

# СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ НАНООПТИКИ

**И**сследование взаимодействия наноразмерных объектов с излучением с помощью классических оптических методов не всегда позволяет получить требуемую информацию в полном объеме. Зачастую для изучения подобных объектов световые поля должны быть локализованы на нанометровом масштабе, так как только в этом случае можно получить достаточное пространственное разрешение.

При разработке методов изучения нанобъектов с помощью взаимодействия света с веществом (нанооптика) используются два основных подхода:

- ограничение размеров источника или детектора света;
- ограничение области взаимодействия излучения с исследуемым образцом.

Источники излучения в обоих случаях помещаются вблизи (несколько нанометров) от поверхности исследуемого образца. При передвижении такого нанометрового источника вдоль поверхности регистрируется оптическое изображение или картина взаимодействия излучения с веществом с разрешением, ограниченным размерами источника или областью взаимодействия излучения с образцом.

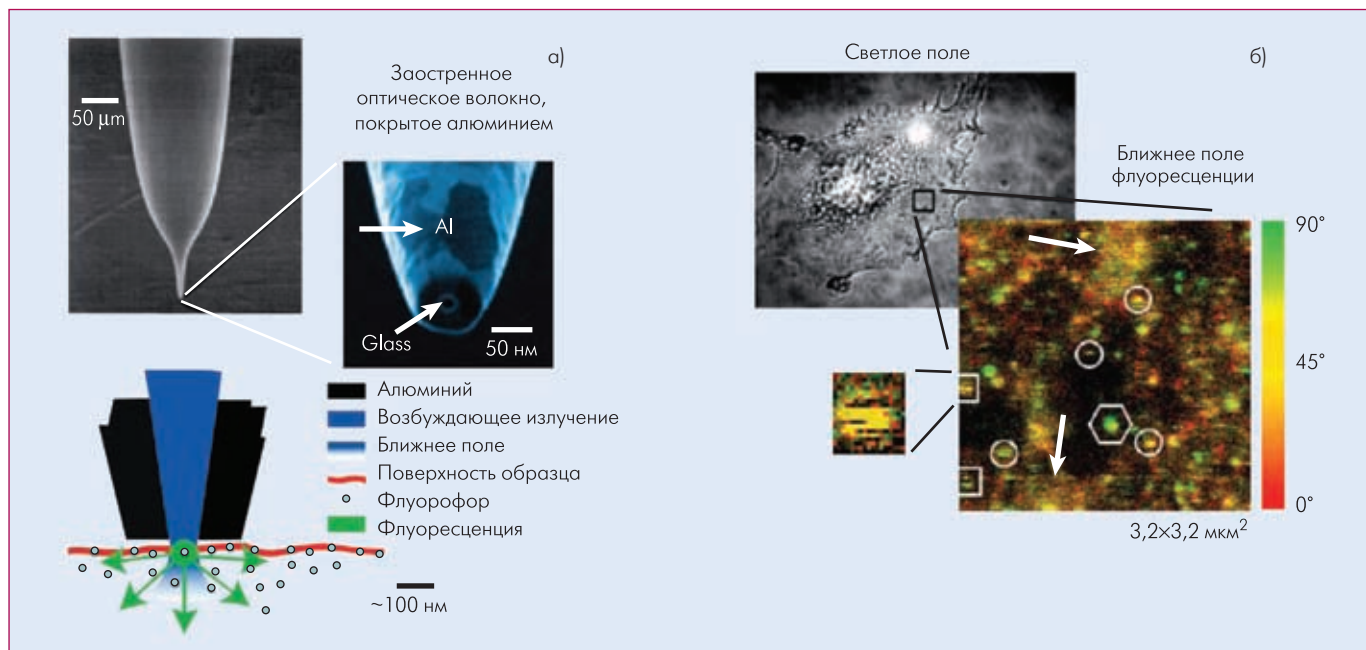
## **АПЕРТУРНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ БЛИЖНЕГО ПОЛЯ – APERTURE SCANNING NEAR-FIELD OPTICAL MICROSCOPY (ASNOM)**

Впервые идея ограничения размеров источника была высказана в 1928 году [1]. Для локализации поля предложено использовать малое отверстие в металлическом экране и применять проникающий через него свет для освещения находящегося в нескольких нанометрах образца. В следующие десятилетия идеи использования ближнего поля для повышения разреша-

ющей способности оптической микроскопии неоднократно высказывалась различными учеными [2,3]. На практике этот подход был воплощен лишь в начале 1970-х годов в методе апертурной оптической микроскопии ближнего поля, которая в настоящее время широко используется при изучении нанобъектов – единичных молекул, различных нано- и микроструктур.

Изображения с разрешением, меньшим длины волны использованного микроволнового возбуждающего излучения, были получены также в начале 1970-х годов [4]. Реализовать аSNOM с использованием видимого излучения впервые удалось Д.Полу [5]. В качестве источника излучения использовался кристалл кварца с алюминиевым покрытием, имеющим микроскопические отверстия. С небольшими вариациями методика была реализована еще в нескольких лабораториях [6,7]. Позднее было предложено [8] в качестве зонда использовать заостренные стеклянные волокна. Эффективность таких зондов привела к быстрому распространению микроскопии ближнего поля и появлению первых коммерчески доступных продуктов.

В настоящее время в качестве зондов используются заостренные вблизи рабочего конца оптические волокна с металлическим (чаще всего алюминиевым) покрытием для большей локализации поля (рис.1 [9]). Применение таких зондов



**Рис. 1** а – изображение применяемого в качестве зонда заостренного оптического волокна, покрытого алюминием; б – изображения, полученные с помощью микроскопии светлого и ближнего полей

позволяет отделить ближнее поле от дальнего, не способного распространяться через малые апертуры, и повысить разрешающую способность оптической микроскопии.

Типичные схемы экспериментальных установок для апертурной микроскопии ближнего поля с использованием волокна в качестве источника излучения и детектора представлены на рис.2. Как и в атомно-силовой микроскопии, положение зонда отслеживается с помощью системы обратной связи, измеряющей силу взаимодействия между острием волокна и поверхностью образца. Результатом экспериментов является не только оптическое изображение образца, но и топографическая картина.

Разрешение aSNOM ограничено размерами острия волокна, а также диаметром расположенной на острие апертуры. Производство таких волокон является достаточно сложной задачей, поскольку каждое волокно уникально. В отдельных случаях размеры апертуры на острие волокна составляют ~30 нм. Это ограничение размеров отверстия связано не только со сложностями производства, но и с трудностью проникновения света через столь малые апертуры. Невозможность массового производства волокон с постоянными характеристиками делает aSNOM достаточно дорогостоящим методом, при этом максимальное пространственное разрешение составляет лишь несколько десятков нанометров [10].

### БЕЗАПЕРТУРНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ БЛИЖНЕГО ПОЛЯ – APERTURELESS SCANNING NEAR-FIELD OPTICAL MICROSCOPY (A-LESSSNOM)

Пространственное разрешение может быть улучшено при использовании безапертурной микроскопии ближнего поля. В

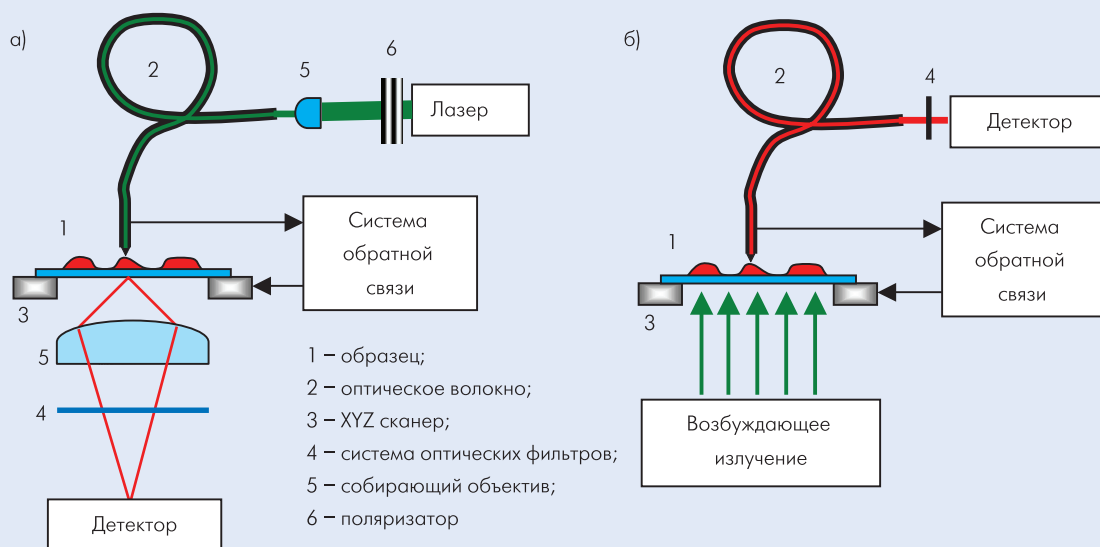
этом случае в качестве нанометрового зонда используется острое иглы [11]. Для получения высокого пространственного разрешения применяется излучение, рассеянное этим острием. Разрешение метода ограничено лишь радиусом кривизны иглы, причем подобные иглы широко используются в сканирующей зондовой микроскопии.

Типичная схема установки для таких экспериментов представлена на рис.3. При рассеянии внешнего возбуждающего излучения на острие образуется как ближнее, так и дальнее поле. Однако при достаточно близком расположении зонда над образцом основной вклад в регистрируемый сигнал дает именно взаимодействие с ближним полем. Первые результаты с использованием a-lessSNOM были получены в начале 1990-х годов [12,13] и послужили толчком для дальнейшего развития методов сканирующей оптической микроскопии ближнего поля.

### ОГРАНИЧЕНИЕ ОБЛАСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДА С ОБРАЗЦОМ ЗА СЧЕТ РЕЗОНАНСНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

Альтернативой ограничению размеров источника является ограничение области взаимодействия зонда или возбуждающего оптического поля с образцом. Этот подход может быть реализован как на основе апертурного, так и безапертурного микроскопа.

Для ограничения области взаимодействия зонда с образцом было предложено использовать механизм резонансного переноса энергии возбуждения флуоресценции (форстеровский перенос) [14]. В качестве зондов применялись наноиголки, содержащие флуоресцирующие центры – доноры (F2 центры окраски в LiF иглах). Использовалась столь малая концентра-



**Рис.2** Типичные схемы экспериментальных установок для микроскопии ближнего поля: а – ближнее поле используется в качестве возбуждающего, б – регистрируется ближнее поле флуоресцирующего образца

ция этих центров, что под поверхностью острия иглы находился лишь один из них. При такой конфигурации пространственное разрешение определялось не диаметром отверстия, а радиусом Форстера, составляющим 0,5–5 нм (рис.4).

Аналогичные модификации метода описаны в [15, 16]. В первом случае в качестве точечного источника света было предложено использовать закрепленный на заостренном конце оптоволокнуа единичный кристалл, содержащий флуоресцирующие центры. Во втором случае в качестве пары донор-акцептор использованы часто применяемые в экспериментах по форстеровскому переносу молекулы родамина и флуоресцина. Были приготовлены слоистые образцы, содержащие молекулы флуоресцина. Молекулы родамина были закрепле-

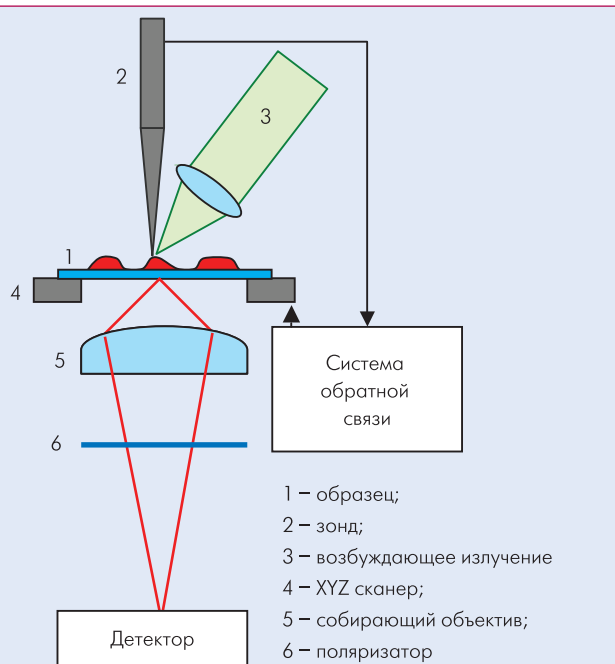
ны в области острия заостренного оптического волокна. В качестве доноров выступали молекулы флуоресцина. Регистрировалась флуоресценция молекул родамина (рис.5).

Эффект резонансной передачи энергии был также использован в комбинации с методом безапертурной микроскопии ближнего поля. В качестве локального донора или акцептора предлагалось использовать флуоресцентный микро- или нанообъект, закрепленный на острие иглы атомно-силового микроскопа. В [17] в качестве флуоресцирующего объекта используется частица стекла, допированного атомами редкоземельных металлов. Преимуществом такого зонда является высокая фотостабильность. В экспериментах использовались частицы стекла, имеющие размер 400–500 нм. Полученное пространственное разрешение даже превышает это значение, что, вероятно, обусловлено формой зонда. В большинстве случаев частицы стекла имели заостренную форму, что ограничивало область взаимодействия частицы с образцом.

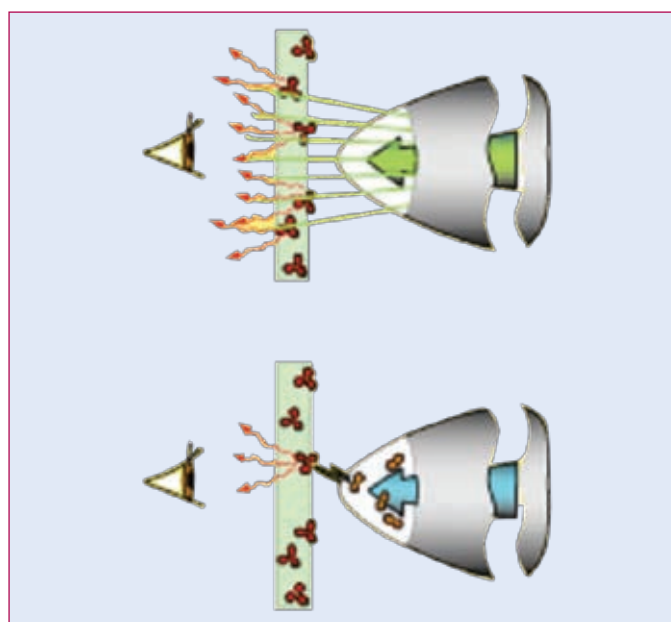
### ОГРАНИЧЕНИЕ ОБЛАСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДА С ОБРАЗЦОМ ЗА СЧЕТ ЛОКАЛЬНОГО УСИЛЕНИЯ ПОЛЯ ВБЛИЗИ ОСТРИЯ ЗОНДА

Вблизи шероховатых поверхностей металлов или острия электромагнитное поле может значительно усиливаться. Этот эффект достаточно широко применяется в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [18]. В некоторых случаях вблизи металлических поверхностей может усиливаться сигнал флуоресценции. Хотя физические механизмы, приводящие к такому гигантскому усилению поля, до конца не изучены, эффект достаточно глубоко исследован экспериментально.

Увеличение сечения рассеяния в ГКР достигается за счет усиления поля вблизи шероховатостей металлической подложки, на которую наносится образец.



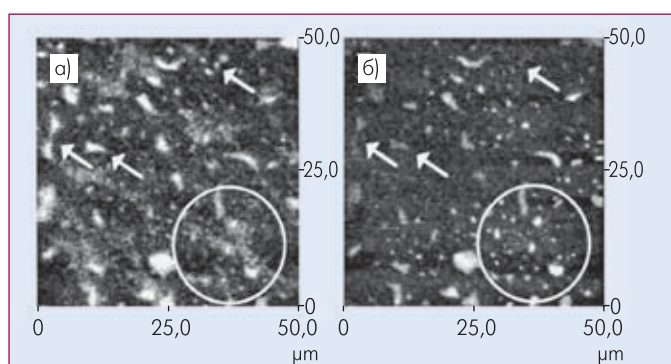
**Рис.3** Типичная схема эксперимента по безапертурной микроскопии ближнего поля



**Рис.4** Механизм увеличения пространственного разрешения апертурной микроскопии ближнего поля за счет форстеровского переноса

В этом случае в качестве металлической поверхности возможно использование металлизированного зонда атомно-силового или сканирующего туннельного микроскопа, а также традиционные источники и детекторы излучения, так как высокое пространственное разрешение достигается за счет сильно локализованного усиления поля вблизи острий зондов.

Локальное усиление флуоресценции описано в работе [19]. Для отделения усиленного сигнала от фонового было предложено использовать осциллирующую иглу. В этом случае усиление сигнала происходит не постоянно, а лишь когда игла находится достаточно близко от поверхности. Изменение интенсивности флуоресценции от расстояния между острием иглы и поверхностью приведено на рис.7а. Таким образом, усиленный сигнал осциллирует с той же частотой, что игла. На рис.7б приведено изображение, полученное в результате выделения сигнала флуоресценции от области, взаимодействующей с зондом от фонового излучения.

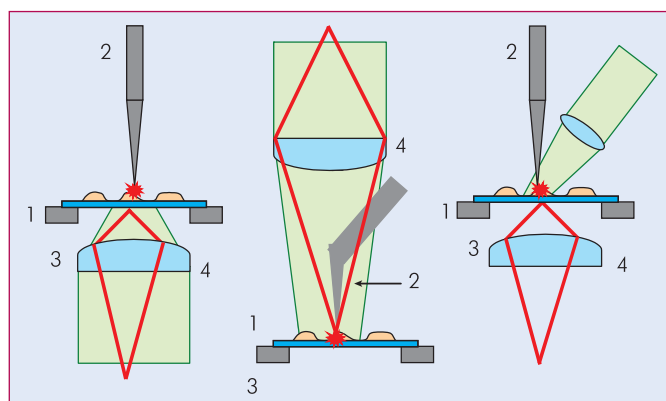


**Рис.5** Изображения, полученные с помощью aSNOm и модификации, основанной на переносе энергии между закрепленным на острие зонда родамином и флуоресцином: а – при отведенной игле, б – при игле, подведенной на расстояние, когда возможен форстеровский перенос энергии

Метод локального усиления интенсивности получил название комбинационного рассеяния (КР), усиленного иглой (Tip Enhanced Raman Scattering – TERS), и был реализован с некоторыми модификациями в нескольких исследовательских группах, например [20,21].

В качестве образца использовались углеродные нанотрубки, поскольку они являются хорошо структурированными наноразмерными объектами и имеют характерный спектр КР. Было показано, что при совмещении инвертированного оптического микроскопа с атомно-силовым микроскопом, использующим в качестве зонда золотую иглу, можно добиться усиления сигнала КР света. С помощью такой конструкции были получены распределения по поверхности образца интенсивности сигнала КР при поднятой (рис.8а) и подведенной (рис.8б) игле. Латеральное разрешение (ширина объектов на полувысоте) в первом случае не превысило 275 нм, а во втором достигло 11 нм.

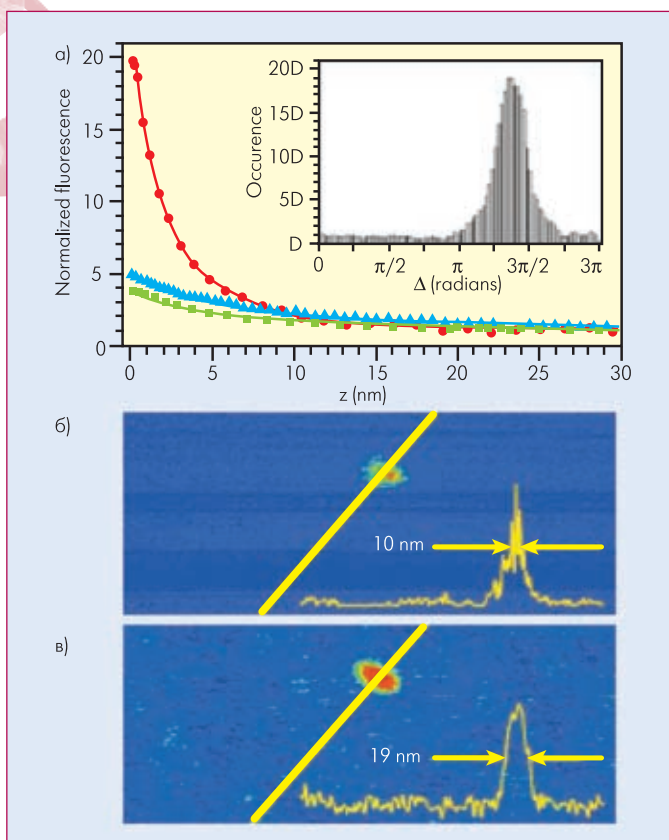
Для более наглядной демонстрации эффективности усиления КР света иглой на рис.9 приведены результаты экспериментов [22]. Представленные на рис.9 спектры характеризуют порядок усиления сигнала КР при подведении металлической иглы к поверхности исследуемого образца.



**Рис.6** Типичные схемы экспериментальных установок для локализации поля за счет гигантского усиления электромагнитного поля вблизи металлического острия: 1 – образец; 2 – металлическая игла; 3 – XYZ сканер; 4 – собирающий объектив

Сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля, основанная на локальном усилении электромагнитного поля, является сложной методикой. Для ее масштабного применения методы получения и анализа усиленного сигнала должны быть усовершенствованы. Однако информация, получаемая данными методами, является уникальной и новой, так как другие методы не позволяют исследовать оптические свойства образцов со столь высоким разрешением. Поэтому такой вид сканирующей микроскопии ближнего поля вызывает большой интерес и стремительно развивается [23–25].

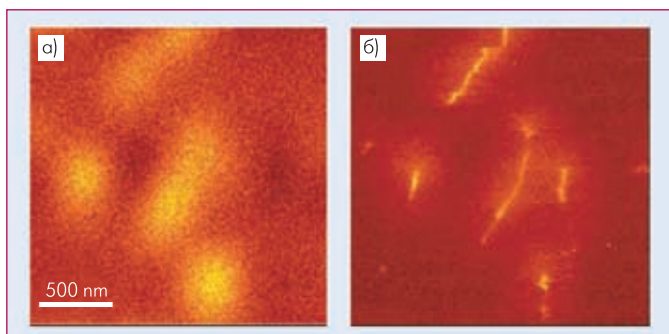
В последнее время для получения более полной информации о нанобъектах или объектах, свойства которых изменяются на наномасштабе, появилось множество новых методов исследования, сочетающих преимущества различных тради-



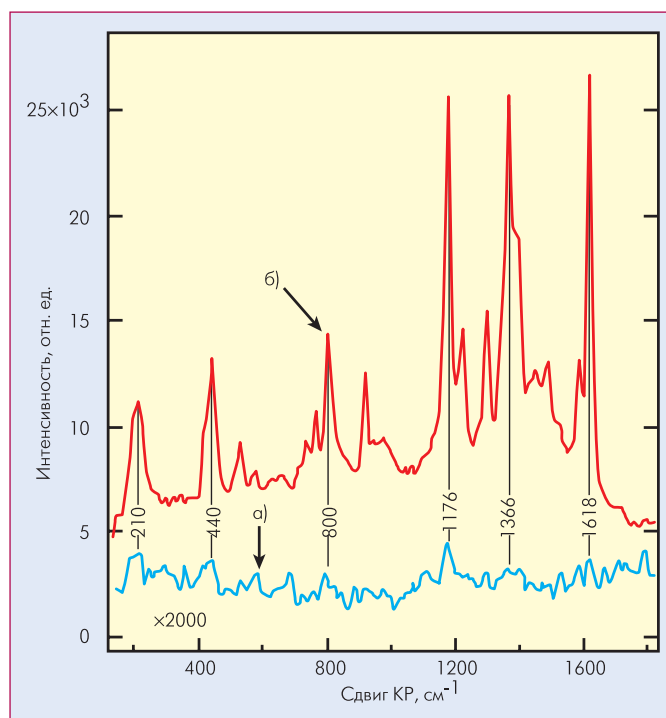
**Рис.7** а – изменение интенсивности флуоресценции в зависимости от расстояния между иглой и поверхностью; б – распределение интенсивности флуоресценции по поверхности образца; в – топографическая картина той же области образца

ционных методик. К их числу относятся методы оптической спектроскопии, направленные на повышение пространственного разрешения. Рассмотрены в частности методики, в которых высокое разрешение достигается за счет совмещения возможностей сканирующей зондовой микроскопии и оптической спектроскопии.

Все описанные методы были реализованы на практике, и проведенные эксперименты свидетельствуют, что они могут применяться для получения высокого пространственного разрешения. В частности, были получены изображения образцов с высокой точностью не только в плоскости сканирования, но и по высоте образца.



**Рис.8** Распределение интенсивности сигнала комбинационного рассеяния от углеродных нанотрубок, нанесенных на поверхность стекла: а – полученное с помощью конфокального микроскопа, б – полученное при локальном усилении сигнала КР сканирующей иглой



**Рис.9** 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

Сканирующая зондовая спектроскопия перспективна для исследования физических свойств вещества на масштабах, сопоставимых с размерами полупроводниковых квантовых структур или биологических объектов, таких как единичные белки. Дальнейшее развитие рассмотренных методов несомненно позволит получить ценную информацию о строении и функционировании нанобъектов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Syngé E.H. A suggested method for extending the microscopic resolution into the ultramicroscopic region. – *Phil. Mag.* 6, 356 (1928).
2. Baez A.V. Is resolving power independent of wavelength possible? An experiment with a sonic "macroscope". – *J. Opt. Soc. Am.* 46, 901 (1956).
3. O'Kneefe J.A. Resolving power of visible light. – *J. Opt. Soc. Am.* 46, 359 (1956).
4. Ash E.A. and Nicholls G. Super-resolution aperture scanning microscope, *Nature* 237, 510 (1972).
5. Pohl D.W., Denk W. and Lanz M. Optical stethoscopy: Image recording with resolution  $\lambda/20$ , *Appl. Phys. Lett.* 44, 651–653 (1984).
6. Kuhn H. Self-organizing molecular electronic devices?, *Molecular Electronic Devices II*, Carter F.L. (ed), p. 411–426, Dekker, N.Y. (1987).
7. Lewis A., Isaacson M., Harootunian A., Muray A. Development of a 5000 Å resolution light microscope, *Ultramicroscopy* 13, 227–231 (1984).
8. Betzig E., Trautman J.K., Harris T.D., Weiner J.S., Kostelak R.L. Breaking the Diffraction Barrier: Optical Microscopy on a Nanometer Scale, *Science*, 251, 1468–1470 (1991).

9. **De Lange F., Cambi A., Huijbens R., de Bakker B., Rensen W., Garcia-Parajo M., Van Hulst N., Figdor C.G.** Cell biology beyond the diffraction limit: near-field scanning optical microscopy. – *Journal of Cell Science* 114, 4153–4160 (2001).
10. **Sandoghar V., Mlynek J.** Perspectives of apertureless SNOM with active probes. – *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 1, 523–530 (1999).
11. **Inouye Y., Kavata S.** Near-field scanning optical microscope with a metallic probe tip. – *Opt. Lett.* 19, 159–161 (1994).
12. **Bachelot R., Gleyzes P., Voccara A.C.** Near-field optical microscopy by local perturbation of diffraction spot, *Microscopy Microanalysis Microstructures* 5 (4–6), 389–397 (1994).
13. **Zenhausen F., O'Boyle M.P., Wickramasinghe H.K.** Apertureless near-field optical microscope. – *Appl. Phys. Lett.* 65, 1623–1625 (1994).
14. **Секацкий С.К., Летохов В.С.** Сканирующая оптическая микроскопия нанометрового разрешения с резонансным возбуждением флуоресценции образцов от одноатомного возбуждающего центра. – *Письма в ЖЭТФ* 636 311–315 (1996).
15. **Michaelis J., Hettich C., Mlynek J., Sandoghar V.** Optical microscopy using a single-molecule light source, *Nature* 405, 325–328 (2000).
16. **Vickery S.A., Dunn R. C.** Combining AFM and FRET for high resolution fluorescence microscopy. – *Journal of Microscopy* 202, 408–412 (2000).
17. **Aigouy L., De Wilde Y., Mortier M., Gierak J., Bourhis E.** Fabrication and Characterization of Fluorescent Rare-Earth-Doped Glass-Particle-Based Tips for Near-Field Optical Imaging Applications, *Applied Optics* 43, 3829–3837 (2004).
18. Гигантское комбинационное рассеяние / Под ред. Р.Ченга, Т. Фуртака. – М.: Мир (1984).
19. **Gerton J.M., Wade L.A., Lessard G.A., Ma Z., Quake S.R.** Tip-Enhanced Fluorescence Microscopy at 10 Nanometer Resolution, *Physical Review Letters* 93, 180801 (2004).
20. **Anderson N., Hartschuh A., Novotny L.** Near-field Raman microscopy, *Materials Today*, 50–54, (2005).
21. **Novotny L.** The history of near-field optics, *Progress in optics* 50, 137–184 (2007).
22. **Pettinger B., Ren B., Picardi G., Schuster R., Ertl G.** Nanoscale probing of adsorbed species by tip-enhanced Raman spectroscopy. – *Phys. Rev. Lett.* 92, 096101 (2004).
23. **Hamann H. F., Gallagher A., Nesbitt D. J.** Near-field fluorescence imaging by localized field enhancement near a sharp probe tip. – *Appl. Phys. Lett.* 76, 1953–1959 (2000).
24. **Hartschuh A., Sanchez E.J., Xie X.S., Novotny L.** High-resolution near-field Raman microscopy of single-walled carbon nanotubes. – *Phys. Rev. Lett.* 90, 095503 (2003).
25. **Hayazawa N., Inouye Y., Sekkat Z., Kawata S.** Near-field Raman imaging of organic molecules by an apertureless metallic probe scanning optical microscope. – *J. Chem. Phys.* 117, 1296–1301 (2002).