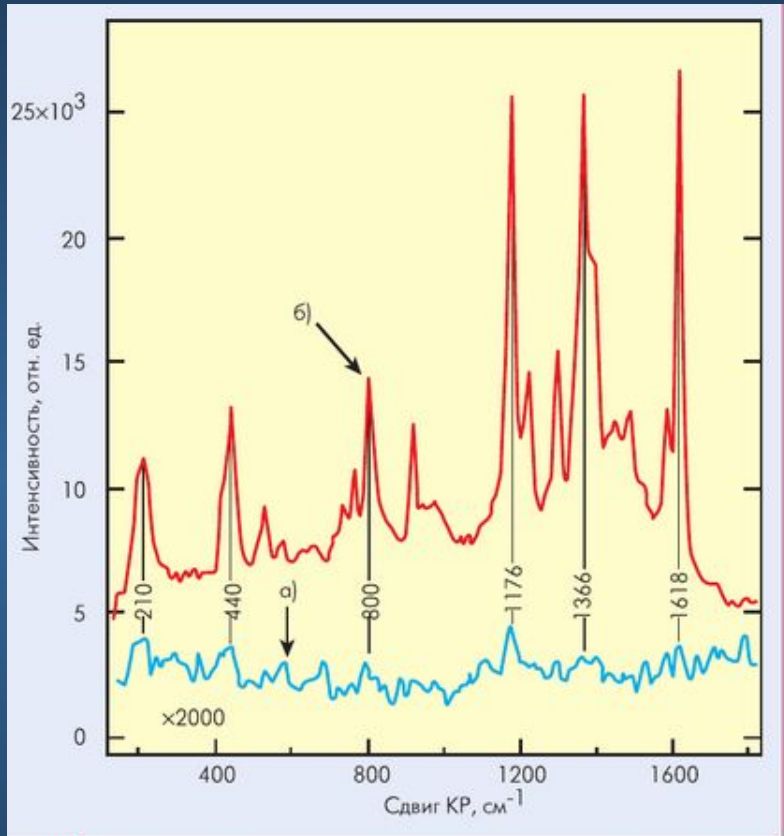
Зависимость ППР от размера и геометрии частиц



Линии спектра поглощения для наностержней золота

с различным соотношением длины и диаметра. С удлинением цилиндра при фиксированном диаметре основания полоса поглощения для поперечного плазмона сдвигается в коротковолновую область и ее интенсивность уменьшается, а полоса ППР продольного плазмона смещается в длинноволновую область и ее интенсивность растет

Гигантское комбинационное рассеяние и плазмоны



Два механизма усиления сигнала при ППР

существует два основных механизма увеличения сечения взаимодействия излучения с адсорбированными молекулами:

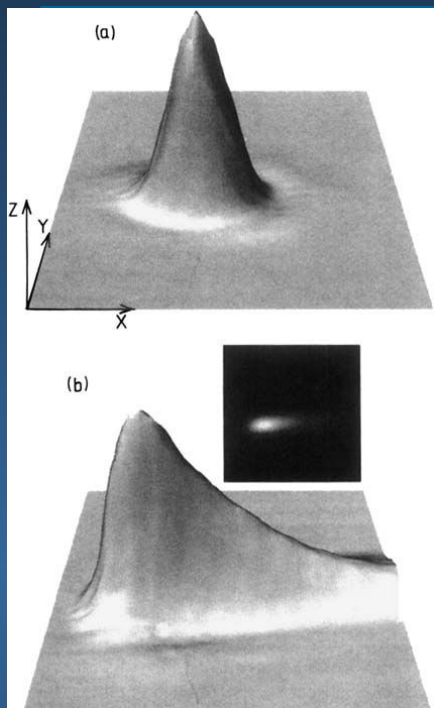
- **первый** – электромагнитный механизм, который состоит в том, что возбуждение поверхностного плазмона вызывает усиление электрического поля вокруг наноразмерных металлических структур
- **второй** - химическая модель предполагает появление новых электронных состояний при хемосорбции, и возможность переноса заряда между исследуемой молекулой и металлической наночастицей. Данная модель объясняет возможное различие относительных интенсивностей и числа полос в спектре ГКР и в спектре КР одного и того же вещества

Усиление сигнала комбинационного рассеяния от красителя MGITC (malachite green isothiocyanate), нанесенного на золото:

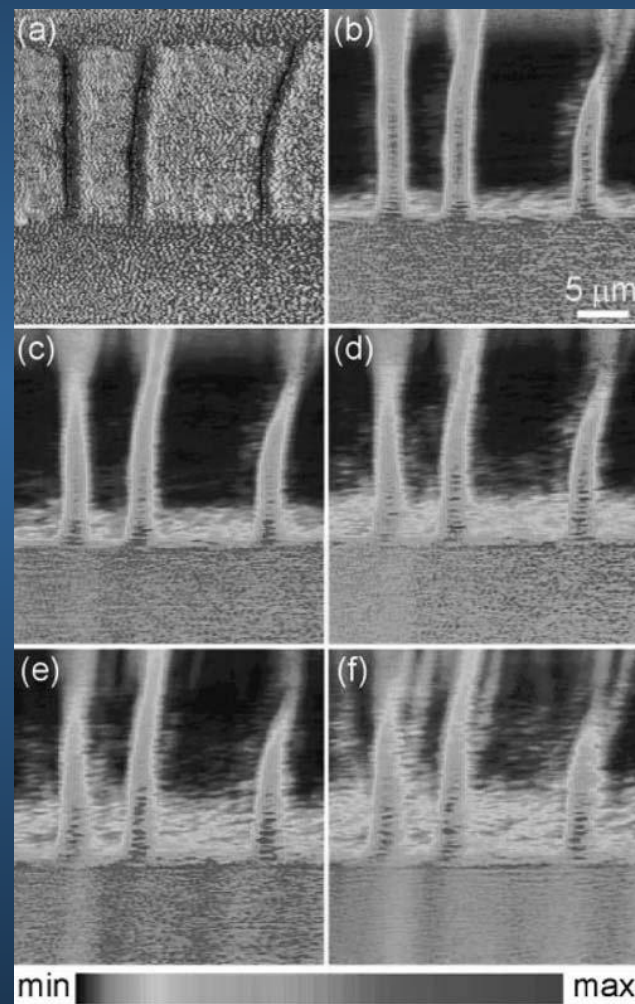
а – спектр, полученный без подвода иглы;

б – спектр после подвода металлической иглы

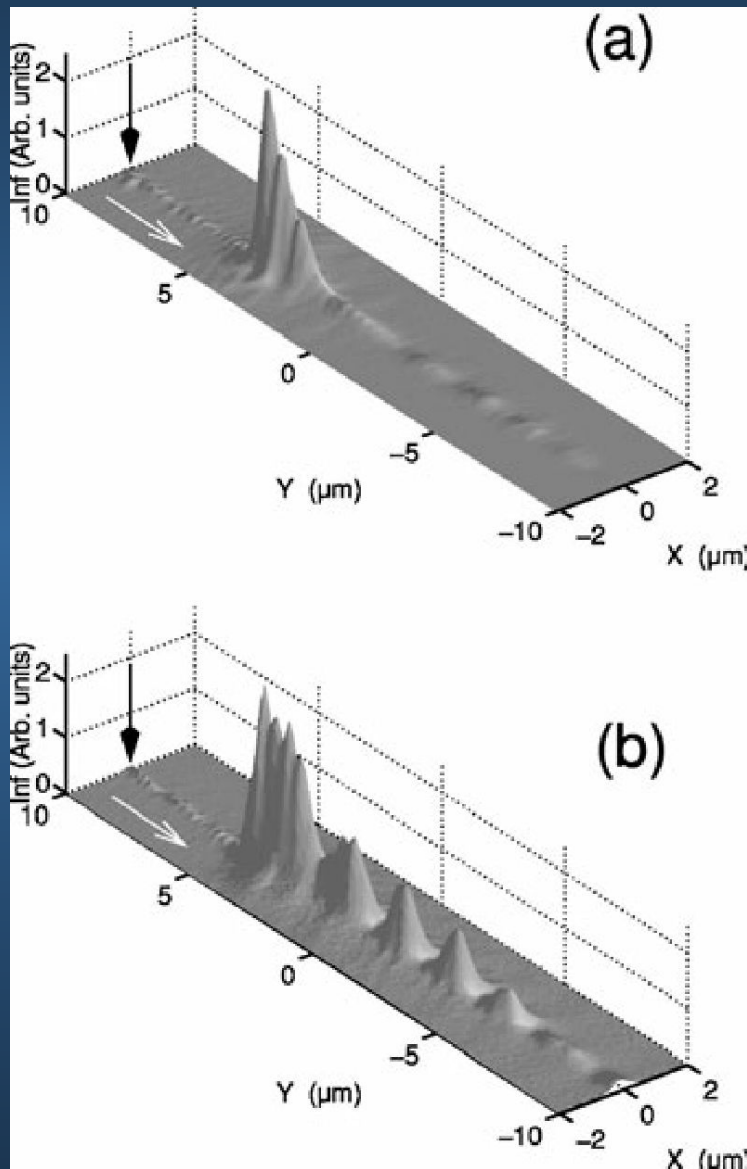
СБОМ, плазмоны



Поверхностные направляющие движения плазмонов вдоль каналов образованных сжатием золотой поверхности. (a) - Топографическое изображение ($30 \mu\text{m}$ на $30 \mu\text{m}$) каналов. (b-f) - интенсивность поверхностных плазмонов записанная стекловолонным зондом при возбуждении длинами волн: 713 nm , 750 nm , 785 nm , 815 nm , и 855 nm , соответственно.



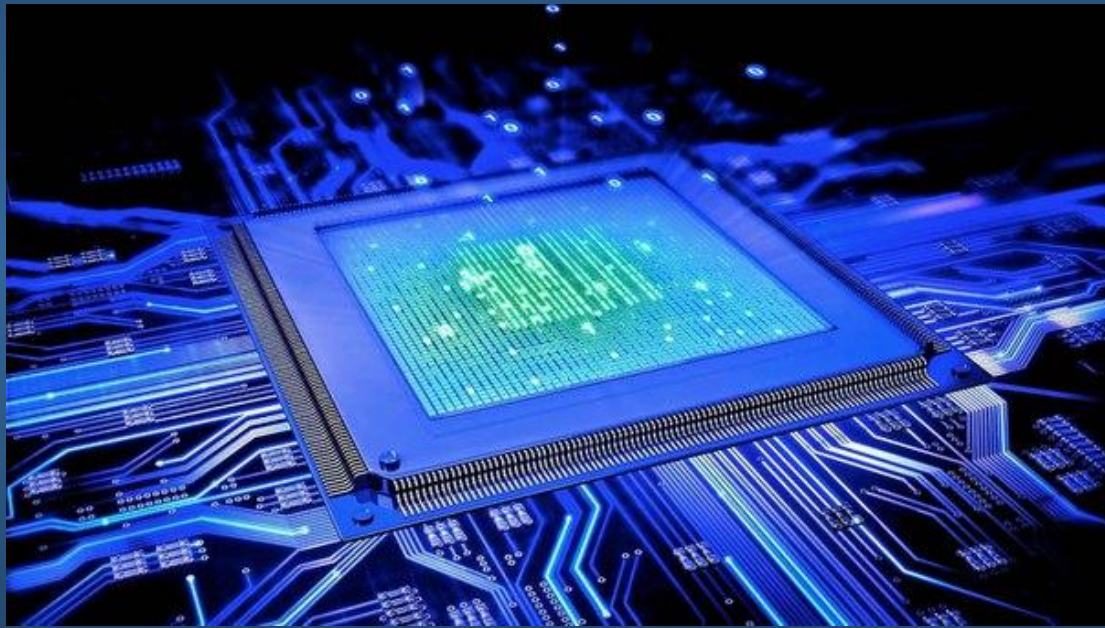
Трёхмерное представление распределения интенсивности затухающего ближнего поля при полном внутреннем отражении в призме a) и b) то же при напылении пленки серебра толщиной 53 nm на поверхности призмы. Скан $40 \mu\text{m}$ $40 \mu\text{m}$. Экспоненциально затухающий хвост связан с распространением плазмонов. Картинка между - двухмерная фотография области сканирования.



Зависимость распространения оптического волнового возбуждения мезоскопической проволочной структурой от ее диэлектрических свойств

Черной стрелкой отмечено место ввода оптического излучения. А) – гетероструктура проволоки не пропускает излучение В) – изменение диэлектрических свойств приводит к распространению волны на ~ 10 мкм

Российский процессор с элементами оптоэлектроники на основе наночастиц соединений меди. Впервые было показано возможность использования меди для создания структур работающих с плазмонами и поляритонами.



Исследования МФТИ создают фундамент для начала практического использования медных нанофотонных и плазмонных компонентов, которые уже в ближайшем будущем будут использованы при создании светодиодов, нанолазеров, высокочувствительных сенсоров и датчиков для мобильных устройств, высокопроизводительных оптоэлектронных процессоров, насчитывающих до нескольких десятков тысяч ядер, для видеокарт, персональных компьютеров и суперкомпьютеров.