

The development of near-field optical antennas for the study of carbyne

Doctoral Thesis

Author(s):

Lapin, Zachary Jordan

Publication date:

2016

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010739076>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS ETH NO. 23581

THE DEVELOPMENT OF NEAR-FIELD OPTICAL ANTENNAS FOR THE STUDY OF CARBYNE

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

ZACHARY JORDAN LAPIN

M.S. Optics, University of Rochester

born on 31.08.1986

citizen of The United States of America

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Lukas Novotny, examiner
Prof. Dr. Achim Hartschuh, co-examiner

2016

Abstract

As humans, optical imaging and spectroscopy serve to enhance our innate vision. These enhancements include spatial and spectral resolution, optical sensitivity, and optical response time. Traditional optics composed of lenses and mirrors are limited in spatial resolution due to the diffraction of light through apertures. Optical imaging techniques based on the application of an optical antenna, termed near-field optical microscopy, have demonstrated true optical imaging with a spatial resolution generally on the order of 10 nm. These methods, developed first in the 1980s, have been plagued by technical challenges that have greatly limited adopters to optical physicists. Correspondingly, the scientific output of near-field methods has also been limited.

In this thesis, a simple optical antenna based on a single gold nanoparticle is used to map the distribution of a membrane protein, complement receptor 1, in human erythrocytes. While much is learned regarding the cellular organization of the protein, challenges in antenna fabrication demonstrate that the antenna cannot be widely used by researchers and its limited resolution (~ 60 nm) makes the antenna insufficient for some applications.

Further antennas are designed, fabricated, and characterized with both the fluorescence of individual dye molecules and the Raman scattering of carbon nanotubes. The first new antenna, termed the cascaded particle antenna, demonstrated an optical spatial resolution of < 20 nm and confirmed existing optical antenna theory. Then a highly-reproducible mass-fabricated optical antenna, the

pyramid antenna, was developed. The pyramid antenna provided an optical imaging resolution of < 20 nm with fluorescence enhancement rates of up to 200 and localized field enhancements of ~ 10 . The pyramid antenna has solved many of the technical challenges associated with near-field microscopy and will help facilitate usable commercial turn-key near-field optical microscopes.

The applicability of the pyramid antenna, and in fact near-field methods in general, is demonstrated by the optical study of a novel sp hybridized carbon system, carbyne chains encased in double-walled carbon nanotubes. The carbyne chains, which have lengths of up to $\sim 1 \mu\text{m}$, have a strong resonant Raman mode with a frequency that softens with increasing chain length. Near-field microscopy has been applied to measure the length of individual chains and confirm the relationship between the Raman frequency and the chain length. No other method can non-destructively measure such long structures with such high spatial resolution. These measurements have been integral to develop new theory that may help explain experimental outliers, as well as validate that far-field measurements are, in fact, measuring individual, continuous, carbon chains. Finally, an experimental geometry is developed to facilitate the measurement of the optical coherence properties of materials on single wavelength length scales.

Zusammenfassung

Optische Bildgebung und Spektroskopie erlauben uns Menschen, den uns angeborenen Sehsinn zu verstärken und zu erweitern, beispielsweise hinsichtlich räumlicher und spektraler Auflösung, optischer Sensitivität und Ansprechzeit. Traditionelle optische Systeme, bestehend aus Linsen und Spiegeln, sind in ihrer räumlichen Auflösung durch Beugungseffekte von Licht an Aperturen beschränkt. Optische Abbildungstechniken unter Anwendung einer optischen Antenne, genannt Nahfeldmikroskopie, haben optische Bildgebung mit einer räumlichen Auflösung auf der Skala von rund 10 nm möglich gemacht. Die ersten nahfeldoptischen Methoden wurden bereits in den 1980er Jahren entwickelt, jedoch behinderten technische Herausforderungen eine weitere Verbreitung unter Anwendern und optischen Physikern. Entsprechend beschränkt blieben auch die wissenschaftlichen Resultate basierend auf optischen Nahfeldmethoden.

In dieser Dissertation verwenden wir zunächst eine einfache optische Antenne, bestehend aus einem einzelnen Goldnanopartikel, um die räumliche Verteilung eines Membranproteins in menschlichen Erythrozyten abzubilden. Während die Anwendung der optischen Antenne wertvolle Einsichten in die zelluläre Organisation des Proteins ermöglicht, limitieren Herausforderungen in ihrer Herstellung ihre weitere Verbreitung in der Forschungsgemeinde. Zudem ist die begrenzte räumliche Auflösung der Antenne (~ 60 nm) nicht ausreichend für zahlreiche Abbildungsanwendungen.

Als Alternative entwerfen wir neuartige optische Antennen, stellen sie her und charakterisieren sie, sowohl unter Verwendung der Fluoreszenz einzelner Farbstoffmoleküle, als auch mithilfe der Ramanstreuung an Kohlenstoff-Nanoröhrchen. Die erste dieser neuartigen Antennen, bestehend aus mehreren kaskadierten Nanopartikeln, erreicht eine räumliche Auflösung unterhalb von 20 nm und bestätigt damit die bestehende Theorie optischer Antennen. Weiterhin entwickeln wir eine hochgradig reproduzierbare und massenweise herstellbare optische Antenne in Pyramidenform. Die Pyramidenantenne erreicht eine optische Abbildungsauflösung unter 20 nm mit Fluoreszenzverstärkungsraten bis zu 200 zusammen mit Feldverstärkungsfaktoren um 10. Unsere Pyramidenantenne erlaubt die Lösung zahlreicher technischer Herausforderungen im Feld der Nahfeldmikroskopie und wird voraussichtlich kommerziell erhältliche Nahfeldmikroskope für den Endanwendergebrauch ermöglichen.

Weiterhin demonstrieren wir die Anwendbarkeit der Pyramidenantenne, und von Nahfeldmethoden im Allgemeinen, anhand der optischen Charakterisierung eines neuartigen, sp-hybridisierten Kohlenstoffsystems, sogenannte “Carbyne-Ketten”, eingehüllt in doppelwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen. Die Carbyne-Ketten, mit Längen bis zu rund 1 μm , besitzen eine stark resonante Raman-Mode mit einer Eigenfrequenz, die mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Wir verwenden nahfeldmikroskopische Methoden, um die Länge individueller Ketten zu messen, und um den Zusammenhang zwischen Ramanfrequenz und Kettenlänge zu bestätigen. Keine andere Methode ist in der Lage, solch lange Strukturen nicht-destruktiv und mit solch hoher räumlicher Auflösung zu vermessen. Unsere Messungen sind von integraler Bedeutung bei der Entwicklung einer neuartigen Theorie, die nicht nur experimentelle Ausreisser erklären, sondern ebenso bestätigen kann, dass Fernfeldmessungen einzelne, zusammenhängende Kohlenstoffketten detektieren können. Abschliessend entwickeln wir eine experimentelle Methode, um die Messung optischer Kohärenzeigenschaften von Materialien auf der Längenskala

einer einzelnen Wellenlänge zu messen.