

УДК 535.375.5

БЛИЖНЕПОЛЬНАЯ РАМАН-СПЕКТРОСКОПИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

С.С. Харинцев, М.Х. Салахов

Аннотация

В данной работе мы исследуем разрешающие возможности ближнепольной спектроскопии комбинационного рассеяния, основанной на эффекте гигантского усиления электрического поля вблизи нано-размерного металлического зонда. Используя в качестве тестового образца пучки одностенных углеродных нанотрубок на стекле, мы показали, что этот метод обеспечивает субволновое пространственное разрешение 50 нм и демонстрирует усиление комбинационного рассеяния 10^4 .

Введение

Методы оптической спектроскопии являются основополагающими при изучении свойств и структуры вещества. Среди них наиболее распространенными являются: ИК поглощение, Раман-эффект (комбинационное рассеяние), когерентная активная Раман-спектроскопия, генерация высших гармоник, флуоресценция и др. Однако эти методы не могут быть использованы для изучения объектов на наномасштабе из-за существования дифракционного предела Аббе: $\sim \lambda/(2n)$ (λ – длина волны излучения, n – показатель преломления). Традиционными способами улучшения пространственного разрешения являются уменьшение длины волны источника лазерного излучения или использование иммерсионной оптики [1–3]. Кроме того, дифракционный предел может быть преодолен с помощью метода смещения частот (эффект Муара) [2] и генерации второй гармоники падающей световой волны [1–3].

Значительный прогресс в уменьшении длины волны и, следовательно, улучшении пространственного разрешения был достигнут с помощью генерации и конверсии эвансцентных волн, существующих в ближнем поле (< 100 нм) [1–3]. Практическая реализация этого подхода стала возможной благодаря комбинации двух методов: оптической спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии [1–10]. Центральную роль в этом методе играет нано-размерный зонд, помещаемый вблизи поверхности (~ 2 –5 нм) исследуемого образца. По принципу формирования оптического изображения обычно рассматривают два метода: 1) метод локального рассеяния и 2) метод локального возбуждения [6]. В первом случае эвансцентное поле вблизи наноразмерных структур рассеивается с помощью зонда и регистрируется в дальнем поле обычной оптикой. Во втором случае зонд, помещенный в сильно сфокусированный лазерный пучок, локально усиливает электромагнитное поле из-за резонансного возбуждения локализованных поверхностных плазмонов. Усиленное поле рассеивается на наноразмерных структурах и детектируется в дальнем поле. Дополнительный вклад в усиление поля дают геометрическая сингулярность кончика иглы и химические эффекты адсорбированных молекул. В общем случае оптическое изображение в дальнем поле есть результат совокупного действия рассмотренных выше эффектов, поэтому интерпретация результата измерения может представлять сложную задачу.

В отличие от широко используемых на практике методов электронной микроскопии, рассматриваемый подход позволяет не только визуализировать исследуемый объект, но и *in-situ* получить информацию о химическом строении, составе, конформационном состоянии на наномасштабе. В связи с этим в последнее время интенсивно развивается метод ближнепольной Раман-спектроскопии.

В настоящей работе мы демонстрируем эффект гигантского усиления электромагнитного поля и сверхвысокое пространственное разрешение метода ближнепольной Раман-спектроскопии, используя одностенные углеродные нанотрубки. Выбор последних обусловлен тем, что нанотрубка представляет собой квазиодномерную структуру с очень высокой плотностью электронных состояний, близких к сингулярностям ван Хофа [11]. Этот факт позволяет наблюдать рамановский спектр с одной нанотрубки. С другой стороны, Раман-спектр от углеродных нанотрубок хорошо изучен и дает информацию об их диаметре, хиральности, энергии возбуждения и поляризации.

1. Теория

Возбуждение резонансных плазмонов в металлических структурах играет основную роль в ближнепольной оптической спектроскопии [1–10]. Задача рассеяния электромагнитного излучения на сферических суб-волновых частицах была аналитически решена в работах Ми [12]. Решение уравнения Максвелла в квазистатическом пределе для сферических металлических зондов дает следующие выражения для электрического поля внутри \mathbf{E}_{in} и вне металлической сферы \mathbf{E}_{out} поля при условии, что внешнее поле \mathbf{E}_0 однородно [1–3]:

$$\mathbf{E}_{\text{in}} = \frac{2\varepsilon_m}{\varepsilon_{\text{tip}} + 2\varepsilon_m} E_0 \mathbf{e}_z \quad (1)$$

и

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = E_0 \mathbf{e}_z + \frac{\varepsilon_{\text{tip}} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{\text{tip}} + 2\varepsilon_m} \frac{R^3}{r^3} E_0 (2 \cos \theta \mathbf{e}_r + \sin \theta \mathbf{e}_\theta), \quad (2)$$

где \mathbf{e}_z , \mathbf{e}_θ и \mathbf{e}_r – единичные вектора, R – радиус сферы, ε_{tip} и ε_m – диэлектрические проницаемости сферы и окружающей среды. Рассеянное поле выражается вторым членом в уравнении (2) и эквивалентно полю дипольного момента, помещенного в центр сферы:

$$\mathbf{p} = \alpha \varepsilon_m \mathbf{E}_0. \quad (3)$$

Здесь α – поляризуемость сферы:

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon_{\text{tip}} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{\text{tip}} + 2\varepsilon_m}. \quad (4)$$

Из последнего уравнения следует, что при выполнении резонансного условия

$$\varepsilon_{\text{tip}} = -2\varepsilon_m \quad (5)$$

поляризуемость становится сингулярной, и поле, излучаемое диполем, усиливается. На основе выражения для поляризуемости (4) можно записать выражения для сечения рассеяния и поглощения в дальнем поле [2]:

$$C_{\text{sc}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2, \quad C_{\text{abs}} = k \text{Im}(\alpha). \quad (6)$$

Вблизи металлической сферы существует дополнительная компонента электрического поля, которая не связана с распространением электромагнитной волны.

Интегрируя интенсивность электрического поля по поверхности сферы, получим выражение для сечения ближнепольного рассеяния [2] как функции размера частицы:

$$C_{\text{near}}(R) = \frac{\alpha^2}{6\pi} \left(\frac{3}{R^4} + \frac{k^2}{R^2} + k^4 \right). \quad (7)$$

Из уравнения (5) следует, что диэлектрическая проницаемость материала играет центральную роль для выполнения резонансного условия в дипольном приближении (8) и, следовательно, для увеличения сечения рассеяния. Существуют два вклада в диэлектрическую проницаемость металлов. Один из них связан со свободными электронами $\varepsilon_e(\omega)$, другой – с межзонными переходами $\varepsilon_{ib}(\omega)$. Например, для меди, серебра и золота ключевыми являются следующие переходы: $3d \rightarrow 4sp$, $4d \rightarrow 5sp$, $5d \rightarrow 6sp$. Важно отметить, что когда размер металлической частицы R становится меньше длины свободного пробега электронов (электроны сталкиваются преимущественно с границами частицы), диэлектрическая проницаемость частицы становится функцией ее размера.

Ключевыми аспектами в ближнепольной оптической спектроскопии являются оценка фактора усиления интенсивности спектральной линии и пространственное разрешение. Последнее определяется кривизной зонда R и, следовательно, может достигать нескольких нанометров. В настоящее время существует несколько подходов для оценки эффекта усиления электрического поля в ближнем поле [1–3]. Для того чтобы детектировать плазмонный эффект и вызванное им усиление с учетом области ближнепольного взаимодействия, было предложено использовать следующее выражение [2]:

$$F = \frac{(I_{\text{near}} - B_{\text{near}}) - (I_{\text{far}} - B_{\text{far}}) \frac{d_{\text{spot}}}{d_{\text{tip}}}}{I_{\text{far}} - B_{\text{far}}}, \quad (8)$$

где I_{near} , B_{near} и I_{far} , B_{far} – интенсивность и фон в ближнем (с зондом) и в дальнем (без зонда) полях соответственно, d_{spot} – размер лазерного пятна ($\sim \lambda$), d_{tip} – размер ближнепольного взаимодействия ($d_{\text{tip}} = \sqrt{2Rh}$, где h – расстояние между зондом и образцом, R – радиус зонда). Вычитание фона B_{near} позволяет исключить отраженное от зонда излучение (эффект «зеркала»). Формула (8) не учитывает многие другие эффекты, имеющие место в нано-размерных структурах, например: затухание Ландау, геометрия зонда, длина волны возбуждения, поляризация.

2. Эксперимент

В работе мы использовали сканирующий ближнепольный оптический наноскоп NTEGRA SPECTRA (НТ-МДТ), общий вид которого схематично показан на рис. 1. Линейно-поляризованный лазерный свет (632.8 нм) после прохождения через плазменный фильтр и расширитель пучка отражается широкополосным фильтром и направляется через светоделитель и диафрагму в инвертированный оптический микроскоп. $100\times$ иммерсионный объектив (Ч.А. = 1.3) фокусирует лазерный пучок в пятно с диаметром меньше, чем 300 нм. Зонд управляется механизмом обратной связи в режиме латеральных сил и поддерживается в среднем на высоте ~ 3 нм. Ближнепольное изображение исследуемого объекта формируется путем дискретного сканирования XY-столиком с сохранением фиксированного положения зонда относительно лазерного пятна. Рассеянный и отраженный свет собирается тем же самым объективом и направляется назад по тому же оптическому пути. Проходя через диафрагму и светоделитель, свет регистрируется либо с помощью фотоумножителя, либо, после прохождения широкополосного фильтра,

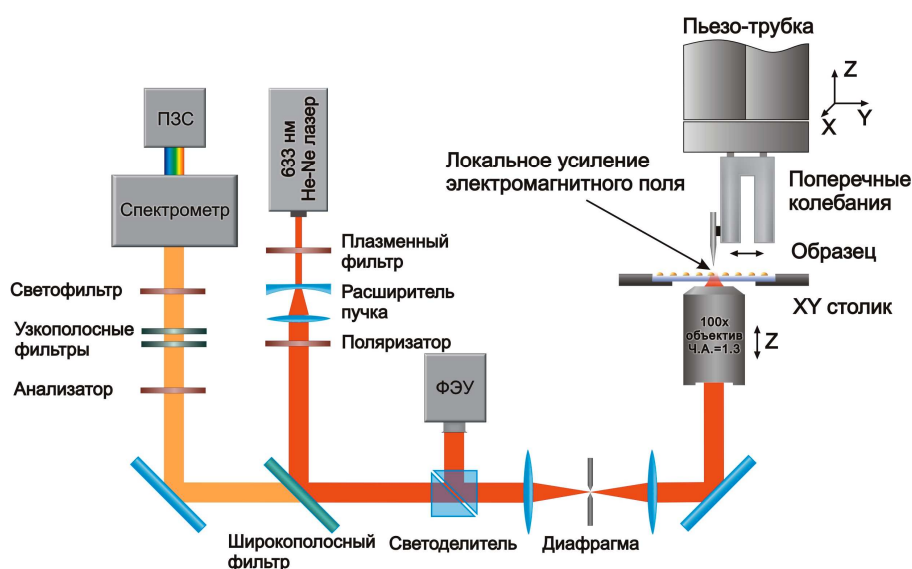


Рис. 1. Оптическая схема сканирующего ближнепольного спектрометра

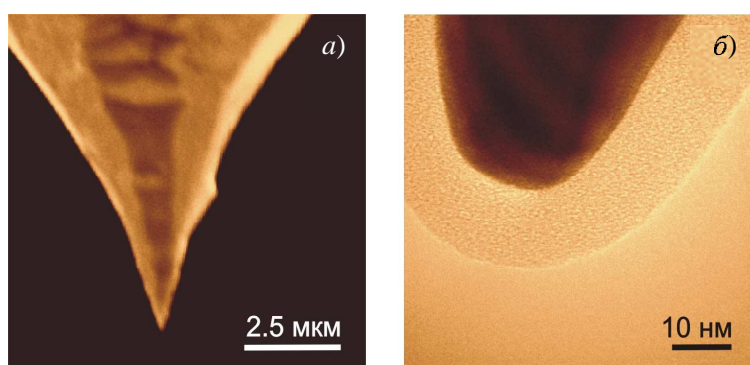


Рис. 2. Изображения зонда (а) и его кончика (б), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа и просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения соответственно

системы узкополосных фильтров и светофильтра, с помощью термически охлаждаемой ПЗС матрицы. Все Раман-спектры были записаны в диапазоне $150\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением $\sim 15\text{ см}^{-1}$. Время накопления сигнала было 500 мс на пиксель. Мощность на образце была 100 мкВ . С помощью этой экспериментальной установки можно регистрировать: 1) топографию, фазовый контраст и др. в режиме атомно-силовой микроскопии и микроскопии латеральных сил; 2) конфокальное оптическое изображение; 3) конфокальные рамановский спектр и изображение (в том числе флуоресценцию); 4) усиленные зондом рамановский спектр и изображение (усиление/тушение флуоресценции).

Зонды, используемые в эксперименте, были сделаны путем электрохимического травления проволоки из чистого (99.999%) золота в растворе 37%-ного HCl и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1 : 1) при постоянном напряжении 2.4 В . После травления зонд промывался дистиллированной водой и высушивался сухим азотом. На рис. 2 показана

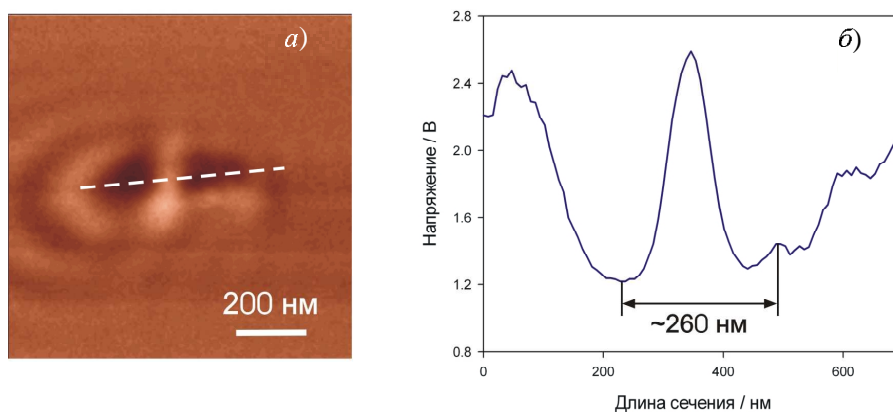


Рис. 3. Оптическое изображение зонда (а) и его сечение вдоль штриховой линии (б)

но изображение зонда, полученное с помощью методов электронной микроскопии. Как видно из рисунка, радиус зонда составляет ~ 14 нм. Появление однородной оболочки вокруг кончика иглы обусловлено углеродосодержащим загрязнением из камеры сканирующего электронного микроскопа. Эффект влияния этой оболочки на усиление электромагнитного поля пока не изучен.

Для того чтобы создать желаемый эффект усиления электромагнитного поля, необходимо поместить металлический зонд в один из двух продольных лепестков, расположенных на краях лазерного пятна (гауссовский пучок, TEM_{00}) (см. рис. 3). Резонансное поглощение энергии падающей световой волны из-за возбуждения локализованных поверхностных плазмонов на поверхности зонда приводит к появлению двух темных пятен на рис. 3, а. Зарядовая плотность, осциллирующая с той же частотой, что и возбуждающее поле, распределяется симметрично относительно оси кончика иглы, в результате чего на ней возникает конструктивная интерференция электрического поля. Поверхностные заряды формируют стоячую волну с длиной волны, меньшей, чем длина волны падающего излучения. Из графика сечения (рис. 3, б) мы видим, что среднее расстояние между центрами этих пятен – порядка размера лазерного пятна. Для того чтобы достичь максимального плазмонного эффекта, зонд необходимо сместить из центра лазерного пучка в один из двух лепестков. Однако интенсивность продольной компоненты поля в последних в ~ 5 раз меньше интенсивности поперечной компоненты в центре пучка. Для того чтобы заметно усилить продольные компоненты поля, можно использовать лазерные моды высоких порядков например, гауссов-эрмитовый пучок, TEM_{10} . В работе [6] было показано, что в радиально-поляризованном лазерном свете интенсивность продольной компоненты, сконцентрированной в центре пучка, в два раза выше интенсивности поперечной компоненты.

3. Результаты и обсуждение

Раман-спектр углеродных нанотрубок состоит из трех характеристических мод [13, 14]: 1) RBM-линия ($100\text{--}300\text{ см}^{-1}$); 2) D-линия ($\sim 1310\text{ см}^{-1}$) и его первый обертоном D^* ($\sim 2606\text{ см}^{-1}$); 3) G^+ ($\sim 1587\text{ см}^{-1}$) и G^- линии ($\sim 1559\text{ см}^{-1}$). На основе анализа линии RBM можно определить диаметр нанотрубки (колебания атомов углерода совершаются в радиальном направлении), ее структуру (n, m) (где (n, m) – атомные координаты единичной ячейки) и, соответственно, хиральность. G-линия дает информацию о типе нанотрубки: металлическая или полуме-

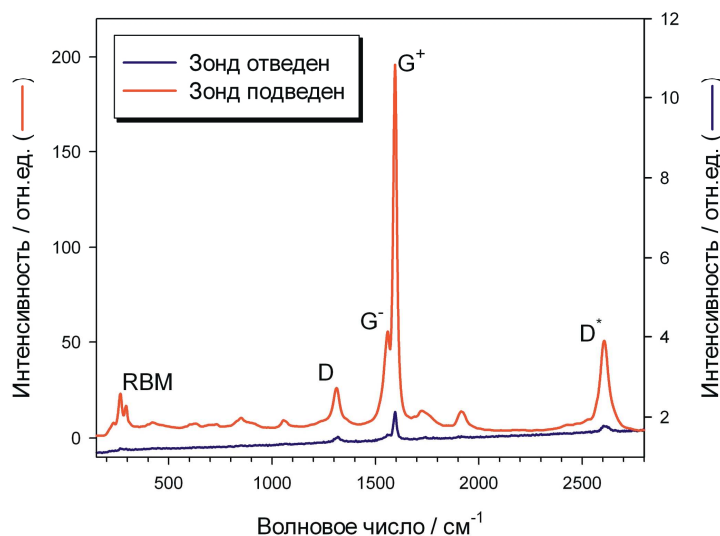


Рис. 4. Раман-спектры углеродных нанотрубок, когда зонд взаимодействует с образцом и когда не взаимодействует

таллическая. Также по разнице $|G^+ - G^-|$ можно определить диаметр нанотрубки, поскольку G^- -колебание обусловлено движением атомов углерода в тангенциальном направлении, перпендикулярном оси нанотрубки. Структурные дефекты и неупорядоченности определяются параметрами D-линии и его первым обертоном D^* .

Раман-спектры от углеродных нанотрубок, полученные с использованием зонда и без него в режиме микроскопии латеральных сил, изображены на рис. 4. Из полученных данных мы можем оценить параметр усиления рамановского сигнала для пяти рассмотренных выше мод: ~ 27420 (RBM), ~ 11400 (D-линия) и ~ 11500 (D^* -линия), ~ 15240 (G^+ -линия) и ~ 15780 (G^- -линия). Таким образом, усиление сигнала является неоднородным для разных мод. Небольшой фон обусловлен отраженным от зонда светом.

Топография связки углеродных нанотрубок на стекле и ее сечение вдоль отрезка показаны на рис. 5 а, б. Как видно из рисунка, латеральное разрешение равно 90 нм и обусловлено конволюцией зонда и структуры пучка углеродных нанотрубок. По высоте сечения можно предложить, что эта связка состоит по крайней мере из двух нанотрубок. То же самое следует из сложной структуры RBM-линии (~ 258 см $^{-1}$) (рис. 5), на основе которой мы однозначно идентифицируем количество и диаметр нанотрубок. На рис. 5, в показано ближнеполюсное Раман-изображение ($\Delta\nu = 1594$ см $^{-1}$) той же связки нанотрубок. Из графика сечения, взятого вдоль белого отрезка, мы оцениваем по ширине структуры на половине пространственное разрешение: ~ 50 нм (рис. 5, г). Из сравнения рис. 5, а и рис. 5, в следует, что между топографией и Раман-изображением наблюдается сильная корреляция. Однако распределение интенсивности вдоль пучка углеродных нанотрубок не масштабируется с топографией. Это можно объяснить тем, что трубки по-разному переплетены и формируют пучок, состоящий из трубок разного диаметра. С другой стороны, вдоль нанотрубки может нарушаться резонансное условие на длине волны возбуждения (632.8 нм), и мы ничего не наблюдаем. Таким образом, ближнеполюсная Раман-спектроскопия позволяет избежать усреднения рамановского спектра от всего пучка нанотрубок и локально прозондировать его структуру со сверхвысоким разрешением.

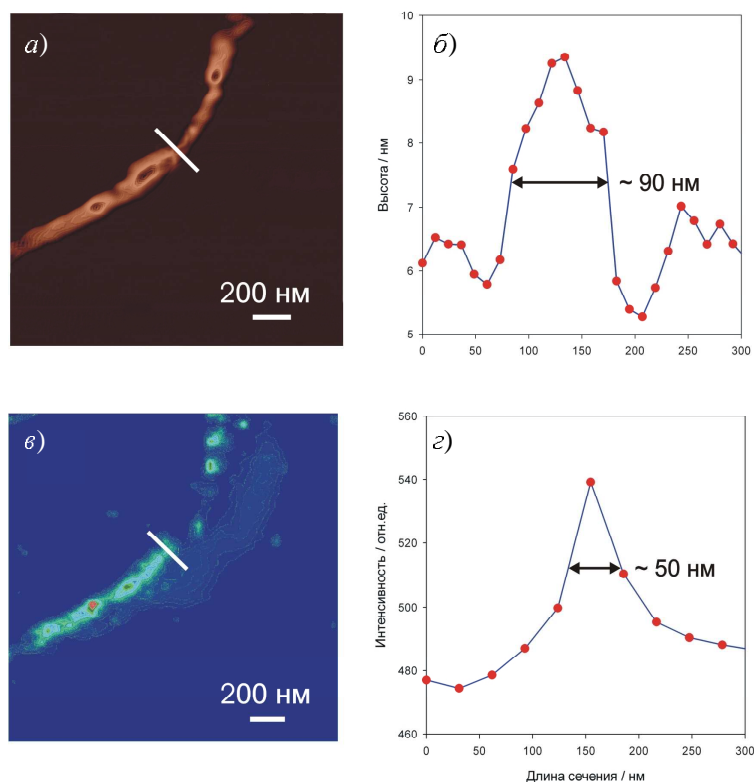


Рис. 5. Топография (а) и ближнепольное Раман-изображение (в) связки углеродных нанотрубок. (б) и (г) – их сечения

Заключение

В данной работе мы проиллюстрировали эффективность ближнепольной Раман-спектроскопии одностенных углеродных нанотрубок путем достижения пространственного разрешения до ~ 50 нм и усиления рамановского сигнала до $\sim 10^5$. Несмотря на то, что в последнее время многим исследователям удалось добиться аналогичных результатов, говорить о потоковых измерениях при решении прикладных задач (например, в химии и биологии) еще рано. Это связано, прежде всего, с многопараметрическим характером данного метода. Наибольшую сложность представляет исследование влияния формы и размера зонда на усиление рамановского сигнала. Поэтому одной из актуальных задач ближнепольной оптической спектроскопии является изучение влияния геометрии зонда на плазмонные эффекты в различных средах.

Summary

S.S. Kharintsev, M.Kh. Salakhov. Near-field Raman spectroscopy of carbon nanotubes.

In the paper we explore resolving capabilities of near-field Raman spectroscopy based on the effect of giant field enhancement close to a nano-sized metallic probe. By using single-walled carbon nanotubes as a test sample we demonstrated that this method allows one to attain sub-wavelength spatial resolution of 50 nm and the Raman scattering enhancement of 10^4 .

Литература

1. *Courjon D.* Near-field microscopy and near-field optics. – London: Imperial College Press, 2003. – 317 p.
2. *Kawata S., Ohtsu M., Irie M. (Eds.).* Nano-Optics. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. – 321 p.
3. *Prasad P.N.* Nanophotonics. – N. Y.: John Wiley & Sons, 2004. – 415 p.
4. *Bouhelier A., Renger J., Beversluis M.R., Novotny L.* Plasmon-coupled tip-enhanced near-field optical microscopy // *J. Microscopy.* – 2003. – V. 210, No 3. – P. 220–224.
5. *Hartschuh A., Beversluis M.R., Bouhelier A., Novotny L.* Tip-enhanced optical spectroscopy // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* – 2004. – V. 362. – P. 807–819.
6. *Novotny L., Stranick S.J.* Near-field optical microscopy and spectroscopy with pointed probes // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2006. – V. 57. – P. 303–331.
7. *Zenhausen F., O'Boyle M.P., Wickramasinghea H.K.* Apertureless near-field optical microscope // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V. 65, No 13. – P. 1623–1625.
8. *Gucciardi G.P., Trusso S., Vasi C., Patane S., Allegrini M.* Optical near-field imaging with sub-diffraction resolution // *Applied Optics.* – 2003. – V.42, No 15. – P. 2724–2729.
9. *Sun W.X., Shen Z.X.* Near-field scanning Raman microscopy using apertureless probes // *J. Raman Spectrosc.* – 2003. – V. 34, No 9. – P. 668–676.
10. *Anderson N., Hartschuh A., Cronin S., Novotny L.* Nanoscale vibrational analysis of single-walled carbon nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127, No 8. – P. 2533–2537.
11. *Souza Filho A.G., Jorio A., Samsonidze G.G., Dresselhaus G., Saito R., Dresselhaus M.S.* Raman spectroscopy for probing chemically/physically induced-phenomena in carbon nanotubes // *Nanotechnology.* – 2003. – V. 14. – P. 1130–1139.
12. *Mie G.* Beitrage zur Optik trueber Medien, speziell kolloidaler Metalloesungen // *Ann. Phys.* – 1908. – V. 25. – P. 377–422.
13. *Anger P., Bharadwaj P., Novotny L.* Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96. – P. 113002-1–113002-4.
14. *Ichimura T., Hayazawa N., Hashimoto M., Inouye Y., Kawata S.* Tip-enhanced coherent anti-stokes Raman scattering for vibrational nanoimaging // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 92. – P. 220801-1–220801-4.

Поступила в редакцию
12.01.07

Харинцев Сергей Сергеевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры оптики и нанофотоники Казанского государственного университета.

E-mail: red@ksu.ru

Салахов Мякзюм Халимуллович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой оптики и спектроскопии, ректор Казанского государственного университета.