

浸没于液体中钛酸钡微球 ($n>2$) 的纳米成像

李文新¹, 周佩珩¹, 邓龙江¹, 洪明辉²

(1. 电子科技大学 国家电磁辐射控制材料工程技术研究中心, 四川 成都 611731)

(2. 新加坡国立大学电子与计算机工程系, 新加坡 117576)

摘要: 由于光学衍射极限的存在, 传统的光学显微镜不能分辨特征尺寸小于衍射极限的微小特征, 使用范围受限, 许多研究工作者在如何打破衍射极限, 提高光学显微镜效率方面做了大量的研究。其中, 利用光学玻璃微球可以辅助传统光学显微镜分辨小于光学衍射极限的微小特征。本研究将高折射率 ($n \sim 2.2$) BaTiO_3 玻璃 (BTG) 微球浸没在不同折射率的液体中用来辅助传统光学显微镜, 以实现纳米成像。在波长为 405 nm 的入射光照射下, 可以很清晰地观察到蓝光光盘样品 100 nm 宽的纳米特征尺寸; 通过调整玻璃微球与周围介质折射率对比度可以优化纳米成像的质量, 将 BTG 微球浸没于折射率为 1.46 的液体中, 得到的虚像质量最好。这种高折射率微球的纳米成像技术在纳米光子学、生物医学和流体领域有着广泛的应用前景。

关键词: BaTiO_3 玻璃 (BTG) 微球; 纳米成像; 浸没; 微球辅助显微镜; 虚像

中图分类号: O439 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)02-0162-06

引用格式: 李文新, 周佩珩, 邓龙江, 等. 浸没于液体中钛酸钡微球 ($n>2$) 的纳米成像[J]. 中国材料进展, 2023, 42(2): 162-167.

LI W X, ZHOU P H, DENG L J, *et al.* Nano-Imaging via BaTiO_3 Microsphere ($n>2$) Immersed inside Liquids[J]. Materials China, 2023, 42(2): 162-167.

Nano-Imaging via BaTiO_3 Microsphere ($n>2$) Immersed inside Liquids

LI Wenxin¹, ZHOU Peiheng¹, DENG Longjiang¹, HONG Minghui²

(1. National Engineering Research Center of Electromagnetic Radiation Control Materials,
University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

(2. Department of Electrical and Computer Engineering, National University of Singapore, Singapore 117576,
Singapore)

Abstract: Due to the existence of optical diffraction limit, the traditional optical microscope can not distinguish the tiny features smaller than the diffraction limit. And, its application scope is limited. Many researchers have conducted a lot of studies on how to break the diffraction limit and improve the efficiency of optical microscope. Among them, the optical glass microsphere can assist the traditional optical microscope to distinguish the tiny features smaller than the optical diffraction limit. In this work, high refractive index ($n \sim 2.2$) BaTiO_3 glass microspheres (BTG, diameter = 28 μm) immersed inside liquids with different refractive indices are used to achieve nano-imaging. It provides a route to improve the property of optical microscope. A blue disk sample with a feature size down to 100 nm can be clearly observed under an incident light with wavelength of 405 nm. The nano-imaging quality and contrast can be optimized by tuning the microsphere-medium refractive index contrast. When the BTG microsphere is immersed inside the liquid with the refractive index of 1.46, the contrast of virtual image is the best. This nano-imaging of high refractive index microsphere can be widely applied in nano-photonics, biomedicine and fluid fields.

Key words: BTG microsphere; nano-imaging; immersion; microsphere assisted microscope; virtual image

收稿日期: 2021-01-08 修回日期: 2021-03-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61471097, 51802037);
中国留学基金委资助项目(201906070047)

第一作者: 李文新, 女, 1993 年生, 博士研究生

通讯作者: 周佩珩, 女, 1981 年生, 教授, 博士生导师,
Email: phzhou@uestc.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202101002

1 前言

随着先进功能材料的发展, 高分辨率表征越来越具有挑战性。光学显微镜被广泛应用于很多领域, 例如医药分析、纳米光学等^[1-3]。常规光学显微镜无法观察小

于光学衍射极限的物体^[4], 用光学显微镜观察具有亚波长特征的纳米结构具有重要意义, 如何克服衍射极限是提高光学显微镜性能的关键。

近年来, 许多先进的技术被用来观察纳米结构, 如扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM), 但这些设备价格昂贵, 且需要真空条件^[5]。因此, 许多研究者探索了各种光学手段来观察尺寸小于光学衍射极限的纳米结构, 包括了扫描近场光学显微镜(scanning near-field optical microscopy, SNOM)、固体浸没透镜(solid immersion lens, SIL)、超材料体系的超透镜、结构照明显微镜和微球辅助光学显微镜^[6-11]。Wang等^[3, 11-13]利用低折射率光学透明SiO₂微球($n \sim 1.46$)作为特殊透镜, 克服了白光衍射极限, 获得了纳米结构的亚波长成像。Kasim等^[14]报道了一种空间分辨率约为80 nm的近场拉曼成像新方法, 该方法通过聚苯乙烯微球来捕获和扫描样品表面的信息。Darafsheh等^[4, 10, 15, 16]提出将直径在2~220 μm 范围内、具有高折射率(n 值在1.9~2.1)的BaTiO₃玻璃(BTG)微球浸没在液体中, 可以实现纳米结构和生物结构的超分辨率成像。他们比较了在空气中工作的低折射率微球($n \sim 1.5$)和在液体($n_1 \sim 1.4$)^[17]中工作的高折射率微球($n \sim 2.1$)对虚像对比度的影响。Guo等^[18]使用高折射率的BTG微球对蓝光光盘(blue disk, BD)样品进行成像, 在微球和样品之间存在一层SU-8光刻胶, 在这种情况下, SU-8光刻胶层类似于透镜。但是, 以往的研究都是样品与玻璃微球的接触成

像, 这意味着样品与微球之间没有空间距离; 微球随机分布于样品表面, 不能灵活控制。

在本文中, 使用高折射率的BTG微球($n \sim 2.2$, 直径 $D=28 \mu\text{m}$)浸没在不同折射率的液体中来实现对BD样品的纳米成像。将微球固定在SiO₂基底, 通过控制SiO₂基底从而实现控制微球在目标样品上方 X 、 Y 方向上的自由移动。微球的放大率和微球与周围介质的折射率比值(n/n_1)以及微球与样品表面的距离有关^[15]。结果表明, 随着BTG微球与液体的折射率比值的增大, 其横向放大倍数增大, 通过调整折射率对比度, 可以清晰地观察到100 nm特征的样品。

2 实验与结果

BTG微球纳米成像示意图如图1a所示。放大的虚像提供了从BTG微球获得的亚波长结构的表面信息, 由传统显微镜(20X, 0.45A)在波长为405 nm的光照下收集。根据几何光学, 微球的横向放大率 M 和后焦距 BFL 可由式(1)和(2)计算^[19-21]:

$$M = \frac{n}{2(n_1 - n) \frac{d}{r} + 2n_1 - n} \quad (1)$$

$$BFL = \frac{(2n_1 - n)r}{2(n - n_1)} \quad (2)$$

式中, n 为微球折射率, n_1 为周围介质折射率, d 为微球表面与物体之间的距离, r 为微球半径, d 和 r 的单位都是 μm 。

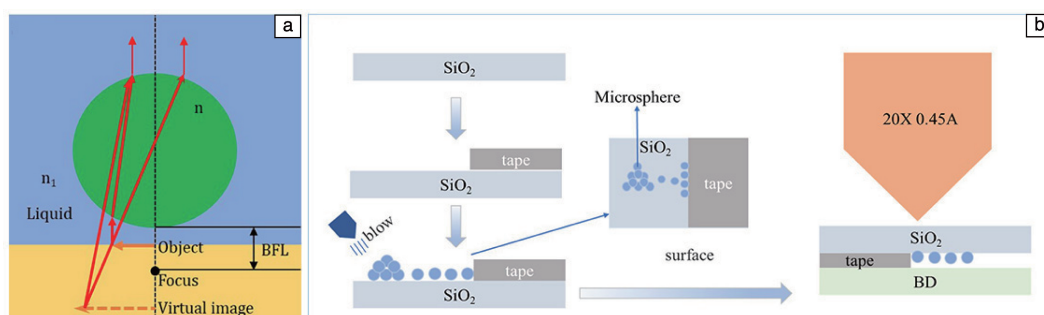


图1 BTG微球浸没在液体中成虚像示意图(a), 将BTG微球固定在SiO₂基底的具体实验过程(b)

Fig. 1 Virtual image formation schematic by a BTG microsphere immersed inside a liquid (a), the specific experimental process of BTG microsphere fixation at SiO₂ substrate(b)

在实验中, BTG微球被固定在一个透明的玻璃(SiO₂)基底上(具体过程如图1b所示), 通过移动基底使微球接近目标样品, 将浸没液直接滴在样品表面。通过上下移动基底, 微球接近样品, 可以实现纳米成像。在实验过程中, 玻璃基板底面与样品顶面之间的空间内填充浸没液体, 使BTG微球完全浸没。利用时域有限差分(finite-difference time-domain, FDTD)数值软件模拟样品

表面光场分布和微球在不同介质中对光的聚集能力, 帮助理解微球的纳米成像。

3 结果与讨论

从图2a的SEM照片可以看出, 样品BD具有由宽100 nm的沟槽分隔的宽200 nm的条纹的纳米特征。图2b~2i是在显微镜下观察通过将BTG微球浸没在不同折射率的液

体(空气 $n_1 \sim 1$, 水 $n_1 \sim 1.33$, 熔融硅胶匹配液 $n_1 \sim 1.46$ 、 $n_1 \sim 1.52$, M 系列 $n_1 \sim 1.75$)所获得的虚拟图像,发现在图 2b 和 2c 中没有放大的虚像。根据图 1b 的成像几何光学推理可知, BFL 大于 0 和样品必须放置在微球的焦距内是产生放大虚像的必要条件。在空气中, BFL 小于 0, 焦点在微球内部^[17](见文末附图 1b 的光场分布图), 因此, 当 BTG 微球浸没在空气中时, 不存在放大的虚像。如图 3a 的不同浸没液中微球的 BFL 值变化曲线所示, 为了使微球产生样品放大的虚像, 需要将 BTG 微球浸没在折射率较高的液体中, 使焦点保持在微球之外(见文末附图 1c~1f)。在水中, 微球的 BFL 大于 0, 焦点在微球的外面, 但是仍然没有虚像, 如图 2c 所示。可能的原因是物体被放置在微球的焦点之外(d 大于 BFL)。在水中, 当 d 等于 0 时, 存在一个放大的虚像(见文末附图 2b)。因此, 在本文实验中, BTG 微球的成像方式可能是非接触的。对于这种情况, 从文末附图 1c 可知, d 可能大于 $1 \mu\text{m}$ 。然而, 微球与样品之间的距离很难测量, 作者还

没有找到一种测量距离的好方法。因此, 在本文案例中, 没有直接证据表明微球纳米成像是非接触模式。

从图 2c~2f 可以看出, 当 BTG 微球与样品之间的 d 恒定时, 随着液体折射率的增加, 虚像会随之出现。这是由于 BFL 随液体折射率的增大而增大(见图 3a), 使得样品位置逐渐移动到了微球的焦距范围内, 实现了产生放大虚像的条件。采用熔融二氧化硅匹配液($n_1 \sim 1.46$)时, 有一个放大的虚像, 如图 2d 所示。按模拟光场计算, d 应小于 $3.4 \mu\text{m}$ (见文末附图 1d)。

在液体折射率为 $1.46 \sim 1.75$ 下, 可以观察到样本尺寸放大的虚像(如图 2g~2i), 其横向放大率可以通过放大的尺寸和实际尺寸来计算, 结果如图 3b 所示的红色实线。设定 $d = 1 \mu\text{m}$, 利用式(1)预测的不同折射率浸没液下的放大率如图 3b 中黑色实线所示, 实验结果与理论放大倍数随浸没液折射率增大的变化趋势一致。然而, 实验与理论计算值之间存在差距。同样, FDTD 仿真得到的 BFL 值与几何光学计算得到的结果有 40%左右的偏差,

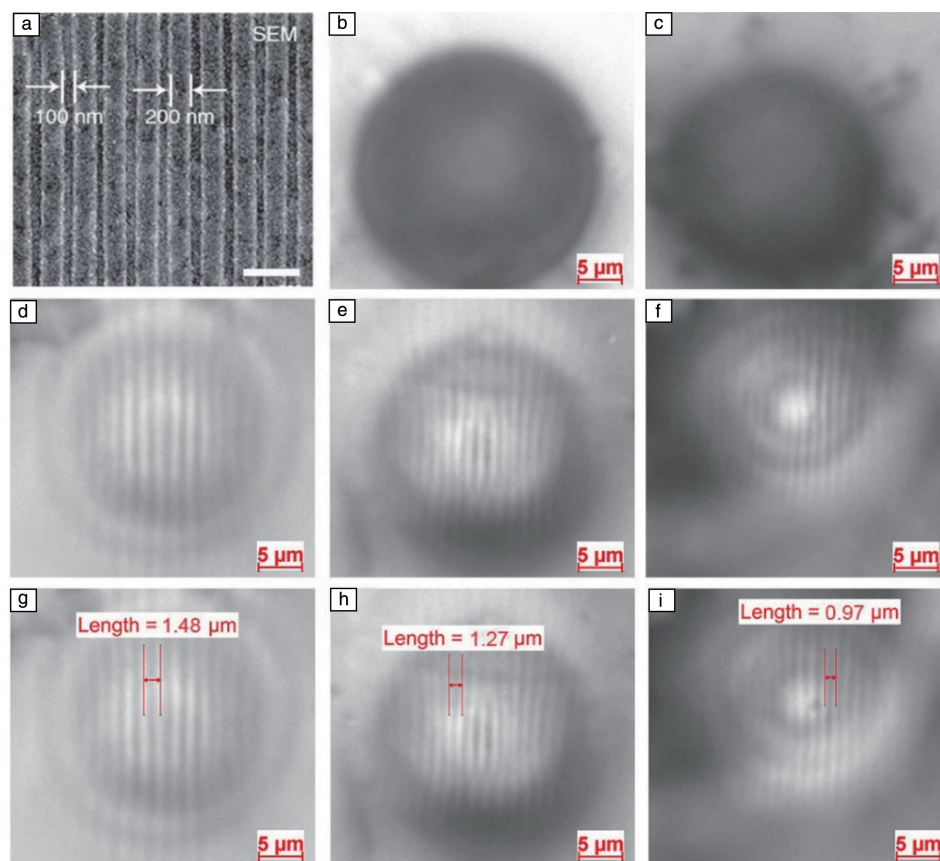


图 2 蓝色光盘(blue disk, BD)的 SEM 照片(a); 通过将 BaTiO₃ 玻璃(BaTiO₃ glass, BTG)微球浸没在不同折射率液体中得到的 BD 的虚像: (b) 空气($n_1=1$), (c) 水($n_1=1.33$), (d, g) 熔融硅胶匹配液($n_1=1.46$), (e, h) 熔融硅胶匹配液($n_1=1.52$), (f, i) 系列 M($n_1=1.75$)

Fig. 2 SEM image of BD (a); Virtual images of BD obtained by BTG microsphere immersed inside liquids with different refractive index: (b) air ($n_1=1$), (c) water ($n_1=1.33$), (d, g) fused silica matching liquid ($n_1=1.46$), (e, h) fused silica matching liquid ($n_1=1.52$), (f, i) series M ($n_1=1.75$)

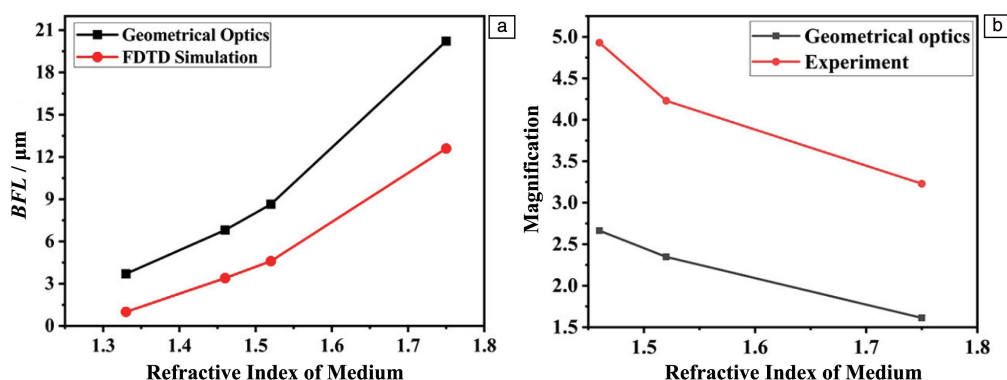
图3 不同浸没液中 BTG 微球的 BFL (a) 和横向放大率(b)

Fig. 3 Variations of BFL (a) and magnification (b) of BTG microspheres immersed in different liquids (water $n_1 \sim 1.33$, fused silica matching liquid with $n_1 \sim 1.46$ and $n_1 \sim 1.52$, series M $n_1 \sim 1.75$)

如图 3a 所示。对基于光学微球辅助光学显微镜成像, 几何光学还不能准确地描述文中的微球成像系统, 有必要将光与纳米结构相互作用的相关理论结合起来。迄今为止, 微球纳米成像的机理还不是很清晰^[22]。

从图 2 还可以看出, 在 $n_1 \sim 1.46$ 熔融硅胶匹配液中, 虚像对比度最好。这与非接触模式下虚像形成条件下所能达到的最高折射率对比度 ($n/n_1 \sim 1.51$) 相匹配。这一结果表明, 改变微球与液体的折射率比值对虚像对比度的调整有重要意义。

非接触微球纳米成像的 FDTD 模拟模型如图 4a 所

示, BTG 微球的直径为 $28 \mu\text{m}$ ($n \sim 2.2$), 所用浸没液的折射率分别为 1.46, 1.52 和 1.75, 微球与样品之间的距离设为 $1 \mu\text{m}$, 入射光的波长为 405 nm, 样品的纳米特征线宽为 100 nm。所得样品表面光场分布如图 4b~4d 所示, 光场强度随液体折射率的增加而减小。纳米特征边缘的光场强度可能会影响虚拟图像的对比度。从图 4b~4d 可以看出, 在熔融硅胶匹配液 ($n_1 \sim 1.46$) 中, 样品信息最为明显。该结果与虚拟图像实验结果有一定的关系, 在 n_1 为 1.46 的液体中, 虚像对比度最好, 表明增加样本特征边缘的光场强度可能会改善虚像的对比度。

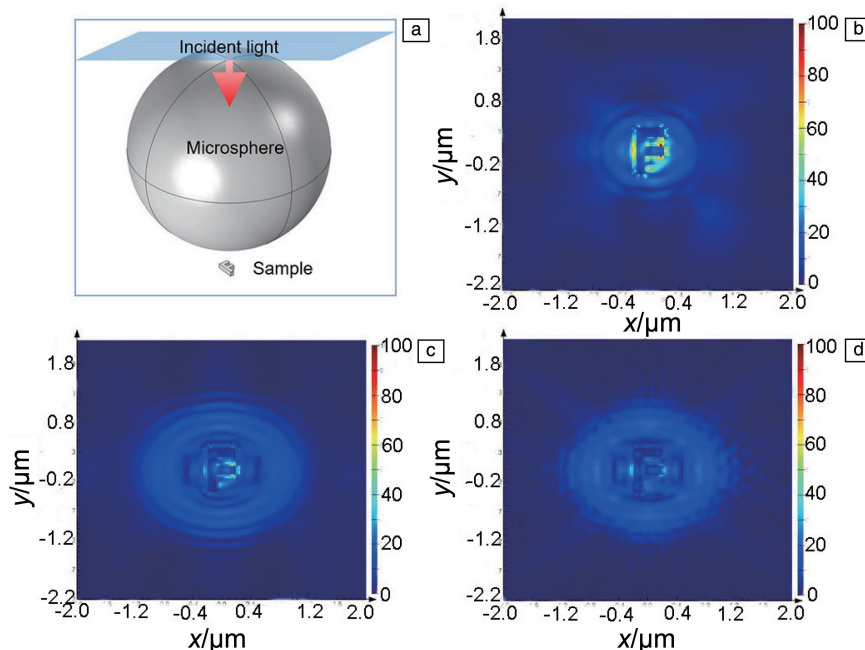


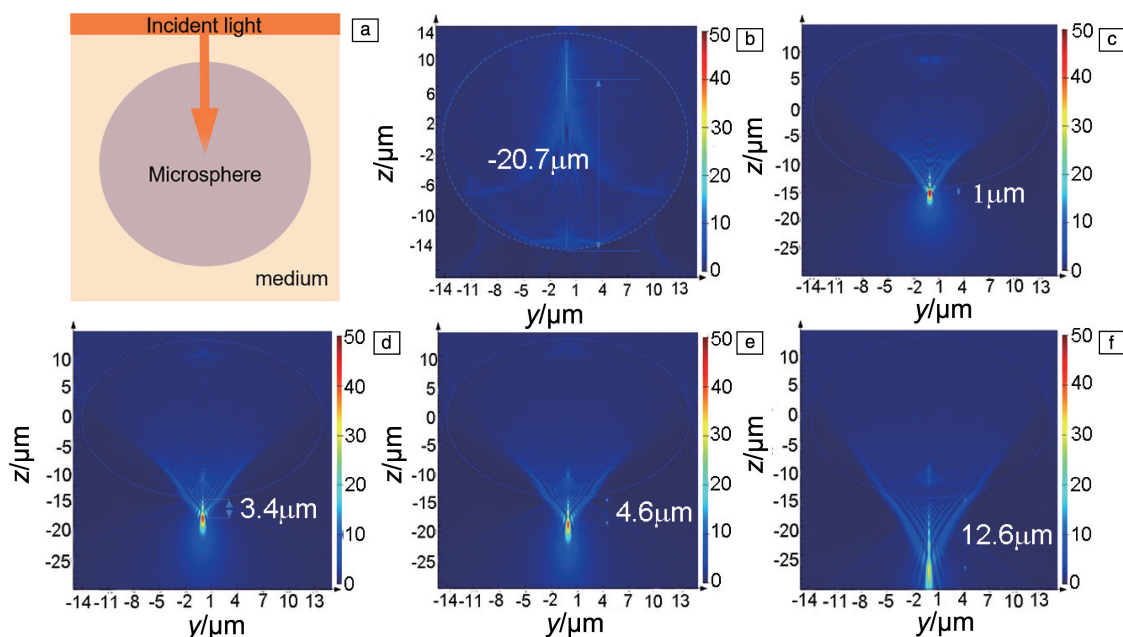
图4 高折射率微球纳米成像的 FDTD 仿真模型示意图(a); BD 样品在不同折射率浸没液中的表面光场分布: (b) 1.46, (c) 1.52, (d) 1.75

Fig. 4 Conceptual sketch of the finite-difference time-domain (FDTD) simulation model of nano-imaging via BTG microsphere (a); light field of BD sample surface feature inside liquid with the refractive index of (b) 1.46, (c) 1.52 and (d) 1.75, respectively

4 结 论

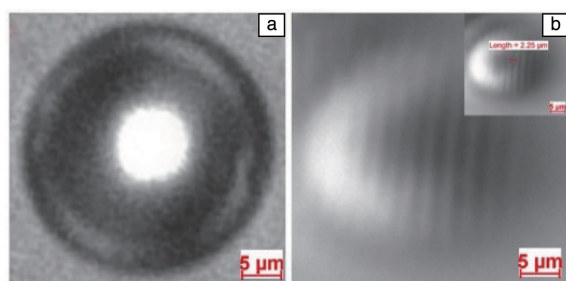
本文将高折射率的 BaTiO₃ 玻璃 (BTG) 微球浸没在不同折射率的液体中, 实现了纳米成像。分析了微球与液体的折射率对比度对虚像质量的影响, 最佳的虚像对比度是由 BTG 微球浸没在熔融硅胶匹配液 ($n_1 \sim 1.46$) 中得

到的。在可以形成放大虚像的条件下, 通过改变微球与浸没液的折射率比值, 可以调节虚像的成像质量。本实验提供了一种利用高折射率微球进行光学显微镜成像的新方法, 开发这种玻璃微球辅助光学显微系统在纳米光学、生物医学和流体领域具有重要意义。



附图 1 光照射下的 BTG 微球示意图 (a); BTG 微球在不同折射率液体中汇聚光的场图: (b) 空气 ($n_1=1$), (c) 水 ($n_1=1.33$), (d) 熔融硅胶匹配液 ($n_1=1.46$), (e) 熔融硅胶匹配液 ($n_1=1.52$), (f) 系列 M ($n_1=1.75$)

Extended data fig. 1 Schematic of a BTG microsphere illuminated by light (a); field images of the light convergence by BTG microsphere inside liquids with different refractive index: (b) air ($n_1=1$), (c) water ($n_1=1.33$), (d) fused silica matching liquid ($n_1=1.46$), (e) fused silica matching liquid ($n_1=1.52$), (f) series M ($n_1=1.75$)



附图 2 BTG 微球浸没在水中时对 BD 的成像 (a), 浸没在水中的 BTG 微球与样品接触时对 BD 所成虚像 (b)

Extended data fig. 2 The image of BD by a BTG microsphere immersed in water (a), virtual image obtained by a BTG microsphere in water contacted with sample (b)

参考文献 References

[1] YANG H, MOULLAN N, AUWERX J, *et al.* Small [J], 2014, 10 (9): 1712–1718.

[2] LI L, GUO W, YAN Y Z, *et al.* Light: Science & Applications [J], 2013, 2(9): e104.

[3] DARAFSHEH A, WALSH G F, NEGRO L D, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2012, 101: 141128.

[4] CHEN L W, ZHOU Y, WU M X, *et al.* Opto-Electronic Advances [J], 2018, 1(1): 170001.

[5] UPPUTURI P K, PRAMANIK M. Optics Communications [J], 2017, 404: 32–41.

[6] DÜRIG U, POHL D W, ROHNER F. Journal of Applied Physics [J], 1986, 59(10): 3318–3327.

[7] COURJON D, BAINIER C. Reports on Progress in Physics [J], 1994, 57(10): 989–1028.

[8] MASON D R, JOURAVLEV M V, KIM K S. Optics Letters [J], 2010, 35(12): 2007–2009.

[9] ZHANG X, LIU Z. Nature Materials [J], 2008, 7(6): 435–441.

[10] DURÁN V, CLEMENTE P, IRLESET E, *et al.* Proceedings of SPIE 9335, Adaptive Optics and Wavefront Control for Biological Systems [C]. Bellingham: SPIE, 2015: 93350V.

- [11] WANG Z B, GUO W, LI L, *et al.* Nature Communications[J], 2011, 2: 218.
- [12] CHEN X, LU X J, BAN Y, *et al.* Journal of Optics[J], 2013, 15 (3): 033001.
- [13] LEE S, LI L. Optics Communications[J], 2015, 334: 253–257.
- [14] KASIM J, TING Y, MENG Y Y, *et al.* Optics Express[J], 2008, 16 (11): 7976–7984.
- [15] DARAFSHEH A, LIMBEROPOULOS N I, DEROV J S, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2014, 104: 061117.
- [16] DARAFSHEH A, GUARDIOLA C, PALOVCAK A, *et al.* Optics Letters[J], 2015, 40(1): 5–8.
- [17] DARAFSHEH A. Optics Letters[J], 2017, 42(4): 735–738.
- [18] GUO M, YE Y H, HOU J, *et al.* Photonics Research[J], 2015, 3 (6): 339–342.
- [19] BORN M, WOLF E. Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light (the 7th edition) [M]. New York: Cambridge University Press, 1999: 952.
- [20] SOROKO L M. Meso-Optics-Foundations and Applications[M]. Singapore: World Scientific, 1996: 428.
- [21] CHEN L W, ZHOU Y, LI Y, *et al.* Applied Physics Reviews[J], 2019, 6: 021304.
- [22] WANG Z, LUK'YANCHUK B. Super-Resolution Imaging and Microscopy by Dielectric Particle-Lenses[M]// Label-Free Super-Resolution Microscopy. Springer, 2019: 371–406.

(编辑 惠 琼)