

光学学报

扫描近场光学显微术的研究进展(特邀)

陈宇昕, 李志远*

华南理工大学物理与光电学院, 广东广州 510641

摘要 扫描近场光学显微镜(SNOM)因其具有可达10 nm量级的超高光学分辨率与光谱分析能力,为物理、化学、材料科学和生命科学等领域的若干重要前沿基础科学问题提供了强有力的高时空分辨的光学表征工具。本文聚焦高分辨SNOM技术近期的研究进展,首先回顾了SNOM成像技术的基本原理和SNOM探针的发展历史。接着重点介绍了将SNOM成像技术应用于研究微纳尺度上光与原子、分子、二维材料、生物大分子、非线性结构等物质相互作用的时空细节,并阐述了所揭示的微纳尺度上光和物质相互作用的深层次物理、化学和生物学一系列新现象和新规律。最后针对SNOM技术未来的发展趋势,以及可重点关注及进一步研究的关键性科学问题进行了分析和展望。

关键词 扫描近场光学显微镜; 高时空分辨; 光谱分析; 光与物质相互作用

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS231996

1 引言

视觉是人类认知世界的重要媒介,然而人眼这一杰出的视觉感知器官只能识别尺寸在100 μm 以上的物质,限制了人类通过直观的方式感知微观世界。16世纪末荷兰的眼镜商人Jansen发明了第一台显微镜,1665年英国科学家Hooke利用两个光学凸透镜(物镜和目镜)的简单组合,可以将微观物体放大到一千倍,第一次观察到了软木的木栓组织上的微小气孔,并将其命名为“cell”(细胞),这一发现打开了人类认知微观世界的大门。但是由于光的电磁波物理属性,使得普通光学显微镜的空间分辨率受限于光的衍射效应,因此在可见光波段,传统光学显微镜的分辨率不超过200 nm^[1]。数百年来,为了看清楚越来越小的微观物体,从微米量级推进到纳米量级甚至是单分子、单原子水平,科学家们在成像镜头的形状设计^[2]、像差消除^[3-4]、色散调控^[5]等方面做出了技术改进,但最终都无法从本质上突破衍射分辨极限。因此,突破衍射分辨极限、实现超分辨光学成像这一宏伟目标成为了国内外学者长期关注的焦点和永恒的奋斗目标。

20世纪80年代,国际上超分辨显微技术迎来一波重大的发展浪潮,其中最具代表性的是获得1986年诺贝尔物理学奖的扫描隧道显微镜(STM)。瑞士IBM实验室的Binnig和Rohrer^[6-9]利用量子隧穿效应发明了STM,实现了物体表面单个原子的观测。随后原子力显微镜(AFM)问世,弥补了STM的不足,无论待测

样品导电与否,都可以通过探针和样品之间的原子力实现对样品的成像^[10-13]。在此基础上,同在IBM实验室的Pohl^[14]另辟蹊径地利用了光子隧穿效应,成功研制了扫描近场光学显微镜(SNOM),采用了锥形的光纤探针将光学显微术的水平突破到了100 nm。20世纪90年代,诺贝尔化学奖获得者Betzig、Hell和Moerner^[15-17]三位科学家发明的超分辨荧光显微镜技术,巧妙地利用了荧光分子的时间闪烁特性及其与激发泵浦光的相互作用物理特性,使得对荧光分子的定位精确度远远超过了阿贝衍射分辨极限,进入了10~20 nm的水平。当荧光分子修饰在物体表面时,就能够分辨生物细胞内部的诸如线粒体等细胞器^[18-21]。超分辨荧光显微镜的发明让光学显微镜步入了纳米时代,并且不断地把分辨能力和成像功效提升到崭新的高度。但值得一提的是,荧光显微镜技术归根到底分辨的是荧光分子的空间位置。因为荧光分子紧密地修饰于被观测对象的微观结构表面,从而通过荧光分子的发光定位其空间位置,也就间接地分辨了微观结构。因此,荧光显微技术本质上是一种间接的光学成像技术,它无法获得微观物体和光相互作用所映射出来的本征物理和化学特性的信息。因而,有必要继续沿着传统光学显微技术的路线,发展其他形式的无标记光学成像技术。

SNOM作为扫描探针显微镜(SPM)家族中的一员,在近几十年的发展中取得了重要进展。发展到目前,根据探针的工作模式将SNOM主要分为三种类

收稿日期: 2023-12-27; 修回日期: 2024-03-06; 录用日期: 2024-03-07; 网络首发日期: 2024-03-13

基金项目: 国家自然科学基金(11974119)、广东重点研发项目(2020B010190001)

通信作者: *phzyli@scut.edu.cn

型。如图 1(a) 所示, 第一种为孔径型的 SNOM (a-SNOM), 该模式的探针主要是基于光纤拉锥的孔径型针尖, 外面包裹一层铝或者其他金属薄膜, 用于约束光信号。探针尖端可用于照明或收集光信号, 待测的样品可以是透明的 (透射模式) 或者不透明的 (反射模式)^[22]。如图 1(b) 所示, 第二种为散射型 SNOM (s-SNOM), 其主要是基于 AFM 系统, 利用一束外部聚焦光束照明硅、镀金属或金属材质的 AFM 探针, 通过将探针尖端局部的倏逝场转换为传播场, 散射到远场进行收集, 测试对象主要为不透明的反射式样品^[23]。如图 1(c) 所示, 第三种为基于等离激元型的金属微纳结构探针 (p-SNOM)^[24-25], 其外形为一个矗立于单模光纤端面正中心的镀金螺旋光栅尖锥。与金属或镀金属的 s-SNOM 探针工作模式不同, p-SNOM 是利用表面等离子体共振, 将来自单模光纤纤芯的光信号从探针内部有效地耦合到探针外表面的表面等离激元模式, 然后传播到探针尖端。经过特殊设计, 所有传播通道的光信号均在探针尖端近场处同相位干涉相长, 形成高亮度的等离激元局部热点, 相比于外部照明的 s-SNOM, p-SNOM 尖端处的光斑信噪比更高, 同时具有小尺寸和高亮度等一系列优点。p-SNOM 探针可以用作纳米照明光源来探测透射式样品, 也可针对不透明样品工作于反射模式。因此, p-SNOM 可对样品的吸收、荧光、弹性散射、拉曼散射、非线性光学响应以及其他许多光学现象进行高效率的表征。

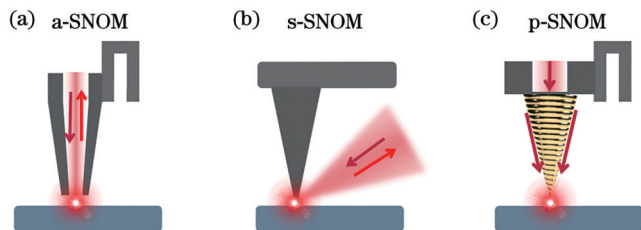


图 1 不同类型的 SNOM 探针。(a) 孔径型; (b) 散射型; (c) 等离激元型

Fig. 1 Different types of SNOM tips. (a) Aperture type; (b) scattering type; (c) plasmonic type

近年来, 随着近场光学和微纳光学的蓬勃发展, SNOM 技术已经被广泛应用于各个领域, 成为了超衍射极限分辨率光学成像及探测仪器中不可或缺的技术。因此, 本文将结合本团队的研究工作, 集中介绍 SNOM 成像技术的测量原理、测量系统和发展情况。首先回顾了 SNOM 成像技术的基本原理和 SNOM 探针的发展历史。接着介绍 SNOM 成像技术在诸多领域的新应用与新突破, 例如超高分辨成像、超快光谱、超高密度信息存储、微纳光学传感器件等等。这些研究揭示了微纳尺度上光和物质相互作用的深层次物理、化学和生物学一系列新现象和新规律。最后针对

SNOM 技术未来的发展趋势和研究的关键性科学问题进行了分析和展望。

2 高分辨 SNOM 探针的发展历程

1928 年, 都柏林大学的 Syngé 教授首次提出了近场显微术的概念, 主要是为了提高显微镜的分辨率, 当时主流的想法是使用更短波长的光, 但是实际上很难将光学分辨率进一步提高。Syngé^[26]提出的方法是将一束光照射一个 10 nm 孔径的小孔, 保证这个孔与样品的距离在 10 nm 的近场范围内, 同时以 10 nm 的步长在一个平面内以栅格化方式进行扫描, 最后将透过样品后的光强度记录下来, 从而得到超衍射极限的 10 nm 高分辨率, 如图 2 所示。但受限于当时的微纳加工技术、微纳位移平台和微纳光源等探测技术的影响, 该提议受到了科学界的质疑。直到 20 世纪 80 年代, 随着激光器和扫描隧道显微镜的成功发明满足了对光源、纳米尺度下精确控制和步进扫描技术的要求, 以 Pohl^[14]、Lewis^[27]、Betzig^[28-30]为代表的科学家分别在近场光学显微系统和纳米扫描探针上作出了卓越贡献, 实现了当初 Syngé 的设想, 将光学衍射极限提升了 1~2 个数量级, 从而得到了学术界和产业界的极大关注。经过近 40 年的发展, SNOM 成像系统已经成功实现商业化, 并广泛应用于超高分辨成像、超高密度光存储、微纳光学传感、微纳光子器件检测、生命科学检测分析、光谱学等诸多领域。

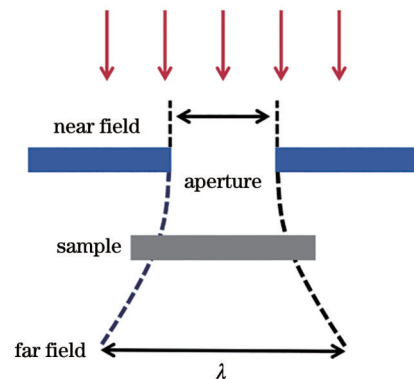


图 2 近场光学成像的概念图

Fig. 2 Conceptual diagram of near-field optical imaging

SNOM 显微成像系统的工作模式主要是利用针尖扫描的功能实现对样品表面的倏逝场探测, 或者实现对微纳乃至原子尺度的样品局域化激发和照明, 因此探针的性能是 SNOM 系统的核心。经过多年不断的发展, 探针的分辨率突破到了 ~ 10 nm 的水平^[31-34]。21 世纪之交, 学术界将 SNOM 的概念和技术与 1998 年后兴起的金属微纳结构表面等离激元光学的理念和方法结合, 诞生了表面等离激元增强的扫描探针显微技术, 典型的如针尖增强拉曼光谱检测和显微成像技术 (TERS)^[35-37]。其中, 中国科技大学董振超团队于

2013年将 TERS 的空间分辨率突破了 1 nm 的大关,利用 670 nm 激光成功地观测到了直径为 1 nm 有机分子化学结构的拉曼光学显微像^[38],随后几年又将分辨率推进到了 0.5 nm 的水平^[39-40]。

但是,这些近场扫描探针显微技术均存在一个重大的障碍,入射照明光被利用于聚焦到针尖微小照明光斑的效率处于极低的水平,即探针的通光率或亮度极低,严重限制了扫描成像的速度^[41-44]。例如典型的 a-SNOM 有孔式探针,其孔径大小直接决定了分辨率和收集光信号的效率,然而通光率与孔径大小的四次方成正比,并且倏逝波的强度沿孔径呈指数衰减,为了提高分辨率减小针尖孔径,导致通光量和收集效率极低,100 nm 的探针通光率为 -40 dB,而 50 nm 的探针通光率仅为 -50 dB。因此分辨率和通光率这两个显微镜的根本指标是一对“鱼和熊掌不可兼得”的矛盾体。此外,孔径式的探针大多是基于光纤的金属针尖,针尖的热损伤阈值限制了输入光的强度,大大降低了 a-SNOM 的信噪比。同时,光损耗、偏振变化和色散等诸多问题也极大地限制了基于光纤的 a-SNOM 探针的应用^[45-46]。例如,由于光纤探针的光学非线性和色散效应导致的超快脉冲信号展宽,并且其周期性热膨胀和收缩都会在近场信号中产生伪影,因此极大影响了时间分辨 a-SNOM 的发展^[47-49]。因为这个根本性的缺陷,a-SNOM 很难应用于需要两个优点兼具的生物学和医学领域。因此,作为 a-SNOM 技术的先驱者之一的 Betzig 于 1993 年后就放弃了这一技术路线,转而寻找其他方法,很快在荧光显微成像技术上取得成功并获得了 2014 年的诺贝尔化学奖。

有孔的 a-SNOM 的性能提升面临着很大的局限

性,而无孔的 s-SNOM 及其衍生的 TERS 等广义光学显微成像技术借助各种光和探针相互作用增强机制及信号获取和处理方法,可把分辨率提升到 10~20 nm,甚至是亚纳米水平。探针的分辨率主要取决于针尖尖端的曲率半径,而不怎么受照明光波长的影响,这解决了 a-SNOM 在光学信号探测中的制约问题,并且实现了可见光至红外的宽带照明。然而,s-SNOM 和 TERS 也存在若干比较大的缺点。首先,信号光容易受探针和待检测微观物体附近环境因素带来的各种复杂散射的影响,使得噪音水平较高,降低了显微探测和成像的信噪比及反衬度。另外,探针近场处的纳米光斑基本上是由探针尖端局部电磁共振所形成的热点构成,宽场照明的入射光能量仅有很少部分耦合进入这个热点,因此 s-SNOM 也存在高分辨率与低通光率相互矛盾的困难。所以单纯依靠 s-SNOM 和 TERS 显微镜系统构架和技术的发展也是不容易克服两个根本性的困难,需要寻找基于新物理思想和理念的全新超分辨光学显微镜系统架构和技术方案。

综合以上分析,实现高分辨、高亮度、高反衬度(高信噪比)的光学显微成像和光谱检测的一个关键点是大幅度提高显微镜探针的通光率,同时保持高的空间分辨率。在过去的十几年间,有不少研究团队对此问题进行了持续不断的理论和实验研究^[50-53]。2007 年,Ropers 等^[51]在金属锥形探针表面刻蚀微纳光栅,提高侧面入射的照明光耦合到金属探针表面等离激元(SPP)的效率,如图 3(a)所示。2008 年,张翔院士团队^[52]在大锥角锥形光纤表面蒸镀铝薄膜,然后利用聚焦离子束(FIB)刻蚀光栅图案形成所谓的 SPP 透镜,提高了从光纤入射照明光的透射和聚焦效率,如

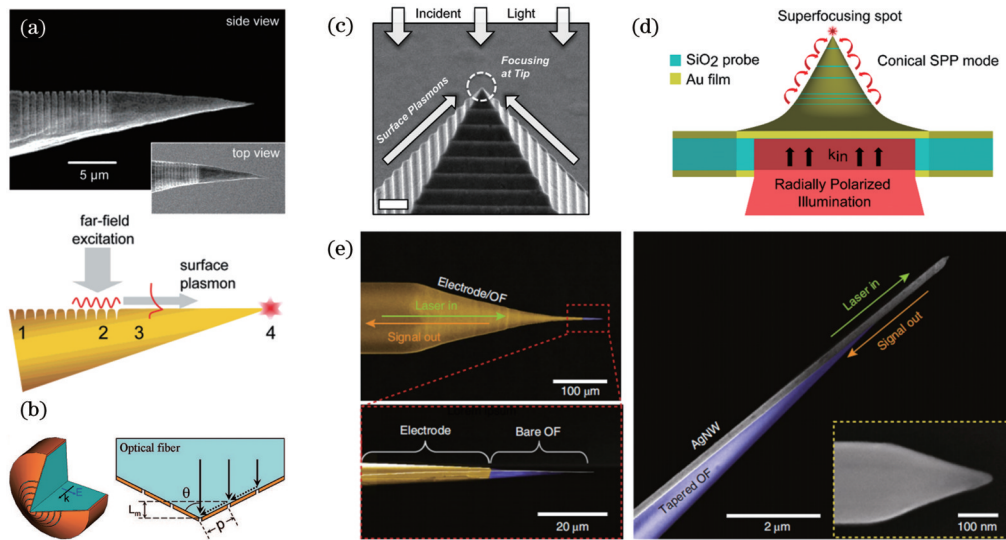


图 3 近场扫描探针。(a)由 FIB 刻蚀制备的光栅锥形金属探针^[51];(b)圆锥形等离激元透镜^[52];(c)金属金字塔形的三维等离激元纳米聚焦^[53];(d)FIB 刻蚀的光栅凹槽形石英探针^[54];(e)光纤-银纳米结构复合探针^[56]

Fig. 3 Near-field scanning tips. (a) Grating conical metallic tip prepared by FIB etching^[51]; (b) conic plasmonic lens^[52]; (c) metal pyramid shaped three-dimensional plasma nanofocusing^[53]; (d) grating groove shaped quartz tip prepared by FIB etching^[54]; (e) optical fiber-silver nanostructure composite tip^[56]

图 3(b)所示。2010年,Oh等^[53]在硅金字塔形探针的表面利用FIB刻蚀微纳光栅,再蒸镀金、银薄膜形成金属微纳光栅,作为s-SNOM和TERS的探针提高了入射照明光的耦合和聚焦效率,如图3(c)所示。然而这些金属探针的通光率还处于比较低的水平。2018年,台湾清华大学的研究团队^[54]在石英锥形AFM探针的外表面蒸镀金薄膜,再利用FIB刻蚀几条光栅凹槽,如图3(d)所示。实验发现,该改进的SNOM探针在矢量光束入射照明光激发下,分辨率可达10 nm量级,通光率可达3.28%,信噪比可达18.2,展示了表面等离子激元光学与SNOM结合对改进SNOM综合性能的潜力。然而该探针在线偏振光照明下,分辨率、透光率、信噪比等综合性能急剧下降,表明该探针方案对照明光的性质和状态有苛刻的要求,不利于实际应用。随后,西北工业大学的张文定团队^[55]对锥形光纤波导模式与金属膜外等离激元模式之间的耦合转化进行了仿真研究,并利用热拉法制备了镀银的锥形光纤探针,实现了17%的聚焦效率。2019年,美国加利福尼亚大学的研究团队^[56]报道了将锥形光纤与银纳米结构组成的复合探针,展示了将近50%的通光率,以及将近1 nm的TERS分辨率,如图3(e)所示。但是该金属探针尖端处的纳米光斑大小应该远大于1 nm,因此真正的光学显微成像分辨率也远大于1 nm。此外,该探针由锥形光纤与银纳米结构粘贴而成,不可避免地存在机械稳

定性和耐用性的问题。2022年,西安交通大学杨树明教授团队^[57]提出一种铂金-硅探针,利用金属膜产生的局域表面等离激元共振效应实现针尖电场强度增强的效果,实现了7阶近场光学成像,分辨率可达5.7 nm。随后,该团队提出了一种具有平台基结构的锥形光纤探针,通过平台截面对等离激元的反射产生共振,在针尖实现了局域电场增强,提高了探测结果的信噪比^[58]。

在以上所有的新型探针设计和实现方案中,虽然在近场光学显微成像的某个环节获得了不错的进展,但在分辨率、透光率、信噪比综合性能的最优化道路上仍有很大的提升空间。2014年,李志远领导中国科学院物理所的研究团队,利用基于飞秒脉冲激光双光子聚合原理的Nanoscribe第一代激光直写系统^[59-61],成功地研制了一种新型的p-SNOM微纳结构金属探针^[24],如图4(a)所示。在理论模拟和计算机设计的基础上,先在聚合物感光胶里面3D打印出所设计的螺旋形圆锥形空心探针的模板,再利用磁控溅射技术在聚合物探针模板的外表面蒸镀金薄膜,就形成了微纳结构金属探针。如图4(b)所示,该p-SNOM探针采用了新的工作原理,首先入射照明光激发出螺旋形探针内部表面微纳图案的SPP,然后光场能量通过探针内表面和外表面SPP之间的耦合传输到探针外表面,由于外表面SPP不受金属波导截止效应约束,光场能量可以沿探针表面向针尖处传输。另外,螺旋形结构而不是同

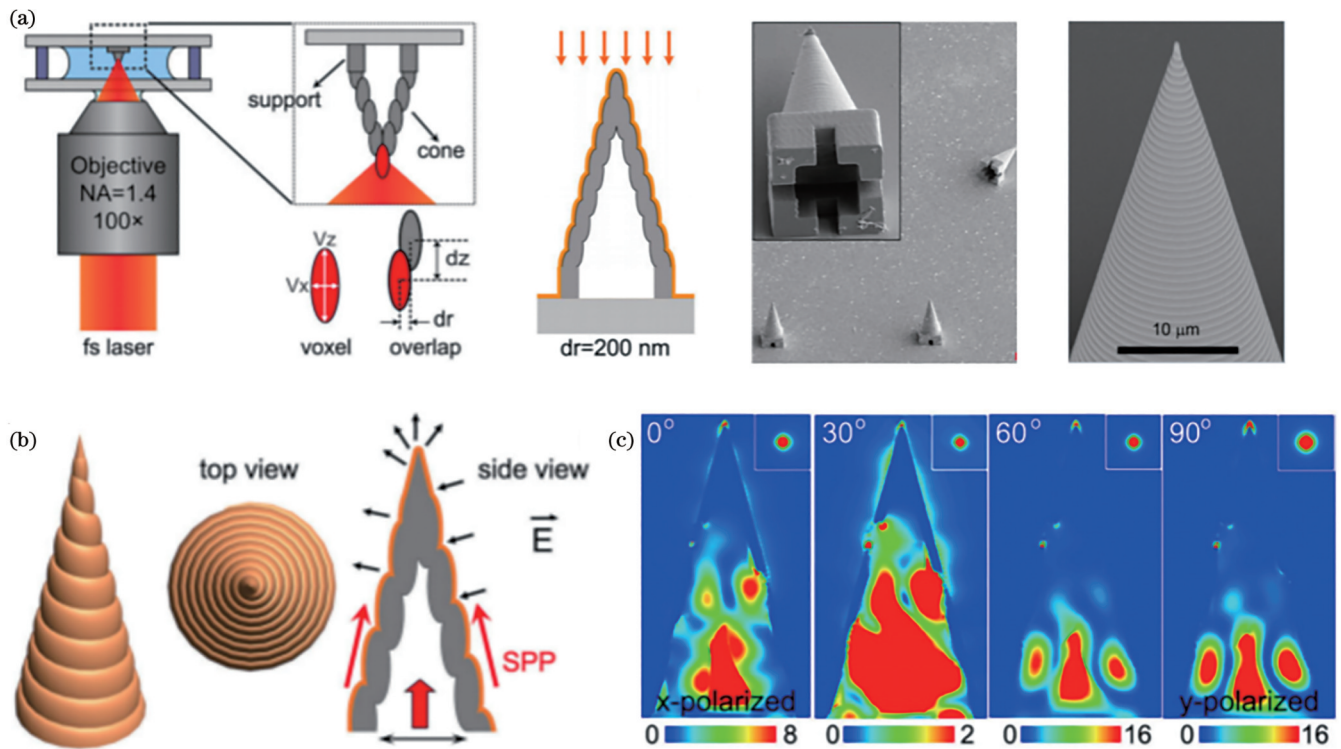


图4 空心螺旋锥SNOM探针^[24]。(a)激光直写制备探针的流程;(b)探针的工作原理;(c)在不同偏振光激发下,镀金螺旋锥在x-z平面的电场强度分布

Fig. 4 Hollow spiral taper SNOM tips^[24]. (a) Process of direct laser writing for preparing tips; (b) working principle of tip; (c) electric field intensity distribution of gold spiral taper in x-z plane under excitation of different polarized lights

心圆环结构的特殊设计使得所有传播通道的 SPP 光信号均在探针尖端近场处同相位干涉相长,最后 SPP 光场在针尖处聚焦形成几十个纳米量级的近场热点。更为重要的是,如图 4(c)所示,计算机模拟实验表明,该螺旋形图案新型探针由于没有任何的空间对称性,对任意偏振态的入射照明光均能够实现 SPP 的激发、耦合和聚焦,在针尖尖端处形成深亚波长的近场扫描照明光斑。另外,该金属微纳结构探针的透光效率取决于内部 SPP 的激发效率、内外 SPP 的耦合效率、外部 SPP 的传输损耗和散射损耗,因此每个环节都可以优化到较高的水平。此外,激光直写 3D 微纳打印技术不仅可以制备螺旋圆锥金属微纳探针,还可以制备其他类型的探针,如金字塔形锥形金属探针^[62],充分展示了该技术的灵活性和可塑性,可应对计算机优化实验所确定的复杂微纳结构探针设计方案,予以精确的实验制备。

最近,李志远领导华南理工大学的研究团队^[25],在高性能 p-SNOM 探针的研制道路上迈出了关键性的一步,完成了新型微纳光学探针的设计及制造,并利用团队所采购的德国 Nanoscribe 二代激光直写 3D 打印设备制备而成,该探针具有高分辨率、高通光率和高反衬度,其集成在光纤端面后形成集成金螺旋微纳结构探针,如图 5(a)所示。该新方案与 2014 年提出的空心螺旋锥形金属探针的设计方案最大的不同是,新探针

的核心为实心聚合物、外壳为镀金的螺旋锥形光栅,与空心探针只有光栅耦合单重 SPP 激发模式不同,实心探针构型巧妙地实现了棱镜耦合协同光栅耦合的双重 SPP 激发模式,从而显著地提升了探针的综合性能,如图 5(b)所示。实验结果表明,从光纤耦合输入的 785 nm 激光在 SNOM 探针尖端的通光率的实验测量值接近 10%,近场光斑处的光场分布聚焦于探针尖端,反衬度为 20 dB,如图 5(c)所示。同时将探针装配在 NT-MDT 公司的商业化 SNOM 扫描头上,如图 5(d)所示,对利用电子束刻蚀术制备的一维微纳刻槽光栅的铬薄膜标准样品进行了近场扫描光学成像,图中蓝色区域曲线的拟合求导结果表明,该 SNOM 探针的分辨率最高达到 5 nm 左右的水平,因而 SNOM 探针尖端处的光斑大小约为 5 nm,与理论计算结果符合。数值模拟计算还表明,所设计的 SNOM 探针其工作带宽接近 50 nm,原则上可以支持 50~100 fs 钛宝石脉冲激光的传输。以该 SNOM 探针的纳米光斑作为照明光源,有望清晰地测量和分析单分子等微纳物质的物理、化学和生物学特性。另外,该探针和飞秒脉冲激光耦合,将成为构建高时空分辨的显微成像和光谱测量、表征和分析的实验技术和仪器设备的核心部件,使之成为深入研究微纳尺度光和物质相互作用、探索多物理场相互作用的理想工具。

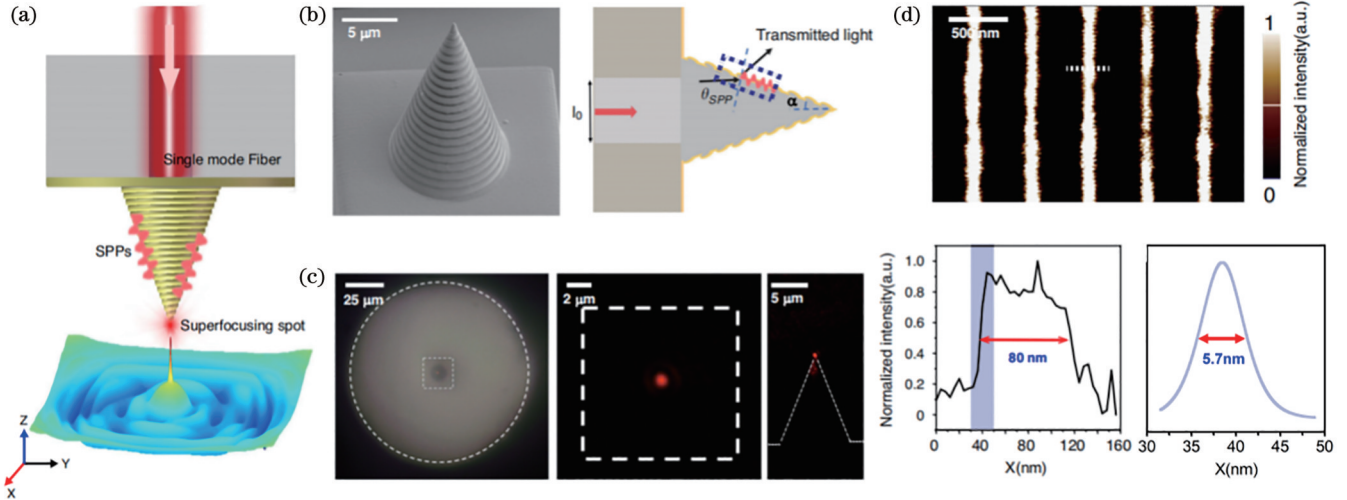


图 5 “三高”p-SNOM 探针^[25]。(a) 探针的工作原理; (b) 螺旋光栅实心探针; (c) 探针尖端的光斑; (d) 一维光栅的扫描结果及探针分辨率,光栅的线宽为 80 nm,探针的分辨率为 5.7 nm

Fig. 5 “Three high” p-SNOM tips^[25]. (a) Working principle of tip; (b) spiral-grating solid tip; (c) light spot from tip apex; (d) scanning results of one-dimensional grating and resolution of tip with a grating linewidth of 80 nm and a tip resolution of 5.7 nm

3 高分辨 SNOM 成像技术的应用场景

3.1 微观生物体检测

微观生物体,包括生物大分子、细胞、微生物等,构成了生命的基本要素,其尺寸从几十纳米到几十微米不等,因此对微观生物对象的精确检测是研究生理过程和探索疾病发展过程的强大工具。多年前,扫描近

场光学显微镜就被认为是研究纳米级超微结构的潜在工具,且前景光明,因其具有三个主要优势:首先这是一种无创的光学技术;其次检测前无须对样品进行任何标记,准备待测样品较为方便;最后检测时可获取具有超过衍射极限的空间分辨率的高度和光学图像^[63-64]。因此该显微镜能够在单次采集中获得样品表面和细胞内部的组织信息,实现对细胞全面的分析。

对于生物体来说,核酸和蛋白质是其生命活动的两种基本生物大分子,同时生物大分子之间可以相互作用形成复合物,从而实现更多的生理功能,如蛋白质与脂质相互作用形成生物膜,核酸与蛋白质相互作用形成染色质等。通过识别遗传信息和研究蛋白质的表达和调控,可以探索蛋白质在代谢和信号传递等各种生理过程中的功能,阐明疾病的机制,并发现疾病诊断的生物标志物,这些过程对于疾病的预防和治疗具有重要意义。2018年,Cernescu等^[65]利用 s-SNOM 来研究细胞膜的特性,展示了利用近场中红外光谱和成像研究磷脂双分子层的能力,实现了 40 nm 左右的空间分辨率,并获得了单个磷脂双分子层的纳米红外光谱,从而实现分子的取向和排序进行分析,为以磷脂双层为模型的生物膜纳米级表征开辟了道路,如图 6(a)所示。Ajaezi等^[66]利用 s-SNOM 对淋巴细胞核

内成分进行识别,获得了蛋白质和核酸的特征吸收光谱,并获得了它们在细胞核内的空间分布,实现细胞核或染色体中蛋白质和 DNA 分布的可视化,如图 6(b)所示。病毒同时含有蛋白质和核酸,通过近场检测技术可以鉴定病毒的结构并获得病毒上蛋白质的化学组成。如图 6(c)所示,Gamage等^[67]通过 s-SNOM 研究流感 X31 病毒在各种 pH 环境中的化学和结构变化,从而量化抗病毒化合物在环境 pH 变化期间阻止病毒膜破坏的有效性。Mester等^[68]研究了烟草花叶病毒,并通过病毒上蛋白质的 s-SNOM 红外特征信号对其进行了表征。他们的结果揭示了单个病毒附近的大型结构会导致获得的纳米光谱存在伪影。为了避免近场伪影,可以通过计算红外近场数据的比率来改进光谱表征,从而提高成像的信噪比和对对比度,如图 6(d)所示。

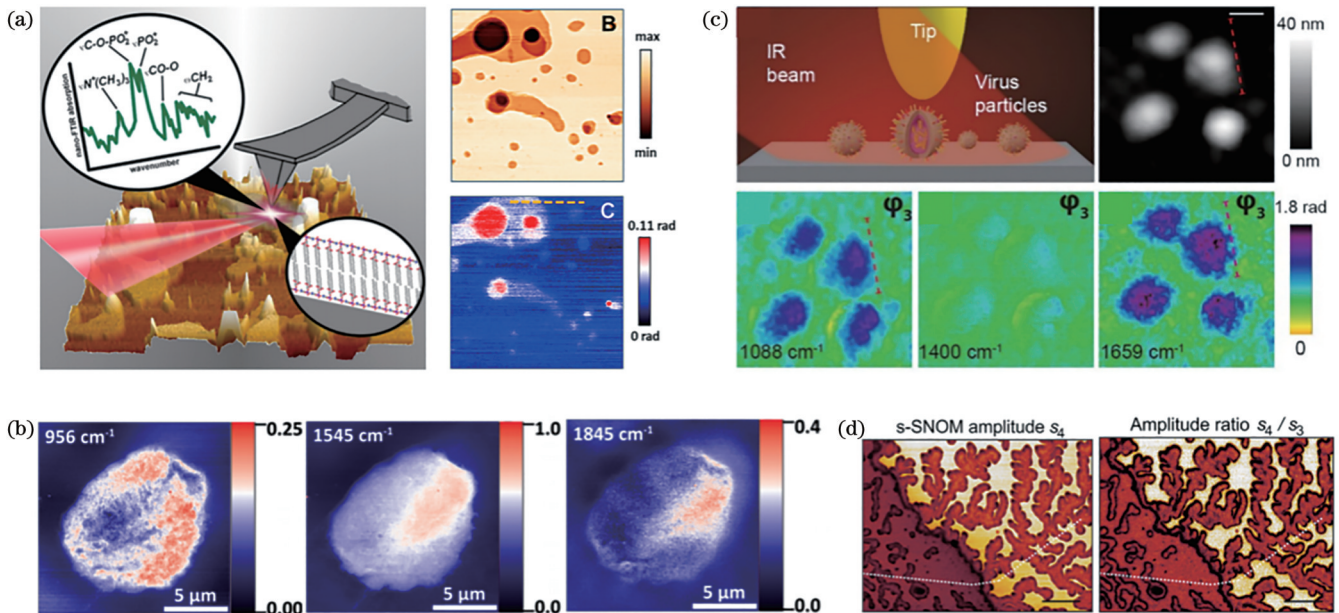


图 6 近场检测技术应用于生物大分子。(a)磷脂双分子层的红外光谱、近场成像和结构模型^[65]; (b)淋巴细胞的核内成分分布^[66]; (c) pH 为 7 的环境下,流感 X31 病毒的近场图像^[67]; (d)光谱信号处理前后的烟草花叶病毒近场成像效果对比^[68]

Fig. 6 Applications of near-field detection technology in biomacromolecules. (a) Infrared spectroscopy, near-field imaging, and structural model of phospholipid bilayers^[65]; (b) distribution of nuclear components in lymphocytes^[66]; (c) near-field images of influenza X31 virus in an environment with a pH of 7^[67]; (d) comparison of near-field imaging effects of tobacco mosaic virus before and after spectral signal processing^[68]

对于细胞和微生物领域的研究,近场扫描显微技术也发挥了举足轻重的作用。2020年,Andolfi研究小组^[69]将精子固定多聚赖氨酸涂层的玻璃片上,利用 a-SNOM 在空气中成像。如图 7(a)所示,从 SNOM 图像中可以看出精子内部特有的结构,与透射电子显微镜图像中显示的结构相比具有良好的相似性,并且可以通过光学图像清楚地分辨正常精子和异常精子之间的差异,展示了该技术在生殖医学中可能具有重要意义。2022年,陈佳宁等^[70]基于近场光学显微镜和纳米红外光谱系统研究小细胞外囊泡(sEV)的蛋白质二级结构并用于乳腺癌恶性程度和转移性评估,研究结果

显示,这种 sEV 蛋白质二级结构的改变可高灵敏评估肿瘤的转移性,证明了 sEV 蛋白质二级结构变化在癌症检测中的意义和临床价值,为基于 sEV 的纳米红外光谱分子指纹谱识别的癌症诊断提供了新的解决方案。除了细胞之外,具有细胞结构的细菌或真菌也经常被提及,这些研究主要集中在细菌内的蛋白质。Kanevche等^[71]利用 s-SNOM 对莱茵衣藻和大肠杆菌切片进行了逐层分析。从莱茵衣藻同一切片在不同频率下的相位图,可以清晰地区分核仁和类囊体,细胞壁也能清晰显示。通过逐层重建 s-SNOM 图像,可以获得细胞内蛋白质的空间分布,如图 7(c)所示。基于红

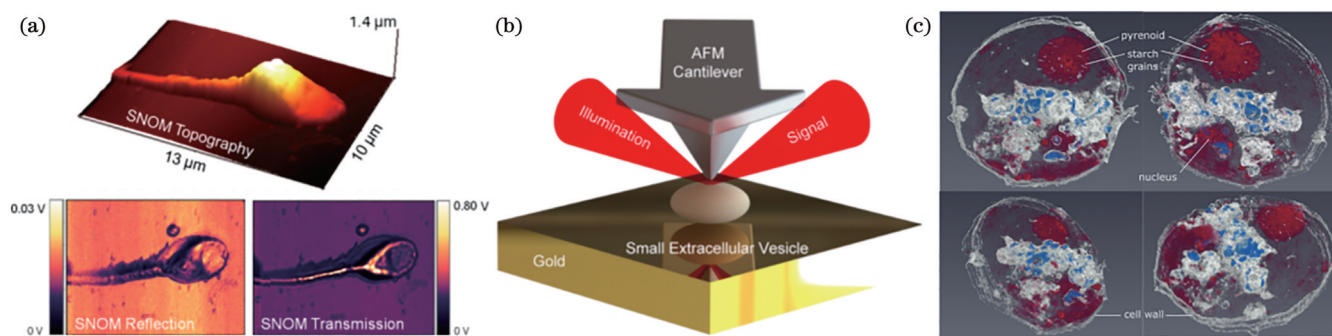


图7 近场检测技术应用于细胞和微生物。(a)精子的SNOM形貌、反射和透射图像^[69]；(b)单个sEV的纳米红外光谱检测^[70]；(c)莱茵衣藻的断层扫描重建图^[71]

Fig. 7 Applications of near-field detection technology in cells and microorganisms. (a) SNOM morphology, reflection, and transmission images of sperm^[69]; (b) nano-FTIR spectra detection of single sEV^[70]; (c) tomography reconstruction of *Chlamydomonas reinhardtii*^[71]

外光谱、太赫兹^[72-73]和近场扫描成像相结合的检测技术具有纳米级精度、单分子灵敏度、无需额外标记等特点。因此,它具有可识别生物系统的光谱特征,识别和分析单一蛋白质的构象,表征异质分子,以及单细胞检测等优点。有望在癌症筛查、预防病毒的大规模传播、临床诊断和治疗中发挥重要作用。

3.2 二维材料中极化激元的近场探测

在纳米光学领域,人们通过深入探索光波长以下纳米尺度的光捕获和操纵以增强电场,从而产生更强的光与物质相互作用^[74-77]。在光照射下,很多材料中的电偶极子可以被激发产生电磁准粒子,称为极化激元^[76-77],其在正介电常数材料和负介电常数材料之间的界面处以束缚电磁模式出现^[74,77]。这种电偶极子可以源于自由载流子的集体振荡,或者极性晶体中的声子和半导体中的激子,分别形成所谓的表面等离激元(SPPs)、声子极化激元(PhPs)和激子极化激元(EPs)^[75,78]。二维材料的原子薄层、本身的晶体结构和原子层间堆叠为光与物质相互作用提供了一个极具前景的平台,可支持上述提到的各种极化激元。那么如何通过近场的光学手段来检测这些极化激元,近年来世界各地许多科学家在此方面做出了非常多优秀的工作^[79-80]。

2012年,陈佳宁等^[81]首次利用中红外激发光,结合s-SNOM在实空间中观测到了锥形石墨烯纳米结构中传播的光学表面等离激元,发现其传播的SPPs波长仅为激发光波长的1/40,这远低于传统的等离激元光学材料。同时SPPs传播至锥形带状石墨烯边缘时会反射形成干涉条纹,并证明了利用s-SNOM测量的近场振幅分布与理论计算的局部光学态密度模式相符,如图8(a)所示。同一时间,Basov课题组^[82]也在常见的石墨烯/二氧化硅/硅控背栅器件中发现了表面等离激元的传输,石墨烯的SPPs波长大概为200 nm,传播的距离大概是波长的几倍。但是对于光通信而言,理想的光波导要求损耗低、传播距离长^[83],然而SPPs

的散射速度过快,成为了其实际应用的阻碍。另外,传统的金属和半导体在红外波段对于表面光场可控的灵活性也很低。但这些问题在可支持PhPs的范德瓦尔斯(vdW)材料中得到解决,并且其具有双曲传播的特性可为面内光场调控提供广大的平台和更大的自由度。2018年,马玮良等^[84]首次在 α 相三氧化钼(α -MoO₃)获得了PhPs的近场光学图像,发现在该材料中极化激元只沿着特定的晶向传播。另外,随着样品的厚度变化,极化激元的波长发生改变,最短波长为激发光波长的1/60,如图8(b)所示。这种新型的各向异性PhPs具有极低的传输损耗,室温下的传播寿命高达(8±1) ps,比低温测试的石墨烯各向同性SPPs的最长寿命长10倍^[85],比室温测试的六方氮化硼各向同性PhPs的最长寿命长4倍以上^[86]。随后在接近液氮温度时,发现在六方氮化硼(hBN)中PhPs的损耗显著下降,传播长度超过8 μm,寿命超过5 ps,创造了PhPs在纯天然双曲材料中传播的新纪录^[87]。针对双曲材料的优秀特性,随后又出现了多个优秀的研究工作^[88],例如PhPs的面内拓扑变换^[89-91]、复合体系下高阶PhPs的光学调控^[92-94]、定制金属天线对PhPs的面内调控^[95-97]等等。

另外,EPs作为微腔中激子和光子的电磁偶极振荡强耦合产生的半光半物质的准粒子,它具备光与物质强相互作用和长距离传播能力,这种特性使其在未来光子和量子技术中的能量和信息传输领域具有独特的应用前景。2017年,Hu等^[98]报道了在典型的vdW材料二硒化钼(MoSe₂)中波导EPs的纳米光学成像研究,如图8(c)所示。在室温下测量得到的EPs传播距离能达到12 μm,且对激发光子的能量敏感。通过控制波导厚度,极化激元的波长可以很容易地从600 nm变化到300 nm。随后在2019年,Mrejen等^[99]开发了一种独特的飞秒纳米时空成像技术,并观察二硒化钨(WSe₂)波导中EPs的动力学。基于超快宽带脉冲内差频近场泵浦探测,可以直接可视化WSe₂中EPs的形

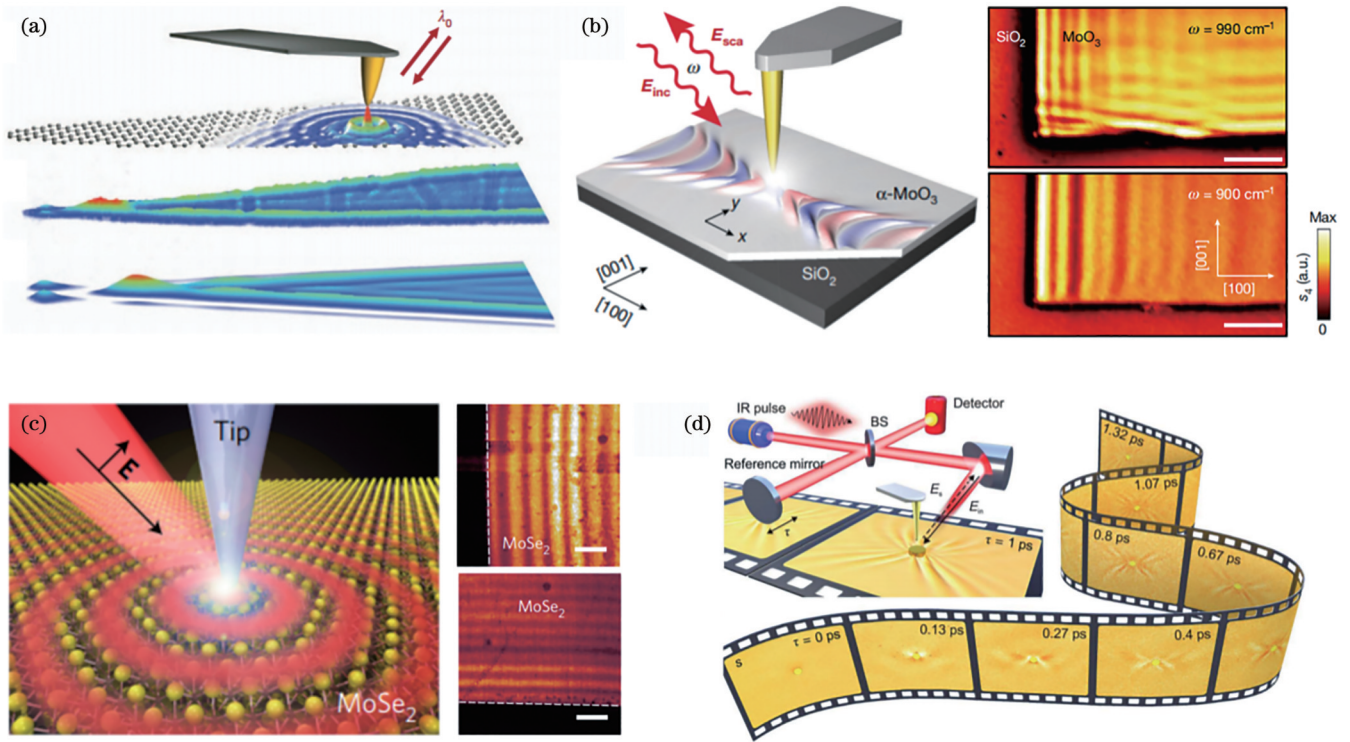


图 8 利用 SNOM 成像探测各类型极化激元。(a) 石墨烯等离激元的近场成像^[81]; (b) 不同频率下探测的声子极化激元图像^[84]; (c) MoSe₂ 平面波导的纳米光学成像^[98]; (d) 双曲极化激元脉冲传播的时域干涉纳米成像^[100]

Fig. 8 Detecting various types of polaritons by SNOM imaging. (a) Near-field imaging of graphene plasmons^[81]; (b) phonon polariton images detected at different frequencies^[84]; (c) nano-optical imaging of a MoSe₂ planar waveguide^[98]; (d) time-domain interferometry nanoimaging of hyperbolic polariton pulse propagation^[100]

成和传播,测得在室温下群速度为 $0.017c$ 的超慢 EPs。近期,李培宁课题组^[100]也发展了一套近场超快纳米分辨红外成像技术,如图 8(d)所示,拍摄了双曲极化激元脉冲在各向异性介质表面传播的“纳米电影”。实现了在“二维空间+时间”的三维时空维度上观测和分析双曲极化激元脉冲的传播,从而揭示了奇特的各向异性时空动力学特性,也进一步推动了超快微纳光子器件的发展。

3.3 近场非线性光学

非线性光学效应,指的是当光强达到一定程度时,光与物质的相互作用不再遵循线性的关系,而是产生出非线性的关系。然而绝大部分传统的非线性材料的非线性极化率很小,需要强激光才能诱导其发生非线性效应,同时需要满足相位匹配才能产生足够强的非线性信号。这些问题的存在使得非线性效应、器件制造和系统集成技术远远不能满足日益增长的需求。因此,未来光子学和光电子学对具有大非线性光学响应、新功能和性能的新型材料有着巨大的需求。在此背景下,二维材料和低维纳米线因其超薄的形状、具有可调谐的光与物质相互作用、极高的非线性光学系数、超宽带光学响应和强层间耦合等优良特性而被应用于非线性光学领域。

基于表面等离激元原理和金属纳米结构制造的 SNOM 探针,可在其尖端产生巨大的局域场增强,从

而得到纳米级的强光源。由于低维材料具有极高的非线性系数,通过与强光之间的相互作用,可以在原子尺度上产生增强的非线性信号。2016年,Raschke 课题组^[101]展示了一种通过近场激发实现石墨烯相干非线性纳米成像和纳米光谱的新方法。利用超短飞秒激光脉冲的绝热等离激元纳米聚焦,通过探针尖端与 SiO₂/Si 基底上的石墨烯进行相互作用,研究了具有纳米和飞秒时空分辨率的宽带四波混频(FWM)响应,揭示了 (6 ± 1) fs 时间尺度上的电子退相干现象,如图 9(a)所示。该工作证明了纳米级近场研究非线性可行性,并展现了石墨烯独特的非线性纳米光学特性。随后该课题组首次在室温条件下研究并发现了纳米尺度下单层 WSe₂ 激子的退相干时间会受到样品空间非均匀性的强烈影响,在样品的不同位置的退相干时间范围在 5~60 fs^[102]。通过对退相干时间和四波混频信号强度进行统计研究发现,更短的退相干时间对应于更高的四波混频强度,这与非线性光学中的通常理解相反,如图 9(b)所示。同时根据实验结果,该课题组提出了一种基于空间相干性和非局域敏感性的唯象理论模型,可以有效解释纳米尺度下退相干时间与四波混频之间的反相关关系,为研究二维材料的空间非均匀性提供了实验和理论支持。2023年,Rho 等^[103]提出了一种使用具有二次谐波(SHG)活性等离激元纳米尖端对氧化锌纳米线(ZnO NW)进行

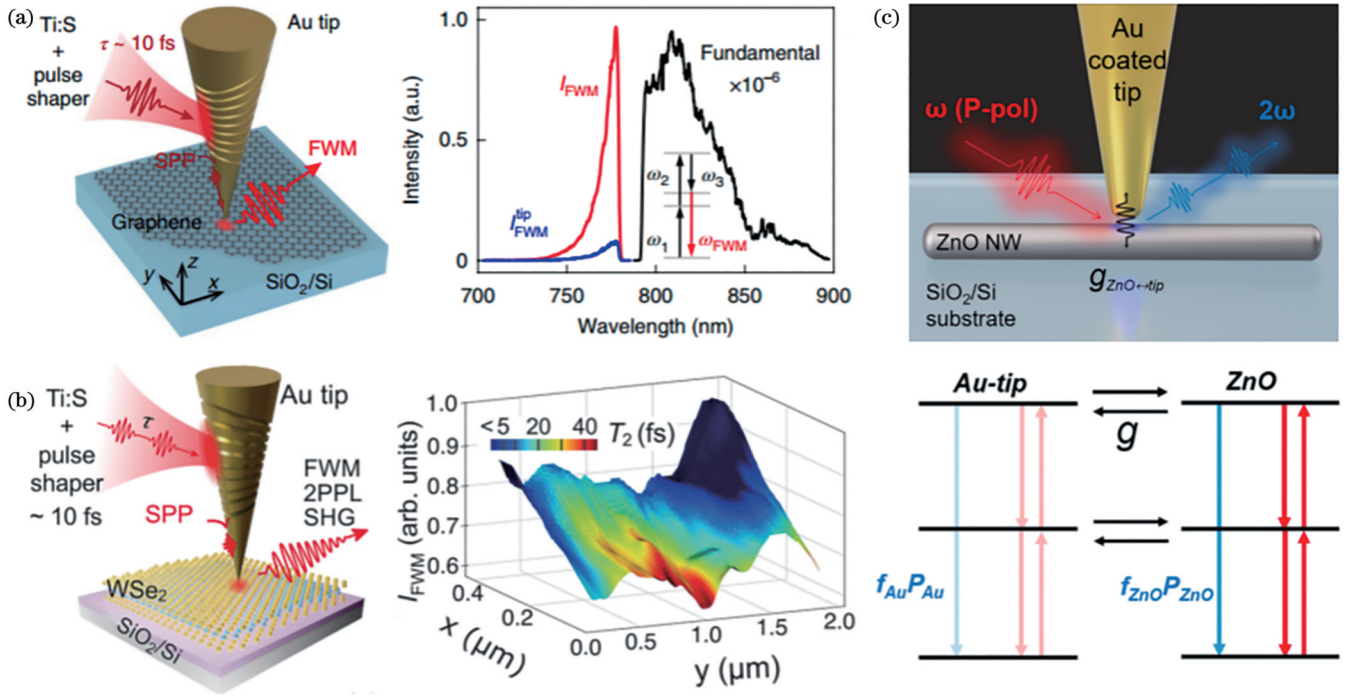


图 9 近场光学和低维材料的非线性效应。(a)在石墨烯上产生 FWM^[101]; (b)单层 WSe₂ 的退相干时间与 FWM 强度之间的反相关行为^[102]; (c)近场增强 ZnO 纳米线的 SHG 信号^[103]

Fig. 9 Near-field optics and nonlinear effects of low-dimensional materials. (a) Generating FWM in graphene^[101]; (b) anticorrelation behavior between decoherence time and FWM intensity of single-layer WSe₂^[102]; (c) near-field enhanced SHG signal of ZnO NW^[103]

近场的 SHG 纳米级成像,如图 9(c)所示。尽管针尖本身存在 SHG 信号,但是通过针尖与样品之间的非线性能量转移实现了样品本身的 SHG 信号增强。该工作揭示了在 ZnO NW 纳米尺度上可实现 SHG 成像,且具有 13 nm 的高空间分辨。同时该技术可用于灵敏监测单个纳米材料表面的不均匀性,并研究各种材料体系的纳米级非线性光学性质。这些工作展现了局域场和二维材料的非线性纳米光学特性,为超紧凑的非线性光学器件的研发提供了有益的思路,也为研究层内和层间载流子动力学器件提供重要的探测手段^[104]。

3.4 数据存储

在过去的二十年中,研究人员致力于开发多种光刻策略,包括利用深紫外或极紫外光源、双光束系统以及三维存储架构等技术,将光存储密度提升至数百 GB·inch⁻²。然而,为了实现更高的空间分辨率,这些方法不可避免地需要复杂的制造程序,而这些程序在时间和成本方面都表现出相当的低效。此外,传统的光学光刻技术受到衍射极限的制约,阻碍了存储密度进一步提高到超越当前行业标准水平的可能性。2000 年,IBM 公司提出了一种新型的基于原子力显微镜的数据存储概念“Millipede”^[105],如图 10(a)所示,具有潜在的超高密度、太比特容量、小外形尺寸和高数据速率等一系列的优点。利用这项新技术,通过单个悬臂梁

上的针尖在厚度为 50 nm 的超薄聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 层中形成了尺寸为 30~40 nm 大小的位压痕,从而实现了 400~500 Gb·inch⁻² 的数据存储密度,如图 10(b)所示。尽管这项工作代表了技术飞跃,并引发了对基于探针的存储方案的进一步研究,但商业应用仍然遥不可及。

近年来,s-SNOM 为高分辨率纳米加工提供了重要手段。s-SNOM 产生的倏逝场已用于材料表面纳米级特征的处理、光学纳米器件的制造以及聚合物材料的纳米光刻。由于中红外的 s-SNOM 具有微创性、无需真空且对蛋白质构象表现出敏感性,2020 年, Lee 等^[106] 基于丝蛋白因热辐射而发生构象转变的特点,利用尖端增强近场红外纳米光刻技术诱导丝蛋白发生可控变形,如图 10(c)所示。利用该技术制造了一个可读写且可擦除的“丝制驱动器”,其存储密度为 64 GB·inch⁻²。通过改变 s-SNOM 的入射光频率和功率,可以获得不同的特征结构,并通过特征结构的形貌尺寸来选择最佳的加工条件,如图 10(d)所示。除了利用热辐射产生特征结构之外,还可以通过增加激光功率来实现擦除特征的目的,如图 10(e)所示。此外,通过测试样品的稳定性,证明了其具有生物相容性。因此,近场光学技术可用于纳米水平控制丝蛋白的形貌并制备生物相容性器件,为植入式生物集成电子器件的发展提供了新的机遇。

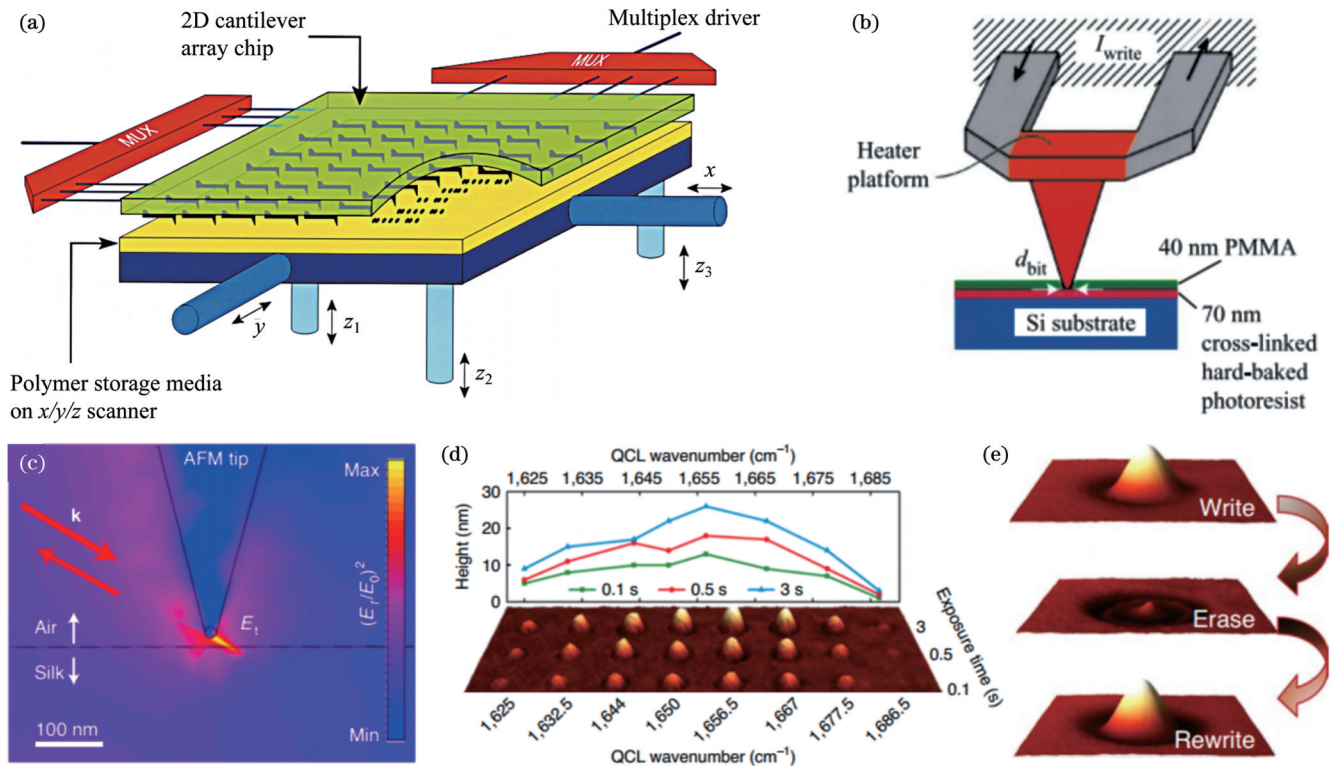


图 10 近场光学数据存储技术。(a)基于 AFM 的数据存储概念“Millipede”的示意图^[105]；(b)利用针尖在 PMMA 上形成位压痕实现大容量数据记录^[105]；(c)针尖增强电场诱导丝蛋白发生可控变形^[106]；(d)改变入射光频率和曝光时间调控写入的点高度^[106]；(e)可重复擦写的过程^[106]

Fig. 10 Near-field optical data storage technology. (a) Schematic diagram of data storage concept “Millipede” based on AFM^[105]; (b) utilizing a tip to create bit indentations on PMMA for achieving high-capacity data recording^[105]; (c) controlled deformation of silk protein induced by enhanced electric field of tip^[106]; (d) adjusting point height of writing by changing incident light frequency and exposure time^[106]; (e) repeated erasing and rewriting process^[106]

4 总结与展望

由 1928 年至今,从起初提出的超衍射极限光学分辨率的近场光学显微镜设计概念,到近场光学显微系统和纳米扫描探针的成功研发,再到超时空分辨成像和近场光学光谱技术广泛应用到各个领域,无不见证了近场光学和纳米光学走过的辉煌历程。本文通过回顾 SNOM 的发展历史,认识到除了研发高稳定的系统和制备具有高性能的探针之外,如何拓展近场光学显微镜的技术能力和应用场景,也成为当下以及将来很长一段时间的研究热点。下面就提出几点展望和建议。

首先,发展更高时间分辨率的探针。这需要与超快光学相结合,即将飞秒脉冲激光耦合进探针中,然后结合成像和光谱对样品进行超快测量。但是如何将其耦合进探针,同时保证测量稳定性仍然是一个巨大的挑战。实验上需要解决诸多因素,例如如何将脉冲激光高效耦合进探针,怎么补偿耦合带来的色散造成的脉宽展宽,以及如何测量如此超快的过程,脉冲激光的瞬时高功率将带来巨大的热效应,会对探针和样品带来不可逆的损坏等等,这都是亟需解决的问题。

其次,开拓 SNOM 对单分子科学领域的研究。首先亟需发展更高空间分辨率的探针,目前主要的研究对象是大分子体系,利用红外光谱识别相对应的指纹区从而实现近场成像。虽然该过程无需复杂的样品处理和荧光标记,但仍无法对活细胞进行动态检测和分析,甚至需要切片和图像重构来实现。受限于目前的空间分辨率,对于氨基酸类的小分子体系的研究更是微乎其微。例如如何识别单个手性分子,因其具有材料构型不能与其镜像对映体重合的特性,能够产生圆二色性(CD)、旋光性等手性光响应。因此,光学上通常是通过检测手性分子对左旋和右旋圆偏振光的不同光学响应来判断其结构。然而,大多数天然手性分子具有极弱的 CD 信号,并且传统的探针无法在尖端产生手性的偏振光场,所以通过近场光学的技术实现对单个手性分子 CD 的检测成为一个重大科学难题。

最后,利用 SNOM 技术对二维材料的各种特性进行表征。SNOM 已经展现了强大的调控和探测能力。但仍有一些关键性问题有望通过 SNOM 进行解答,例如原子级别的缺陷、层间的范德华相互作用以及摩尔超晶格探测等等。这对了解二维材料的物理和化学特性至关重要,为进一步调控二维材料和发展微纳光学

器件提供指导路线。

解决上述的这些问题,需要极大地提高现有 SNOM 技术的综合性能,包括亚 10 nm 甚至单分子水平的高空间分辨和 10~100 fs 的高时间分辨,以及二者的融合,即高时空分辨的 SNOM 技术。这样强大而崭新的手段将为纳米尺度乃至单分子尺度的光和物质相互作用的基础和应用研究提供高时空分辨的光学表征工具,也将为纳米及深亚波长尺度局域光场的产生、传输、表征与操控,及其与微观物质相互作用的新物理、新效应和新应用的研究提供新原理和新方法。

参 考 文 献

- [1] Abbe E. Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung[J]. Archiv Für Mikroskopische Anatomie, 1873, 9(1): 413-468.
- [2] Sahin F E. Revisiting a classic lens design problem[J]. Optik, 2020, 205: 164235.
- [3] Wu J M, Guo Y D, Deng C, et al. An integrated imaging sensor for aberration-corrected 3D photography[J]. Nature, 2022, 612(7938): 62-71.
- [4] Aieta F, Kats M A, Genevet P, et al. Multiwavelength achromatic metasurfaces by dispersive phase compensation[J]. Science, 2015, 347(6228): 1342-1345.
- [5] Zang W B, Yuan Q, Chen R, et al. Chromatic dispersion manipulation based on metalenses[J]. Advanced Materials, 2020, 32(27): e1904935.
- [6] Binnig G, Rohrer H. Scanning tunneling microscopy[J]. Surface Science, 1983, 126(1/2/3): 236-244.
- [7] Eigler D M, Schweizer E K. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope[J]. Nature, 1990, 344(6266): 524-526.
- [8] Repp J, Meyer G, Stojković S M, et al. Molecules on insulating films: scanning-tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals[J]. Physical Review Letters, 2005, 94(2): 026803.
- [9] Lee J, Perdue S M, Rodriguez Perez A, et al. Vibronic motion with joint angstrom-femtosecond resolution observed through Fano progressions recorded within one molecule[J]. ACS Nano, 2014, 8(1): 54-63.
- [10] Binnig G, Quate C F, Gerber C. Atomic force microscope[J]. Physical Review Letters, 1986, 56(9): 930-933.
- [11] Gross L, Mohn F, Moll N, et al. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy[J]. Science, 2009, 325(5944): 1110-1114.
- [12] Fatayer S, Albrecht F, Zhang Y L, et al. Molecular structure elucidation with charge-state control[J]. Science, 2019, 365(6449): 142-145.
- [13] Ma R Z, Cao D Y, Zhu C Q, et al. Atomic imaging of the edge structure and growth of a two-dimensional hexagonal ice[J]. Nature, 2020, 577(7788): 60-63.
- [14] Pohl D W, Denk W, Lanz M. Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$ [J]. Applied Physics Letters, 1984, 44(7): 651-653.
- [15] Hell S W, Wichmann J. Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy[J]. Optics Letters, 1994, 19(11): 780-782.
- [16] Betzig E. Proposed method for molecular optical imaging[J]. Optics Letters, 1995, 20(3): 237-239.
- [17] Moerner W E, Kador L. Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid[J]. Physical Review Letters, 1989, 62(21): 2535-2538.
- [18] Betzig E, Patterson G H, Sougrat R, et al. Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution[J]. Science, 2006, 313(5793): 1642-1645.
- [19] Liu T L, Upadhyayula S, Milkie D E, et al. Observing the cell in its native state: Imaging subcellular dynamics in multicellular organisms[J]. Science, 2018, 360(6386): eaaq1392.
- [20] Gao R X, Asano S M, Upadhyayula S, et al. Cortical column and whole-brain imaging with molecular contrast and nanoscale resolution[J]. Science, 2019, 363(6424): eaau8302.
- [21] Lelek M, Gyparaki M T, Beliu G, et al. Single-molecule localization microscopy[J]. Nature Reviews Methods Primers, 2021, 1: 39.
- [22] Veerman J A, Otter A M, Kuipers L, et al. High definition aperture probes for near-field optical microscopy fabricated by focused ion beam milling[J]. Applied Physics Letters, 1998, 72(24): 3115-3117.
- [23] Zenhausern F, Martin Y, Wickramasinghe H K. Scanning interferometric apertureless microscopy: optical imaging at 10 angstrom resolution[J]. Science, 1995, 269(5227): 1083-1085.
- [24] Li J F, Mu J J, Wang B L, et al. Direct laser writing of symmetry-broken spiral tapers for polarization-insensitive three-dimensional plasmonic focusing[J]. Laser & Photonics Reviews, 2014, 8(4): 602-609.
- [25] Long L, Deng Q R, Huang R T, et al. 3D printing of plasmonic nanofocusing tip enabling high resolution, high throughput and high contrast optical near-field imaging[J]. Light, Science & Applications, 2023, 12: 219.
- [26] Synge E H. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region[J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1928, 6(35): 356-362.
- [27] Betzig E, Lewis A, Harootunian A, et al. Near field scanning optical microscopy (NSOM): development and biophysical applications[J]. Biophysical Journal, 1986, 49(1): 269-279.
- [28] Betzig E, Trautman J K. Near-field optics: microscopy, spectroscopy, and surface modification beyond the diffraction limit[J]. Science, 1992, 257(5067): 189-195.
- [29] Betzig E, Isaacson M, Lewis A. Collection mode near-field scanning optical microscopy[J]. Applied Physics Letters, 1987, 51(25): 2088-2090.
- [30] Betzig E, Trautman J K, Harris T D, et al. Breaking the diffraction barrier: optical microscopy on a nanometric scale[J]. Science, 1991, 251(5000): 1468-1470.
- [31] Schnell M, García-Etxarri A, Huber A J, et al. Controlling the near-field oscillations of loaded plasmonic nanoantennas[J]. Nature Photonics, 2009, 3: 287-291.
- [32] Rang M, Jones A C, Zhou F, et al. Optical near-field mapping of plasmonic nanoprisms[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3357-3363.
- [33] O'Callahan B T, Crampton K T, Novikova I V, et al. Imaging nanoscale heterogeneity in ultrathin biomimetic and biological crystals[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(43): 24891-24895.
- [34] Park K D, Raschke M B. Polarization control with plasmonic antenna tips: a universal approach to optical nanocrystallography and vector-field imaging[J]. Nano Letters, 2018, 18(5): 2912-2917.
- [35] Stöckle R M, Suh Y D, Deckert V, et al. Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 318(1/2/3): 131-136.
- [36] Anderson M S. Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope[J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(21): 3130-3132.
- [37] Hayazawa N, Inouye Y, Sekkat Z, et al. Metallized tip amplification of near-field Raman scattering[J]. Optics Communications, 2000, 183(1/2/3/4): 333-336.
- [38] Zhang R, Zhang Y, Dong Z C, et al. Chemical mapping of a

- single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering[J]. *Nature*, 2013, 498(7452): 82-86.
- [39] Jiang S, Zhang Y, Zhang R, et al. Distinguishing adjacent molecules on a surface using plasmon-enhanced Raman scattering [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(10): 865-869.
- [40] Zhang Y, Luo Y, Zhang Y, et al. Visualizing coherent intermolecular dipole-dipole coupling in real space[J]. *Nature*, 2016, 531(7596): 623-627.
- [41] Bethe H A. Theory of diffraction by small holes[J]. *Physical Review*, 1944, 66(7/8): 163-182.
- [42] Heinzelmann H, Pohl D W. Scanning near-field optical microscopy[J]. *Applied Physics A*, 1994, 59(2): 89-101.
- [43] La Rosa A H, Yakobson B I, Hallen H D. Origins and effects of thermal processes on near-field optical probes[J]. *Applied Physics Letters*, 1995, 67(18): 2597-2599.
- [44] Ambrosio A, Fenwick O, Cacialli F, et al. Shape dependent thermal effects in apertured fiber probes for scanning near-field optical microscopy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(8): 084303.
- [45] Lee H, Lee D Y, Kang M G, et al. Tip-enhanced photoluminescence nano-spectroscopy and nano-imaging[J]. *Nanophotonics*, 2020, 9(10): 3089-3110.
- [46] Adiga V P, Kolb P W, Evans G T, et al. Development of high-throughput, polarization-maintaining, near-field probes[J]. *Applied Optics*, 2006, 45(12): 2597-2600.
- [47] Biehler B, La Rosa A H. High frequency-bandwidth optical technique to measure thermal elongation time responses of near-field scanning optical microscopy probes[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2002, 73(11): 3837-3840.
- [48] Helczynski L, Anderson D, Hall B, et al. Chirp-induced splitting of pulses in optical fibers[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2002, 19(3): 448-453.
- [49] Namboodiri M, Khan T, Karki K, et al. Nonlinear spectroscopy in the near-field: time resolved spectroscopy and subwavelength resolution non-invasive imaging[J]. *Nanophotonics*, 2014, 3(1/2): 61-73.
- [50] Ding W, Andrews S R, Maier S A. Internal excitation and superfocusing of surface plasmon polaritons on a silver-coated optical fiber tip[J]. *Physical Review A*, 2007, 75(6): 063822.
- [51] Ropers C, Neacsu C C, Elsaesser T, et al. Grating-coupling of surface plasmons onto metallic tips: a nanoconfined light source [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(9): 2784-2788.
- [52] Wang Y, Srituravanich W, Sun C, et al. Plasmonic nearfield scanning probe with high transmission[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(9): 3041-3045.
- [53] Lindquist N C, Nagpal P, Lesuffleur A, et al. Three-dimensional plasmonic nanofocusing[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1369-1373.
- [54] Jiang R H, Chen C, Lin D Z, et al. Near-field plasmonic probe with super resolution and high throughput and signal-to-noise ratio[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(2): 881-885.
- [55] Lu F F, Zhang W D, Zhang L, et al. Nanofocusing of surface plasmon polaritons on metal-coated fiber tip under internal excitation of radial vector beam[J]. *Plasmonics*, 2019, 14(6): 1593-1599.
- [56] Kim S, Yu N, Ma X Z, et al. High external-efficiency nanofocusing for lens-free near-field optical nanoscopy[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13: 636-643.
- [57] Wang F, Yang S M, Li S B, et al. High resolution and high signal-to-noise ratio imaging with near-field high-order optical signals[J]. *Nano Research*, 2022, 15(9): 8345-8350.
- [58] Wang F, Li S B, Zhao S H, et al. A flat-based plasmonic fiber probe for nanoimaging[J]. *Nano Research*, 2023, 16(5): 7545-7549.
- [59] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional microdevices[J]. *Nature*, 2001, 412(6848): 697-698.
- [60] Gansel J K, Thiel M, Rill M S, et al. Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer[J]. *Science*, 2009, 325(5947): 1513-1515.
- [61] Gan Z S, Cao Y Y, Evans R A, et al. Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2061.
- [62] Mu J J, Liu Z G, Li J F, et al. Direct laser writing of pyramidal plasmonic structures with apertures and asymmetric gratings towards efficient subwavelength light focusing[J]. *Optics Express*, 2015, 23(17): 22564-22571.
- [63] 徐彦芳, 吴扬哲, 蔡继业. 扫描近场光学显微镜在生物学领域的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2006, 43(5): 51-55.
- Xu Y F, Wu Y Z, Cai J Y. The application of scanning near-field optical microscopy in the field of biology[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2006, 43(5): 51-55.
- [64] Hu X T, Zhou L, Wu X, et al. Review on near-field detection technology in the biomedical field[J]. *Advanced Photonics Nexus*, 2023, 2(4): 044002.
- [65] Cernescu A, Szuwarzyński M, Kwolek U, et al. Label-free infrared spectroscopy and imaging of single phospholipid bilayers with nanoscale resolution[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(17): 10179-10186.
- [66] Ajaeji G C, Eisele M, Contu F, et al. Near-field infrared nanospectroscopy and super-resolution fluorescence microscopy enable complementary nanoscale analyses of lymphocyte nuclei [J]. *The Analyst*, 2018, 143(24): 5926-5934.
- [67] Gamage S, Howard M, Makita H, et al. Probing structural changes in single enveloped virus particles using nano-infrared spectroscopic imaging[J]. *PLoS One*, 2018, 13(6): e0199112.
- [68] Mester L, Govyadinov A A, Hillenbrand R. High-fidelity nano-FITR spectroscopy by on-pixel normalization of signal harmonics [J]. *Nanophotonics*, 2022, 11(2): 377-390.
- [69] Troian B, Boscolo R, Ricci G, et al. Ultra-structural analysis of human spermatozoa by aperture scanning near-field optical microscopy[J]. *Journal of Biophotonics*, 2020, 13(5): e201960093.
- [70] Xue M F, Ye S Y, Ma X P, et al. Single-vesicle infrared nanoscopy for noninvasive tumor malignancy diagnosis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(44): 20278-20287.
- [71] Kanevche K, Burr D J, Nürnberg D J, et al. Infrared nanoscopy and tomography of intracellular structures[J]. *Communications Biology*, 2021, 4: 1341.
- [72] Yang Z B, Tang D Y, Hu J, et al. Near-field nanoscopic terahertz imaging of single proteins[J]. *Small*, 2021, 17(3): e2005814.
- [73] 李洪波, 徐靖银, 魏文寅, 等. 高时空分辨太赫兹扫描隧道显微镜近场成像发展[J]. *激光与光电子学进展*, 2023, 60(18): 1811001.
- Li H B, Xu J Y, Wei W Y, et al. Progress of high spatiotemporal resolution terahertz scanning tunneling microscope for near-field imaging[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2023, 60(18): 1811001.
- [74] Basov D N, Fogler M M, García de Abajo F J. Polaritons in van der Waals materials[J]. *Science*, 2016, 354(6309): aag1992.
- [75] Xia F N, Wang H, Xiao D, et al. Two-dimensional material nanophotonics[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8: 899-907.
- [76] Luo C, Guo X D, Hu H, et al. Probing polaritons in 2D materials[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(5): 1901416.
- [77] Low T, Chaves A, Caldwell J D, et al. Polaritons in layered two-dimensional materials[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(2): 182-194.
- [78] Barcelos I D, Bechtel H A, de Matos C J S, et al. Probing polaritons in 2D materials with synchrotron infrared nanospectroscopy[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(5): 1901091.
- [79] 马赛群, 邓奥林, 吕博赛, 等. 低维材料极化激元及其耦合特

- 性[J]. 物理学报, 2022, 71(12): 127104.
- Ma S Q, Deng A L, Lü B S, et al. Polaritons in low-dimensional materials and their coupling characteristics[J]. Acta Physica Sinica, 2022, 71(12): 127104.
- [80] Kwon S, Kim J M, Ma P J, et al. Near-field nano-optical imaging of van der Waals materials[J]. Advanced Physics Research, 2023, 2(10): 2300009.
- [81] Chen J N, Badioli M, Alonso-González P, et al. Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons[J]. Nature, 2012, 487(7405): 77-81.
- [82] Fei Z, Rodin A S, Andreev G O, et al. Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging[J]. Nature, 2012, 487(7405): 82-85.
- [83] Zheng Z B, Li J T, Ma T, et al. Tailoring of electromagnetic field localizations by two-dimensional graphene nanostructures [J]. Light, Science & Applications, 2017, 6(10): e17057.
- [84] Ma W L, Alonso-González P, Li S J, et al. In-plane anisotropic and ultra-low-loss polaritons in a natural van der Waals crystal [J]. Nature, 2018, 562(7728): 557-562.
- [85] Woessner A, Lundeberg M B, Gao Y D, et al. Highly confined low-loss plasmons in graphene-boron nitride heterostructures[J]. Nature Materials, 2015, 14(4): 421-425.
- [86] Giles A J, Dai S Y, Vurgaftman I, et al. Ultralow-loss polaritons in isotopically pure boron nitride[J]. Nature Materials, 2018, 17(2): 134-139.
- [87] Ni G X, McLeod A S, Sun Z Y, et al. Long-lived phonon polaritons in hyperbolic materials[J]. Nano Letters, 2021, 21(13): 5767-5773.
- [88] 马磊, 孙聊新, 刘锋. 双曲声子极化激元的近场调控综述[J]. 红外与毫米波学报, 2023, 42(5): 611-621.
- Ma L, Sun L X, Liu F. The review of near field regulation of hyperbolic phonon polaritons[J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2023, 42(5): 611-621.
- [89] Hu G W, Ou Q D, Si G Y, et al. Topological polaritons and photonic magic angles in twisted α -MoO₃ bilayers[J]. Nature, 2020, 582(7811): 209-213.
- [90] Ruta F L, Kim B S Y, Sun Z Y, et al. Surface plasmons induce topological transition in graphene/ α -MoO₃ heterostructures[J]. Nature Communications, 2022, 13: 3719.
- [91] Hu H, Chen N, Teng H C, et al. Doping-driven topological polaritons in graphene/ α -MoO₃ heterostructures[J]. Nature Nanotechnology, 2022, 17(9): 940-946.
- [92] Qu Y P, Chen N, Teng H C, et al. Tunable planar focusing based on hyperbolic phonon polaritons in α -MoO₃[J]. Advanced Materials, 2022, 34(23): 2105590.
- [93] Sternbach A J, Moore S L, Rikhter A, et al. Negative refraction in hyperbolic hetero-bicrystals[J]. Science, 2023, 379(6632): 555-557.
- [94] Hu H, Chen N, Teng H C, et al. Gate-tunable negative refraction of mid-infrared polaritons[J]. Science, 2023, 379(6632): 558-561.
- [95] Ma L, Ge A P, Sun L X, et al. Focusing of hyperbolic phonon polaritons by bent metal nanowires and their polarization dependence[J]. ACS Photonics, 2023, 10(6): 1841-1849.
- [96] Zheng Z B, Jiang J Y, Xu N S, et al. Controlling and focusing In-plane hyperbolic phonon polaritons in α -MoO₃ with a curved plasmonic antenna[J]. Advanced Materials, 2022, 34(6): e2104164.
- [97] Martín-Sánchez J, Duan J H, Taboada-Gutiérrez J, et al. Focusing of in-plane hyperbolic polaritons in van der Waals crystals with tailored infrared nanoantennas[J]. Science Advances, 2021, 7(41): eabj0127.
- [98] Hu F, Luan Y, Scott M E, et al. Imaging exciton-polariton transport in MoSe₂ waveguides[J]. Nature Photonics, 2017, 11: 356-360.
- [99] Mrejen M, Yadgarov L, Levanon A, et al. Transient exciton-polariton dynamics in WSe₂ by ultrafast near-field imaging[J]. Science Advances, 2019, 5(2): eaat9618.
- [100] Zhang X, Yan Q Z, Ma W L, et al. Ultrafast anisotropic dynamics of hyperbolic nanolight pulse propagation[J]. Science Advances, 2023, 9(34): eadi4407.
- [101] Jiang T, Kravtsov V, Tokman M, et al. Ultrafast coherent nonlinear nanooptics and nanoimaging of graphene[J]. Nature Nanotechnology, 2019, 14(9): 838-843.
- [102] Luo W J, Whetten B G, Kravtsov V, et al. Ultrafast nanoimaging of electronic coherence of monolayer WSe₂[J]. Nano Letters, 2023, 23(5): 1767-1773.
- [103] Rho Y, Yoo S, Durham D B, et al. Plasmonic nonlinear energy transfer enhanced second harmonic generation nanoscopy[J]. Nano Letters, 2023, 23(5): 1843-1849.
- [104] Zhu J J. Ultrafast nano-movie of graphene[J]. Nature Nanotechnology, 2023, 18(11): 1263.
- [105] Vettiger P, Despont M, Drechsler U, et al. The "Millipede": more than thousand tips for future AFM storage[J]. IBM Journal of Research and Development, 2000, 44(3): 323-340.
- [106] Lee W, Zhou Z T, Chen X Z, et al. A rewritable optical storage medium of silk proteins using near-field nano-optics[J]. Nature Nanotechnology, 2020, 15(11): 941-947.

Progress of Scanning Near-Field Optical Microscopy (Invited)

Chen Yuxin, Li Zhiyuan*

School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou 510641, Guangdong, China

Abstract

Significance The continuous progress in modern materials science, information technology, and biotechnology has greatly boosted societal advancement. As human understanding of the microcosm deepens, the capability to better describe and characterize the interactions between atomic-scale light and matter, and to achieve the simultaneous participation, coordinated regulation, and multi-modal coupling of multiple physical fields can significantly provide diverse methods and approaches for artificially controlling these matters. Scanning near-field optical microscopy (SNOM) with 40 years' history

can serve as a promising tool for these fundamental purposes by hoping to carry out measurement and characterization of light fields and light-matter interactions at deep-subwavelength and even nanometer scales. The essential elements for in-depth exploration of multi-physical field interaction systems in experiments are listed. They include the measurement, characterization, and analysis methods for light-matter interactions at the micro and nanoscales, interactions between photons and various quasi-particles, coupling between quasi-particles, and coupling and regulation between multiple physical fields. Meanwhile, a systematic and precise experimental study on the spatio-temporal details of the interaction among light and molecules, two-dimensional materials, quantum dots, metal nanoparticles, and nonlinear structures at the micro and nanoscales can reveal deep physics and a series of new phenomena and laws. Additionally, it is imperative to develop new methods, technologies, tools, and instrumentation of SNOM for microscopic imaging and spectral analysis with higher spatial resolution (approximately 10 nm), higher temporal resolution (about 50–100 fs), and higher brightness (transmission efficiency of 1%–10%). Thus, it is vital to deeply, completely, and compactly introduce and describe the history of SNOM and its applications, with the route towards building such a fundamental high-performance SNOM machine presented.

Progress Due to the limitations of traditional optical imaging methods, researchers have turned their attention to near-field imaging. Owing to its exceptional optical resolution down to 10 nm and spectral analysis capabilities, SNOM provides a powerful near-field optical characterization tool with high spatio-temporal resolution for studying many crucial frontier scientific problems in physics, chemistry, materials science, and life sciences. In 1928, Syngge first proposed the concept of near-field microscopy (Fig. 2) to improve the resolution of traditional microscopes. Until the 1980s, with the successful invention of lasers and scanning tunneling microscopes, Pohl, Lewis, and Betzig respectively made outstanding contributions to SNOM systems and nanoscanning tips, realized Syngge's vision, and increased the optical diffraction limit by one to two orders of magnitude, thus catching great attention from both academia and the industry. However, due to the fundamental limitations that resolution and transmittance cannot be achieved simultaneously, the typical a-SNOM is difficult to apply to biology and medicine that require both advantages. Therefore, as a pioneer of a-SNOM technology, Betzig abandoned this technological route after 1993 and sought alternative methods. Then, he quickly yielded success in fluorescence microscopy imaging technology and was awarded the Nobel Prize in Chemistry in 2014. To solve this problem, many researchers have subsequently made many improvements on the s-SNOM with better performance (Fig. 3). Despite decent progress in certain aspects, there is still significant room for improvement in the overall performance optimization, including resolution, throughput, and signal-to-noise ratio. Meanwhile, many studies adopt s-SNOM imaging technology to study the spatio-temporal details of light-matter interactions at the micro and nanoscales, including atoms, molecules, two-dimensional materials, quantum dots, biomolecules, and nonlinear structures. Finally, a series of new phenomena and laws in deep physics, chemistry, and biology are revealed. In recent years, we have carried out a project to build a novel SNOM tip based on the innovative concept and mechanism of SPP energy transfer (Fig. 5). This tip features a metal spiral cone-shaped structure, constant high resolution (10 nm), high transmission efficiency (10%), and high signal-to-noise ratio (20 dB). Employing the nano spot of the SNOM probe as an illumination light source is expected to measure and analyze the physical, chemical, and biological properties of micro and nano substances such as single molecules.

Conclusions and Prospects Generally, SNOM technology has become an important tool for studying near-field optics. Further improvement in the spatio-temporal resolution of SNOM technology will promote fundamental and applied research on the light-matter interactions at the nanoscale and even single-molecule scale.

Key words scanning near-field optical microscopy; high spatio-temporal resolution; spectral analysis; light-matter interaction