

СКАНИРУЮЩАЯ ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНОМЕТРОВОГО РАЗРЕШЕНИЯ С РЕЗОНАНСНЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОБРАЗЦОВ ОТ ОДНОАТОМНОГО ВОЗБУЖДЕННОГО ЦЕНТРА

С.К.Секацкий¹⁾, В.С.Летохов

Институт спектроскопии РАН

142092 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 23 января 1996 г.

Предлагается сканирующий оптический микроскоп, в качестве активного элемента ("иглы") которого используется кристалл, содержащий примесные ионы или центры окраски, возбуждаемые лазерным излучением. Энергия возбуждения от одного находящегося на острие иглы примесного центра передается флуоресцирующим центрам исследуемого образца по механизму резонансного диполь-дипольного обмена. Показано, что при таком подходе может быть достигнуто нанометровое пространственное разрешение при высокой чувствительности, в ряде случаев значительно превосходящей чувствительность "стандартной" флуоресцентной микроскопии ближнего поля.

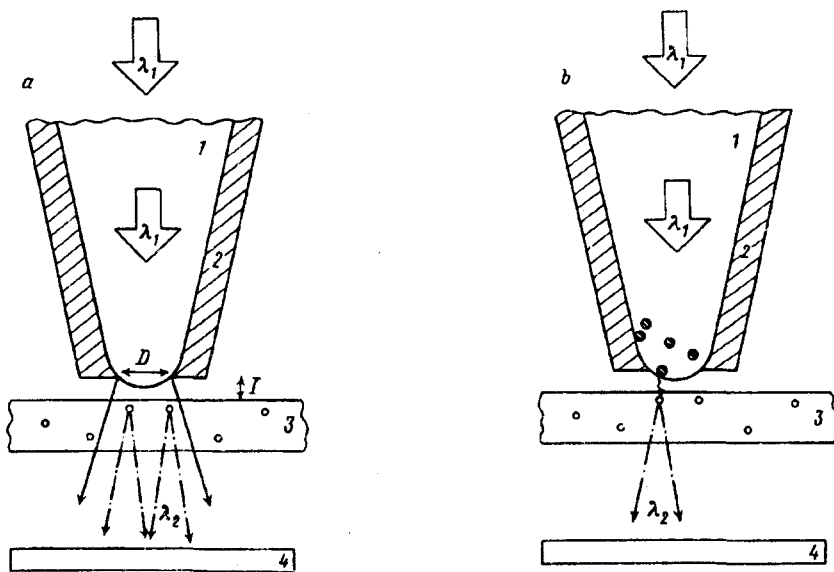
PACS: 07.60.Pь, 78.60.-ь

Различные методы электронной (ионной), сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии (СТМ и АСМ) позволяют исследовать топографию поверхностей со сверхвысоким, в некоторых случаях вплоть до атомарного, пространственным разрешением [1]. Необходимость иметь наряду с высоким пространственным разрешением также и химическую (спектральную) селективность привела к быстрому развитию метода сканирующей оптической микроскопии ближнего поля (SNOM). В "стандартном" оптическом микроскопе ближнего поля (см. рис.а) для освещения исследуемых образцов используются специально приготовленные игольчатые источники излучения с весьма малыми размерами $D \ll \lambda$, подводимые к образцам на малые расстояния $l \ll \lambda$ и удерживаемые на таких расстояниях методами, хорошо разработанными в практике СТМ и АСМ (см., например, обзор [2]).

Разрешение метода оптической микроскопии ближнего поля ограничено размерами источника света (оптического отверстия на конце "иглы") и составляет величину порядка 20 – 50 нм. Дальнейшее увеличение разрешения представляется крайне проблематичным ввиду очень быстрого уменьшения интенсивности света I_{NF} , "просачивающегося" через отверстие по мере уменьшения его размера D [2, 3]. С целью преодоления этой трудности предлагалось использовать экситонный механизм распространения излучения в игле микроскопа (практически игла заполнялась кристаллами антрацена или тетрацена [4]) с последующей диполь-дипольной передачей энергии электронного возбуждения от находящегося на острие иглы экситона к флуоресцирующим центрам в образце [2]. В этом случае вероятность передачи возбуждения от экситона в игле (донора) к находящемуся на поверхности исследуемого образца акцептору

¹⁾e-mail: lls@isan.msk.su

p будет при любом размере отверстия на острие D близка к единице, если расстояние донор-акцептор R меньше характерного ферстеровского радиуса диполь-дипольного резонансного переноса энергии R_0 [5]. В принципе это позволяет резко снизить размер "источника света" D , а следовательно, увеличить разрешение микроскопа, которое теоретически может быть доведено до величины порядка R_0 (как правило, $R_0 \approx 1 - 10 \text{ нм} \ll D$). На практике, однако, такое снижение размеров отверстия на игле встречается с очень большими техническими трудностями (так же, как и другие предлагавшиеся здесь способы увеличения разрешения вроде формирования "острия на острие" [2]). Насколько нам известно, разрешение, превосходящее разрешение "стандартного" оптического микроскопа ближнего поля, при использовании вышеописанной "экситонной" микроскопии практически все еще не реализовано.



a – Схема "стандартного" флуоресцентного микроскопа ближнего поля: 1 – заостренный фрагмент оптического волокна; 2 – непрозрачное металлическое покрытие; 3 – исследуемый образец; 4 – детектор (включает в себя систему сбора фотонов, фильтр для разделения излучения с длинами волн λ_1 и λ_2 и т.д.). Флуоресцирующие центры обозначены кружками; они поглощают излучение с длиной волны λ_1 и излучают на длине волн λ_2 . Диаметр отверстия для выхода излучения из волокна D и расстояние от конца волокна до образца $l \ll \lambda$. Процессы распространения излучения и оптического возбуждения указаны прямыми стрелками. *b* – Схема флуоресцентного микроскопа с резонансным возбуждением образцов от одноатомного возбужденного центра: 1 – кристалл с примесными ионами или центрами окраски, обозначенными заштрихованными кружками. Процесс передачи энергии электронного возбуждения по механизму диполь-дипольного обмена показан волнистой стрелкой. Остальные обозначения – те же, что и на рис. *a*

В данном письме предлагается достигнуть нанометрового (и, возможно, субнанометрового) пространственного разрешения при использовании микроскопа, игла которого обладает "стандартным" достаточно "большим" отверстием с размерами $D \approx 20 - 50 \text{ нм}$, но которая изготовлена из прозрачных кристаллов, содержащих примесные ионы или центры окраски с концентрацией n_0 такой,

что среднее расстояние между ними (рисунок *b*)

$$l = n_0^{-1/3} \geq D. \quad (1)$$

При условии (1) в области острия иглы микроскопа на расстоянии $R < R_0$ от поверхности может находиться только один "атом" (то есть примесный ион или центр окраски), способный возбуждать флуоресценцию в исследуемом образце, что позволяет говорить о создании одноатомных источников света и одноатомной оптической микроскопии. При этом чувствительность такого микроскопа во многих случаях будет даже заметно выше, чем чувствительность "стандартного" оптического микроскопа ближнего поля.

Рассмотрим работу предлагаемого "одноатомного оптического микроскопа", оставляя в стороне как хорошо известные технические вопросы подвода игл на малые расстояния к образцам и контроля этого расстояния [1 - 3], так и вопросы, связанные с необходимостью в ряде случаев как-то избавляться от засветки образцов "просачивающимся", аналогично случаю "стандартной" микроскопии ближнего поля, светом. (Для этого может быть использован, например, стоков сдвиг частот излучения, поглощаемого и излучаемого примесными ионами, большое время жизни возбужденных состояний таких ионов и тому подобное). Пусть для возбуждения примесных центров (ионов или центров окраски) иглы используется лазерное излучение с энергией кванта $h\nu$, которое имеет в районе острия иглы интенсивность I , не поглощается кристаллической матрицей, из которой сделана игла, и поглощается примесным центром с сечением поглощения σ_1 . В этих условиях, находящийся на острие иглы примесный центр возбуждается со скоростью (сек⁻¹)

$$N = \frac{I\sigma_1}{h\nu}. \quad (2)$$

Расстояние R_0 , не дальше которого от примесного центра острия иглы должен находиться акцептор образца, чтобы с близкой к единице вероятностью оказаться возбужденным в результате ферстеровской передачи энергии, можно найти по следующей известной формуле [5]:

$$R_0^6 = \frac{3}{2(2\pi)^5} \frac{\eta_0}{n^4} \int F(\nu)\sigma_2(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}. \quad (3)$$

Здесь η_0 – квантовый выход люминесценции примесного центра, n – показатель преломления, $F(\nu)$ – нормированный на единицу спектр люминесценции примесного центра, $\sigma_2(\nu)$ – сечение поглощения исследуемого центра, ν – частота перехода, выраженная в см⁻¹. Существенна слабая зависимость величины R_0 от сечения поглощения исследуемого центра σ_2 : уменьшение величины σ_2 на три порядка уменьшает величину R_0 лишь в три раза. Для интересующих нас флуоресцирующих центров на поверхности образцов сечения поглощения $\sigma_2 \simeq 10^{-16} - 10^{-20}$ см², а это означает, что при хорошем перекрытии спектров поглощения и люминесценции величина R_0 порядка от ангстрем до нанометров. Так, например, экспериментально измеренный ферстеровский радиус R_0 для диполь-дипольного переноса энергии между метастабильными $^4F_{3/2}$ уровнями иона Nd³⁺ и подходящей по энергии группой уровней иона Dy³⁺ в кристалле La_{1-x-y}Nd_xDy_yP₅O₁₄ равен 1,35 нм [6].

Чувствительность "стандартного" оптического флуоресцентного микроскопа ближнего поля определяется скоростью возбуждения исследуемых центров "просачивающимися" через малое отверстие микроскопа лазерным излучением интенсивности I_{NF} :

$$N_2 = \frac{I_{NF}\sigma_2}{h\nu}. \quad (4)$$

Сравнивая (4) с (2), (3), легко убедиться, что возбуждение флуоресценции относительно слабых полос поглощения исследуемых центров по механизму диполь-дипольного переноса энергии будет осуществляться гораздо эффективнее, чем в случае "стандартной" микроскопии ближнего поля, поскольку в выражение (2), в отличие от (4), входит не сечение поглощения исследуемых центров σ_2 , а сечение поглощения примесного центра иглы микроскопа σ_1 , которое может быть больше σ_2 на несколько порядков. Кроме того, интенсивность светового поля I , входящая в (2), может быть во много раз больше, чем I_{NF} , поскольку она характеризует световое поле внутри иглы, а не его быстрозатухающую и слабопроникающую наружу компоненту.

Таким образом, проведенное рассмотрение показывает перспективность рассматриваемого метода микроскопии, обладающего одновременно высоким пространственным разрешением и высокой чувствительностью. Данный метод, аналогично случаю экситонной микроскопии с использованием молекулярных кристаллов, может использоваться не только для наблюдения флуоресценции исследуемых центров образца, но также и в режиме регистрации тушения флуоресценции примесных центров иглы нефлуоресцирующими исследуемыми центрами.

В рамках этого письма не рассматриваются детально возможные кристаллы и примесные центры в них, потенциально пригодные для данной микроскопии. Отметим лишь, что используемые примесные центры должны обладать возможно большим сечением поглощения на выбранной длине волны света, высоким квантовым выходом флуоресценции, хорошей фото- и термостойкостью. Потенциальными кандидатами являются ионы переходных или редкоземельных металлов в различных кристаллических матрицах [7, 8], некоторые типы стабильных центров окраски в широкозонных ионных или иных кристаллах [9] и тому подобное. Отметим, что для размеров острия $D \simeq 20$ нм применение критерия (1) показывает, что игла может рассматриваться как одноатомный источник света, если концентрация примесных центров n_0 в ней порядка 10^{17} см^{-3} , а эта концентрация хорошо освоена при практическом синтезе различных кристаллов. Большой интерес могут представлять и некоторые молекулы в матрицах, обладающие при низких температурах очень узкими и интенсивными спектральными линиями. Так, например, сечение поглощения молекул террилена в гексадекане при температуре $T \simeq 2 \text{ К}$ доходит до величины $\sigma_1 = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$ при близком к единице квантовом выходе люминесценции и высокой фотостойкости [10].

Важной для реализации моноатомного оптического сканирующего микроскопа является практическая возможность изготовления и контроля острых игл из потенциально пригодных кристаллов. Нами уже разработана технология изготовления острых игл из кристаллов LiF с F -агрегатными центрами окраски. Более того, методом лазерной проекционной фотоэлектронной микроскопии на

остриях таких игл наблюдались единичные F_2 -центры [11, 12]. Полученные результаты позволяют приступить к практической реализации рассматриваемого одноатомного микроскопа.

-
1. *Scanning Tunneling Microscopy I and II*, Eds. R. Wiesendanger and H.-J. Gutherodt, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
 2. R. Kopelman and W. Tan, *Appl. Spectr. Rev.* **29**, 39 (1994).
 3. *Near Field Optics*, Eds. D. W. Pohl, and D. Courjon, Dordrecht, Kluwer, 1993.
 4. R. Kopelman, K. Liberman, A. Lewis, and W. Tan, *J. Luminesc.* **48-49**, 871 (1991).
 5. В.М. Агранович, М.Д. Галанин, *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах*, М.: Наука, 1978.
 6. И.А. Бондарь, А.И. Бурштейн, А.В. Крутиков и др., *ЖЭТФ* **81**, 96 (1981).
 7. Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах*, М.: Наука, 1976.
 8. А.А. Каминский, Б.М. Антипенко. *Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров*, М.: Наука, 1989.
 9. T. T. Basiev, S. B. Mirov, and V. V. Osiko, *IEEE J. of QE*, **24**, 1052 (1988).
 10. W. E. Moerner, T. Plakhotnik, T. Irngartinger et al., *J. Phys. Chem.* **98**, 7382 (1994).
 11. В.Н. Конопский, С.К. Секацкий, В.С. Летохов, *Письма в ЖЭТФ*, **60**, 691 (1994).
 12. В.Н. Конопский, С.К. Секацкий, В.С. Летохов, *Изв. РАН, сер. физ.* **59** (12), 13 (1995).