БЛИЖНЕПОЛЬНАЯ РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ: ПРЕОДОЛЕНИЕ ДИФРАКЦИОННОГО ПРЕДЕЛА

NEARFIELD-RAMAN – IMAGING BEYOND THE DIFFRACTION LIMIT

Д-р Т.Диинг, д-р У.Шмидт, д-р С.Бройнингер
Dr. T.Dieing, Dr. U.Schmidt, Dr. S.Breuninger

Некоторые исследовательские задачи требуют получения информации о рамановских спектрах с разрешением ниже дифракционного предела (менее 200 нм). В таких случаях оптимально применение микроскопов (рис.1), позволяющих преодолеть дифракционный предел путем объединения преимуществ различных технологий измерения.

Some applications require Raman information with resolutions below the diffraction limit (< 200 nm). Microscope systems which combine several microscopy techniques within one microscope (fig.1) setup are ideally suited for these purposes due to the possibility to overcome the diffraction limit by combining the advantages of different imaging techniques.

Ближнепольная рамановская спектроскопия – комбинированный метод, который обеспечивает связь информации о рамановских спектрах с изображениями высокого разрешения, полученными с помощью сканирующей ближнепольной оптической микроскопии (СБОМ). Как правило, возможно сканирование с разрешением менее 100 нм. Уникальная комбинация высокоскоростного спектрометра с зондовой СБОМ-системой позволяет получать за один цикл измерений высококачественные изображения, содержащие спектральную информацию.

ПРИНЦИП РЕАЛИЗАЦИИ БЛИЖНЕПОЛЬНОЙ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

При измерениях лазерный луч фокусируется СБОМ-зондом в "ближнем поле" (переменном поле затухающих колебаний) на противоположной стороне диафрагмы (рис.2). По мере перемещения образца пьезоприводом выполняется последовательное сканирование с одновременной регистрацией спектральной информации и получением гиперспектрального изображения. Оптическое разрешение сканирования определяется диаметром апертуры (менее 100 нм). Поддержание отклонения луча постоянным, подобно контактному режиму АСМ, обеспечивает стабильный контакт зонда с поверхностью образца. Таким образом, одновременно

Рис.1. Конфокальный микроскоп alpha300 RS для ближнепольной рамановской спектроскопии

Fig.1. Confocal Raman Microscope alpha300 RS for Nearfield-Raman Imaging

Рис. 2. Принципиальная схема системы ближнепольной рамановской спектроскопии компании WITec

Fig. 2. Working principle of WITec Nearfield-Raman Imaging

с ближнепольным рамановским сканированием регистрируется информация о геометрии поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве примера применения ближнепольной рамановской спектроскопии рассмотрим

Рис. 3. Параметры измерительной системы

Fig. 3. Parameters of the Nearfield-Raman measurement

измерения чешуек, образовавшихся при расщеплении графита (рис.3).

На рис.4 представлена рамановская спектрограмма в одной точке образца, полученная при сканировании СБОМ-зондом со временем интегрирования 5 с на спектр. По линии сканирования, обозначенной на рис.5а красным,

Nearfield-Raman Imaging is an exceptional combined microscopy technique which links chemical Raman information to high resolution Scanning Nearfield Optical Microscopy (SNOM). It allows for the acquisition of complete high-resolution confocal Raman images. Typically, lateral resolutions of below 100 nm can be achieved. Through the unique combination of a high-throughput spectroscopic system with the cantilever-based SNOM technique, an unrivaled sensitivity and imaging quality can be provided by a single microscope setup.

THE NEARFIELD-RAMAN IMAGING PRINCIPLE

The excitation laser light is focused through the SNOM-tip

resulting in a "nearfield" (evanescent field) on the far side of the aperture (fig.2). While the sample is moved on a piezo-driven scan stage, the transmitted light is spectroscopically detected point by point and line by line in order to generate a hyperspectral image. The optical resolution of the transmitted light is thereby only limited by the diameter of the aperture (< 100 nm). Using a beam deflection setup as in AFM contact mode, it is ensured that the cantilever is always in contact with the sample. In this way the topography is recorded simultaneously to the Nearfield-Raman measurement.

EXPERIMENTAL RESULTS

A sample of an exfoliated graphite flake was investigated by Nearfield-Raman (fig.3). An exemplary Raman spectrum was acquired through the SNOM-tip with 5 seconds total integration time per spectrum (fig.4). Along a line trace indicated in Red in fig.5a the Raman signal of the graphite flake was analyzed through the integrated intensity of the G-Band (near 1600 rel. cm^{-1}). The dimensions of the graphite flake can be displayed by plotting the increase in the intensity relatively to the distance. The complete length of the line trace was 20 μm with 400 measurement points and 1 second integration time per spectrum (fig.5b). Through a line trace

Рис.4. Рамановская спектрограмма в одной точке образца
Fig.4. Single Raman spectrum acquired through the SNOM-tip

анализировалась интегральная интенсивность рамановских лучей в G-диапазоне (около 1600 см^{-1}). Размеры графитовых чешуек могут быть определены по интенсивности сигнала на спектрограмме. Линия длиной 20 мкм сканировалась в 400 точках со временем интегрирования 1 с на спектр (рис.5b). Анализ участков спектрограммы, соответствующих краям графеновой чешуйки, позволяет выявить точки сканирования и подтвердить, что разрешение составляло менее 100 нм (рис.5с).

На рис.6a показана полученная в ходе измерений топограмма образца расслоенного графита. На рис.6b представлена профилограмма вдоль синей линии, свидетельствующая о

Рис.5. Видеоизображение графитовой чешуйки (a), спектрограмма в G-диапазоне вдоль красной линии (b) и увеличенный участок спектрограммы на краю образца (c)
Fig.5. Video image of an exfoliated graphite flake (a), line scan showing the integrated intensity of the G-Band (b) and line trace zoom-in (c)

zoom-in on the edge region of the graphene flake the single measurement points can be distinguished. Thereby a lateral resolution of $< 100\text{ nm}$ of the Nearfield-Raman technique can be determined (fig.5c).

Fig.6a shows the topography image of the exfoliated graphite simultaneously recorded during the Nearfield-Raman measurement. The corresponding topography curve along the blue line in fig.6a shows a height of $\sim 10\text{ nm}$ of the graphite flake and displays the small size of the graphite sample (fig.6b).

With the same image scan a Nearfield-Raman image of the

G-Band intensity (same sample area as shown in fig.5a) can be generated. Due to the extremely sensitive measurement technique a total laser power of $\sim 5\text{ }\mu\text{W}$ at the sample and an illuminated area $< 100\text{ nm}$ was sufficient for image generation (fig.7a). At each image pixel a complete Raman spectrum was acquired with only 0.53 seconds total integration time per spectrum. The scan range was $5 \times 1.7\text{ }\mu\text{m}$ and the image size 100×35 pixels. The G-band intensity (fig.7b) along the red line reveals the measurable signal variations between the small sample and the substrate.

SUMMARY AND CONCLUSION

WITec's Nearfield-Raman imaging enables the generation of Raman images with an optical resolution beyond the diffraction limit. Thus the distribution of the chemical and molecular components can be imaged with the highest resolution. The technique pairs unrivaled sensitivity with the ease-of-use and reliability of the established cantilever SNOM-probe technique within a single microscope system and is suitable for all fields of application, where a detailed sample characterization is required. ■

Рис.6. Топограмма образца расслоенного графита (а) и профилограмма вдоль синей линии (b)
 Fig.6. Topography image of exfoliated graphite (a) and topography curve (b)

Рис.7. Топограмма образца расслоенного графита (а) и профилограмма вдоль синей линии (b)
 Fig.7. Topography image of exfoliated graphite (a) and topography curve (b)

высоте чешуйки около 10 нм и малых размерах образца.

На рис.7а приведено изображение участка образца, полученное методом ближнепольной рамановской спектроскопии (область сканирования та же, что и на рис.3). Ввиду высокой чувствительности измерительной системы, для получения изображения было достаточно мощности лазерного излучения 5 мкВт при диаметре пятна менее 100 нм. В каждой точке сканирования регистрация рамановского спектра длилась 0,53 с. Размер области сканирования составил $5,0 \times 1,7$ мкм, размер полученного изображения – 100×35 пикселей. Рамановская спектрограмма в С-диапазоне (рис.7b), измеренная вдоль красной линии,

показывает разницу между образцом и подложкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная компанией WITec технология ближнепольной рамановской спектроскопии позволяет получать рамановские изображения с оптическим разрешением менее дифракционного предела. Благодаря этому возможно с высочайшей точностью анализировать распределение химических и молекулярных компонентов. Технология характеризуется сочетанием высокой чувствительности, простоты использования и надежности зондовых СБОМ-систем, может быть реализована в одном приборе и предназначена для исследований, требующих комплексного анализа образцов. ■