

# Nanoscopio Optico con Resolución de Profundidad

W. Luis Mochán, Jesús Maytorena, Catalina López Bastidas  
CCF-UNAM, UNAM, México

Bernardo S. Mendoza  
CIO, México

Vera Brudny  
DF-UBA, Argentina

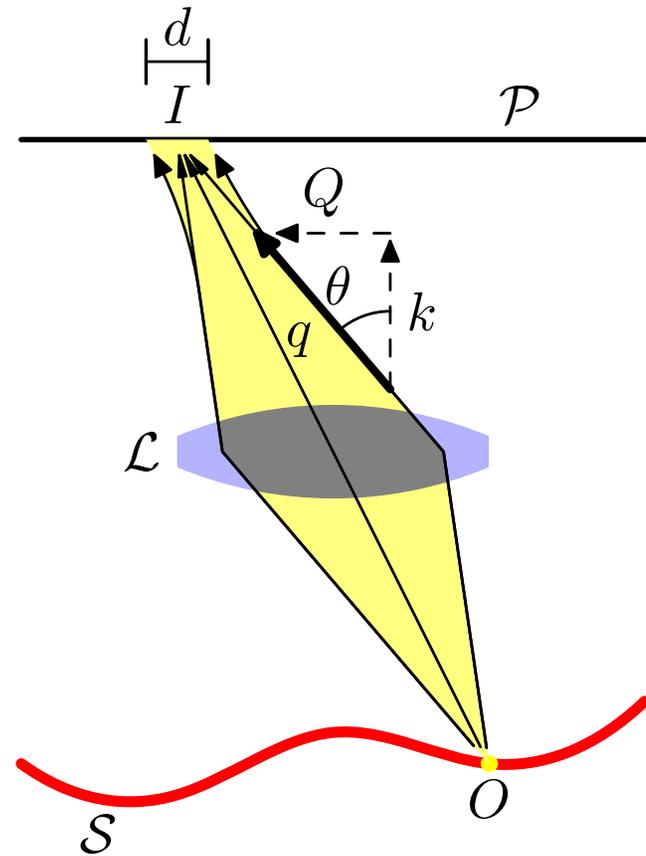
# Microscopía Óptica

$$\Delta Q \leq 2n \frac{\omega}{c}$$

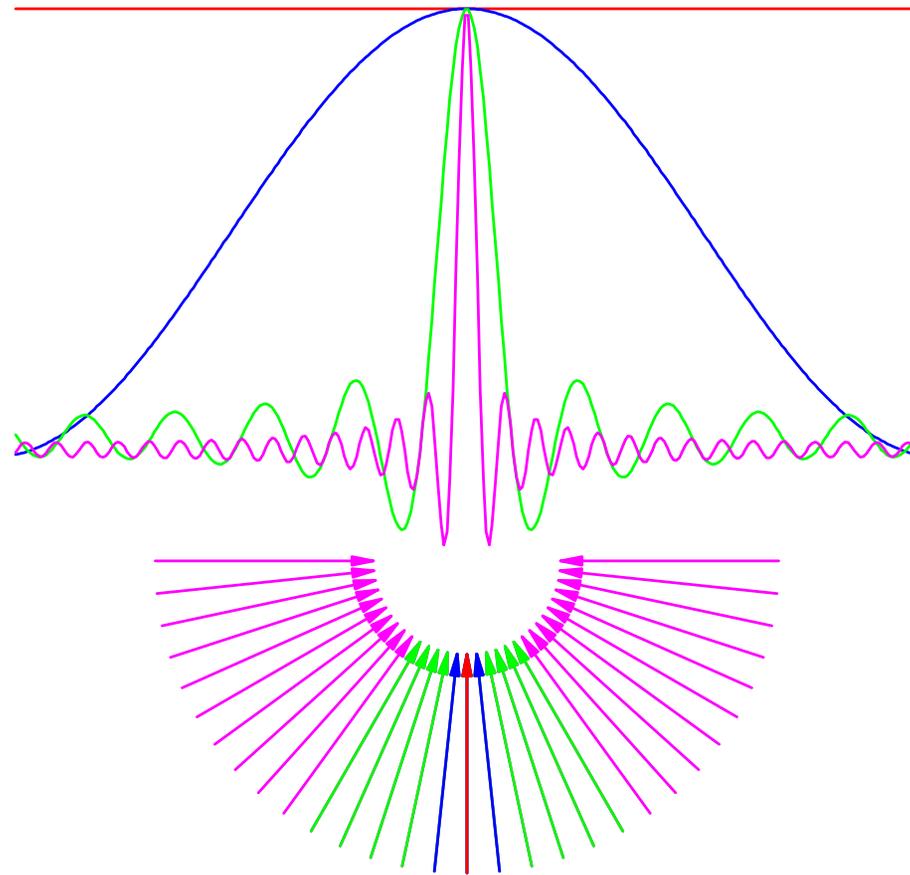
$$\Delta Q \Delta x \geq 1$$

## Resolución

$$d \approx \lambda$$

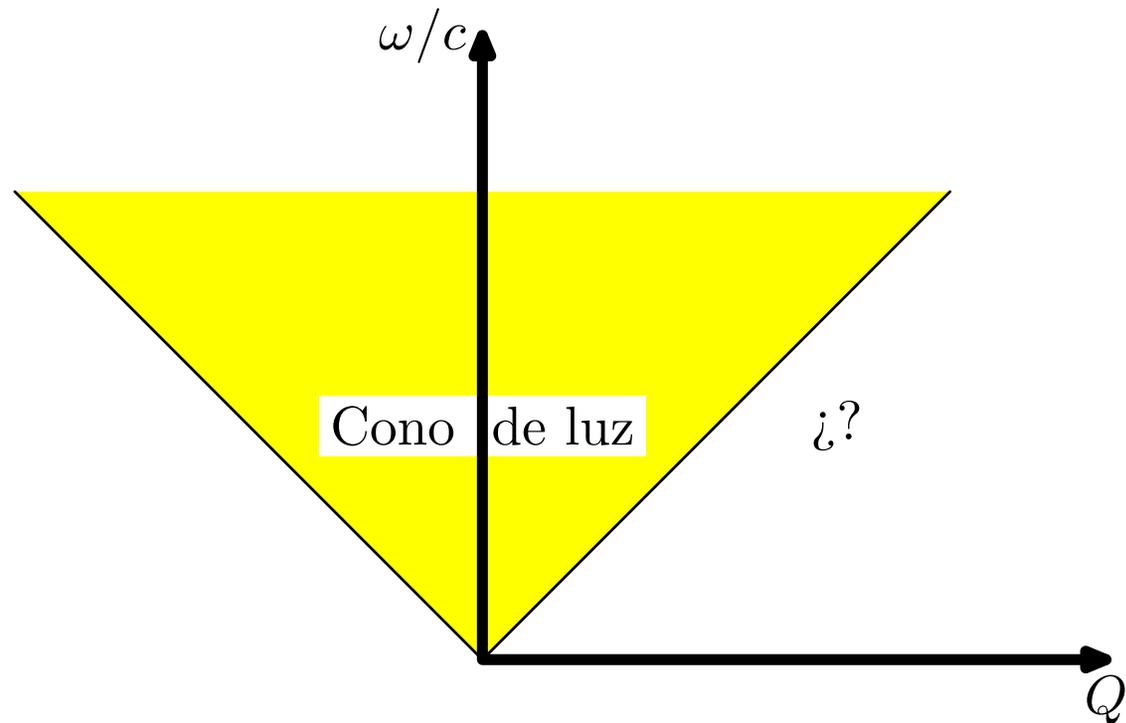


# Superposición de Fourier



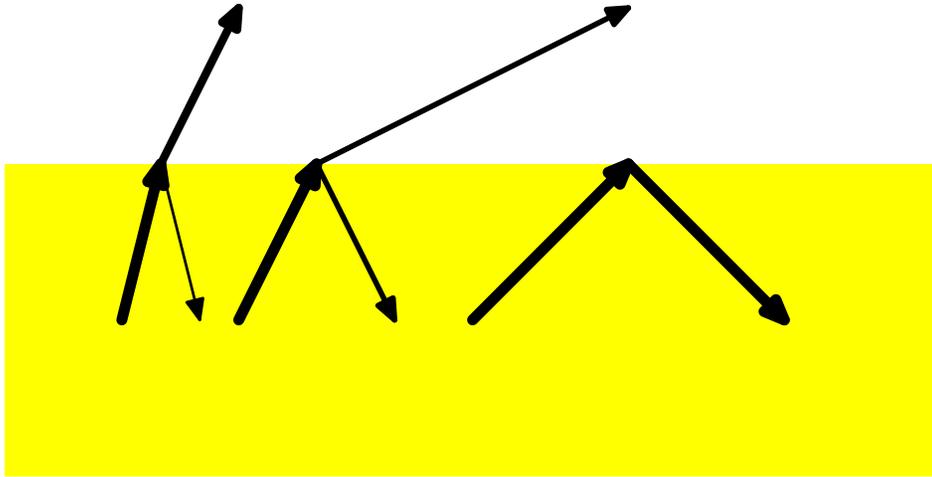
# Soluciones

- Disminuir  $\lambda$ 
  - UV
  - Microscopía electrónica
- Aumentar  $Q$ , de forma que  $Q > \omega/c$



# Ondas Evanescentes

Reflexión total:



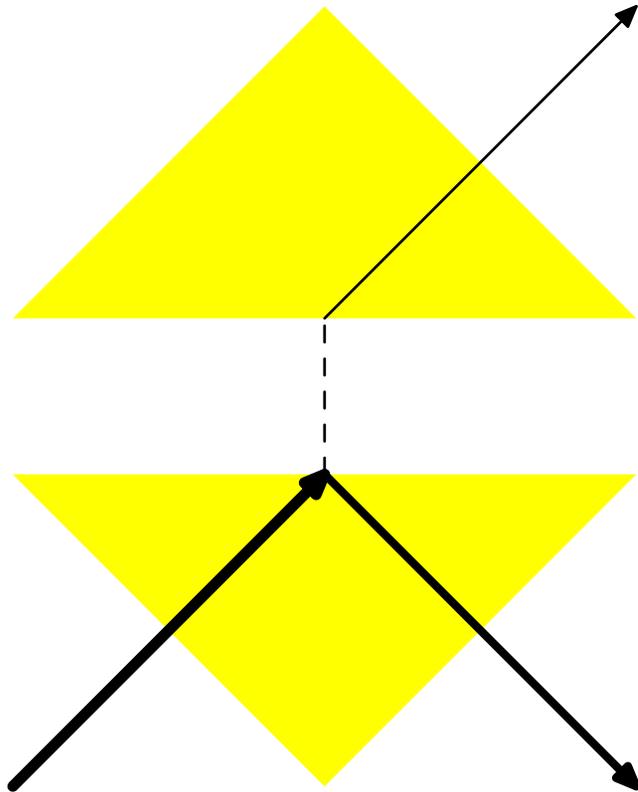
$$Q = n \frac{\omega}{c} \sin(\theta_i) = \frac{\omega}{c} \sin(\theta_t)$$

$Q > \omega/c$  si  $\theta_i > \theta_c$ , ¡ $\sin(\theta_t) > 1!$

Toda la luz se refleja

No puede haber onda transmitida (?)

## Reflexión Interna Total Frustrada



$$\vec{E} \propto e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} e^{ikz}$$

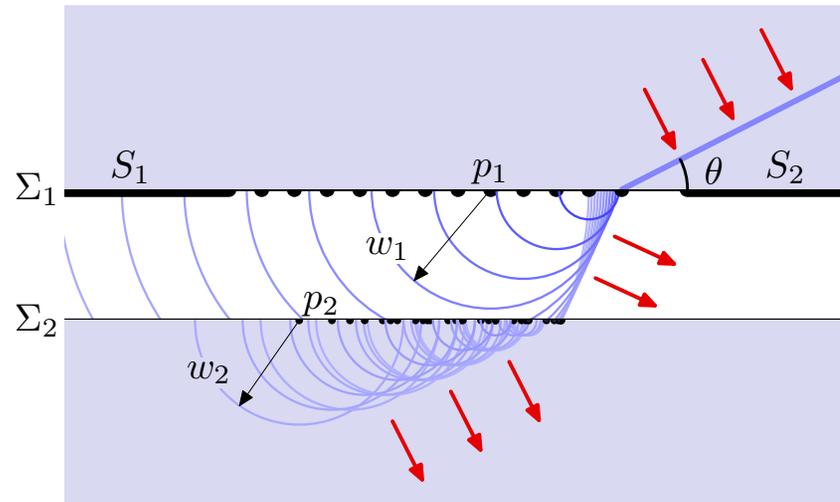
$$\text{con } \vec{q} = (\vec{Q}, k).$$

$$q^2 = \frac{\omega^2}{c^2} = Q^2 + k^2$$

$$Q > q \Rightarrow k^2 < 0$$

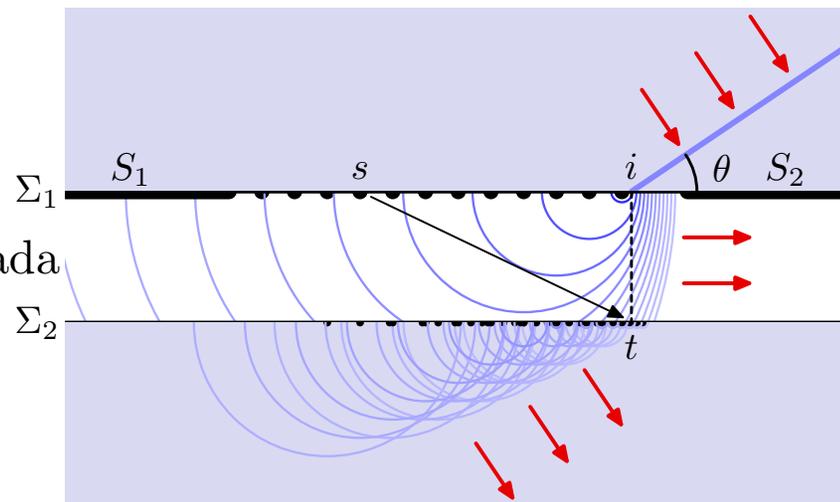
$$\vec{E} \propto e^{-|k|z}$$

# Principio de Huygens

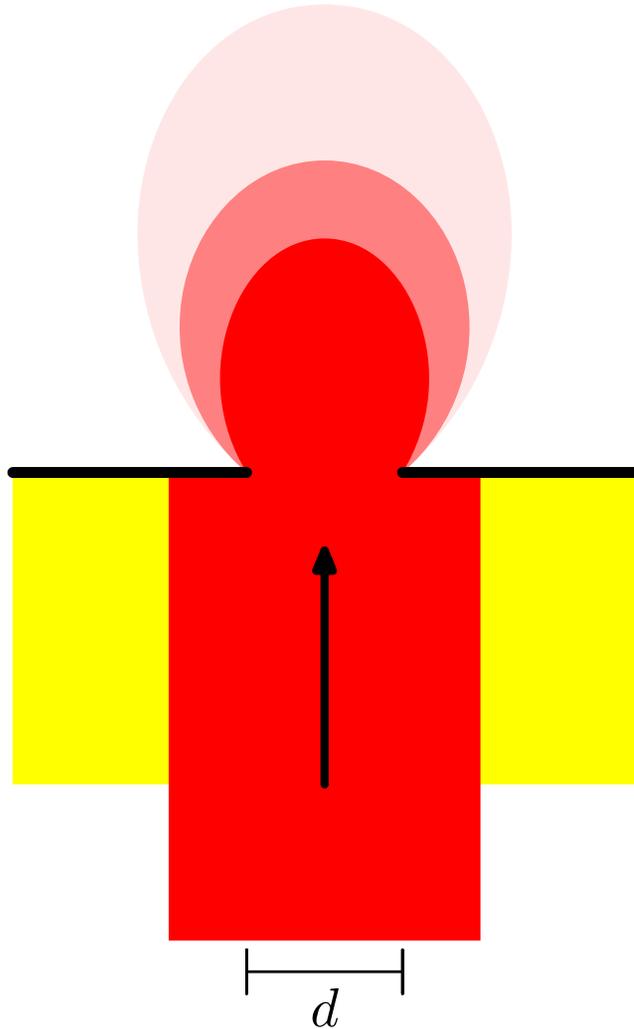


Reflexión interna normal

Reflexión interna total frustrada



# Aperturas



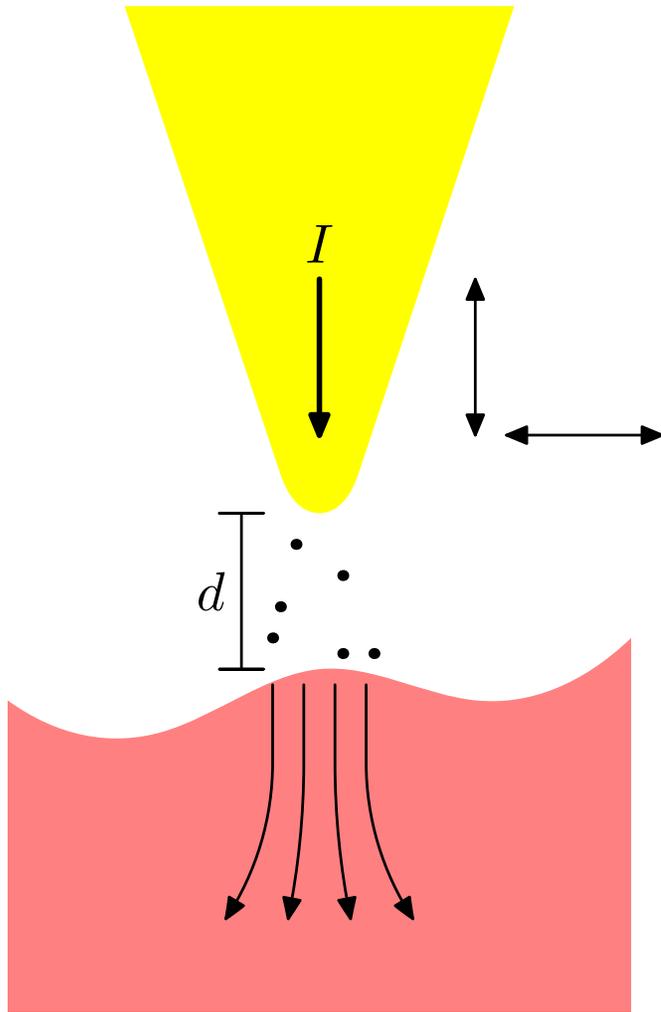
$$Q \sim 1/d$$

Si  $d \ll \lambda$ ,  $Q \gg \omega/c$  y el campo decaería exponencialmente como  $\sim e^{-z/d}$

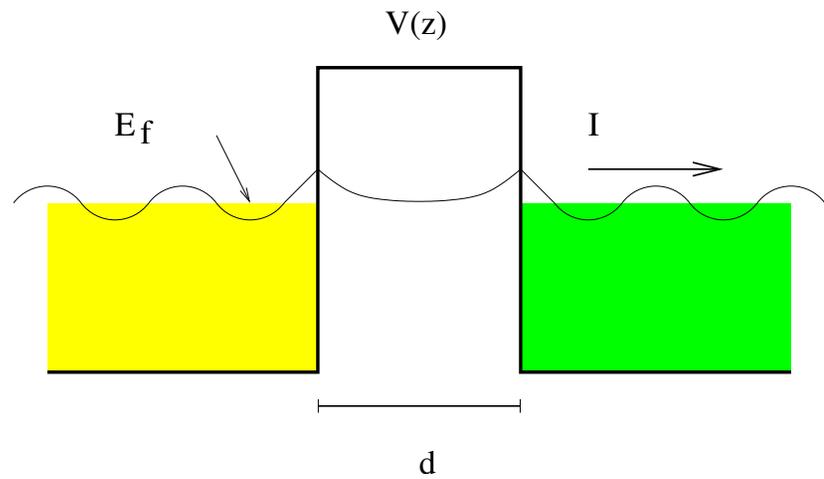
La luz *no cabe* por aperturas pequeñas...

pero podría *tunear*.

# Microscopía de tunelamiento



# Corriente tunel



$$\kappa \propto \sqrt{V_0 - E_f}$$

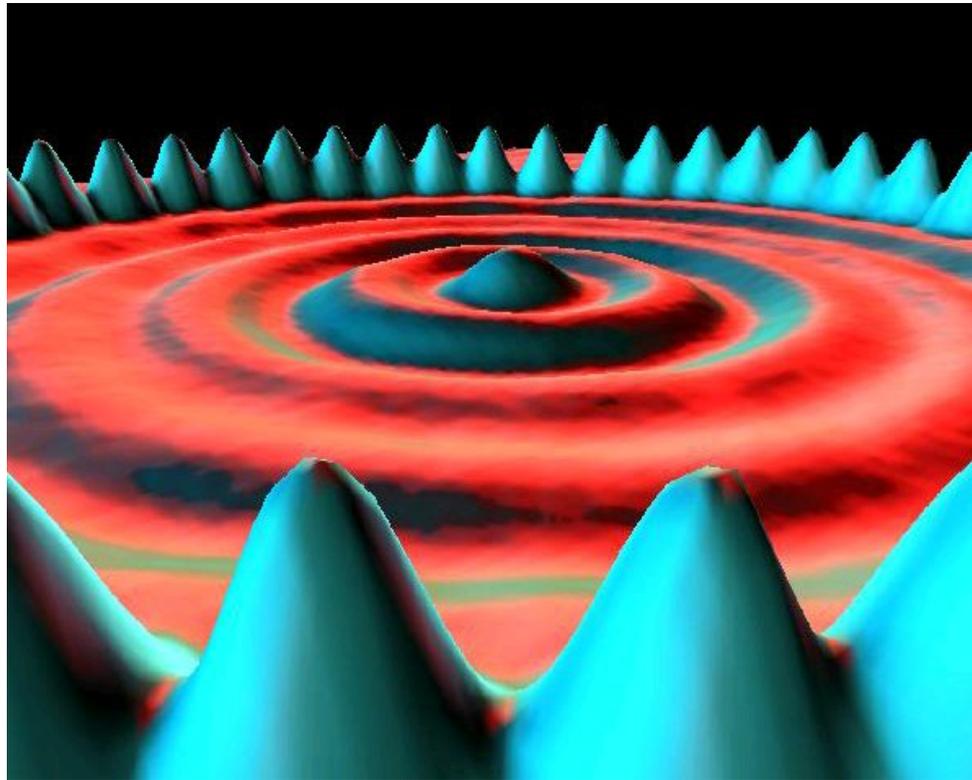
$$I \propto e^{-\kappa d}$$

# Corral cuántico visto por un STM

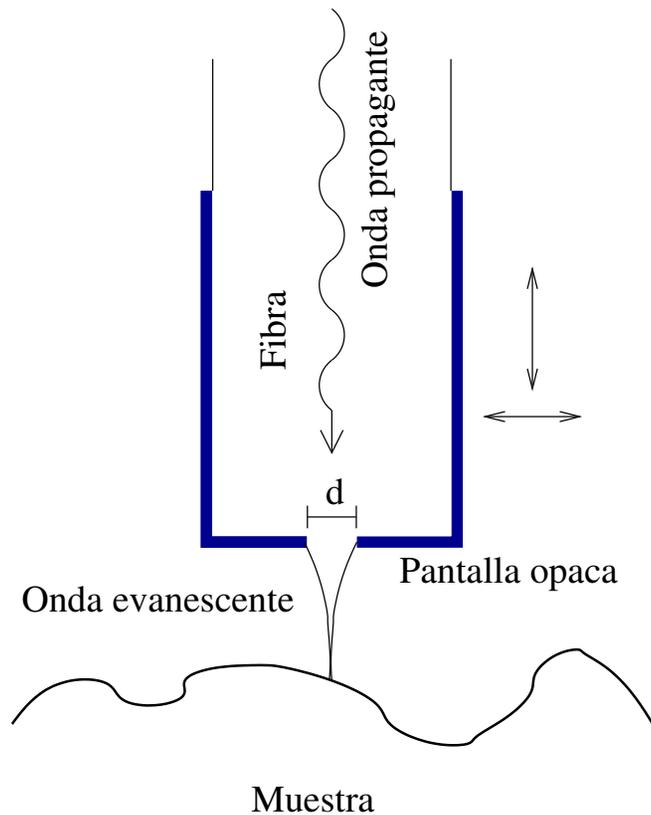
M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler,

Science **262**, 218-220 (1993).

Fe/Cu(111)



# Microscopio Optico de Campo Cercano de Barrido (SNOM)



$$\nabla^2 \vec{E} = -\frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}$$

$$d \ll \lambda \implies$$

$$\frac{d^2}{dz^2} E = -\nabla_{\parallel}^2 E - \frac{\omega^2}{c^2} E$$

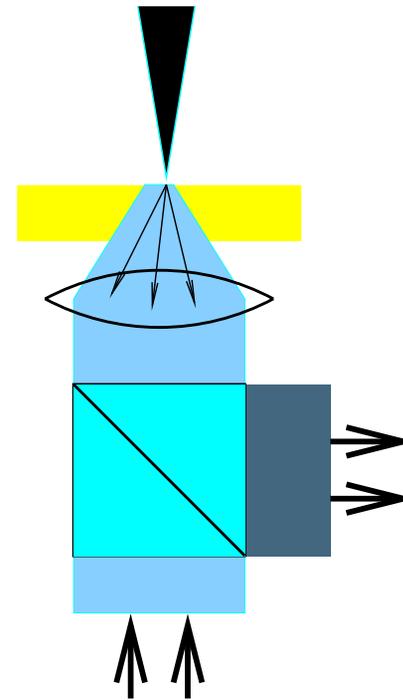
$$\sim \frac{E}{d^2} - \frac{E}{\lambda^2}$$

$$\sim \frac{E}{d^2}$$

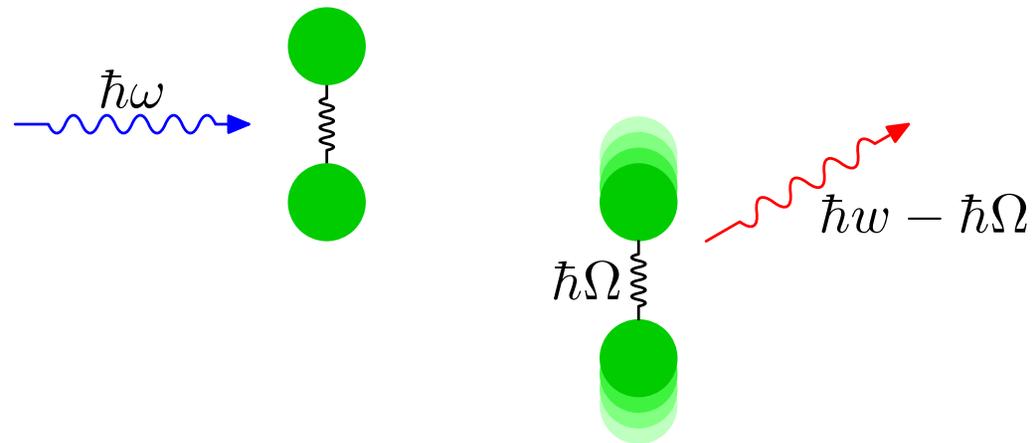
$\implies$  decaimiento exponencial con escala  $\sim d$ .

# SNOM

- Resolución por debajo de la longitud de onda
- Empleo de campos cercanos
- Problemas con el microscopio de apertura
  - Señal pequeña, o
  - calentamiento muestra.
  - Penetración en el metal; resolución relativamente pobre.
  - Topografía vs. composición...
- Alternativas
  - Punta
  - Fluorescencia de dos fotones
  - Dispersión Raman
  - ...



## Dispersión Raman

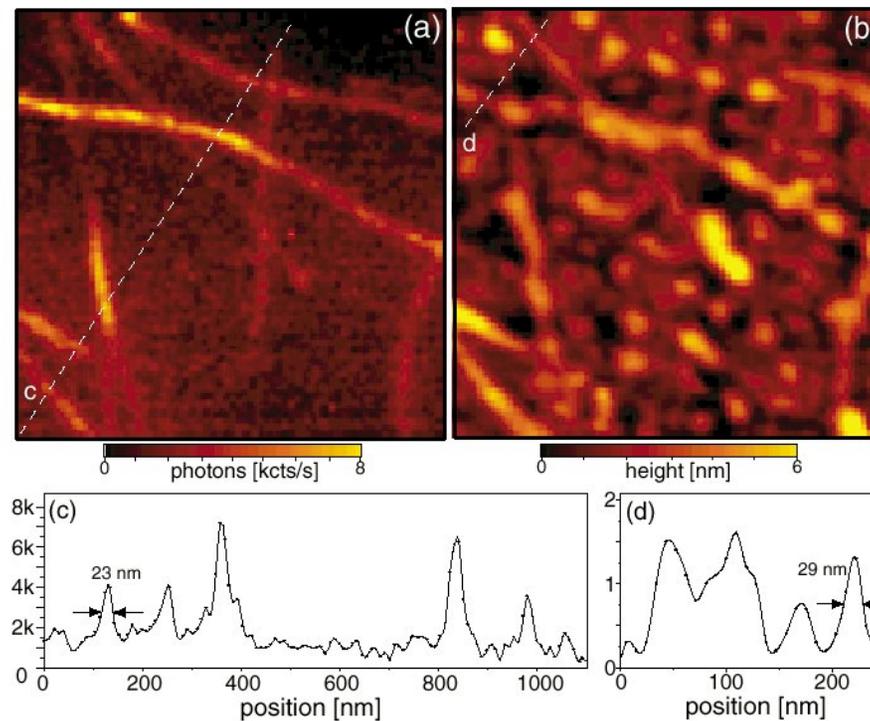


# Nano Raman

Achim Hartschuh, Erik J. Sánchez, X. Sunney Xie, and Lukas Novotny

Phys. Rev. Lett. **90**, 095503 (2003)

Nanotubos de C de una capa sobre SiO<sub>2</sub>



# Evolución

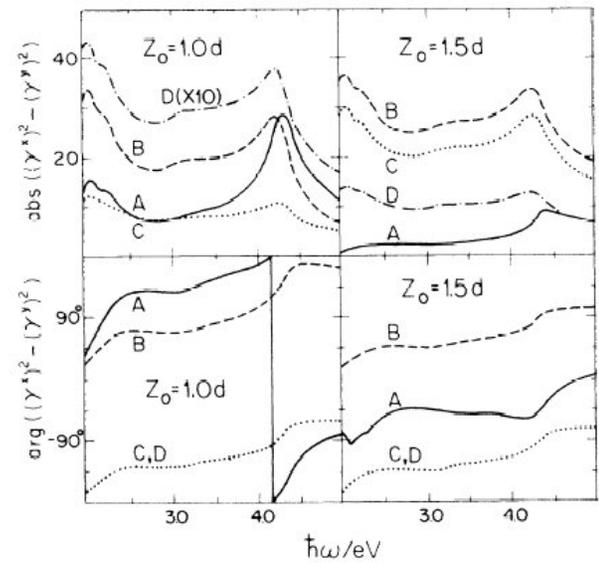
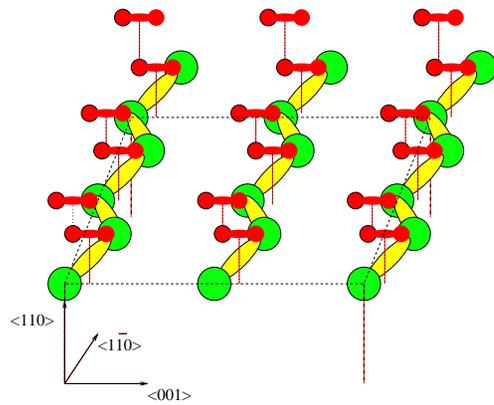
- Fuentes
  - Aperturas en películas
  - Aperturas en guías de ondas
  - Puntas metálicas
  - Puntas dieléctricas
  - Puntas en aperturas...
  - Nanotubos como puntas
- Modos
  - Altura constante
  - Intensidad constante
  - SNOM combinado con AFM
- Iluminación con campos propagantes o evanescentes
- Observación de intensidad, polarización y/o fase
- Dispersión elástica o inelástica
- Fuente lineal o no lineal
- Sustrato lineal o no lineal
- Combinación con otras espectroscopías (desorción, espectrometría de masas, tiempo de vuelo...)

# ¿Resolución atómica?

W. Luis Mochán and Rubén G. Barrera

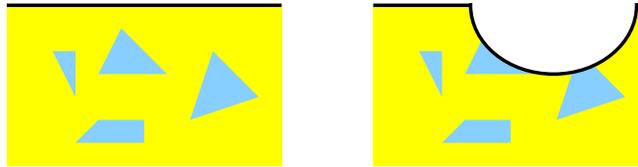
Phys. Rev. Lett. **56**, 2221 (1986)

Br<sub>2</sub>/Ge(110)



$$\alpha_{\text{eff}}/\alpha_0$$

## Observación de estructuras enterradas

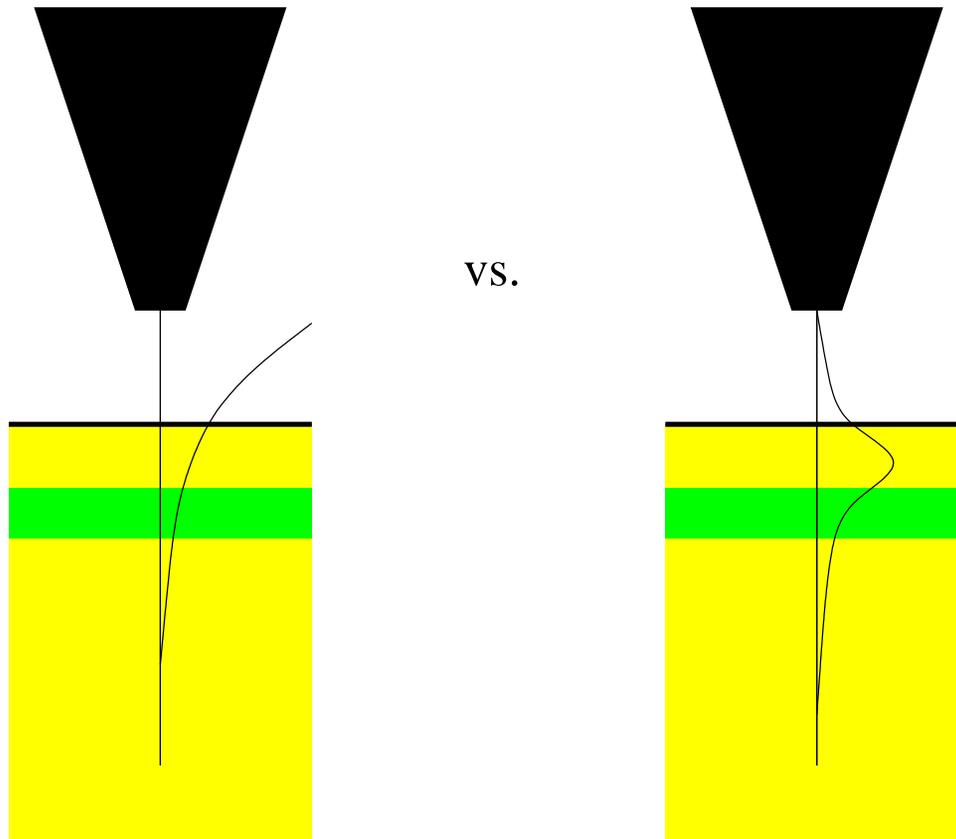


- Para recuperar información sobre la *profundidad* de estructuras enterradas, se les suele traer a la superficie de manera destructiva (por ej., SIMS)
- Los campos ópticos pueden muestrear el interior de la materia...
- pero la distancia de penetración es demasiado grande...
- Los campos evanescentes tiene una buena resolución lateral...
- y una penetración pequeña!

¿Puede desarrollarse una microscopía óptica de campo cercano con resolución en profundidad?

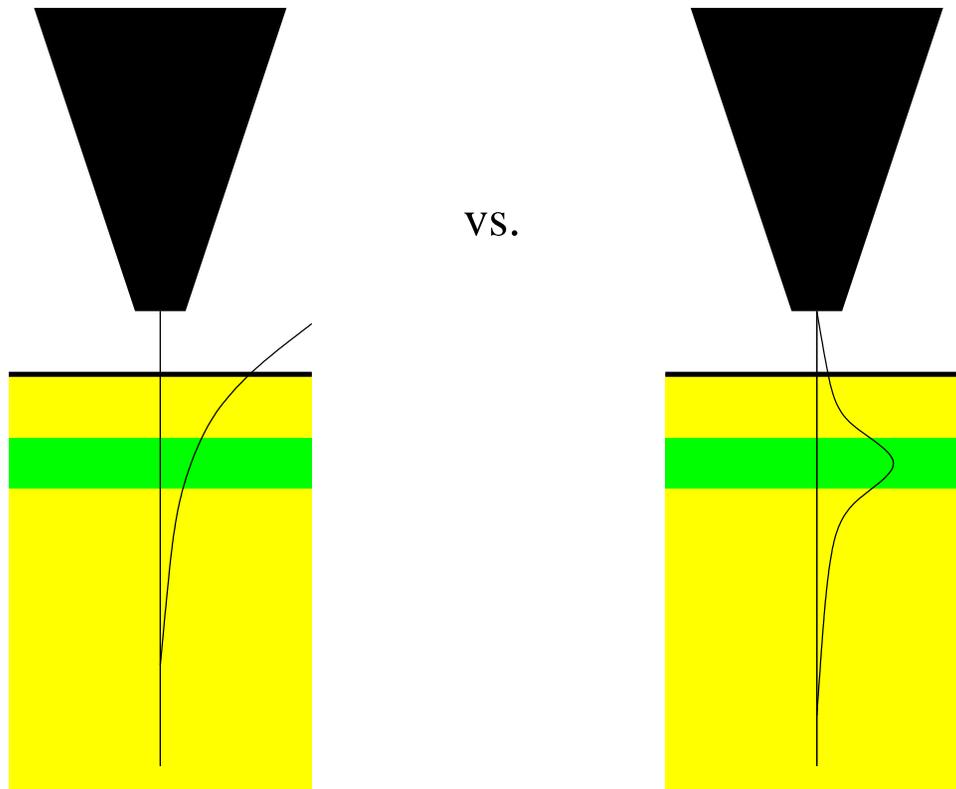
# Problema

Los campos evanescentes decaen monótonamente conforme se alejan de su fuente. . . *Pero* un mezclado no lineal de ondas podría ser nulo en la punta, dando origen a una sensibilidad máxima a una distancia finita.



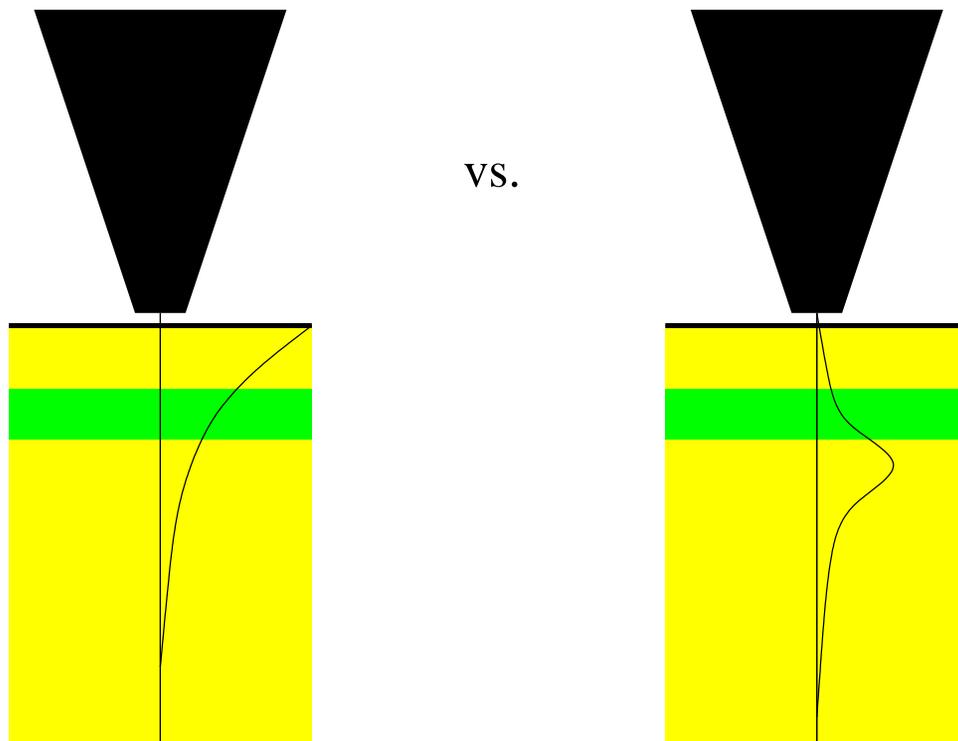
# Problema

Los campos evanescentes decaen monótonamente conforme se alejan de su fuente. . . *Pero* un mezclado no lineal de ondas podría ser nulo en la punta, dando origen a una sensibilidad máxima a una distancia finita.



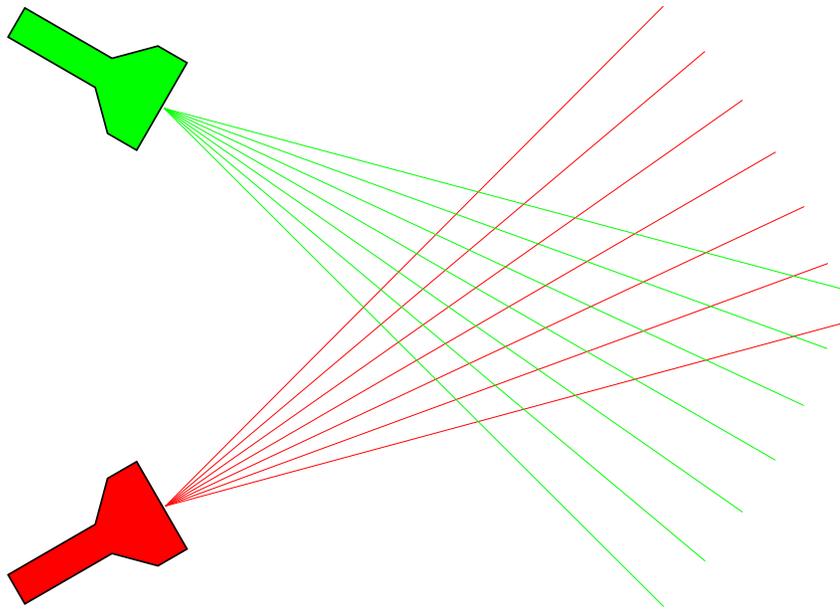
# Problema

Los campos evanescentes decaen monótonamente conforme se alejan de su fuente. . . *Pero* un mezclado no lineal de ondas podría ser nulo en la punta, dando origen a una sensibilidad máxima a una distancia finita.



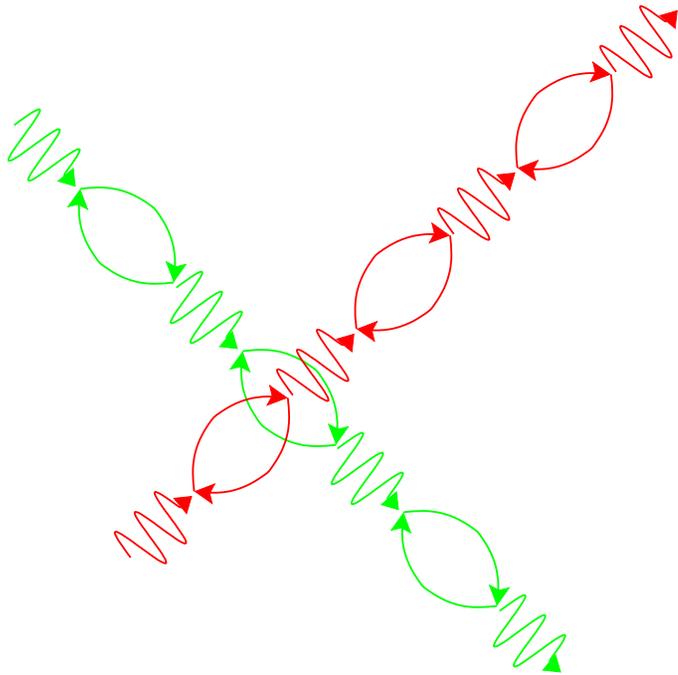
# Mezclado Optico de Ondas

La luz es *transparente*

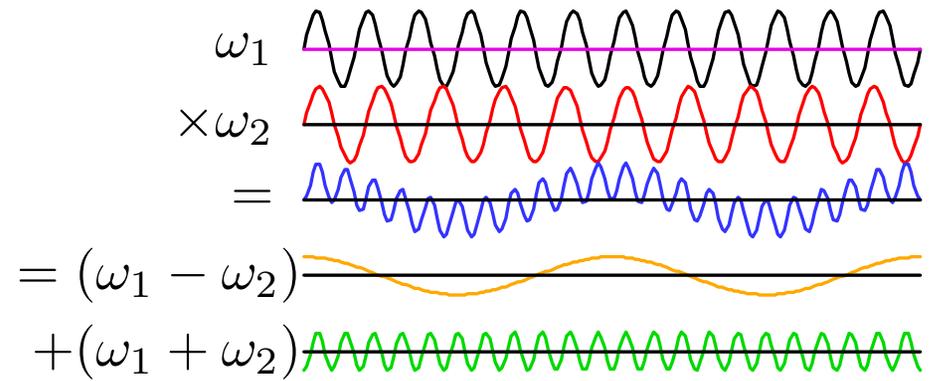
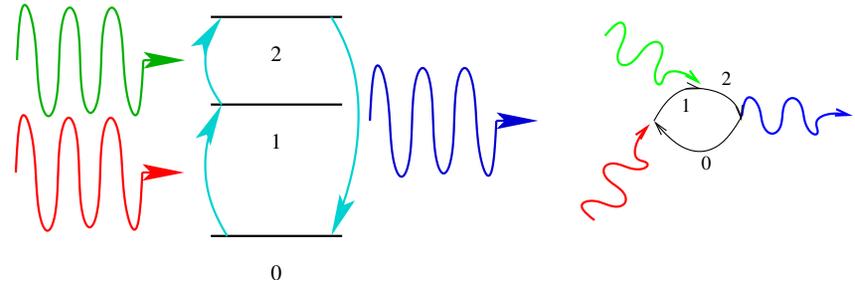


...o casi transparente.

## Fotones vestidos



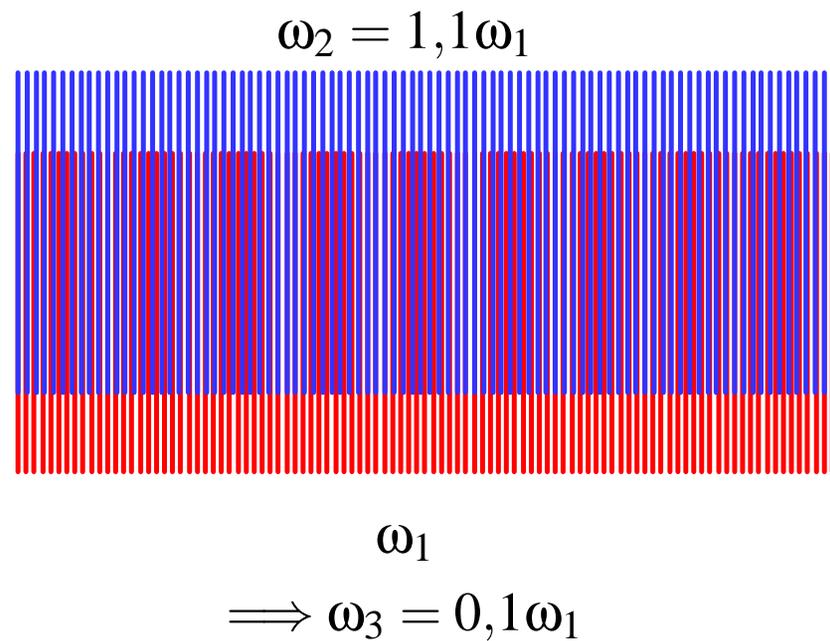
## Suma de frecuencias



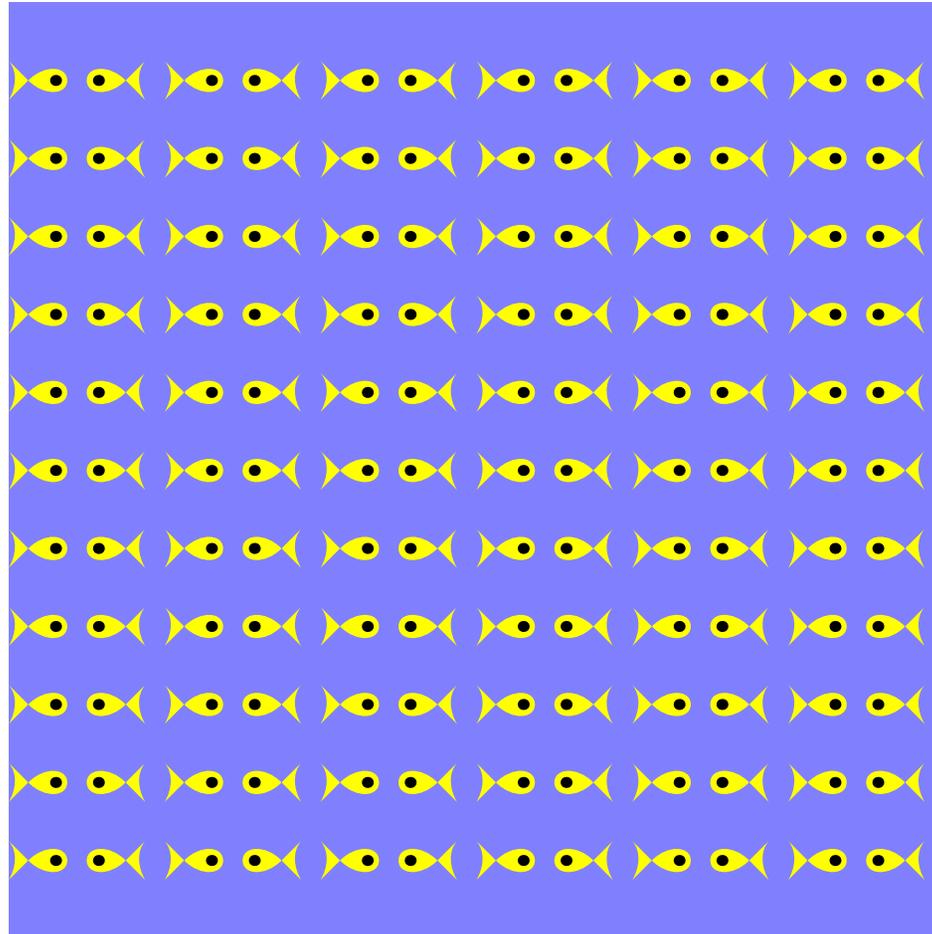
## Ejemplo: Ondas cuadradas

Tabla de multiplicar

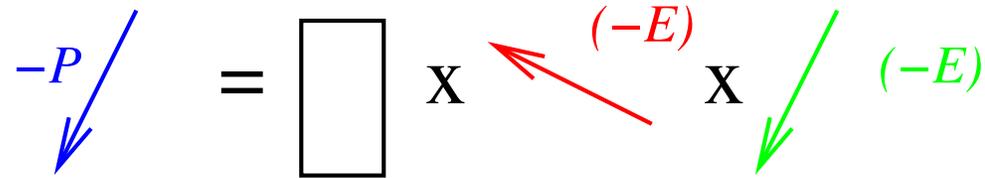
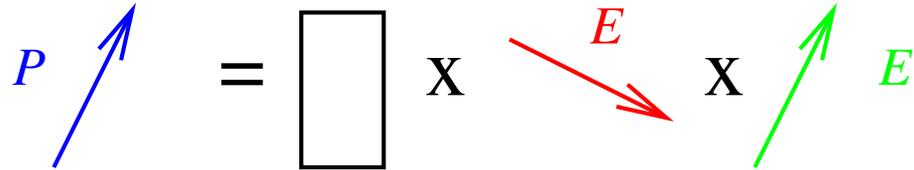
negro $\times$ negro	=	negro
negro $\times$ blanco	=	negro
blanco $\times$ negro	=	negro
blanco $\times$ blanco	=	blanco



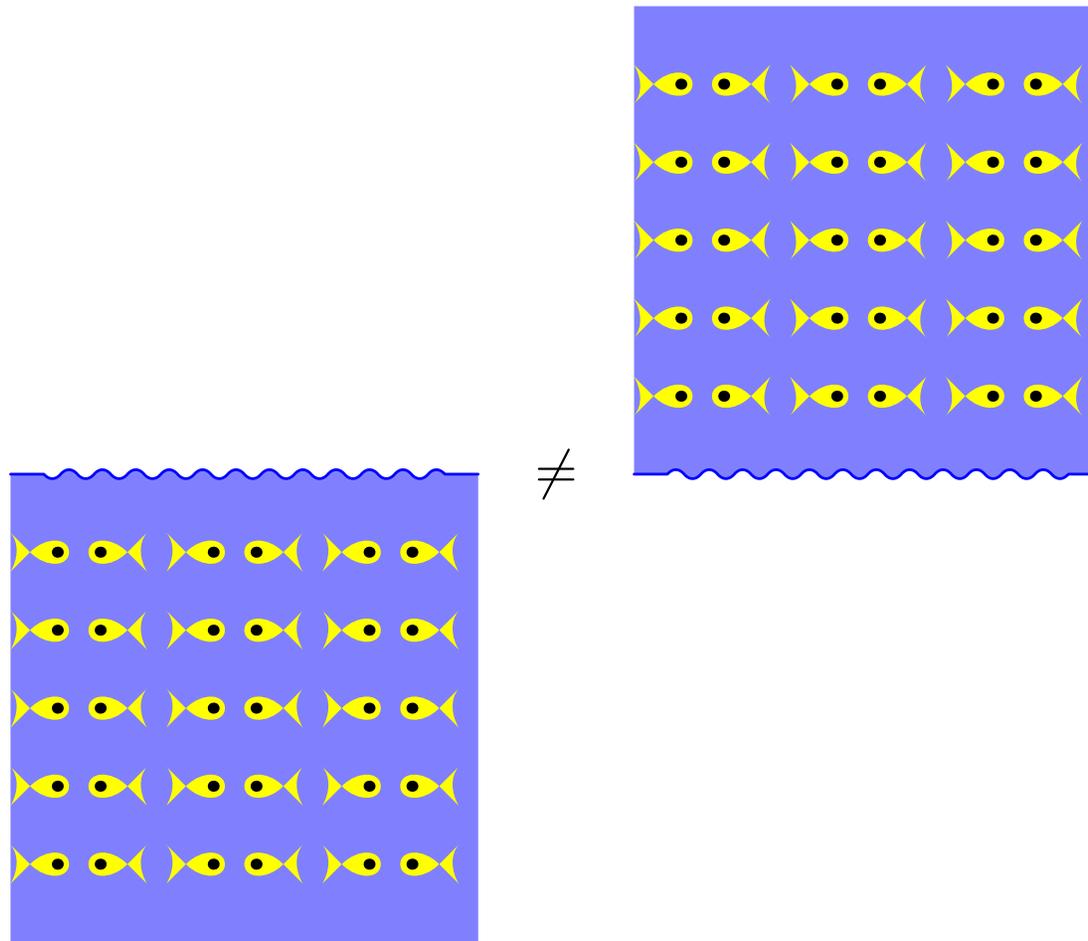
# Centrosimetría



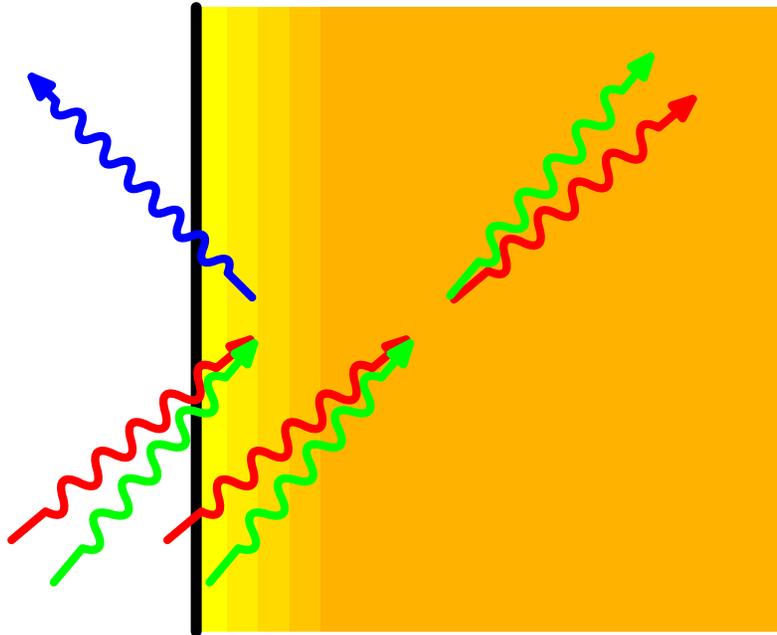
## Simetría y Mezclado de Ondas



$$\begin{aligned}\vec{P} &= \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} \\ -\vec{P} &= \chi^{(2)} (-\vec{E}) (-\vec{E}) \\ -\vec{P} &= \vec{P} \implies \chi^{(2)} = 0\end{aligned}$$

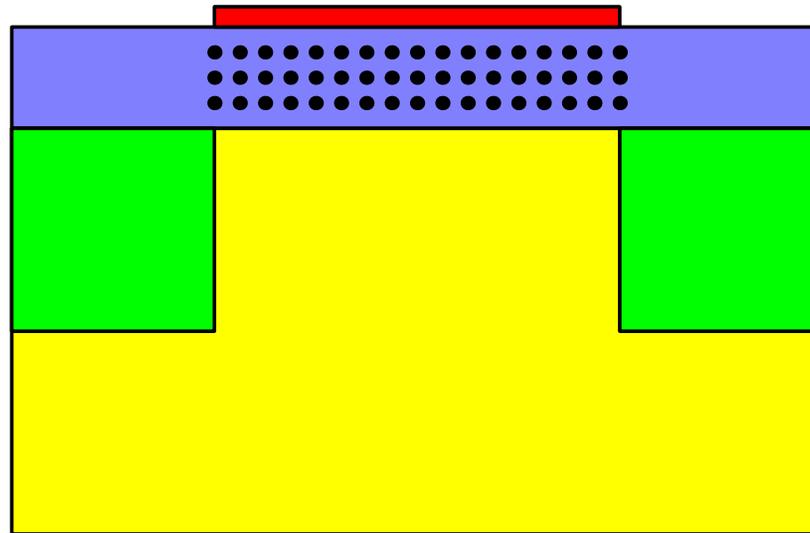


Pero las superficies no son centrosimétricas...



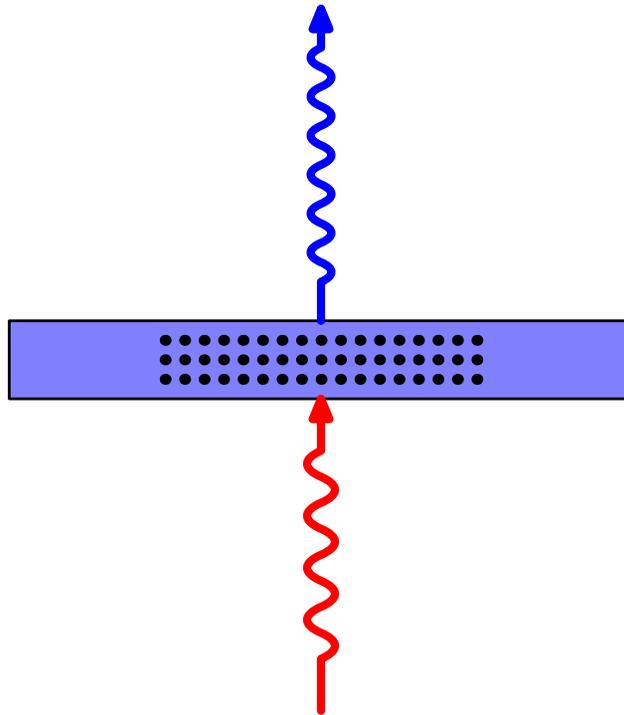
... puede haber mezclado de tres ondas en superficies.

## Memorias Flash



La carga puede tunear hacia o de las nanopartículas de Si embebidas en la matriz de  $\text{SiO}_2$ , haciendo que la compuerta *quede cargada*. ¿Cómo observar la superficie Si- $\text{SiO}_2$ ?

## SHG de Nanopartículas



SHG lleva información sobre la superficie de cada nanopartícula. . .

# Experimento

Y. Jiang and P.T. Wilson and M. C. Downer and C. W. White and S. P. Withrow, *Second-Harmonic Generation from Silicon Nanocrystals Embedded in SiO<sub>2</sub>*, APL **78**, 766 (2001).

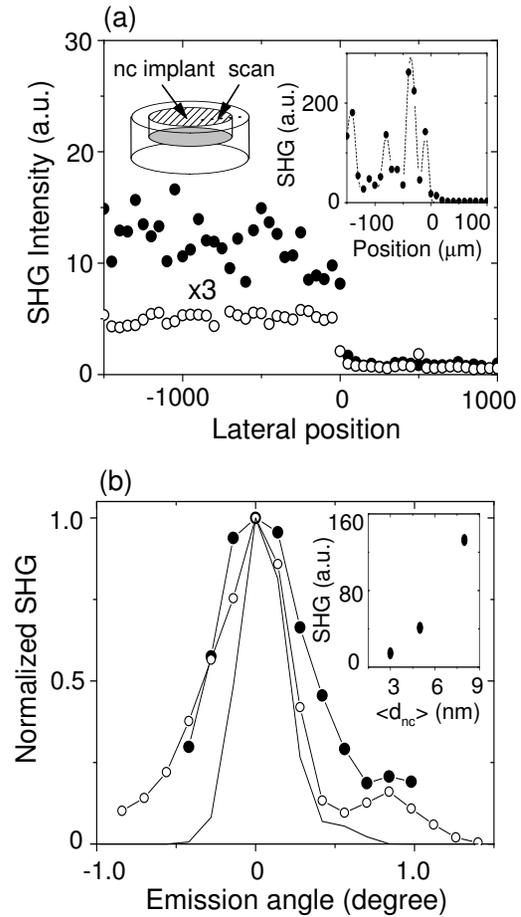
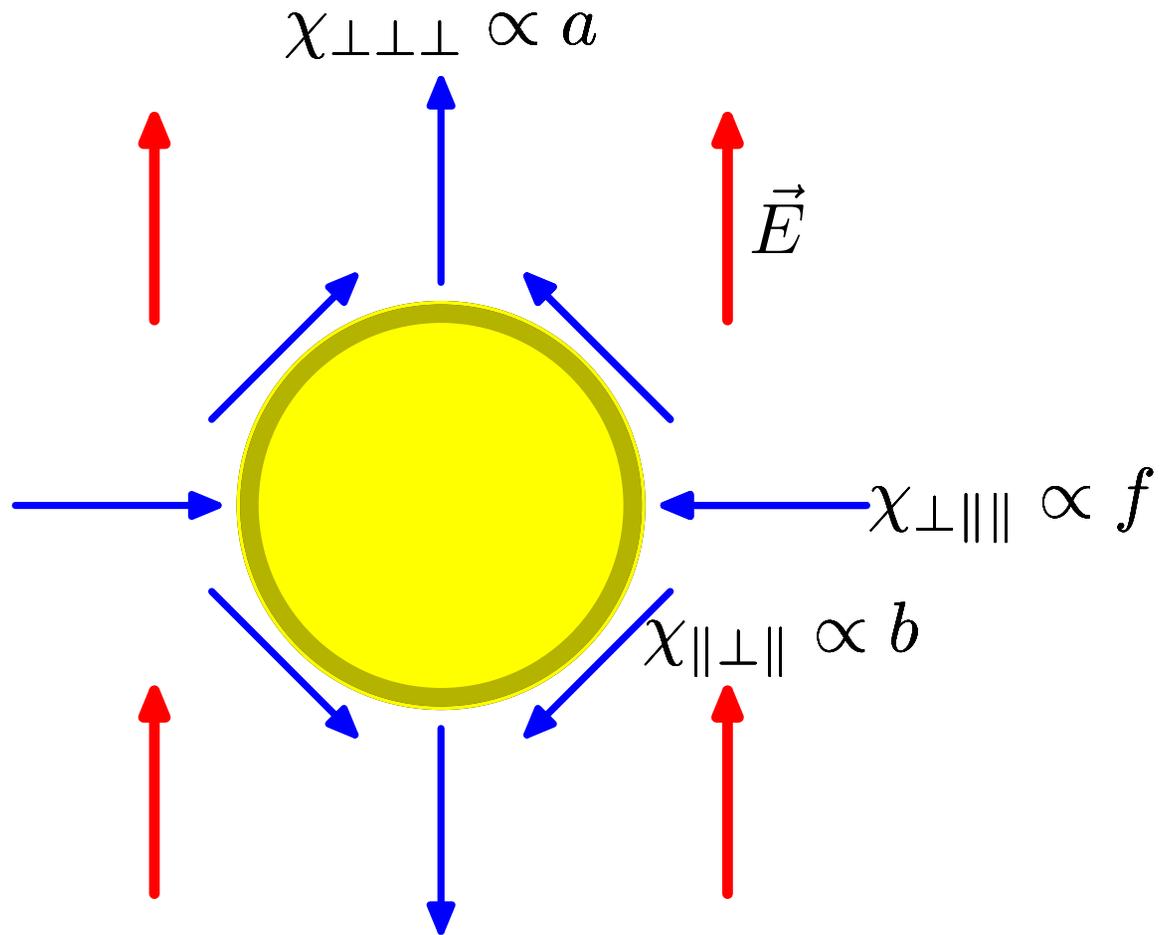


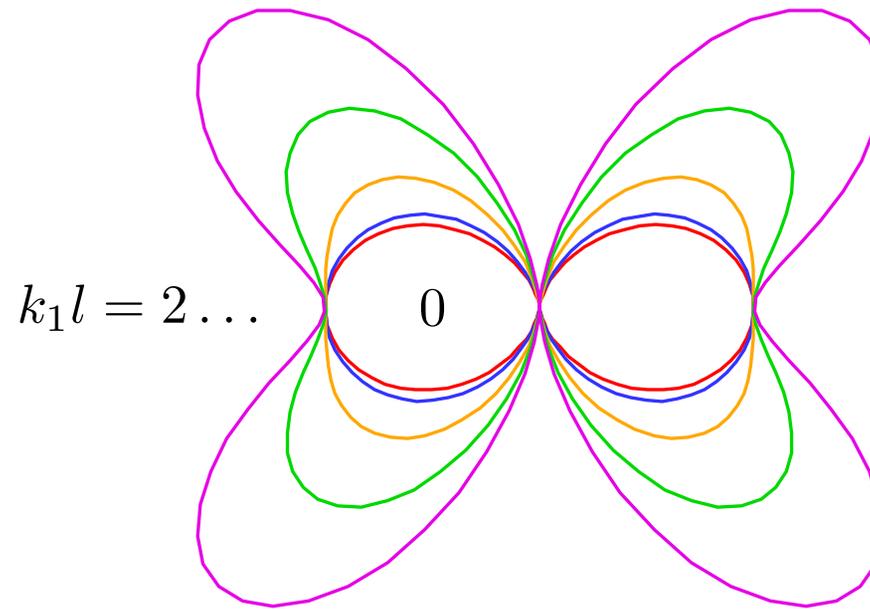
FIG. 3

# Teoría



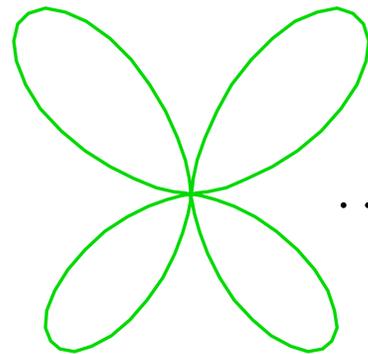
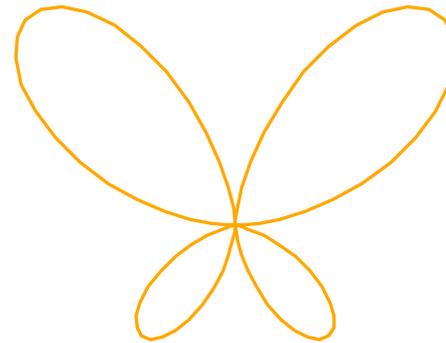
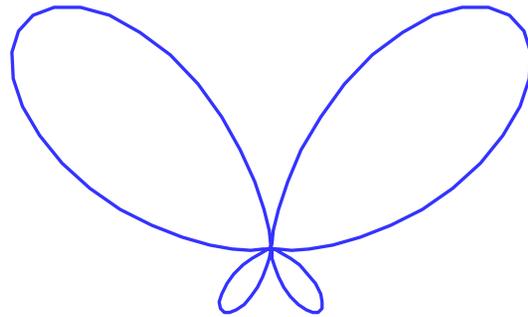
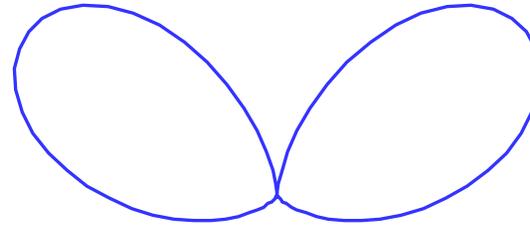
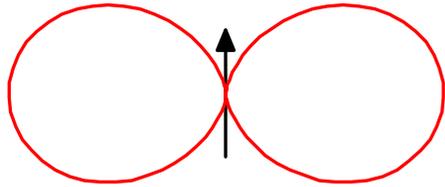
$\vec{P} = 0$  a menos que  $\nabla\vec{E} \neq 0$ ,  $\vec{P} \propto \vec{E}\nabla\vec{E}$ .

## Patrones de Radiación

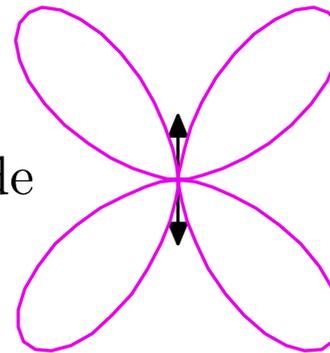


$\vec{p}$  y  $Q_{ij}$  en fase...

$l$  pequeño...

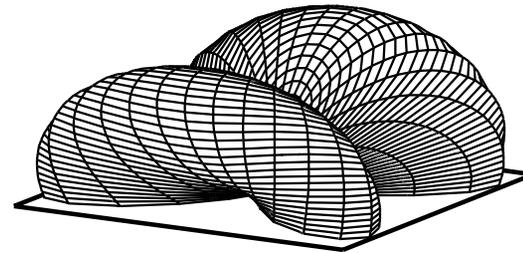
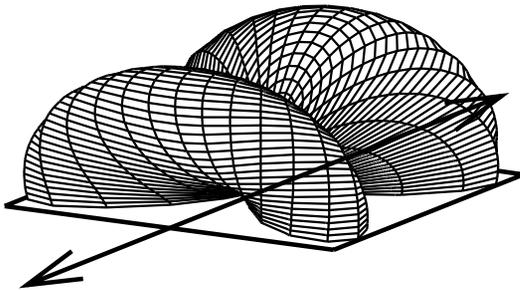
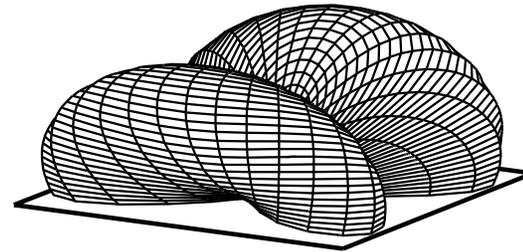
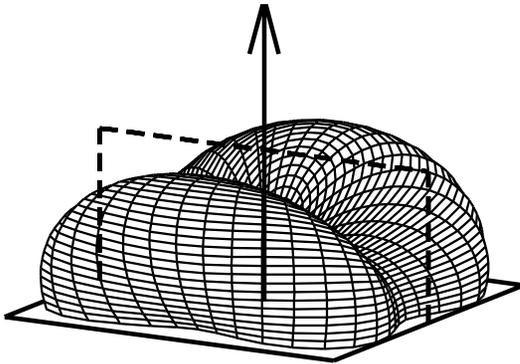


... $l$  grande

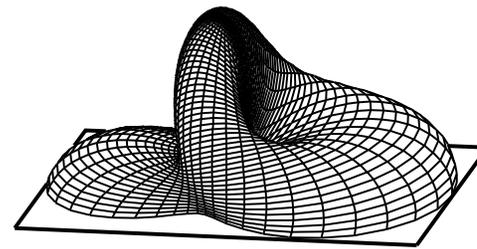
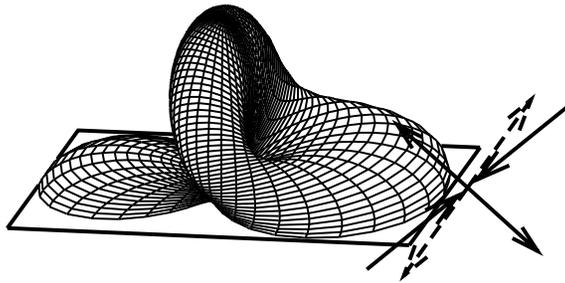
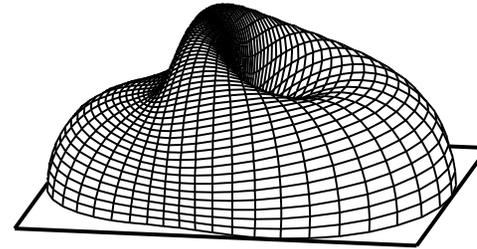
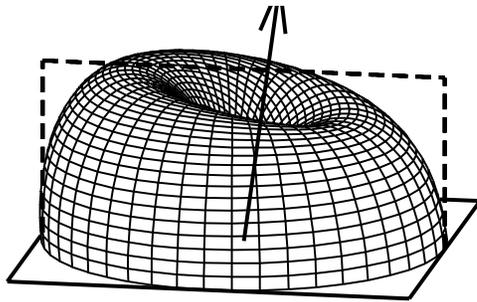


$\vec{p}$  y  $Q_{ij}$  en contrafase...

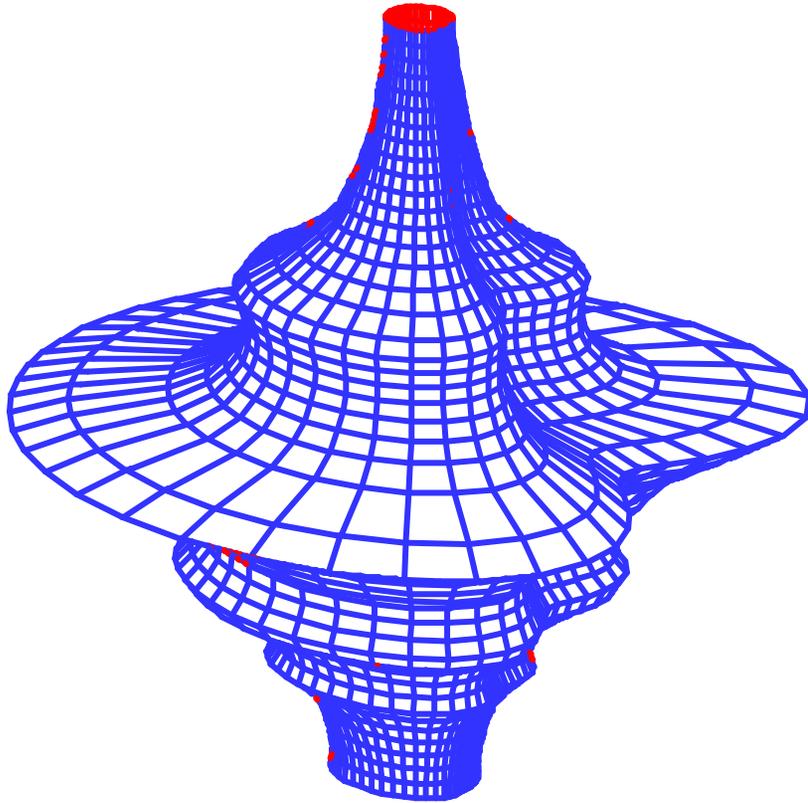
# Polarización s



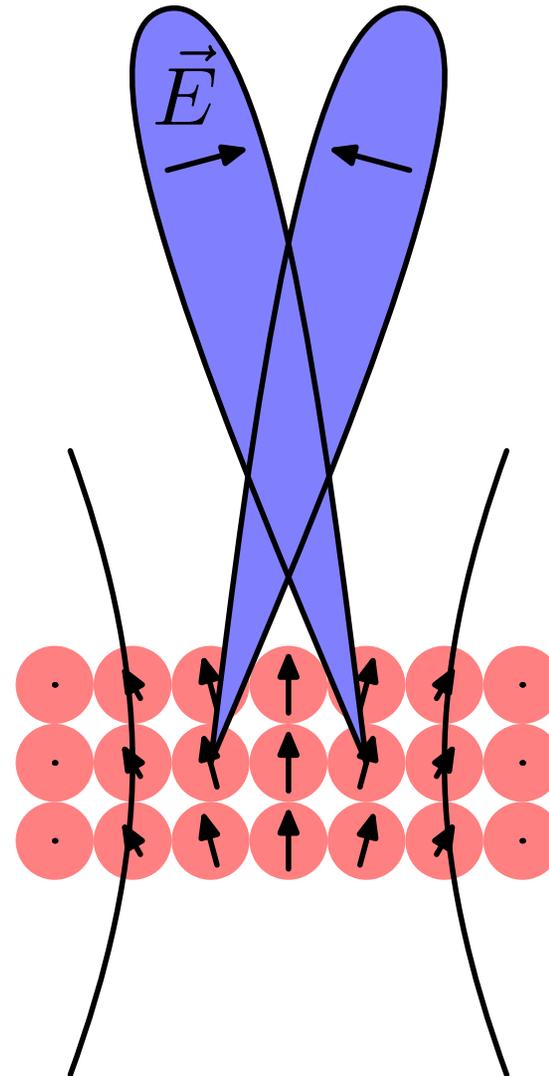
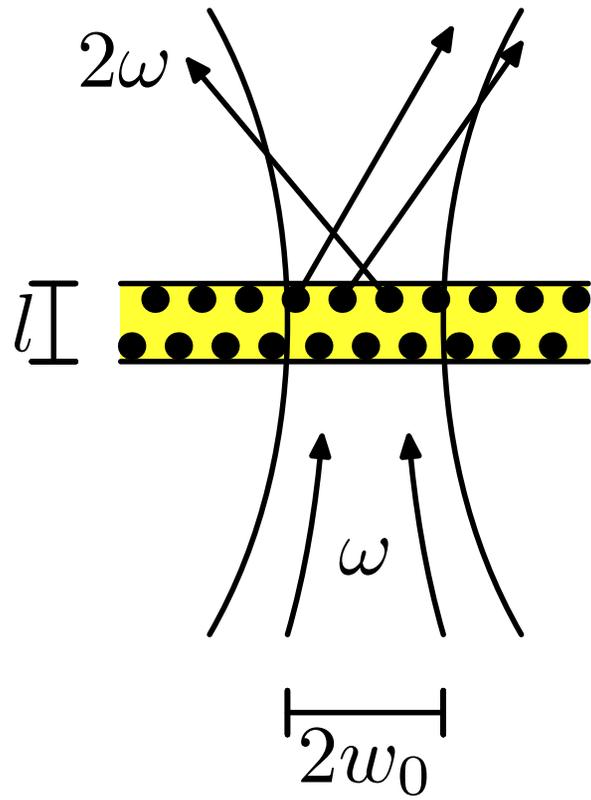
# Polarización $p$



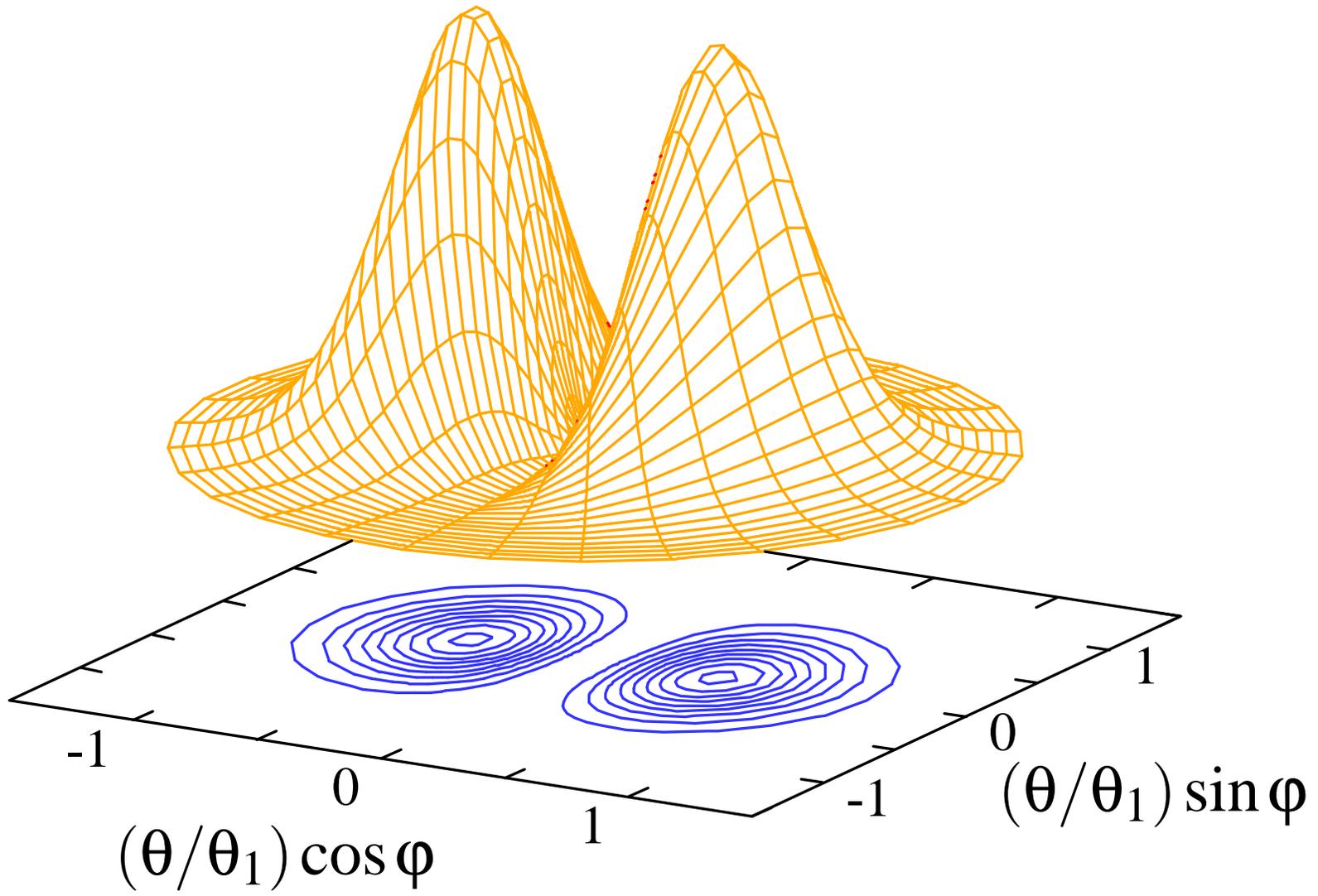
SHG vs.  $\phi$ ,  $\hbar\omega$



# SHG de medios compuestos

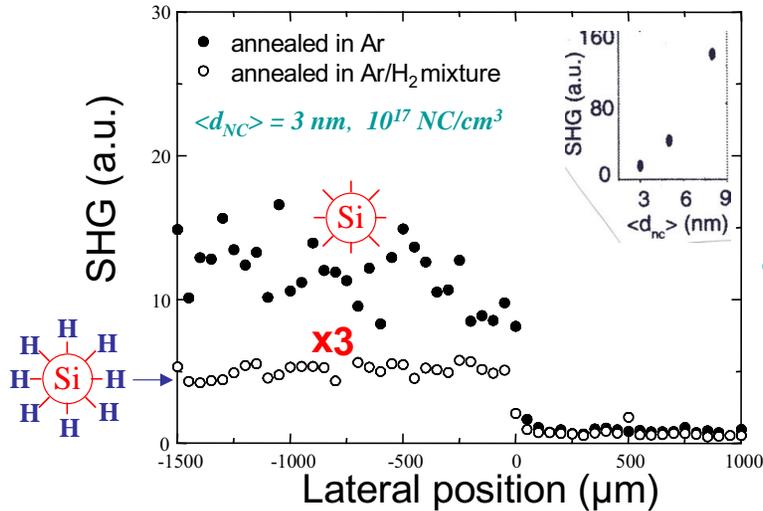


# SHG de un compuesto

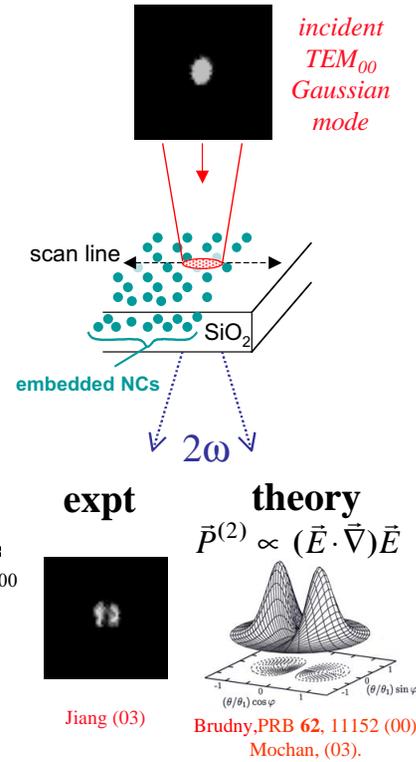


# Single wavelength SHG scan across boundary between nc-Si implanted glass & unimplanted glass

presence & size of Si NCs  
 SHG sensitive to: Si/SiO<sub>2</sub> interface chemistry  
 local particle density gradients



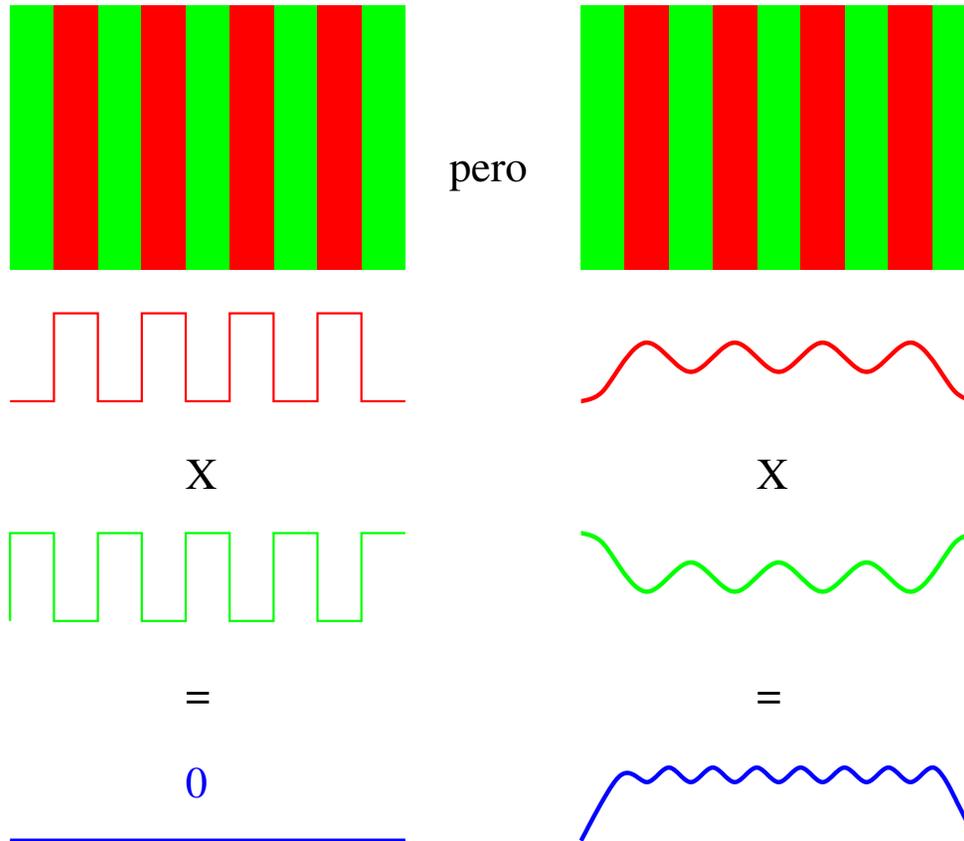
Jiang *et al.*, APL **78**, 766 (2001)



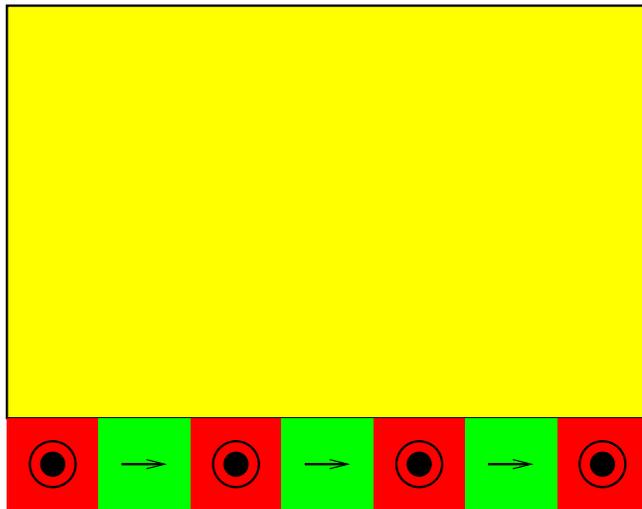
# Ejemplo, SFG

$$P(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) \propto E(\omega_1)E(\omega_2)$$

Separación espacial de  $\omega_1$  y  $\omega_2$  en la punta usando una superred resonante.



## Ejemplo SHG



$$E_{sy} = \sum E_{sG} e^{iGx} e^{-|G|z}$$

$$E_{sG} = 2 \frac{E_0}{Ga} \sin Ga_1/2$$

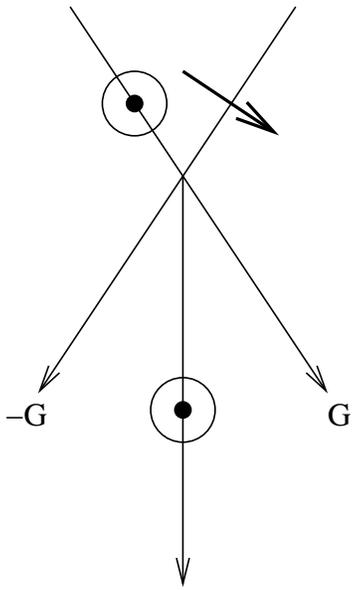
$$E_{px} = \sum E_{pG} e^{iGx} e^{-|G|z} e^{iGa/2}$$

$$E_{pG} = 2 \frac{E_0}{Ga} \sin Ga_2/2$$

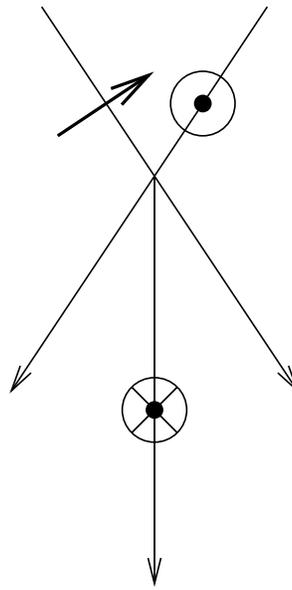
$E_{pz}$  de manera que  $\nabla \cdot \vec{E}_p = 0$

$$\vec{P}_s^{(2)} \propto \vec{E}_p \cdot \nabla \vec{E}_s$$

pero...



$$G-G=0$$

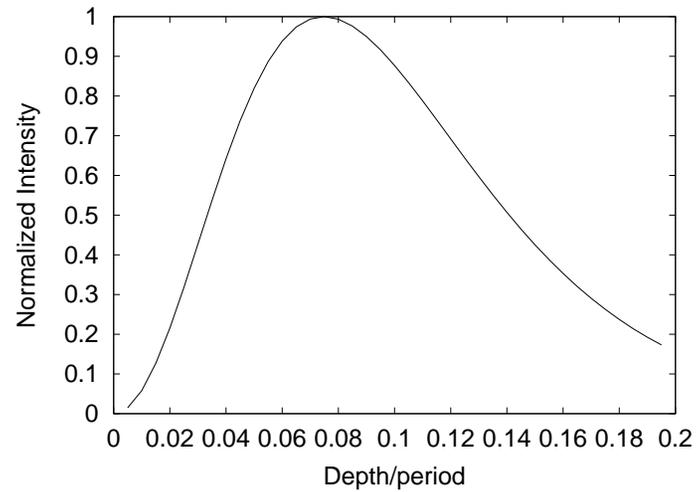
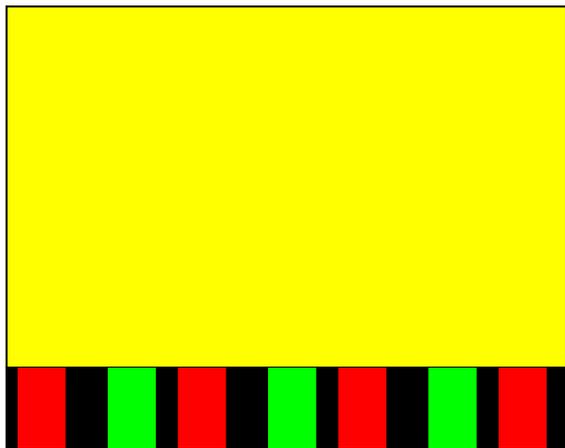


¡promedia a cero a lo largo de la superficie!

# Problema

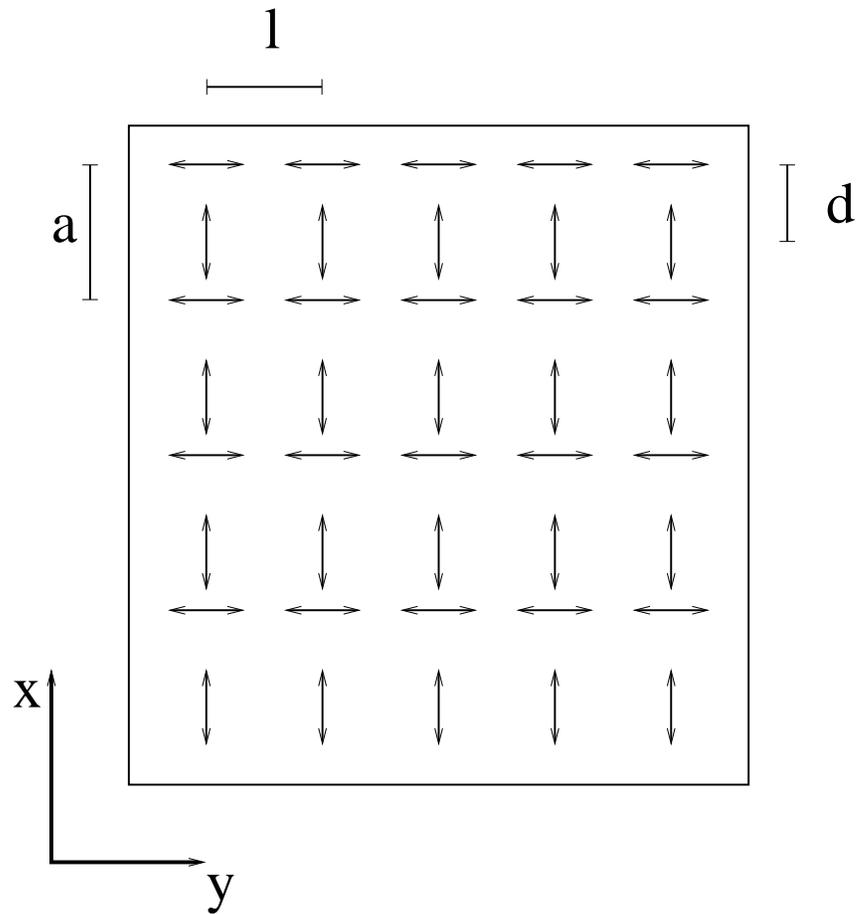
El sistema tiene simetría  $x \leftrightarrow -x$ .

Solución: romper la simetría con espaciadores.



$$a_1 = a_2 = ,2, d = 0,65$$

¿Realización?



Muestra centrosimétrica e isotrópica:

$$\vec{P}^{(2)} = \dots \vec{E} \cdot \nabla \vec{E} + \dots \nabla E^2$$

Campo cercano, no retardado:

$$\vec{E} = -\nabla\phi$$

Polarización promedio:

$$\overline{\vec{P}^{(2)}} = \dots \overline{\nabla\phi \cdot \nabla\nabla\phi} + \dots \overline{\nabla(\nabla\phi)^2} = \dots \overline{\nabla(\nabla\phi)^2} = 0$$

$\implies$  ¡no hay radiación en  $2\omega$ !

Primera corrección: Campo magnético no retardado.

Campo eléctrico cercano *longitudinal* ( $p$ ) producido por dipolos que apuntan y varían en  $x$ .

$$\vec{E}_p = -2\pi \frac{p_p}{la} \sum (|G|, 0, -iG) e^{iGx} e^{-|G|z}$$

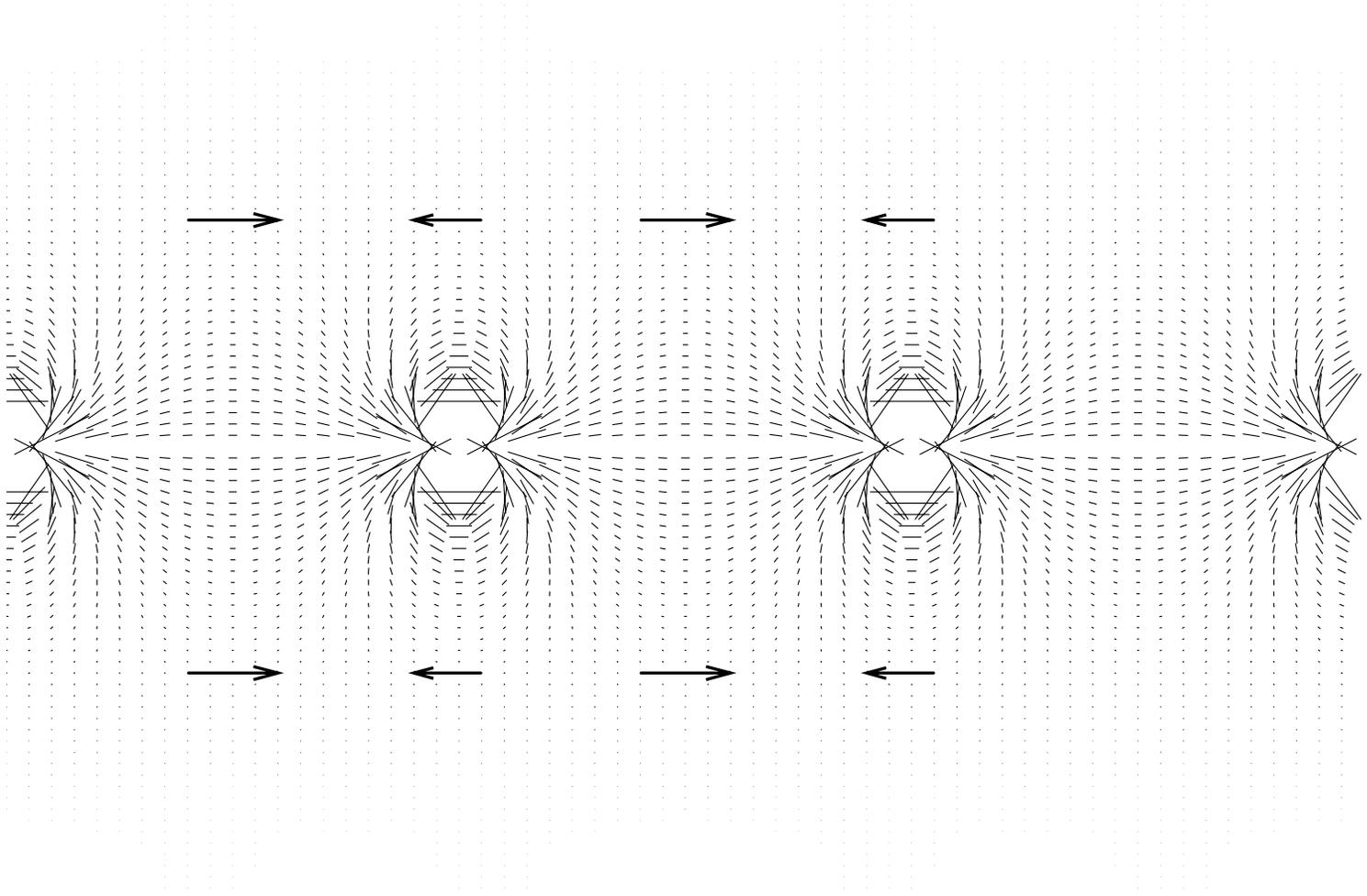
Campo eléctrico *transversal* ( $s$ ) inducido por el campo magnético producido por corrientes que apuntan a lo largo de  $y$  pero varían en  $x$ ,

$$\vec{B}_s = -2\pi i q \frac{p_s}{la} \sum (1, 0, i \operatorname{sgn}(G)) e^{iG(x-d)} e^{-|G|z}$$

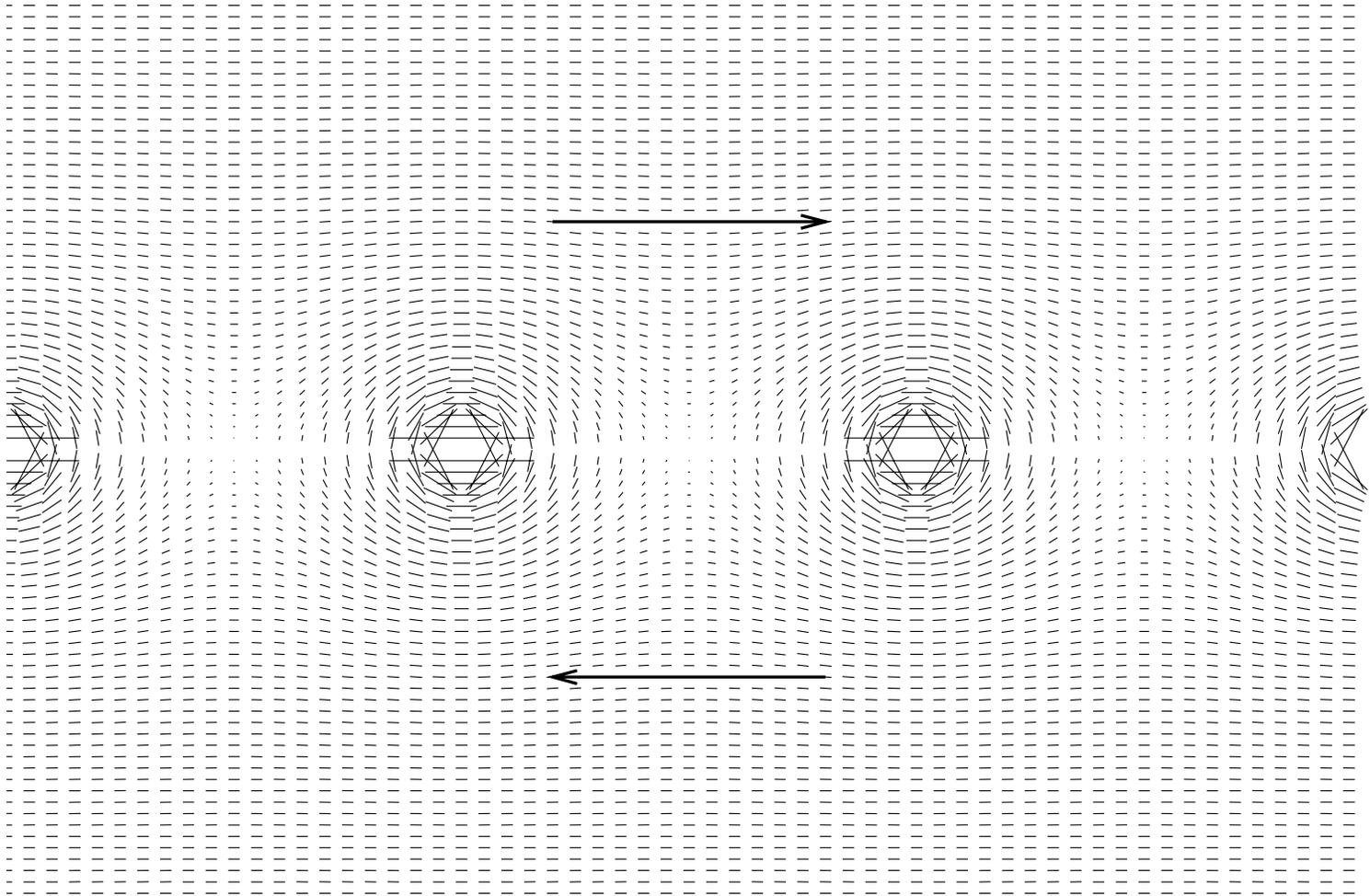
$$\nabla \times \vec{E}_s = iq \vec{B}_s$$

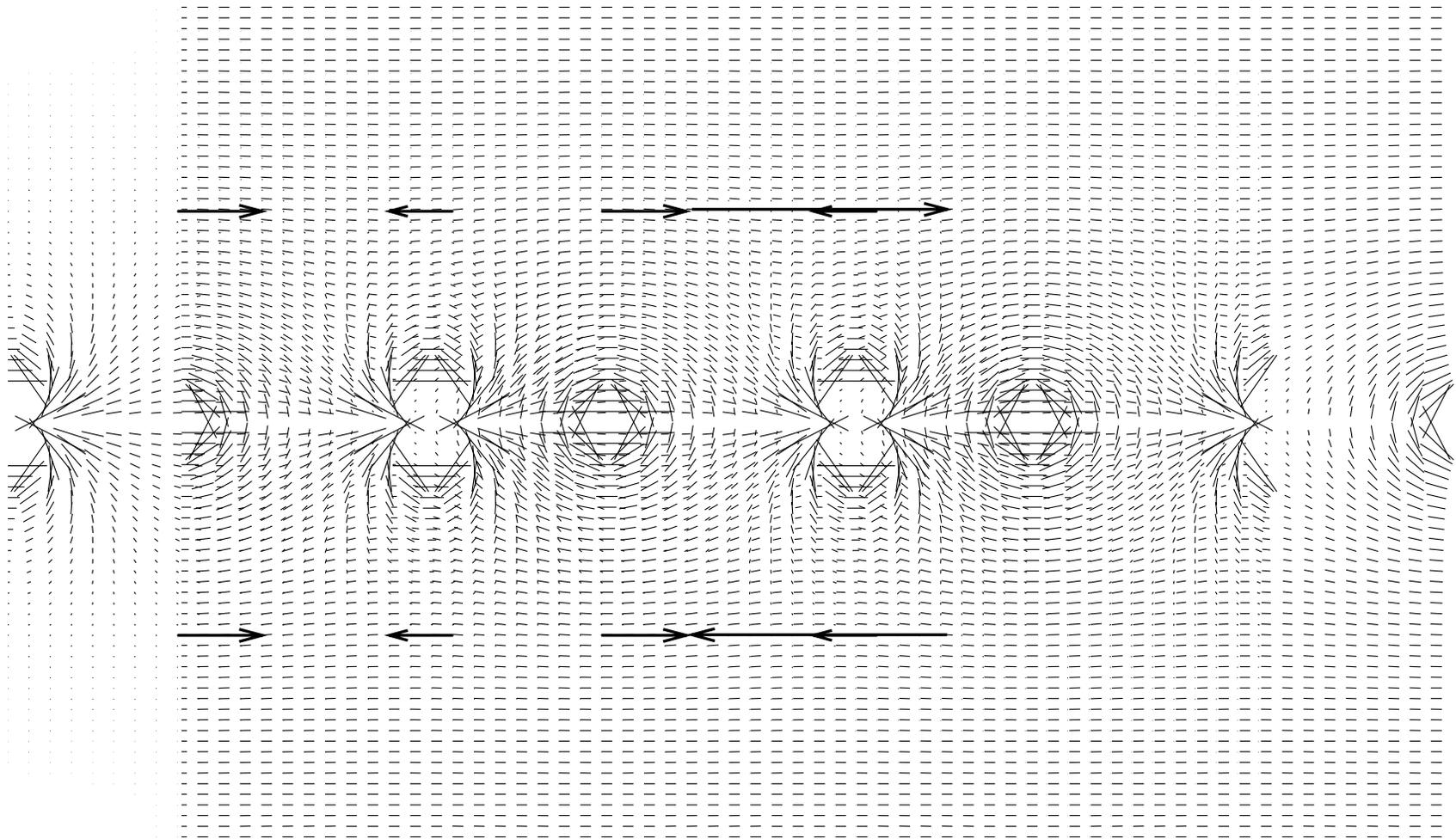
$$\vec{P}^{(2)} \propto \vec{E}_p \times (\nabla \times \vec{E}_s)$$

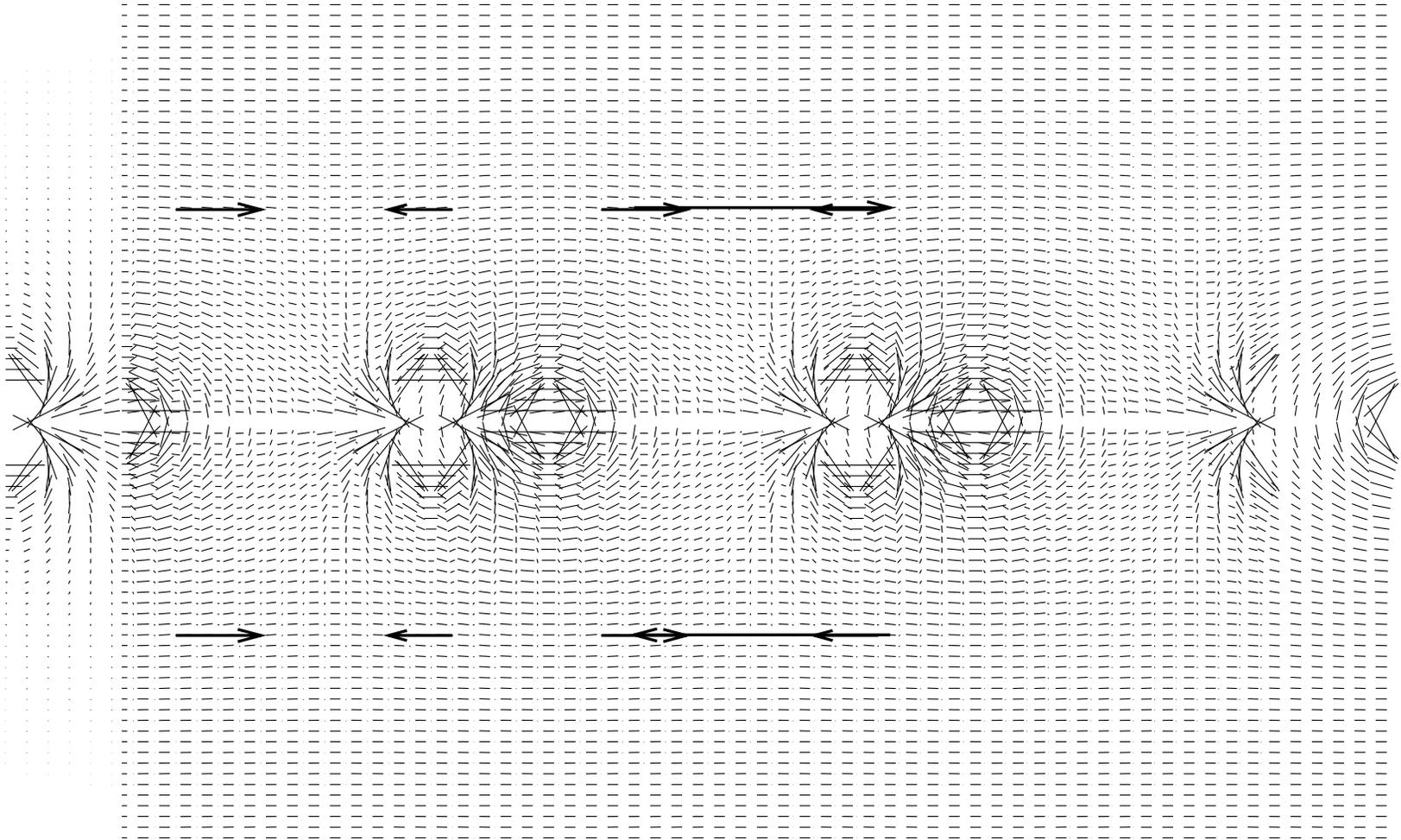
$\vec{E}$  'longitudinal' ( $p$ )

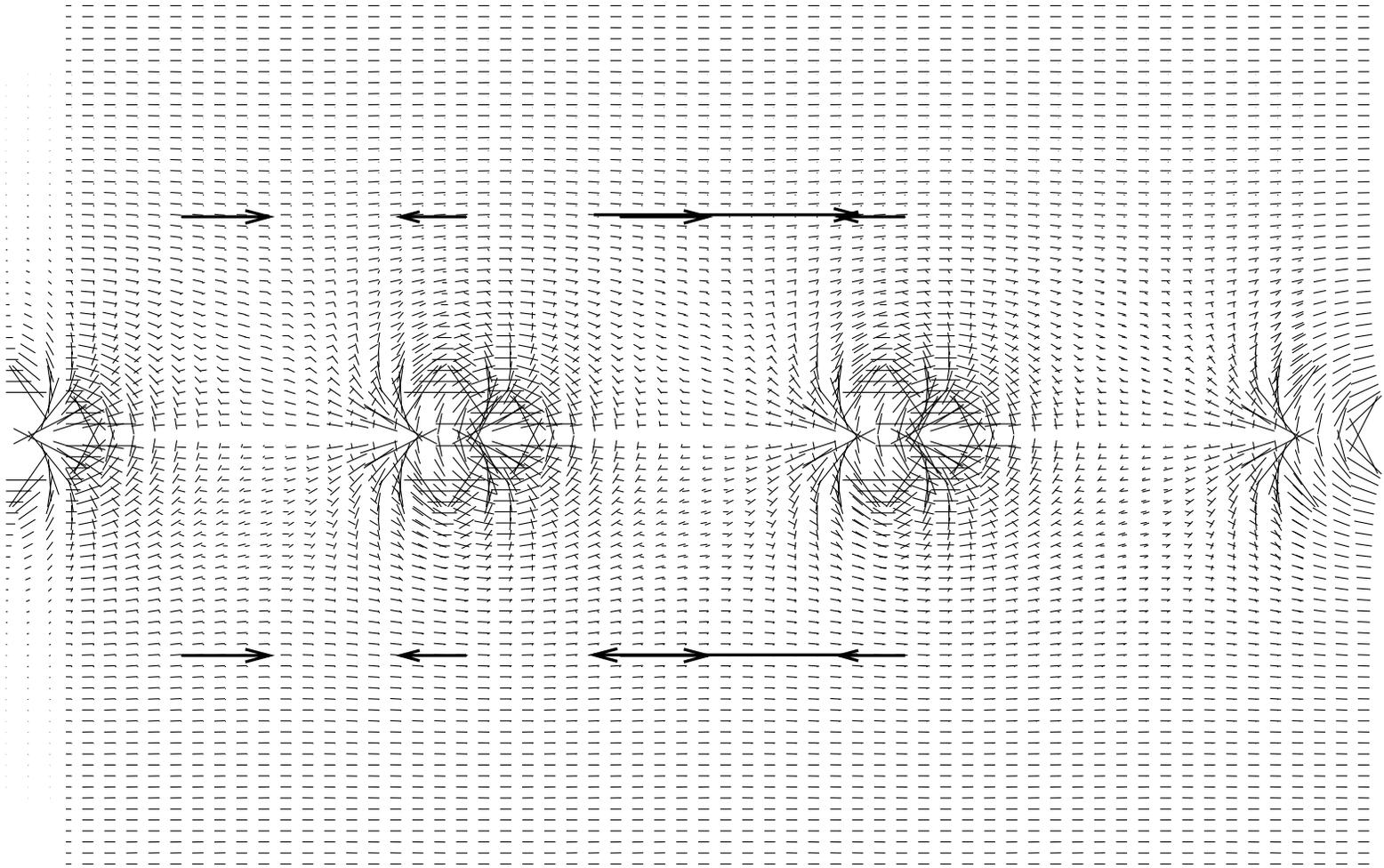


$\nabla \times \vec{E}$  'transversal' ( $s$ )







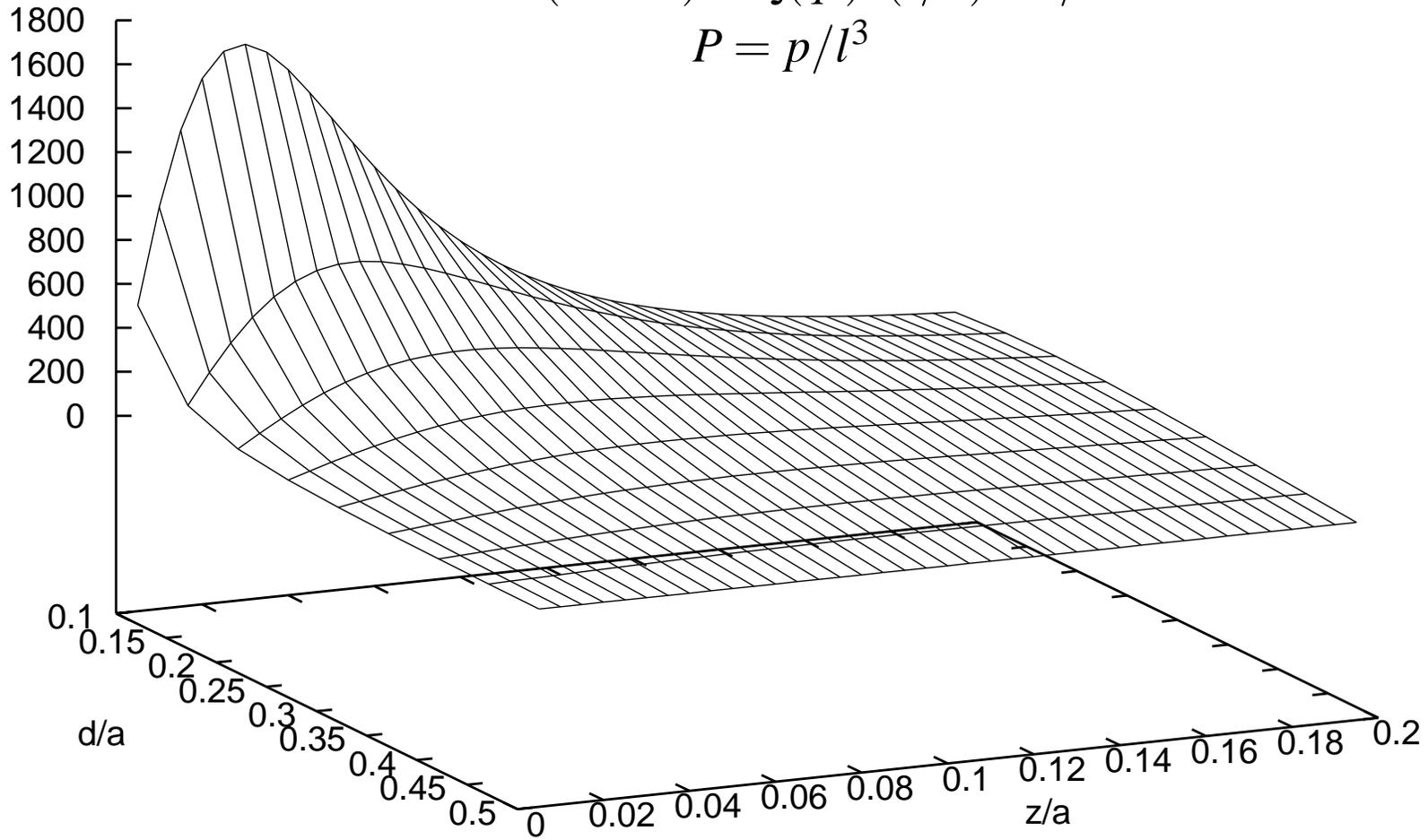


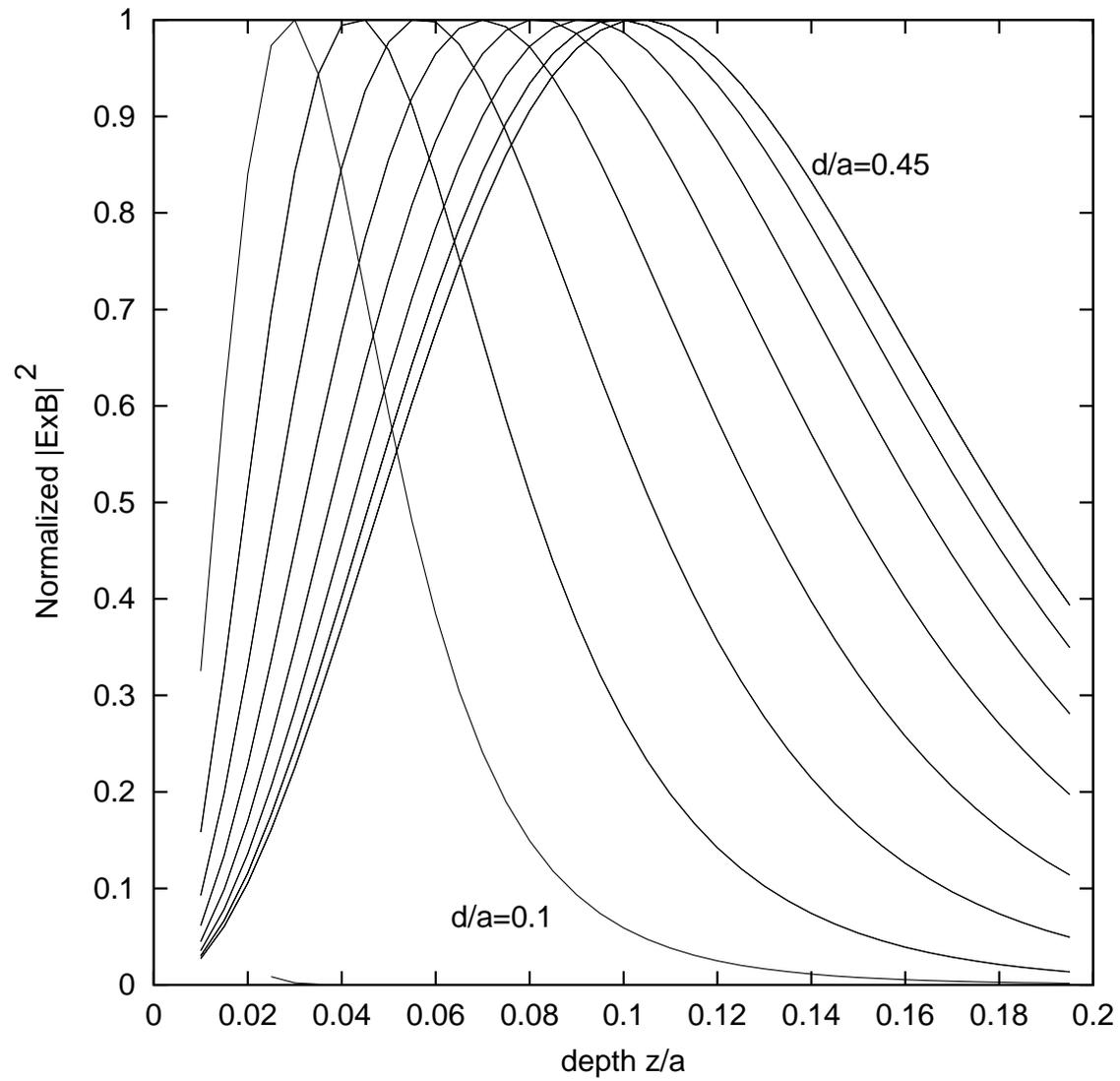
$\zeta$

### Fuente no lineal

$$E \times (\nabla \times \vec{E}) = \zeta (ql)^2 (l/a)^2 P^2 / a$$

$$P = p/l^3$$





## Tamaño de la señal

- Un dipolo radía el campo  $E^{(2)} \sim p^{(2)} / \lambda^2 r$ .
- Una región de ancho  $w$  y profundidad  $\ell$  radia el campo  $E^{(2)} \sim P^{(2)} \ell w^2 / \lambda^2 r$ .
- Interferencia constructiva requiere  $r^2 + w^2 \sim (r + \lambda)^2$ ,  $w^2 \sim r\lambda$ .
- Luego,  $E^{(2)} \sim q\ell P^{(2)}$ .

- Para el *nanoscopio*,

$$P^{(2)} \sim \frac{a_B^3}{e} \vec{E} \times (\nabla \times \vec{E}) \sim \zeta \frac{a_B^3}{e} (ql)^2 (l/a)^2 P^2 / a,$$

$$l \approx 0,1a,$$

$$l \sim 10a_B,$$

$$a \sim 10^2 a_B,$$

$$P = \chi E.$$

- Para SHG de la superficie

$$P^{(2)} \sim \frac{a_B^2}{e} E^2$$

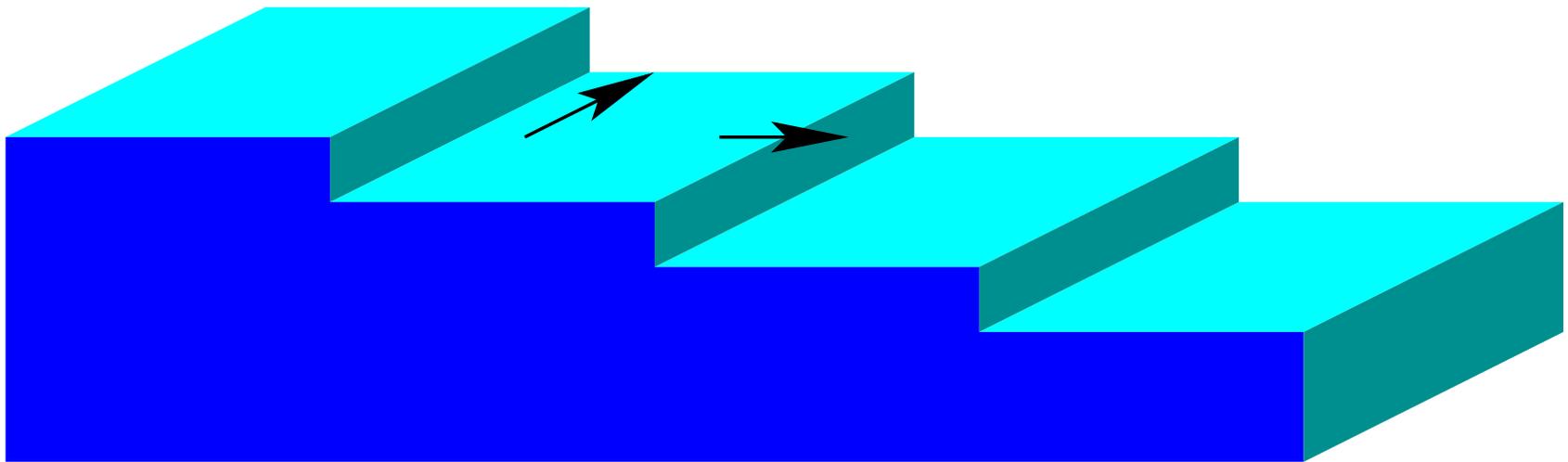
y

$$l \sim a_B.$$

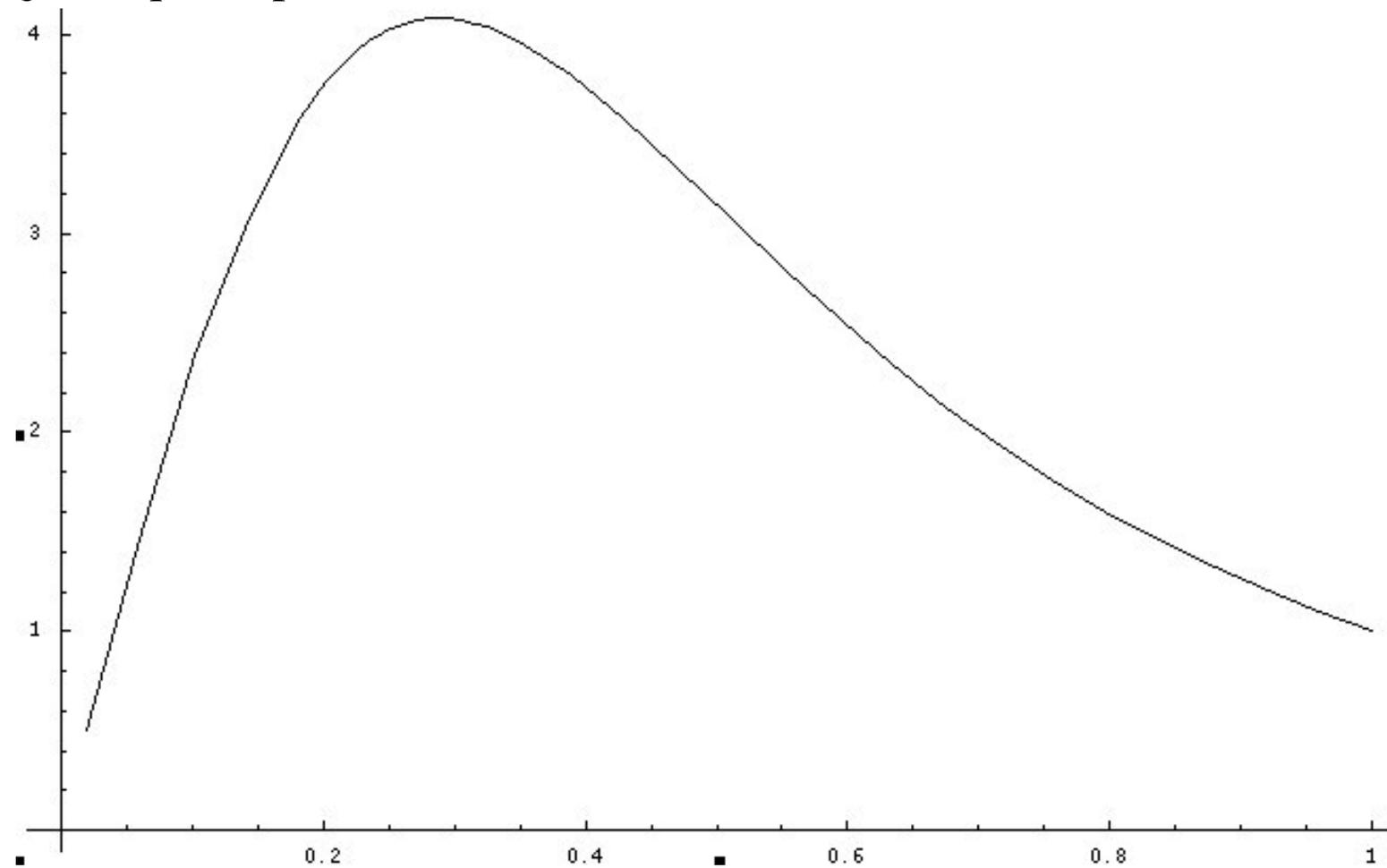
- Luego

$$E_{\text{nano}}/E_{\text{surf}} \sim 10^{-1} (qa_B)^2 \chi^2 \zeta.$$

¿Otras realizaciones?



¿Se requiere periodicidad?



¡No!

# Conclusiones

- El mezclado de tres ondas puede emplearse para construir una sonda de superficie con resolución en profundidad en una escala de nanómetros, modulando espacialmente los campos fundamentales en la punta con un periodo pequeño y separándolos.
- Campos *s-p* separados se pueden generar alternando cadenas lineales de moléculas polarizables anisotrópicas.
- Para funcionar, el arreglo debe ser *no centrosimétrico* a lo largo de la superficie.
- La fuente de SHG tiene un máximo a una distancia  $\sim$  periodo/10 de la punta, el cual puede *barrerse* en profundidad.
- El tamaño de las señales esperadas es similar al de SHG superficial ordinario.