

04;07;11

Сканирующий микроскоп ближнего поля с углеродной нанотрубкой в качестве зонда

© А.Н. Колеров

Московский государственный институт электронной техники
(Технический университет), Зеленоград
E-mail: kolerov-miet@yandex.ru

Поступило в Редакцию 22 октября 2010 г.

Решена задача создания энергетического источника с локальными характеристиками электромагнитного поля и оптимизированы условия локализации области взаимодействия „донор–акцептор“ для осуществления ферстеровского взаимодействия, характеризующего пространственное и частотное разрешение в сканирующем микроскопе ближнего поля, в котором в качестве зонда использована углеродная нанотрубка.

В [1] описаны примеры реализованных микроскопов ближнего поля за счет резонансного диполь-дипольного ферстеровского преобразования энергии и передачи возбуждения от донора к акцептору изучаемого образца с последующим наблюдением и регистрацией флуоресценции. Определяющим элементом для такого вида измерительного устройства становится задача создания „наноиглы“, на конце которой (на острие) осуществляется экситонный резонансный механизм преобразования энергии лазерного излучения и ее передача изучаемому объекту [2].

Взаимодействие лазерного излучения с „острием“ углеродной нанотрубки (УНТ) вызывает резонансное усиление электромагнитного поля (эффект гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) за счет аномального усиления сигнала шероховатостью поверхности или иглой [3]). Метод получил название локального усиления интенсивности комбинационного рассеяния, усиленного иглой (Tip Enhanced Raman Scattering — TERS), в котором полезный флуоресцентный сигнал отделяется от фонового [3].

В [4] приведен пример работы TERS-микроскопа. Особенностью практического решения в этой работе было использование осциллиру-

ющего зонда (иглы) для отделения усиленного сигнала флуоресценции от фонового. Это позволило зарегистрировать сигнал флуоресценции у поверхности изучаемого образца и увеличить латеральное разрешение более чем на порядок, а усиление модулированного сигнала комбинационного рассеяния (флуоресценция) возросло на несколько порядков. Исследовались углеродные нанотрубки, так как они являются хорошо структурированными наноразмерными объектами и обладают характерными спектрами КР. Использовался инвертированный оптический микроскоп (ОМ), совмещенный с атомно-силовым микроскопом (АСМ), использующим в качестве зонда золотую иглу. Высокое пространственное разрешение достигалось за счет аномального усиления флуоресцентного сигнала вблизи острия зонда. С помощью АСМ осуществлялся плавный подвод зонда к образцу исследования, обеспечивающего резонансное ферстеровское преобразование энергии в районе изучаемого объекта, а ОМ служил элементом регистрации флуоресцентного сигнала в зависимости от расстояния между золотой иглой и поверхностью УНТ.

В [5,6] описан комплекс лазерной аппаратуры, с помощью которой исследовались спектры поглощения и эмиссии плазмообразований с металлическими присадками церия, в которых осуществлялся термический синтез углеродных наноматериалов (плазма электрической дуги и светозероизонный лазерный факел). В [6] показана характерная связь между процессом термического синтеза УНТ и спектрами ГКР. Установка [5] состояла из чувствительного высокоразрешающего быстродействующего внутрирезонаторного лазерного спектроанализатора, созданного на базе лазера с кристаллом ГСГГ:Cr⁺³ ($\lambda \sim 730-790$ nm), внутрь резонатора которого помещался исследуемый плазменный объект. Для регистрации спектров использовался оптический полихроматор (видимый и ближний ИК-диапазоны), обладающий характеристиками: дисперсия $D \sim 0.01-0.5$ nm/mm (зависит от спектрального интервала) и разрешение $R \sim 10^6$, а регистрация спектров осуществлялась на ИК-фотопленку типа И-810.

На установке проведены исследования по идентификации спектров поглощения и эмиссии ГКР от углеродных наноматериалов (УНТ) [5,6], синтезируемых в гетерогенной углеродной плазме. Фрагменты зарегистрированных спектров изображены на рис. 1. Так как установка могла работать в режиме TERS-микроскопии [6], можно констатировать, что с ее помощью впервые удалось зарегистрировать высокоинтенсивную

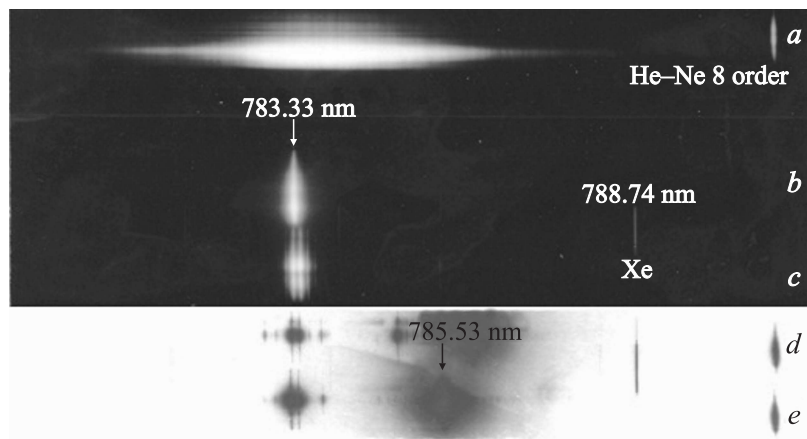


Рис. 1. *a* — спектр лазерной генерации, *b–e* — спектры ГКР; причем *b* (район линии $\lambda \sim 783.33$ nm) содержит одну, *c* — четыре, *d–e* — шесть интенсивных линий ГКР, разделенных спектральным промежутком ~ 1 Å. На фрагментах *d–e* (в районе линии $\lambda \sim 785.53$ nm) видны интенсивные линии ГКР. Здесь же зафиксированы эмиссионные спектральные линии Хе и линия He–Ne из 8 дифракционного порядка, используемые для калибровки спектральной шкалы полихроматора.

линию ГКР ($\lambda \sim 785.53$ nm) и тонкую структуру линии ГКР (область линии $\lambda \sim 783.33$ nm). Предположительно, тонкая структура линии ГКР в спектрах характеризует наличие и особенности стенок УНТ, регистрируемых на выходе полихроматора, и определяет их геометрическое положение во время термического роста. Т. е. фиксируются одностенные и многостенные УНТ, что позволяет использовать созданную аппаратуру для оценки качества процесса синтеза УНТ в режиме реального времени. Снятые фрагменты спектров УНТ в режиме ГКР указывают на то, что в процессе термического синтеза они находятся в открытом состоянии („шапки“ [7] из углеродных фуллереновых полусфер, которыми УНТ закрываются после окончания синтеза в плазме, не регистрировались).

Хватает ли сигнала флуоресценции для регистрации стенок УНТ в зоне регистрации полихроматора? Для этого проводились измерения

интенсивности флуоресцентного сигнала в линиях ГКР от УНТ по методике, описанной в [5]. Использовалась сборка световолоконных диссекторов из 5 штук, разделенных непрозрачными промежутками ~ 1 мм с шириной приемной апертуры отдельного канала $10\ \mu\text{m}$, установленных в районе расположения интенсивных линий ГКР на входе полихроматора. Их противоположные концы с помощью согласующей оптики присоединялись к малоинерционным фотоприемникам, подключенным к измерителю амплитуд интенсивности светового сигнала. Диссекторы крепились на юстировочном микростолике, линейное смещение которого осуществлялось с точностью $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ относительно интенсивных линий ГКР в приемном окне полихроматора. Эта операция позволила, в относительных единицах, оценить изменение амплитуды интенсивностей сигнала ГКР для разных режимов термического синтеза УНТ, вид которых приведен на рис. 2.

Спектры на рис. 1 (тонкая структура линий ГКР), отнесенные к процессу роста стенок во время синтеза УНТ в гетерогенной плазме, локально возбуждаются (дипольным) флуоресцентным излучением ГКР, создаваемого при участии острия УНТ, и регистрируются в окне полихроматора. Таким образом, установка могла работать как резонансно-сканирующий микроскоп ближнего поля (TERS-микроскоп) с осциллирующей УНТ (иглой), синтезируемой в плазме. Обработка спектров для разных опытов (например, рис. 1, *b–e*) позволила оценить расстояния между зарегистрированными линиями ГКР. Они находились в диапазоне $0.09\text{--}0.29\ \text{nm}$ (для разных опытов), что соответствует данным о размерах для УНТ, приведенных [7], определяемых электронной микроскопией.

Для TERS-микроскопии большое значение имеет возможность осуществления механизма плавного сканирования наноиглы относительно оси пучка излучения лазера ГСГГ: Cr^{+3} , взаимодействующего с плазмой и с острием УНТ, которое перемещается относительно зоны ферстеровского взаимодействия. В установке роль сканера острия зонда (УНТ) выполняла плазма, так как рост УНТ осуществлялся поступательно со скоростью, зависящей от характеристик плазмы (температура, концентрация электронов и др.). В [7] обсуждался „самокатный“ механизм термического роста УНТ в электрической дуге, а в [3] рассматривалась возможность того, что сфероиды (УНТ) могут обладать собственной частотой колебаний ω_{pl} за счет осцилляций ее размеров, под влиянием тепловых процессов в плазме, задающихся режимом работы

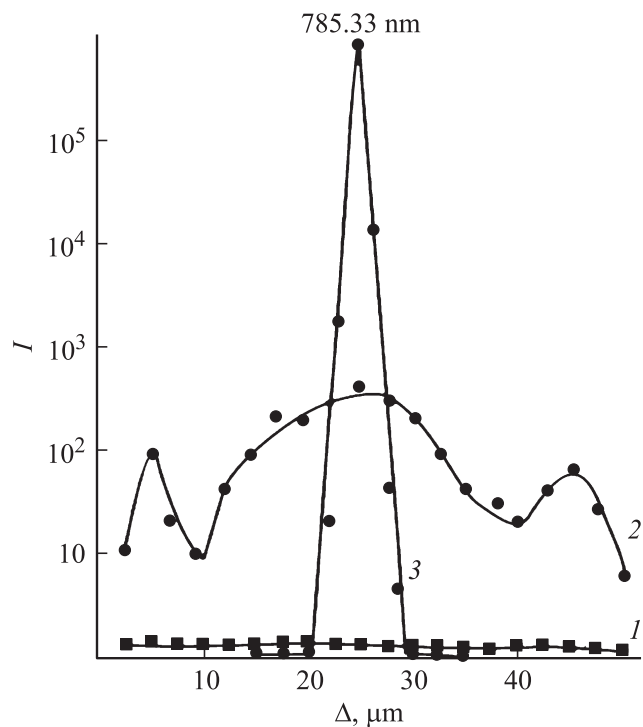


Рис. 2. Характер изменения относительной интенсивности лазерного излучения ГКР, регистрируемого на установке в режиме TERS-микроскопа. Регистрация интенсивности излучения осуществлялась для разных режимов (1 — плазма с углеродными нанотрубками в лазерном резонаторе отсутствует, 2 — режим комбинационного рассеяния, 3 — режим полного ГКР). Δ — шкала смещения микрошлифа.

плазменного генератора. Если сфероид (УНТ) находится в лазерном поле ГСГГ: Cr^{+3} с частотой ω_l (это и осуществлялось в эксперименте), то собственные упругие колебания УНТ могут модулировать флуоресцентное излучение УНТ, аномально усиленного острием с частотой $\omega_l \pm \omega_{pl}$, вследствие теплового воздействия плазмы. Следовательно, модулированный сигнал на этих частотах может нести дополнительную информацию о тонкой структуре спектров ГКР.

Полученные результаты позволяют сделать ряд выводов и предположений:

— впервые в практике сканирующей микроскопии использована в качестве игольчатого зонда УНТ и создан TERS-микроскоп (с применением ГКР), разрешение которого превышает разрешение известных ближнепольных микроскопов;

— впервые зарегистрированы фрагменты тонкой структуры спектров ГКР, характеризующие положение стенок УНТ, фиксируемых в режиме реального времени;

— нанотрубки в процессе термического роста находятся в открытом состоянии и после завершения процесса синтеза в ионизированной среде закрываются. Следовательно, в процессе термического синтеза имеется временной отрезок (до момента закрытия УНТ), на котором можно осуществить операцию разделения или сшивку нанотрубки, т.е. осуществить процесс увеличения ее длины;

— рассмотрена возможность использования упругих деформационных флуктуаций УНТ, за счет изменения теплового режима работы плазменного генератора, для осуществления линейных, нанометровых перемещений острия УНТ (частотная модуляция сигнала флуоресценции) в ферстеровской зоне изменения энергии преобразования.

Список литературы

- [1] *Образцова Е., Яминский И.* // Наноиндустрия. 2008. В. 1. С. 18–23.
- [2] *Летохов В.С.* // УФН. 1999. Т. 169. № 3. С. 345.
- [3] *Гигантское комбинационное рассеяние* / Под ред. Ч. Ченга и Т. Фуртака. М.: Мир, 1984. 407 с.
- [4] *Gerton J.M. et al.* // Physical Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 180801.
- [5] *Колеров А.Н.* Высокочувствительные лазерные методы измерений параметров веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях: Автореф. дис. . . . докт. физ.-мат. наук. М.: ИОФ РАН, 2000.
- [6] *Бобринецкий И.И., Колеров А.Н., Неволлин В.К.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 17. С. 34.
- [7] *Харрис П.* Углеродные нанотрубки и родственные наноструктуры. Новые материалы 21 века. М.: Техносфера, 2003. 335 с.