

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Безапертурная микроскопия ближнего оптического поля

Д.В. Казанцев, Е.В. Кузнецов, С.В. Тимофеев, А.В. Шелаев, Е.А. Казанцева

Рассмотрены принципы работы безапертурного сканирующего микроскопа ближнего оптического поля (ASNOM), в котором зонд-игла играет роль стержневой антенны-вибратора, а регистрируемый сигнал — его электромагнитного излучения. Фаза и амплитуда излучаемой волны изменяются в зависимости от условий "заземления" конца антенны в исследуемой точке образца. Для детектирования слабого излучения крошечной иглы (её длина 2–15 мкм) используется оптическое гомо(гетеро)динирование и нелинейность зависимости оптической дипольной поляризуемости иглы от расстояния остриём–поверхность. Пространственное разрешение прибора определяется размером острия иглы (1–20 нм) независимо от рабочей длины волны (500 нм–100 мкм). Показана способность ASNOM получать карту оптических свойств поверхности путём растрового сканирования, а также обеспечивать спектральные и временные измерения отклика поверхности в избранной точке.

**Ключевые слова:** микроскопия ближнего оптического поля, наноструктуры, спектроскопия, ASNOM

PACS numbers: 07.60.–j, 07.79.Fc, 61.46.–w, 68.37.Ps, 68.65.Pq, 85.30.De, 87.64.–t

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.05.037817>

## Содержание

1. Введение (277).
2. Принцип работы безапертурного сканирующего микроскопа ближнего оптического поля (ASNOM) (278).
  - 2.1. Связь полей падающей (излучаемой) волны и локального поля под остриём иглы.
  - 2.2. Упругое рассеяние возбуждающего излучения.
  - 2.3. Оптическое гомодинирование.
  - 2.4. Спектроскопия упругого рассеяния ASNOM.
3. Материал-контраст в изображениях ASNOM (283).
  - 3.1. Зависимость кривой подвода от диэлектрической проницаемости.
  - 3.2. Изображение полупроводниковых структур с помощью ASNOM упругого рассеяния (sSNOM).
  - 3.3. sSNOM-изображение биологических объектов.
  - 3.4. ASNOM-изображение полимеров.
  - 3.5. Подповерхностное изображение объектов.
  - 3.6. Визуализация поверхностных поляритонных волн.
4. Сверхкороткие световые импульсы (289).

5. Спектроскопия с помощью ASNOM (291).
    - 5.1. Комбинационное рассеяние TERS.
    - 5.2. Фотоломинесценция.
  6. Выводы. Заключение (293).
    - 6.1. Как должен выглядеть "идеальный" ASNOM?
- Список литературы (294).

## 1. Введение

Сканирующая микроскопия (спектроскопия) ближнего оптического поля, имеющая английское сокращение SNOM (Scanning Near-field Optical Microscopy) или NFOM (Near-Field Optical Microscopy), демонстрирует за последние 10–20 лет большие успехи в качестве методики оптического исследования поверхности. Как и родственные ей методики микроскопии сканирующего зонда (СЗМ, или SPM — Scanning Probe Microscopy), оптическая ближнеполюсная микроскопия [1] появилась в 1984 г. вскоре после сканирующего туннельного микроскопа [2] (STM — Scanning Tunneling Microscope), показавшего технически простую возможность позиционировать измерительный зонд с субангстремной точностью по отношению к объектам на поверхности образца.

**Недостатки апертурного SNOM.** В первых моделях SNOM [3–5] зондом служил кончик заострённого световода, покрытый металлической маской. В этой непрозрачной маске на самом острие иглы [6] исследователи формировали отверстие (aperture) диаметром 50–100 нм, так что его размер как раз и определял разрешающую способность прибора. К сожалению, оптическое пропускание такого отверстия [7] падает с уменьшением его диаметра  $a$  гораздо быстрее геометрической площади отверстия  $(1/4)\pi a^2$ , как это видно из выражения для эффективной площади отверстия в непрозрачном эк-

**Д.В. Казанцев.** Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Алиханова, Б. Черёмушкинская ул. 25, 117218 Москва, Российская Федерация  
E-mail: kaza@itep.ru

**Е.В. Кузнецов, С.В. Тимофеев, А.В. Шелаев.** Группа компаний NT-MDT Spectrum Instruments: "НТ-МДТ", проезд № 4922, д. 4, стр. 3, 124460 Зеленоград, Москва, Российская Федерация  
E-mail: kuznetsov@ntmdt.ru, sergey\_t@ntmdt.ru, shelaev@ntmdt.ru

**Е.А. Казанцева.** Московский технологический университет, просп. Вернадского 78, 119454 Москва, Российская Федерация  
E-mail: kanele19@gmail.com

Статья поступила 15 апреля 2016 г.,  
после доработки 24 мая 2016 г.

ране, малого по сравнению с длиной волны  $\lambda$ :

$$\sigma = a^2 \frac{64}{27\pi} \left( \frac{2\pi a}{\lambda} \right)^4 \left( 1 - \frac{3}{8} \sin \theta \right). \quad (1)$$

Здесь  $\sigma$  — эффективная площадь отверстия,  $\theta$  — угол между направлением падающего излучения и нормалью к поверхности экрана.

В результате борьба за повышение пространственной разрешающей способности довольно быстро приводит к полному исчезновению собираемого сигнала.

Пропускание оптического зонда, изготовленного указанным способом, ограничено также сужением оптоволокну в его заострённой части. Односвязный волновод всегда имеет нижнюю граничную частоту прозрачности, и для заострённой части иглы эта частота оказывается выше частоты используемого света (свет внутри оптоволокну экспоненциально затухает при распространении вдоль его заострённой части). Специально для случая металлизированного заострённого кончика оптоволокну распространение электромагнитных мод по волноводу теоретически рассмотрено в [8]. В итоге, как показывают измерения [9], из острия оптоволоконных игл выходит лишь  $10^{-5}$  излучения, введённого в противоположный конец оптоволокну.

Другой причиной, ограничивающей разрешающую способность волоконных игл SNOM, является принципиально размытые края диафрагмы, обусловленные плазмонными эффектами в металле покрытия. Глубина скин-слоя в алюминии для длин волн видимой области спектра составляет порядка 5–6 нм. Кольцевая форма SNOM-изображения заведомо точечного источника люминесценции [10] заставляет предположить, что оптические колебания источника, вместо того чтобы возбуждать световодную моду через отверстие в металлическом покрытии иглы, возбуждают, оказавшись на периметре отверстия, плазмон-поляритоны в металле покрытия. Эти поляритонные волны, по-видимому, затем бегут по игле снаружи и лишь частично проникают в сердечник световода.

Таким образом, применение апертурного SNOM ограничено двумя неисправимыми недостатками методики: излучательному (волновому) полю слишком тесно внутри острия, а безизлучательному (ближнему) полю — слишком просторно вокруг него.

## 2. Принцип работы безапертурного сканирующего микроскопа ближнего оптического поля (ASNOM)

Существенный скачок в развитии методики произошёл на рубеже XX–XXI веков (2000 г.) благодаря переходу от волоконного SNOM к ASNOM (Apertureless SNOM), его безапертурной [11–13] модификации. Принцип, лежащий в основе безапертурного SNOM (рис. 1), заключается в том [14], что для согласования электромагнитных процессов в исследуемом нанообъекте с полями привычных электромагнитных волн оптического диапазона используется заострённый отрезок проводника (аналогичный штыревой антенне в классической радиотехнике).

Во-первых, электрические колебания в этом проводнике (как чисто дипольные колебания электронной плотности, так и более сложные плазмонные возбуждения) легко излучают световые волны в окружающее

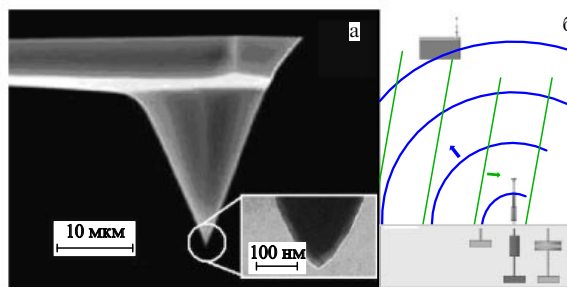


Рис. 1. (а) Электронно-микроскопическое изображение коммерчески доступной иглы (Micromash CSC-37-Pt) на кантилере AFM и увеличенное изображение самого кончика иглы, покрытой платиной в соответствии с требованиями метода ASNOM. Изображения взяты с сайта MicroMash <http://www.spmtips.com>. (б) ASNOM глазами радиофизика: игла эквивалентна штыревой антенне, вынужденные внешним полем дипольные колебания в ней зависят от условий её заземления, причём амплитуду и фазу рассеянной этой антенной волны можно надёжно детектировать.

пространство и в свою очередь могут быть легко возбуждены электромагнитными волнами, прилетающими на такую антенну извне. Во-вторых, будучи поднесённым к исследуемому объекту (нанокристаллу, вирусу, отдельной молекуле) на достаточно малое расстояние, зонд-антенна вступает с объектом в электромагнитное взаимодействие через "ближние", в основном электрические, поля. Эти ближние поля не излучаются в окружающее пространство (слабо взаимодействуют с полями распространяющихся электромагнитных волн), и таким образом, без помощи антенны не могут быть оптически возбуждены или зарегистрированы извне. Однако ближние поля обеспечивают весьма эффективную связь исследуемого объекта с электрическими колебаниями в металле зонда (щель между зондом и образцом действует подобно конденсатору в классической радиотехнике).

Пространственное разрешение прибора (0,8 нм [15], 1 нм [12], 10 нм [16], 50 нм [17]) определяется, таким образом, шириной этого "конденсатора", соответствующей радиусу острия на кончике металлического зонда, и практически не зависит от длины волны. На языке теории электричества (в квазистатическом приближении) можно утверждать также [18], что при заданной амплитуде колебаний потенциала  $U_{\text{tip}}$  на острие иглы напряжённость поля  $E_{\text{loc}}$  в зазоре игла–образец выражается через величину зазора  $d$  как  $E_{\text{loc}} = U_{\text{tip}}/d$ , и в этой модели (при  $d \rightarrow 0$ ) напряжённость может быть сделана произвольно большой.

Перечисленные факторы стали причиной, по которой ASNOM получила широкое признание (см., например, обзоры [19, 20]) как методика оптического исследования поверхности, дающая нанометровое разрешение. Излучательным (волновым) модам электромагнитного поля просторно вокруг иглы, безизлучательным (ближне-полюсным) модам тесно под остриём, как и должно быть. В качестве такой иглы-антенны промышленность широко предлагает кремниевые кантилеверы, подобные используемым для атомно-силовой [21] микроскопии (АСМ, или AFM, см. рис. 1), для удобства крепления в приборе выращенные на чипе-носителе. С учётом требований, предъявляемых методикой ASNOM, поверхность иглы покрывают металлом. Хорошим выбором металла для этой цели является платина [22], обладающая достаточной проводимостью в оптическом диапазоне час-

тот и при этом достаточной твёрдостью, чтобы не затупиться и не разрушиться при рабочем контакте с поверхностью образца. Радиус закругления острия иглы составляет в таком случае 10–40 нм.

### 2.1. Связь полей падающей (излучаемой) волны и локального поля под остриём иглы

Очевидный интерес в теоретических рассуждениях ASNOM вызывает степень, в которой использование иглы ASNOM способствует повышению эффективности взаимодействия внешней электромагнитной волны с нанобъектом, расположенным в зазоре между подложкой и остриём иглы. Простейшая модель зонда [12] (точечный диполь над поверхностью с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_s$ ) не позволяет описать увеличение локального поля в зазоре под иглой. Зондирующая игла вблизи поверхности моделировалась в различных работах пирамидой [23], гиперболоидом вращения [24], эллипсоидом [25–27]. В работе [28], использующей сферическую и эллиптическую форму модели иглы, между подложкой и остриём располагался также золотой шарик, моделирующий нанобъект. В работе [29] использование численных методов (коммерчески доступный пакет HFSS<sup>TM</sup> метода конечных элементов [30]) позволило не только задать пирамидальную, скруглённую на кончике форму иглы (наиболее реалистичную), но и рассмотреть возникновение и роль плазмонных волн, бегущих по игле от её острия, т.е. выйти за рамки квазистатического приближения, доступного в аналитических расчётах.

В этих моделях были построены характерные для ASNOM зависимости: кривая подвода [28] (зависимость сигнала от расстояния игла–образец), спектральная и угловая [29] зависимости рассеяния иглы в присутствии поверхности. Показано, что угломестная диаграмма рассеяния иглы, зависящая, вообще говоря, от материала подложки и иглы, имеет один-два лепестка. Оптимальный угол согласования внешней волны с иглой во всех случаях находится в пределах  $60^\circ - 70^\circ$  от нормали. Влияние угла освещения и поляризации отмечено в [23]. Хотя излучение дипольного вибратора в присутствии заземлённой поверхности давно описано теоретически для радиодиапазона [31–33], однако вычисления оптических полей применительно к конкретному случаю ASNOM несомненно полезны.

Значительное (на 4–5 порядков) увеличение поля в зазоре между остриём иглы и образцом по сравнению с полем падающей (излучаемой) волны отмечено во многих теоретических работах [26, 34–36] и подтверждается экспериментально [24]. Хотя теоретические рассуждения полей, возникающих вокруг иглы ASNOM под действием внешнего излучения в присутствии поверхности и излучаемых ею в окружающую среду, и отличаются друг от друга степенью детальности и методами вычислений, результаты тем не менее сходятся в следующем: 1) напряжённость поля вблизи острия превосходит амплитуду поля возбуждающей волны на несколько порядков, 2) взаимодействие зонда с поверхностью значительно возрастает при расстоянии игла–поверхность порядка радиуса острия иглы, 3) эффекты проявляются в основном для такой поляризации внешней волны, когда вектор  $E_{loc}$  направлен нормально к поверхности (вдоль иглы), в то время как для другой поляризации усиление поля слабое или отсутствует вовсе.

### 2.2. Упругое рассеяние возбуждающего излучения

Наиболее распространённой в настоящее время модификацией ASNOM является ASNOM "упругого рассеяния" света, которая часто обозначается аббревиатурой sSNOM (scattering SNOM). В общепринятой [37, 38] упрощённой, но, тем не менее, вполне работоспособной модели остриё зондирующей иглы моделируется для такого случая шариком из материала с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_t$ , поляризуемость которого в однородном возбуждающем поле вычисляется в длинноволновом приближении [39], а излучение иглой рассеянного поля в окружающее пространство описывается дипольными колебаниями в таком шарике. Наличие поверхности образца вблизи этой сферы можно отразить в модели зарядами электростатического изображения (в пренебрежении эффектами запаздывания) с учётом диэлектрической проницаемости образца  $\epsilon_s$  и проницаемости окружающей иглу среды  $\epsilon_i$ . В таком случае дипольная поляризуемость иглы  $\alpha_{eff}$  с учётом диэлектрического изображения в поверхности выражается так:

$$\alpha_{eff} = \frac{\alpha(1 + \beta)}{1 - \alpha\beta/(16\pi(a+z)^3)}, \quad (2)$$

где

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_t - \epsilon_i}{\epsilon_t + 2\epsilon_i}, \quad \beta = \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 1}.$$

Радиус моделирующей иглу сферы обозначен в этих выражениях как  $a$ , комплексная диэлектрическая проницаемость материала иглы (как правило, покрывающего кремниевую иглу платины) — как  $\epsilon_t$ , диэлектрическая проницаемость образца — как  $\epsilon_s$  и диэлектрическая проницаемость окружающей иглу среды (как правило, воздуха) — как  $\epsilon_i$ . Таким образом, на большом удалении (что обозначено в (3) значком  $\infty$ ) амплитуда  $E_{scatt}$  поля волны, рассеянной зондирующей иглой в окружающее пространство, оказывается пропорциональной амплитуде действующего на иглу электромагнитного поля  $E_{loc}$  и эффективной поляризуемости иглы в присутствии поверхности  $\alpha_{eff}$ :

$$E_{scatt}(\infty) \sim E_{loc}\alpha_{eff} = E_{loc}(\mathbf{r}_{tip})\alpha_{eff}(\mathbf{r}_{tip}, \epsilon_s(\mathbf{r}_{tip})), \quad (3)$$

что может быть для наглядности переписано как

$$E_{scatt}(\infty) \sim E_{loc}(\mathbf{r}_{tipXY})\alpha_{eff}(r_{tipZ}, \epsilon_s(\mathbf{r}_{tipXY})). \quad (4)$$

Координата, характеризующая положение иглы по отношению к образцу, обозначена как  $\mathbf{r}_{tip}$ . Для наглядности мы подчеркнули в записи, что локальное поле  $E_{loc}$ , возбуждающее дипольные колебания в игле, зависит в основном от координаты иглы в плоскости поверхности образца (введя индекс  $\mathbf{r}_{tipXY}$ ), а изменения в эффективной поляризуемости иглы определяются изменением диэлектрической проницаемости образца в исследуемой точке поверхности (написав индекс как  $\epsilon_s(\mathbf{r}_{tipXY})$ , чтобы подчеркнуть зависимость величин  $E_{loc}$  и  $\alpha_{eff}$  в основном от координаты точки в плоскости образца), а также расстоянием между иглой и поверхностью (обозначив его как  $r_{tipZ}$ ).

Расчёты рассеяния (без изменения длины волны) света зондирующей иглой в присутствии поверхности

содержатся во многих работах [19, 25, 40–43]. Учёт частотной зависимости диэлектрической проницаемости образца позволяет построить спектры рассеяния зондирующей иглы. Эти вычисления находятся в отличном количественном согласии с экспериментальными данными для металлов (Au [44], Al, W [41]), нерезонансных диэлектриков (кварц, полистирол, полиметилметакрилат (PMMA) [44, 45], Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si [41, 46]), резонансных диэлектриков (SiC [25, 42]). Количественное согласие с экспериментальными данными (картами амплитуды и фазы ASNOM-сигнала) дают аналитические расчёты [12, 39, 42], учитывающие влияние плазмы свободных носителей на диэлектрическую проницаемость полупроводника [41, 47].

Существенным в описываемой модели "диполь над диэлектриком" является следующее:

1) амплитуда световой волны, рассеянной иглой во внешнее пространство под действием падающего излучения в присутствии поверхности, пропорциональна как комплексное число локальной амплитуде поля в точке расположения иглы,

2) амплитуда рассеянной иглой волны нелинейно зависит от величины зазора игла – образец,

3) амплитуда рассеянной волны определяется локальной диэлектрической проницаемостью образца на частоте падающего света в непосредственной близости от острия (в "пятне контакта" размером порядка его радиуса).

Перечисленные особенности определяют возможность использования ASNOM в режиме "упругого" рассеяния света (рассеяния на частоте облучающей волны) для получения карт локального поля над поверхностью и/или карт распределения диэлектрической проницаемости образца.

Между тем следует отметить [40], что теоретические вычисления для совпадения предсказаний с экспериментом требуют подгонки, в первую очередь подгонки зазора между остриём зонда и поверхностью образца. Обратная задача, т.е. восстановление диэлектрической проницаемости образца по сигналу ASNOM, решается неоднозначно и трудно.

### 2.3. Оптическое гомодинирование

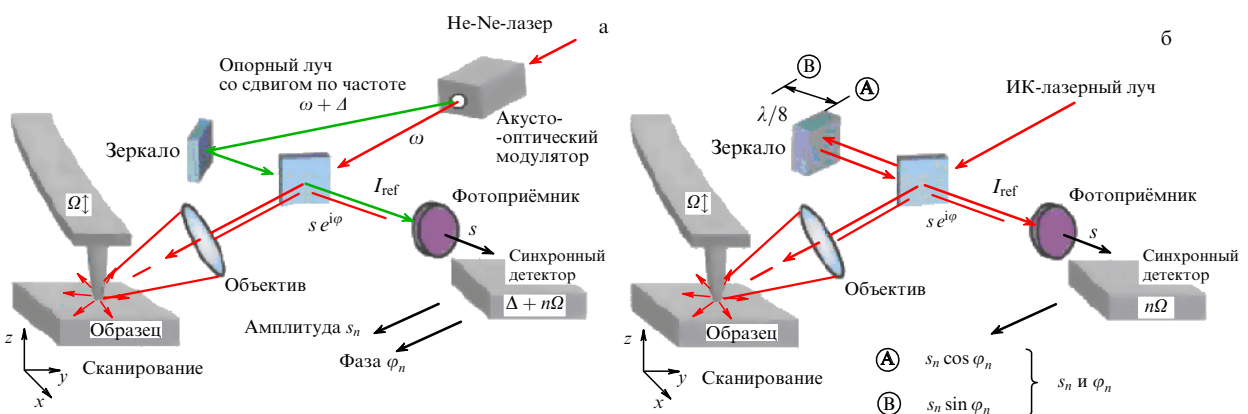
Амплитуда световой волны, рассеянной иглой микрометровых размеров в присутствии поверхности образца и собираемой в качестве сигнала на фотодетектор, оказывается, естественно, исчезающе слабой. Одним из эффективных технических приёмов детектирования [48] этого слабого излучения является оптическое гомодинирование [12, 49, 50] или гетеродинирование [51, 52] (рис. 2). Фототок детектора в такой схеме определяется квадратом амплитуды падающей на него суммарной волны:  $I_{\text{det}} \sim E_{\text{det}}^2 = (E_{\text{ref}} + E_{\text{scatt}})^2$ . При этом в выражении

$$(E_{\text{ref}} + E_{\text{scatt}})^2 = E_{\text{ref}}^2 + 2E_{\text{ref}}E_{\text{scatt}} + E_{\text{scatt}}^2 \quad (5)$$

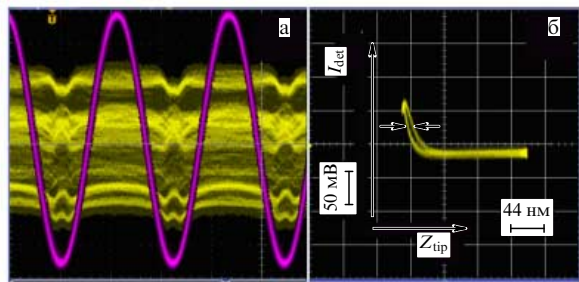
с учётом неизменности  $E_{\text{ref}}$  основной вклад в вариации фототока даёт член  $2E_{\text{ref}}E_{\text{scatt}}$ , а не  $E_{\text{scatt}}^2$ , как это было бы в отсутствие опорного луча, когерентного сигнальному ( $E_{\text{ref}}$  — амплитуда опорного луча,  $E_{\text{scatt}}$  — амплитуда рассеянной волны). Это позволяет повысить чувствительность в  $E_{\text{ref}}/E_{\text{scatt}}$  раз, т.е. на много порядков с учётом слабости рассеянной волны [53]. Для наглядности выражения записаны тут в действительных числах, однако строгая запись в комплексных числах приводит к такому же результату.

Оказывается (2)–(4), что эффективная поляризуемость иглы зависит от расстояния игла – образец нелинейным образом (поскольку ближнепольные электромагнитные моды быстро спадают с расстоянием). Эта зависимость экспериментально записана [54] в явном виде с помощью оптического гомодинирования в интерферометре Майкельсона (рис. 3) по методике записи фигур Лиссажу. В отличие от опубликованной ранее зависимости выделенной в сигнале *второй гармоники частоты колебаний иглы* [55] от высоты над поверхностью, данное измерение является прямым, т.е. содержит непосредственно зависимость фототока от положения иглы.

Сигнал детектора на выходе интерферометра Майкельсона [56] был подключён ко входу вертикального отклонения осциллографа, а сигнал положения кантилевера — ко входу горизонтального отклонения. В обсуждаемом приборе кантилевер с зондирующей иглой со-



**Рис. 2.** Оптическое гетеродинирование (а) и гомодинирование (б) излучения, рассеянного зондом ASNOM в режиме упругого рассеяния (sSNOM). (а) Луч HeNe-лазера частично рассеивается акусто-оптическим модулятором АОМ в опорный луч со сдвигом по частоте. Направление этого луча определяется соотношением волновых векторов света и звука в кристалле АОМ, а оптическая частота сдвинута на частоту звука  $\Delta$ . Этот луч перенаправляется зеркалом на фотоприёмник. Туда же объективом собирается излучение, рассеянное иглой, находящейся в оптическом контакте с образцом. (б) При оптическом гомодинировании (схема Майкельсона) луч лазера частично проходит на образец и иглу, а частично отражается светоделителем в опорное плечо, длина которого в процессе измерения модулируется перемещением зеркала. Высшие гармоники частоты  $\Omega$  нормальных колебаний иглы выделяются синхронным детектором на частоте  $\Delta + n\Omega$  в гетеродинной и  $n\Omega$  в гомодинной схемах [51].



**Рис. 3.** (а) Сигнал фототока [56] на выходе интерферометра Майкельсона при различной длине опорного плеча. Горизонтальная развёртка — время, вертикальная шкала — положение иглы (синусоида) и фототок (импульсы разной фазы). Момент касания Pt-иглой поверхности SiC — нижняя точка синусоиды. (б) Записанная [54] как фигура Лиссажу по первым двум сигналам зависимость сигнала детектора на выходе интерферометра ANSOM (пропорционального амплитуде электрического поля рассеянной волны) от высоты иглы над поверхностью образца SiC [54].

вершал вертикальные колебания с эффективной амплитудой около 60 нм, и это обеспечило горизонтальную развёртку на экране. Игла при этом находилась в состоянии рабочего "контакта" с поверхностью кристаллического карбида кремния SiC (известного тем, что он даёт очень сильный ANSOM-отклик на длинах волн 10,41–12,70 мкм, близких к рёшоточному резонансу SiC). Игла вместе с окружающим её участком поверхности освещалась сфокусированным лучом перестраиваемого лазера на  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ .

Видно, что по мере приближения иглы к поверхности фототок детектора вначале остаётся неизменным (правая часть кривой на рис. 3б), а при расстояниях до поверхности порядка 30 нм резко изменяется. Полярность и величина этого изменения (см. осциллограмму фототока на рис. 3) зависят от фазы опорного пучка в интерферометре синусоидальным образом, как и полагается интерференционному отклику. Примечательно, что отклик детектора содержит область (самые левые на графике 5–7 нм), в которой сигнал фототока на рисунке как бы уменьшается. В действительности это изменение происходит из-за изменения фазы рассеянного сигнала, и это хорошо видно на аналогичных фигурах Лиссажу при других значениях опорной фазы. Существенным на рис. 3 является то, что амплитуда и фаза вариаций в рассеянном иглой излучении зависят от расстояния игла–поверхность сильно нелинейным образом, и "прикосновение к образцу" модулирует отклик иглы лишь на расстояниях порядка 10–40 нм. На осциллограмме сигнала детектора (рис. 3а) ближнепольные вариации оптического отклика иглы присутствуют в виде коротких пиков колоколообразной формы в момент "касания" (в нижней точке синусоиды сигнала мгновенного положения иглы). Полезно обратить внимание на то, что полярность (фаза) этих пиков зависит от фазы опорного сигнала (положения зеркала в опорном плече интерферометра).

Наблюдаемая нелинейность зависимости оптического сигнала от зазора игла–образец позволяет выделить в принимаемом сигнале исключительно компоненты, обусловленные именно ближнепольным (короткодействующим) взаимодействием зонда с исследуемой поверхностью. Периодическая модуляция расстояния игла–поверхность, как правило, уже имеется в скани-

рующих системах ANSOM — резонансная вибрация кантилевера в системе обратной связи по высоте TappingMode<sup>TM</sup> [57]. Эта синусоидальная вибрация иглы над образцом приводит к модуляции комплексной амплитуды рассеянной иглой волны, причём нелинейность зависимости ближнепольного оптического взаимодействия иглы с образцом от зазора между ними оказывается единственной заметной нелинейностью в системе. Таким образом, выделение высших гармоник  $I_{\text{det}}^{(n\Omega)}$  частоты колебаний кантилевера  $\Omega$  (которая составляет, как правило, 30–300 кГц) в фототоке оптического детектора позволяет получить преимущественно сигнал ближнепольного отклика [38, 58, 59], избавившись от гораздо более сильных сигналов рассеяния света иглой и поверхностью.

В гетеродинной системе [46], близкой к схеме интерферометра Маха–Цендера (см. рис. 2), опорный луч сдвинут на частоту модуляции  $\Delta = 80$  МГц относительно рассеиваемого иглой излучения лазера (633 нм), имеющего оптическую частоту  $\omega$ , и детектирующая электроника настроена на комбинационную частоту  $\Delta + n\Omega$ . С учётом гомо(гетеро)динной демодуляции высших гармоник в фототоке выражение (4) может быть переписано как

$$I_{\text{det}}^{(n\Omega)}(\mathbf{r}_{\text{tip},XY}) \sim E_{\text{loc}}(\mathbf{r}_{\text{tip},XY}) \alpha_{\text{eff}}^{(n\Omega)}(\varepsilon_s(\mathbf{r}_{\text{tip},XY})), \quad (6)$$

так что в нём останется только амплитуда локального оптического поля  $E_{\text{loc}}$  над точкой поверхности  $\mathbf{r}_{\text{tip},XY}$ , где находится зондирующая игла, и усреднённая (зависящая от параметров механических колебаний кантилевера) поляризуемость иглы  $\alpha_{\text{eff}}^{(n\Omega)}$ , определяемая в основном диэлектрической проницаемостью иглы и образца под ней.

Между тем ближнепольная компонента сигнала в гомодинирующей (гетеродинирующей) системе является коротким импульсом, длительность которого составляет 5–10 % периода колебаний иглы (см. рис. 3). Таким образом, выделение при детектировании лишь одной высшей гармоники частоты колебаний иглы  $n\Omega$  приводит к потере части полезного сигнала. Было бы заманчиво выделять в качестве ближнепольной компоненты площадь импульса, возникающего в момент "касания", однако дело осложняется тем, что при подводе иглы к поверхности меняется не только амплитуда рассеянной иглой волны, но и её фаза [60]. Кроме того, комплексная кривая подвода зависит от диэлектрической функции поверхности и зондирующей иглы, её формы, а также от длины волны. Вдобавок в режиме TappingMode<sup>TM</sup> остаётся открытым вопрос о фактической высоте иглы над поверхностью (метод подразумевает существование "мёртвой зоны" между образцом и нижней мёртвой точкой колебаний иглы). Таким образом, задача выделения ближнепольной компоненты оптического отклика внутри одного периода колебаний иглы, максимизирующего отношение сигнал–шум, пока корректно не решена.

В работе [61] авторы записали по мере подвода иглы к образцу 18 высших гармоник частоты колебаний иглы в спектре фототока, с их амплитудой и фазой. Сканирующая головка в эксперименте работала в режиме TappingMode<sup>TM</sup> с амплитудой нормальных колебаний 100 нм, а для оптического гомодинирования использовалась схема Майкельсона. Было показано, что кривая подвода разная для разных гармоник. Авторы рекон-



струировали фактическую кривую подвода (зависимость амплитуды волны, рассеянной ASНОМ-иглой, от расстояния игла – поверхность) по амплитудам и фазам всех измеренных отдельно гармоник частоты механических колебаний иглы в спектре фототока. Успешную попытку использовать сразу все высшие гармоники для накопления полезного сигнала можно, несомненно, приветствовать, однако вопрос о фактической высоте иглы над поверхностью в режиме TappingMode™ всё же остался в работе [61] открытым.

Следует отметить, что, поскольку амплитуды полей в выражении (3) являются в строгом рассмотрении комплексными величинами, регистрируемые при колебаниях иглы вариации фототока зависят от взаимной фазы опорного луча и вариаций напряжённости поля волны, рассеянной зондом (рис. 3а). Для получения осмысленного значения ближнеполюсной компоненты при измерении следует усреднить результат по всем мыслимым фазам опорного луча. В гетеродинной системе Кайлманна [46] это происходит само собой, поскольку опорный луч, рассеянный в первый порядок бегущей акустической волной в модуляторе, сдвинут по оптической (633 нм) частоте относительно сигнального луча на частоту модуляции  $\Delta = 80$  МГц (в цитируемой работе [46]) и, следовательно, фаза опорного луча совершает полный оборот относительно фазы рассеянного иглой света 80 млн раз в секунду.

В гомодинном приёмнике ASНОМ по схеме Майкельсона фазу опорного луча приходится специально модулировать возвратно-поступательным перемещением зеркала в соответствующем плече. Хотя в предположении идеальности интерференции сигнального и опорного лучей и достаточно двух положений опорного зеркала, соответствующих сдвигу опорной фазы на  $90^\circ$  [62], большинство исследователей [56, 63–65] предпочитают плавное перемещение зеркала опорного плеча (минимум на половину рабочей длины волны), сопровождаемое записью детектированных ближнеполюсных компонент в каждой точке положения зеркала и последующим усреднением результатов по фазе опорного луча.

В статье [63] длина опорного плеча меняется по синусоидальному закону, и выделение полного оптического сигнала производится в цифровой детектирующей системе путём довольно сложного разложения по собственным функциям задачи. Частота механических колебаний зеркала на пьезоманипуляторе составляет в этой работе 200 Гц, обеспечивая соответственно время измерения одиночной точки растра 5 мс (в работе [65] частота синусоидальных возвратно-поступательных колебаний зеркала составляла 500 Гц).

Между тем синусоидальный закон модуляции фазы не оптимален с точки зрения измерений. Зеркало при таком движении находится большую часть времени в области мёртвых точек, где мала физическая скорость, так что при равномерной (что желательно) работе измерительного аналого-цифрового преобразователя (АЦП) некоторые значения опорной фазы окажутся записанными в сигнале чрезмерно густо, в то время как вклад других фаз гомодинного сигнала окажется недостаточным. Пилообразный закон перемещения зеркала (с плавными разворотами в мёртвых точках) в [66] позволил разделить выделение ближнеполюсного пика внутри периода колебаний иглы (в виде одной гармоники или пло-

щади под стробом) и затем провести усреднение результата по опорной фазе, упростив алгоритмы цифровой обработки, с отображением на виртуальном осциллографе промежуточных цифровых "сигналов". Визуальный контроль формы этих сигналов показал, однако, что закон возвратно-поступательного движения зеркала заметно отличается от ожидаемого пилообразного.

В зависимости от массы зеркала искажения при использовании пьезоманипулятора PI S-316 наступают при частотах колебаний 50–250 Гц, и это ограничивает длительность измерения одиночной точки соответственно временем 4–20 мс. Пилообразный закон перемещения зеркала позволил [67] в ASНОМ подключить к детектору на выходе интерферометра (после выделения в оптическом сигнале 2-й гармоники) стандартный фурье-спектрометр. В работах [64, 68] равномерное во времени перемещение зеркала опорного луча позволяет записать зависимость сигнала от задержки отклика образца на сверхкороткий световой импульс.

Совершенствованию техники оптического гомо- и гетеродинирования посвящена работа [69]. Для контроля положения зеркала опорного пучка в интерферометре использован луч дополнительного HeNe-лазера, проходящий в интерферометре Майкельсона параллельно рабочему лучу (приём, известный в фурье-спектроскопии). Это прямое измерение положения опорного зеркала позволило стабилизировать фазу ASНОМ-сигнала, регистрируемого на основной длине волны, поскольку точность интерференционного измерения положения зеркала определяется в этом случае длиной волны 633 нм, а не длиной волны 5–12 мкм, используемой для измерений отклика образца.

#### 2.4. Спектроскопия упругого рассеяния ASНОМ

В первых работах для изучения спектральных особенностей ближнеполюсного отклика иглы исследователи просто изменяли рабочую длину волны лазера [42, 51, 64, 70–73], используемого для облучения зондирующей иглы и последующего когерентного гомо(гетеро)динирования рассеянной ею волны. В этом случае для полноценного выделения ближнеполюсной компоненты сигнала в интерферометре Майкельсона достаточно было перемещения зеркала опорного луча на половину рабочей длины волны (несколько микрометров). Однако спектроскопические возможности такого прибора ограничивались набором рабочих линий и диапазоном перестройки лазера, обычно весьма узким. Наличие в оптической схеме ASНОМ интерферометра Майкельсона позволяет превратить прибор в подобие фурье-спектрометра, увеличив рабочий ход зеркала опорного плеча.

Для вычисления спектра рассеяния зондирующей иглы над образцом можно использовать тогда процессор коммерческого фурье-спектрометра, подав на его вход не весь сигнал фототока с детектора, а выделенные компоненты на высших гармониках частоты вертикальных колебаний кантилевера [67, 74]. Спектральное разрешение в таком случае определяется рабочим ходом зеркала в опорном плече схемы Майкельсона. Для того чтобы конкурировать с традиционным фурье-спектрометром по спектральному разрешению, рабочий ход должен составлять несколько миллиметров или даже сантиметров.

Возможности метода ограничивает низкая угловая яркость возбуждающего излучения. Тем не менее пока-

зано экспериментально [74], что яркость теплового источника (глобара) достаточна для квазигомодирования спектра рассеянного иглой света методами фурье-спектроскопии. Другой подход состоит в использовании синхротрона в качестве яркого широкополосного источника [67]. В статье [67] с помощью комбинации синхротрона и фурье-спектрометра Bruker получены спектры "поглощения"  $\gamma$ -глобулина, высушенного на Si-подложке, и пептоида (N-substituted glycines) на золотой подложке. Утверждается что в экспериментах видны линии Amide I, Amide II и Amide III. Сравнение со спектрами, полученными классическим способом, показывает, что в принципе данные ASNOM мало отличаются от обычных спектров. Сделан вывод, что при ASNOM-спектроскопии можно пользоваться библиотеками спектров, накопленными химиками и биологами.

### 3. Материал-контраст в изображениях ASNOM

#### 3.1. Зависимость кривой подвода от диэлектрической проницаемости

Весьма подробное рассмотрение зависимости сигнала sSNOM от материала образца содержится в [40], где отмечается неоднозначность восстановления диэлектрической проницаемости образца под иглой по значению сигнала ASNOM. Как видно, например, из выражения (2), комплексная амплитуда рассеянной иглой волны зависит не только от диэлектрической проницаемости иглы и образца под ней. Форма этой кривой определяется значением зазора между иглой и образцом. Зависимость амплитуды рассеянной волны от величины зазора имеет сильно нелинейный вид, и ошибка в задании абсолютного значения зазора (высоты иглы над поверхностью) может исказить теоретический расчёт оптической кривой подвода до неузнаваемости. В режиме топографической обратной связи TappingMode™ [57] с относительно большим размахом вертикальных колебаний (50–150 нм) предметом измерения является уход фазы или амплитуды вынужденных резонансных изгибных колебаний балки кантилевера по мере приближения острия к поверхности. В режимах малых амплитуд (0,5–1 нм) предметом измерения является уход частоты [75] или фазы [76] колебаний кантилевера в потенциале поверхности [77]. Важно, что во всех этих случаях абсолютное положение границы оптического раздела сред остаётся неизвестным.

В системах, использующих в топографической обратной связи STM-датчик касания (например, [24]), абсолютное положение поверхности известно по возникновению туннельного тока, однако туннельный принцип датчика обязывает экспериментатора пользоваться только хорошо проводящими подложками. Несомненный интерес привлекает "прыгающий режим" (jumping mode) топографической обратной связи [78], в котором периодический подвод–отвод зонда к поверхности происходит в каждой точке раstra под управлением контроллера SPM, обычно по пилообразному закону с частотой в несколько кГц. В подобном режиме, используемом в компании НТ-МДТ (г. Зеленоград) под названием HybridMode™, игла входит в полноценный AFM-контакт с поверхностью в нижней мёртвой точке, что становится заметно по лёгкому изгибу кантилевера. Таким

образом, режим HybridMode™ контроля касания поверхности предоставляет знание об абсолютном положении поверхности по высоте и этим выгодно отличается применительно к интерпретации оптической кривой подвода от колебательных режимов.

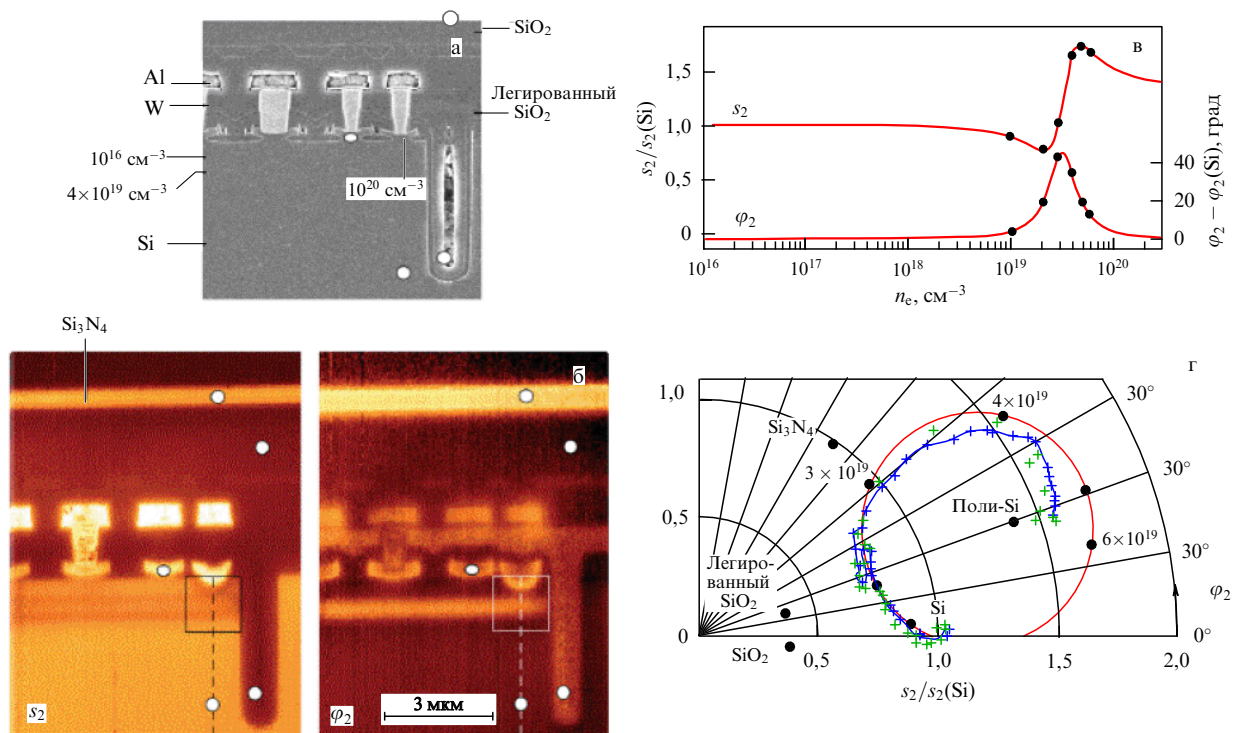
#### 3.2. Изображение полупроводниковых структур с помощью ASNOM упругого рассеяния (sSNOM)

С учётом выражений (4) и (5) собираемый ASNOM-сигнал определяется, в том числе, эффективной поляризуемостью зондирующей иглы в присутствии поверхности и, таким образом, диэлектрической проницаемостью поверхности в точке нахождения зонда. Изображение ASNOM скола биполярного транзистора [41] (рис. 4), полученное на длине волны 10,75 мкм, позволяет легко различить образующий основу структуры кремний, диэлектрические изоляторы SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, металлы контактов Al, W. Примечательно, что сигнал ASNOM содержит одновременно амплитуду и фазу изменений в рассеянии иглой под действием материала образца, и это удваивает доступную для интерпретации информацию.

Метод позволяет не только распознать по значению комплексной диэлектрической проницаемости различные материалы образца, но даже отличить области высокого легирования кремния с концентрацией носителей  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  от сравнительно низколегированных областей,  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  [41]. Изменение (главным образом в фазе рассеянного иглой сигнала) обусловлено в данном случае тем, что плазма свободных носителей в легированной области кремния вносит в основном вклад в мнимую часть диэлектрической проницаемости кремния, в то время как диэлектрическая проницаемость самого кремния на рабочей длине волны (10,7 мкм) описывается действительным числом (кремний прозрачен в этой области спектра). Сравнение наблюдаемого сигнала с расчётами, сделанными на основе модели Друде для образца [79], демонстрирует отличное согласие: плазменная частота системы свободных носителей пересекает линию в нелегированной области и выше в легированной), и собираемый в точках разного легирования сигнал описывает на комплексной плоскости траекторию, близкую к ожидаемой окружности.

Для оценки оптического пространственного разрешения прибора авторами статьи [41] было проделано сканирование разделительного слоя Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в структуре полевого транзистора. Этот слой, имеющий номинально толщину 10 нм, изображается на карте сигнала ASNOM с размытием в 40 нм, которое в цитируемой статье и предложено принять за значение разрешающей способности использованной иглы ASNOM.

Изображение нанокристаллов Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на поверхности кремния также демонстрирует способность ASNOM различать полупроводниковые материалы [71]. В этой работе можно видеть, что сигнал ASNOM (буквально — *нелинейность зависимости амплитуды рассеянного иглой поля от зазора игла–образец, выделенная как вторая гармоника частоты вертикальных колебаний иглы*) не вполне привычным образом отражает спектральные свойства исследуемого нанобъекта под иглой. На каждой линии генерации перестраиваемого CO<sub>2</sub>-лазера, использованного в работе в качестве источника, сигнал, собранный над наночастицей Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, нормировали на сигнал, собранный над Si-подложкой (кремний прозрачен в этой обла-



**Рис. 4.** (В цвете онлайн.) Изображение скола полупроводниковой пластины, содержащей биполярный транзистор. (а) Электронно-микроскопическое изображение, (б) амплитуда и фаза ASNO-сигнала, записанные на длине волны 10,75 мкм, (в) расчёт амплитуды и фазы ASNO-сигнала при разных концентрациях свободных носителей, (г) амплитуда и фаза вдоль линии сечения на картах (б), нанесённая на комплексную плоскость [41].

сти спектра, и его отклик разумно считать за эталон). Спектры полученного таким образом отклика имеют вид пиков, соответствующих пикам поглощения наночастиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в классических экспериментах по спектроскопии пропускания, не в амплитуде второй гармоники, а в её фазе.

Для того чтобы объяснить наблюдаемые в эксперименте спектры и сопоставить их со спектрами, полученными по классической методике (например, [80, 81]), авторам пришлось сделать весьма детальные и аккуратные вычисления [25], представив иглу эллипсоидом [39] и учитывая её зарядовые изображения в поверхности [37, 38]. Вовлечение в модель ещё и подложки, в дополнение к игле и исследуемому нанообъекту, а также учёт конечной высоты каждого из трёх использованных наностроек  $\text{Si}_3\text{N}_4$  позволили авторам в итоге добиться вполне разумного согласия с экспериментом в объяснении комплексного сигнала, собираемого ASNO. Пространственное разрешение и в этом эксперименте соответствует радиусу иглы и составляет около 10 нм.

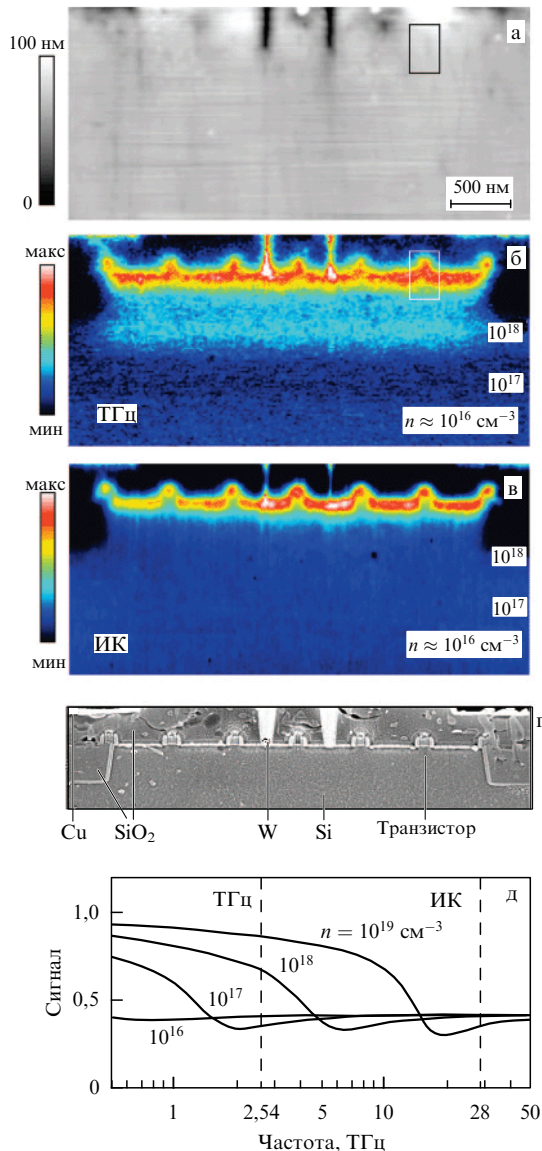
Изображение кристаллитов InGaN, выращенных на подложке GaN, представлено в работе [82]. В ней рассмотрены дополнительные факторы (топографическое смещение вверх иглы, огибающей кристаллит, электромагнитное взаимодействие иглы и нанокристаллита на умеренных расстояниях в ближней дипольной зоне), которые могут внести искажения в получаемые изображения. Изображения нанотрубок нитрида бора на разных длинах волн, соответствующих разным модам решёточных колебаний, получены в [83]. Контрастные изображения нанотрубок нитрида бора получены также в работе [61], причём на световых частотах, соответствующих частотам поверхностных фонон-поляритонов, контраст значительно сильнее, чем на частотах, находящихся вне поляритонного резонанса.

Работоспособность ASNO в терагерцовом диапазоне [84] была продемонстрирована группой Кайлманна на самодельной системе с вольфрамовой иглой, остриё которой имеет радиус 200–300 нм. В статье проделаны традиционные для ASNO-эксперимента тесты, призванные убедить исследователей в том, что собираемый прибором сигнал определяется действительно ближнепольным взаимодействием иглы и поверхности образца. Длина участка кривой подвода, на которой различимо изменение сигнала, составляет 50–70 нм при рабочей частоте около 1 ТГц (длина волны около 300 мкм).

В другой работе [85] изображение скола полупроводниковой структуры было с помощью ASNO одновременно получено в среднем ИК и в субмиллиметровом (терагерцовом) диапазоне частот. Изображение на частоте 2,54 ТГц (рис. 5) в общих чертах соответствует ASNO-изображению, полученному с помощью  $\text{CO}_2$  лазера, на его частоте 28 ТГц. В работе продемонстрировано, что в обоих случаях метод позволяет с разрешающей способностью (в плоскости образца) порядка 40 нм построить карты отклика поверхности, на которых виден не только контраст между различными материалами, но и области различного легирования кремния.

Терагерцовый диапазон рабочих длин волн использовался в ASNO также ранее в [86] при исследованиях плёнок  $\text{VO}_2$  на сапфире. Использование сигнала локального плазмонного отклика под иглой позволило заметить формирование островков при фазовом переходе металл–изолятор. Дорожки  $\text{VO}_2$  длиной 3–100 мкм на поверхности сапфира проходили от одной Cr/Au-контактной площадки до другой. Между контактами прикладывали электрическое напряжение, и при некотором его значении (150–170 В в зависимости от температуры и длины дорожки)  $\text{VO}_2$  становился проводящим. Появление

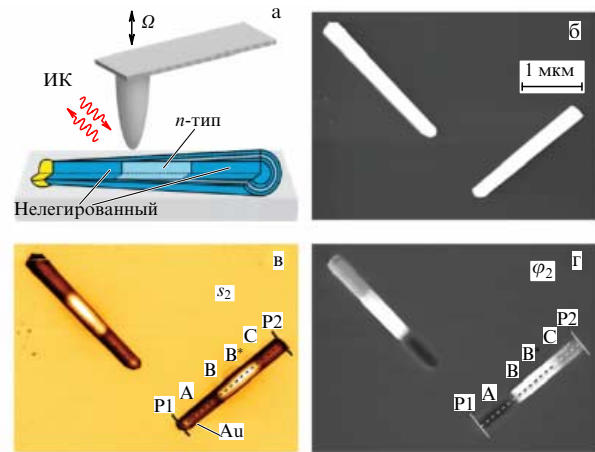




**Рис. 5.** Изображение скола кремниевой структуры, содержащей транзисторы. (а) Топографическое AFM-изображение, (б) амплитуда собираемого ASNOM-сигнала на частоте 2,54 ТГц (длина волны  $\sim 120$  мкм), (в) амплитуда сигнала, собираемого ASNOM при использовании  $\text{CO}_2$ -лазера, на длине волны  $\sim 10,7$  мкм, (г) изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, (д) вычисленная частотная зависимость сигнала ASNOM над поверхностью образца Si при различных концентрациях p-легирования [85].

ние свободных носителей добавляло плазмонный член в выражение для диэлектрической проницаемости плёнки, что в соответствии с выражением (2) изменяло на терагерцовой частоте отклик колеблющейся CuBe-иглы, представленной к дорожке сверху. Радиус иглы составлял около 1 мкм, и это обеспечило субволновую разрешающую способность, позволившую авторам утверждать, что формирование проводящей фазы происходит на плёнке островками. Однако складывается впечатление, что самого сканирования в описанном эксперименте не было, поскольку ASNOM-карта островков (была бы несомненным украшением работы) в статье не представлена.

Уровень легирования, изменяющийся вдоль InP-нанокристаллита в форме стержня, был измерен [87] с помощью ASNOM (рис. 6) на длине волны лазера 11,2 мкм



**Рис. 6.** Изображение нанокристаллита InP цилиндрической формы (nanowire) (а) под электронным микроскопом (б) и изображения амплитуды (в) и фазы (г) сигнала ASNOM, полученные на длине волны 11,2 мкм [87].

(линия  $893 \text{ см}^{-1}$  лазера  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ). Следует отметить, что уровень легирования хорошо виден на ASNOM-изображениях квантовых нитей и практически не заметен на электронно-микроскопическом изображении.

С помощью ASNOM была также получена [88] карта оптического отклика доменов на поверхности ферроэлектрика. В работе [89] ASNOM благодаря локальной спектроскопии позволил обнаружить в микрокристаллах  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , обеднённых литием, сосуществование кристаллических фаз  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  и  $\text{FePO}_4$ .

В работе [90], посвящённой сканированию островковых плёнок микрокристаллического InGaN, выращенных на сапфировой подложке с буферным слоем GaN, обсуждаются возможные причины несовпадения получаемых одновременно на одном участке образца изображений — топографического и ASNOM, полученных на разных длинах волн: 532 и 633 нм. Образец представляет собой грубую поверхность в наномасштабе, образованную "песчинками" микрокристаллитов размером 100–300 нм, сравнимым с размером сканирующей иглы. В этих условиях локальное усиление поля и вызванное им усиление взаимодействия образца с иглой может случиться не возле острия. В таком случае регистрируемое изменение амплитуды рассеиваемого зондом света может оказаться зависящим от длины волн.

Полупроводниковые структуры и, нередко, биологические объекты требуют для исследований низкой температуры, и многие авторы сообщают о разработке низкотемпературного ASNOM. Геометрия прибора в [91], на наш взгляд, менее удачна, поскольку свет из объектива приходит к острию вдоль иглы и, следовательно, неоптимально взаимодействует с дипольными колебаниями в металлизированной игле. В [92] свет приходит под значительным углом к оси иглы, и можно ожидать гораздо лучшего совпадения вектора  $\mathbf{E}$  в падающей волне с направлением дипольных колебаний в зонде.

### 3.3. sSNOM-изображение биологических объектов

Разумеется, ASNOM используется не только для исследования отклика полупроводниковых материалов. Напротив, подавляющая часть изображений получена разработчиками метода с целью привлечь внимание

биологов и химиков. В одной из первых работ [15] с описанием ASNOM авторы, следуя традиции, основанной изобретателями электронного микроскопа, привели изображение вируса табачной мозаики, полученное в лучах HeNe (длина волны 633 нм) и  $\text{Ar}^+$  (длина волны 514 нм) лазеров. Изображение вируса табачной мозаики, но теперь уже в среднем ИК-диапазоне, опубликовано группой Кайлманна [93]. В этой статье авторы не ограничились одним только изображением. Они утверждают, что изображения, полученные при перестройке частоты лазера, позволяют идентифицировать известную биологам линию колебательного поглощения Amide I (соответствующую колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  в амидной группе с характерной частотой  $1650\text{ см}^{-1}$ ) и утверждать, что упомянутая амидная группа расположена именно в оболочке вируса. Спектральная история, полученная на различных линиях из серии рабочих линий использованного перестраиваемого  $\text{CO}_2$  лазера (переделанного с традиционного диапазона 10,6 мкм на диапазон 6 мкм), также приведена в статье [93]. Точки, в которых взято значение отклика для разных лазерных линий, лежат на пересекающей тело вируса прямой. Аналогично, появление линии, соответствующей колебательному спектру Amide I, демонстрировалось в [72] применительно к пурпурной мембране.

Получению ASNOM-изображений и спектроскопии белков (вирус табачной мозаики, ферритин, мембрана кишечной палочки) посвящена работа [73]. В качестве источника излучения использован перестраиваемый квантово-каскадный лазер. Следует отметить, что получение карты поверхности, записанное на выделенной длине волны, и спектроскопия — это разные режимы, поскольку измерение спектра вируса табачной мозаики требует в описанном эксперименте времени 22 мин, так что ближнеполюсно-оптическое сканирование поверхности с одновременной спектроскопией в каждой точке длилось бы неприемлемо долго.

### 3.4. ASNOM-изображение полимеров

Контрастное изображение полимерных материалов также продемонстрировано во многих работах, например, [65]. Здесь (рис. 7) в качестве перестраиваемого в широкой полосе источника излучения использован квантово-каскадный лазер, для оптического гомодинамирования используется интерферометр Майкельсона с модуляцией опорной фазы, а выделение ближнеполюсной компоненты фототока происходит на 3-й гармонике частоты колебаний иглы. В сополимере, состоящем из полистирола и полиметилметакрилата, действительно хорошо различимы (с пространственным разрешением 20–40 нм) области разного химического состава.

Аналогичные результаты получены ранее [94] и также на частотах  $1650\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ , с той лишь разницей, что вкрапления шариков полистирола имеют более регулярный вид. Слой PMMA толщиной 90 нм хорошо различим на поверхности кремния также в [70]. В этой работе предпринята попытка спектроскопической идентификации PMMA на поверхности по характерным для него линиям поглощения групп  $\text{C}-\text{O}-\text{O}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{C}=\text{O}$ .

### 3.5. Подповерхностное изображение объектов

Поскольку в основе принципа ASNOM лежит обнаруживаемое изменение поляризуемости иглы в присутствии поверхности, на амплитуду и фазу вынужденных диполь-

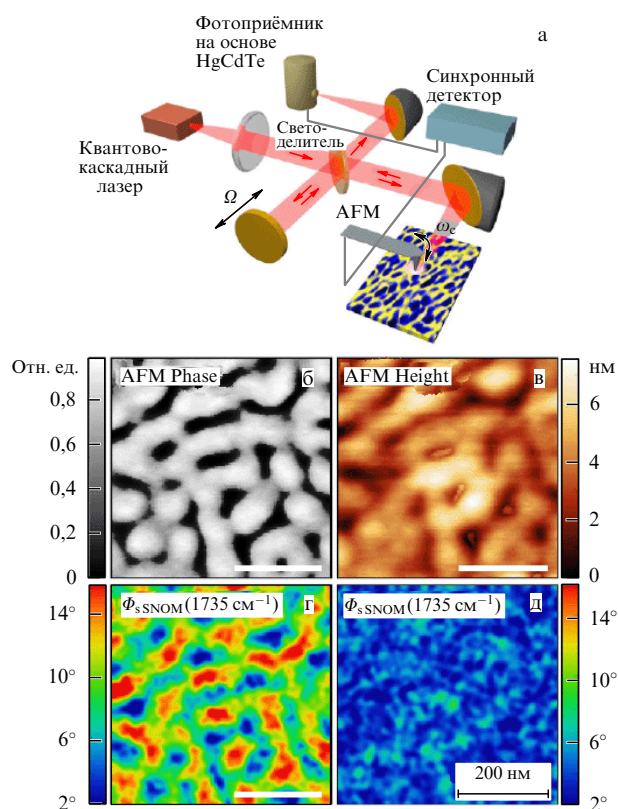
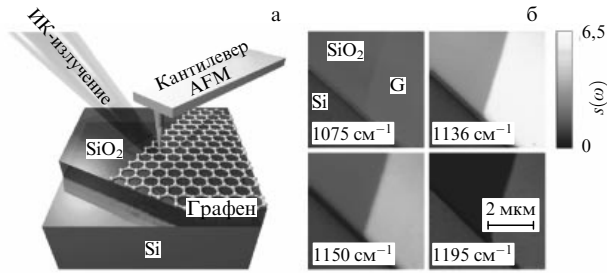


Рис. 7. (В цвете онлайн.) Конструкция установки (а) и изображения поверхности сополимера PS-*b*-PMMA (б–д). Луч квантово-каскадного лазера частично отражается светоделителем в опорное плечо схемы Майкельсона, длина которого модулируется периодическим перемещением зеркала вдоль оси. Отразившись обратно, опорный луч попадает на ИК-фотоприёмник. Другая часть излучения лазера через зеркальный объектив освещает иглу в AFM-подобной сканирующей головке ASNOM. Свет, рассеянный иглой, проходит обратно через объектив и, отразившись от светоделителя, также попадает на детектор. Синхронный детектор выделяет вариации фототока на высшей гармонике частоты  $\omega_c$  нормальных колебаний иглы. (б) Фаза механических колебаний кантилевера, (в) топография поверхности, оптическая фаза сигнала ASNOM в резонансе (г) и вне резонанса (д) с карбонильной колебательной модой в PMMA [65].

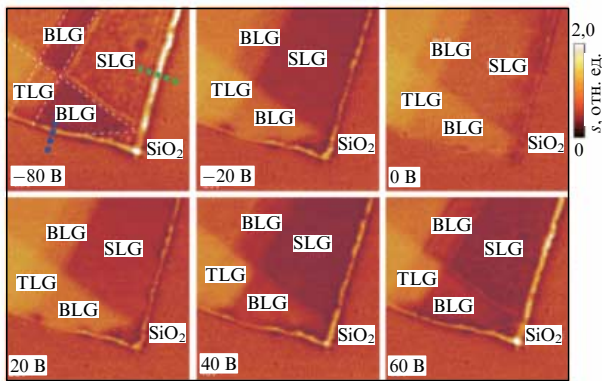
ных колебаний в игле оказывают влияние и объекты, расположенные внутри образца, на глубине порядка характерного размера системы — радиуса острия иглы. В статье [45] получено чёткое изображение островков золота на поверхности кремния, покрытых слоем полистирола. Неудивительно, что слой графена толщиной в несколько атомов позволяет различить под ним границу слоя  $\text{SiO}_2$ , покрывающего поверхность подложки Si [95] (рис. 8).

Карты участка графенового образца (рис. 9), содержащего одно-, двух- и трёхслойные фрагменты графеновой плёнки, расположенные на проводящей подложке Si, которая изолирована от графена поверхностным слоем  $\text{SiO}_2$ , получены (при разных напряжениях смещения по отношению к подложке) с помощью ASNOM в [96]. В работе продемонстрирована возможность отличать по сигналу ASNOM области *bi-layer* и *double-layer* графена, которые отличаются, по мнению авторов, геометрией наложения кристаллических слоёв друг на друга.

В среде, имеющей особенность показателя преломления (например, зона отрицательных значений диэлектри-



**Рис. 8.** Геометрия эксперимента (а) и карты амплитуды сигнала ASНОМ (б) над графеновой плёнкой, размещённой на подложке Si, покрытой 300 нм SiO<sub>2</sub>. Карты сигнала ASНОМ записаны на разных длинах волн [95].

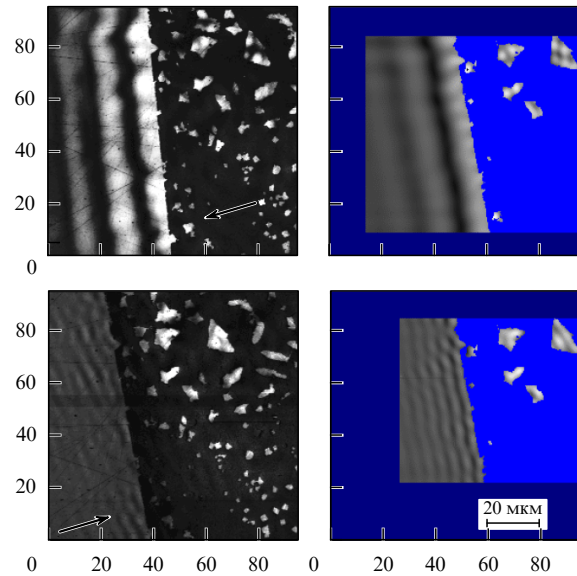


**Рис. 9.** (В цвете онлайн.) Карта амплитуды сигнала ASНОМ, полученная при сканировании графеновой плёнки, содержащей участки разной толщины. Длина волны 11,33 мкм. Изображения получены при различных напряжениях смещения, приложенных к графену, что изменяет положение уровня Ферми в графене и модифицирует массу электронов в слое [96]. Здесь обозначено: SLG — однослойный фрагмент плёнки графена, BLG — двухслойный, TLG — трёхслойный.

ческой проницаемости на оптических частотах вблизи решёточного резонанса SiC), слой среды, покрывающий изображаемые объекты, может внести сложные искажения [97], которые авторами, по аналогии с терминологией оптических метаматериалов, справедливо названы в заглавии "суперлинзой".

### 3.6. Визуализация поверхностных поляритонных волн

Как видно из выражения (4), описывающего амплитуду  $E_{scatt}(\infty)$  волны, рассеиваемой зондирующей иглой, эта амплитуда определяется произведением эффективной поляризуемости иглы  $\alpha_{eff}(r_{tipz}, \epsilon_s(\mathbf{r}_{tipxy}))$  и амплитуды локального электромагнитного поля  $E_{loc}(\mathbf{r}_{tipxy})$  в точке расположения иглы. В измерениях, посвящённых материал-контрасту поверхности, обычно предполагается, что локальная амплитуда поля  $E_{loc}$  одинакова над любой точкой поверхности и соответствует амплитуде поля, сфокусированного на иглу лазерного луча. Это позволяет все изменения в ASНОМ-сигнале приписывать диэлектрической проницаемости  $\epsilon_s(\mathbf{r}_{tipxy})$  образца (более или менее обоснованно считая режим нормальных механических колебаний иглы неизменным). Между тем локальное поле над поверхностью образца не всегда однородно. Оно может быть искажено объектами на поверхности (например, металлическими контактными дорожками на полупроводниковой структуре) или вообще прибегать под иглу в виде поверхностных волн,



**Рис. 10.** Наблюдаемые (слева) и вычисленные (справа) распределения амплитуды поверхностной фонов-поляритонной волны, возбуждаемой плоской световой волной CO<sub>2</sub>-лазера при разном направлении волны возбуждающего света (показано стрелками), падающей на поверхность кристаллического SiC [98].

возбуждённых излучением накачки в совершенно других областях образца.

Изображение распределения нормальной компоненты поля  $E_{loc}(\mathbf{r}_{tipxy})$  в бегущей по поверхности кристаллического SiC фонов-поляритонной волне на частотах 880–940 см<sup>-1</sup>, соответствующих резонансу кристаллической решётки SiC, получено в работе [98] (рис. 10). Как показано в [56], в этом частном случае сигнал ASНОМ, в силу удачного стечения обстоятельств, пропорционален как комплексное число локальной амплитуде поля. Пятно фокуса лазерного луча, освещающего область образца вокруг иглы ASНОМ, было сделано достаточно широким (100–120 мкм). Предпринятое для проверки сканирование фокальным пятном вокруг неподвижной иглы (рис. 6 в работе [99]) показало, что фаза накачки в пределах всего пятна описывается общим волновым вектором  $\varphi(x, y) = \mathbf{k}_{las}\mathbf{r}_{xy}$ . Таким образом, на рис. 10 можно считать, что весь образец вокруг иглы освещён монохроматической плоской волной. Часть поверхности кристаллического SiC покрыта непрозрачной для излучения накачки золотой маской, а на открытых областях SiC облучающей плоской волной возбуждаются при этом бегущие и стоячие фонов-поляритонные волны. Измеренный закон дисперсии этих волн [100] полностью соответствует ожиданиям [101–103]:

$$k_{xy}(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_{vac} \epsilon_{SiC}(\omega)}{\epsilon_{vac} + \epsilon_{SiC}(\omega)}}, \quad \epsilon_{vac} \equiv 1, \quad (7)$$

основанным на значениях констант SiC [104, 105], использованных при вычислении диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon_{SiC}(\omega) = \epsilon_{SiC}(\infty) \left( 1 + \frac{\omega_L^2 + \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \right), \quad (8)$$

где  $\omega_L$  и  $\omega_T$  — известные из эксперимента значения продольной и поперечной фоновых частот,  $\epsilon_{SiC}(\infty)$  —



диэлектрическая проницаемость SiC вдали от фоновонного резонанса. Амплитуда и период изображений полярированных волн, возбуждаемых при попутном или встречном распространении накачки, и поверхностной поляриционной волны аналогичны измерениям в плазмоне [106].

В непрозрачной для накачки маске были сформированы отверстия сложной формы размером 5–10 мкм, открывающие поверхность кристалла SiC для облучения накачкой и для зондирования AS NOM. Эти открытые участки можно считать в данной задаче малыми двумерными частицами. Установлено, что измеренная AS NOM амплитуда поля возбуждаемых фоновон-поляриционных волн значительно возрастает над такими "озёрами" по сравнению с бесконечной по размеру открытой поверхностью SiC. В трёхмерном случае увеличение амплитуды локального поля вокруг малых частиц SiC наблюдалось также в [107]. Описанный эффект аналогичен плазмонному резонансу на малых металлических частицах (кстати, математические выражения для фоновон- и плазмон-поляритонов почти совпадают).

Измеренное пространственное распределение амплитуды поля над открытыми участками SiC (см. рис. 10) находится в отличном согласии с вычислениями, сделанными путём интегрирования функции Грина от всех освещаемых участков поверхности SiC. Собираемый детектором интерферометра сигнал  $I(x, y)$  при расположении иглы над точкой поверхности с координатами  $(x, y)$  описывается в комплексных числах выражением

$$I(x, y) = E_{\text{las}}^*(x, y) \left( \alpha_{\text{tip}} E_{\text{las}}(x, y) + \alpha_{\text{tip}} \xi \times \int_{XY} E_{\text{las}}(x', y') G(x - x', y - y') dx' dy' \right), \quad (9)$$

где  $E_{\text{las}}(x, y) = E_0 \exp(i\omega t + \mathbf{k}_{\text{las}} \mathbf{r}_{xy})$  описывает в точке расположения иглы  $(x, y)$  поле накачки, попавшее туда непосредственно в виде лазерного луча с проекцией  $\mathbf{k}_{\text{las}}$  волнового вектора на поверхность образца, а интеграл соответствует всем поверхностным фоновон-поляриционным волнам, возбуждённым лазерным лучом в других точках  $(x', y')$  поверхности и затем прибежавших к игле  $(x, y)$  в виде расходящихся отсюда волн. Комплексная константа  $\xi$  отражает пересчёт локальной подповерхностной поляризации бегущей поляриционной волны в надповерхностное поле, возбуждающее дипольные колебания в игле sSNOM. Значок XY под интегралом обозначает все точки не покрытой маской области кристалла, от которых поляриционная волна может добежать по поверхности до иглы. В качестве функции Грина  $G(\Delta x, \Delta y)$  была использована комплексная функция Ханкеля  $H_0(k_{xy}(\omega) \Delta R_{xy})$  с параметром  $k_{xy}(\omega)$ , равным собственному значению (7) однородной задачи. С учётом линейности волнового уравнения, при использовании в качестве функции Грина собственных функций однородного уравнения, результат их интегрирования (суммирования) должен также быть решением.

Полученное в [108] изображение фоновон-поляриционной волны, возбуждаемой в присутствии круглого островка маски падающим извне когерентным излучением лазера на частоте решётчного резонанса, также отлично описывается интегрированием функции Грина. Металлическая маска подковообразной формы, сформированная на поверхности кристаллического SiC, оказы-

вается источником сходящейся поверхностной волны [109], что может быть использовано при создании приборов поверхностной оптики в среднем ИК-диапазоне, подобно тому как это делается в оптике поверхностных плазмонных волн [110].

Возбуждение и распространение бегущих фоновон-поляриционных волн (диапазон длин волн 7–7,25 мкм) в нанотрубках нитрида бора, закреплённых на золотой подложке, исследованы в [111]. Экспериментально построен закон дисперсии (зависимость волнового вектора от частоты), отмечена роль шероховатостей подложки при возбуждении бегущих (стоячих) фоновон-поляриционных волн в такой одномерной структуре. Связь между продольными и поперечными модами решётчных колебаний в нанотрубке нитрида бора исследовалась с помощью AS NOM в работе [112]. Эксперимент отличался от традиционного использования AS NOM тем, что игла облучалась одновременно двумя лазерами (на частотах продольного и поперечного решётчных резонансов), и в оптическом отклике на одной длине волны заметно влияние другого лазера.

AS NOM был использован для получения карт распределения полей поверхностных волн в плазмонных структурах [62]. Плазмонные колебания возбуждали на длинах видимого диапазона волн (695–1250 нм) в золотых нанодисках диаметром 200–300 нм, расположенных на стеклянной подложке. Удачным экспериментальным приёмом в работе оказалось использование для возбуждения плазмонных колебаний в дисках s-поляризованного излучения с вектором  $\mathbf{E}$ , параллельным поверхности, в то время как излучение, рассеянное над диском зондирующей иглой, собирали в r-поляризации, когда вектор  $\mathbf{E}$  нормален к поверхности. С учётом того, что покрытая металлом игла имеет размер 5–10 мкм (в несколько десятков раз больше размера исследуемых дисков), её непосредственный отклик на возбуждающее излучение был бы при r-поляризованной накачке многократно больше, чем переизлучаемый ею электромагнитный отклик самих дисков.

Карта плазмон-поляриционных волн, возбуждаемых на золотых дипольных наномантеннах различного размера и конфигурации, получена в работе [113]. В работе [114] исследовалась плазмонная поляризация над элементами наномантенны типа "волновой канал" на длине волны 1064 нм. Аналогичные измерения, но на длине волны 9 мкм, проделаны в отношении металлической наномантенны в работе [115]. В этом случае образец также облучали снизу через прозрачную подложку, обеспечив поляризацию накачки, параллельную плоскости образца.

Тем не менее к картам распределения полей бегущей плазмон-поляриционной волны, полученным с помощью металлизированного зонда SNOM, приходится относиться критически. Предметом детектирования в AS NOM, как правило, являются высшие гармоники частоты колебаний иглы над поверхностью в сигнале фототока на выходе интерферометра. Как видно даже из простейшей модели "нанометровый шарик (игла) над плоской исследуемой поверхностью (образец)", описанной выражением (3), амплитуда рассеянного иглой света зависит от локального поля  $E_{\text{loc}}(\mathbf{r}_{\text{tip}})$  в точке расположения иглы и, в частности, от высоты иглы  $r_{\text{tip}z}$  над поверхностью. Поле бегущей поверхностной плазмон-поляриционной волны экспоненциально затухает по нормали к поверхности с масштабом порядка длины волны, и при размахе колеба-

ний иглы 150–200 нм нелинейность зависимости напряжённости поля от положения иглы начинает играть заметную роль даже без "электромагнитного касания" поверхности — высшие гармоники появляются в фототоке просто от того, что игла перемещается по вертикали из областей сильного поля в области слабого поля. В этом случае латеральное пространственное разрешение метода больше не определяется размерами "пятна контакта" острия иглы с образцом.

При исследовании *фонон-поляритонных* волн, вертикальный масштаб спада напряжённости которых составляет сообразно длине волны несколько микрометров, можно считать, что вертикальные колебания иглы практически не изменяют амплитуду действующего на неё поля. Ещё более сложной становится интерпретация собираемого сигнала при попытке учесть конечные размеры реальной иглы. С учётом соотношения размеров зонда и объекта, а также плазмонного характера колебаний одновременно в одном и в другом, измеряемым сигналом являются не *плазмонные колебания в наноструктуре, чуть искажаемые зондом*, а наоборот — *плазмонные колебания в зонде, чуть искажаемые наноструктурой*.

Хотя опубликованные результаты измерений и соответствуют в принципе ожиданиям, основанным на теоретических расчётах и дальнепольных экспериментах, измеренное SNOM-распределение поля отличается от действительного, а резонансы структур в присутствии зонда оказываются значительно (на 20–30 %) сдвинутыми по длине волны или совсем пропадают. В этом отношении *фонон-поляритонные* поверхностные волны предпочтительны как объект исследования ASНОМ. Размеры областей и число зарядов в образце, вовлечённых в распространение поляритонной волны, много больше, чем размеры металлической иглы, и к тому же заряженные центры кристаллической решётки образца колеблются в условиях решёточного резонанса, в отличие от электронов металла иглы.

На примере нанотрубки нитрида бора, использованной в качестве образца, в работе [61] показано, что детектируемый в фототоке сигнал высших гармоник частоты механических вертикальных колебаний иглы сильно зависит от крутизны спада локального электромагнитного поля вокруг объекта по мере удаления от него. В целом такое явление не встречает возражений. Сами кривые подвода для разных гармоник, представленные в статье, вполне убедительны. Однако использование для доказательства этого явления объекта, размер которого (100 нм) много меньше размеров зондирующей иглы (3–10 мкм), мы бы считали спорным.

Для уменьшения искажений, вносимых в плазмонные колебания маленькой (100 нм) золотой фольжки "огромной" (10–15 мкм) металлизированной зондирующей иглой, зонд в [116] был изготовлен из фуллереновой нанотрубки. Эта удачная и пионерская (2003 г.) работа позволила измерить распределение амплитуды и фазы плазмонных колебаний над золотым нанодиском, возбуждаемых падающей на него волной HeNe-лазера. Однако, судя по тому, что о нанодиске авторы рассуждают в статье преимущественно как о точечном диполе, взаимодействующем с диполем иглы, результаты сравнения измеренного sSNOM-распределения сигнала с точными расчётами плазмонных колебаний в нанодиске их не впечатлили.

Плазмонные волны наблюдались с помощью ASНОМ на графеновых структурах. В работе [95] была получена дисперсионная зависимость плазмон-поляритонных волн на графене. В работе [117] приложение электрического потенциала к слою графена, изолированного от подложки, позволило вследствие смещения уровня Ферми изменять массу электрически активных носителей (рис. 11). Вызванное этим изменение плазменной частоты и закона дисперсии плазмон-поляритонных волн наблюдалось по смещению точки резонанса в клиновом двумерном интерферометре Фабри–Перо, образованном узкой "косой" графена (угол раскрытия около 8°), лежащей на проводящей подложке Si, покрытой слоем диэлектрика SiO<sub>2</sub>. Приложение электрического потенциала к графену по отношению к подложке использовалось в [96, 117, 118], и это тоже приводило к изменению закона дисперсии для наблюдаемых с помощью ASНОМ плазмон-поляритонных поверхностных волн на графене.

Плазмон-поляритонные волны в [119] также возбуждались внешним монохроматическим излучением (использованная длина волны 10,8 мкм соответствует одной из линий CO<sub>2</sub>-лазера), падающим на графеновую косу. Эта коса имела угол раскрытия около 15° и толщину частично в двойной (1 мкм возле мыса), частично в один (далее) монослой графена. На этом изображении также видно повышение амплитуды стоячей поляритонной волны на участке косы, где ширина соответствует резонансу Фабри–Перо для поляритона. Отмечено, что длина волны и затухание поляритона отличаются для толщины в один и два монослоя. Тем не менее работа в основном посвящена отражению возбуждаемых поляритонных волн от границ плёнки и от границ кристаллических зёрен, которые сами тоже хорошо видны на ASНОМ-изображениях распределения амплитуды и фазы.

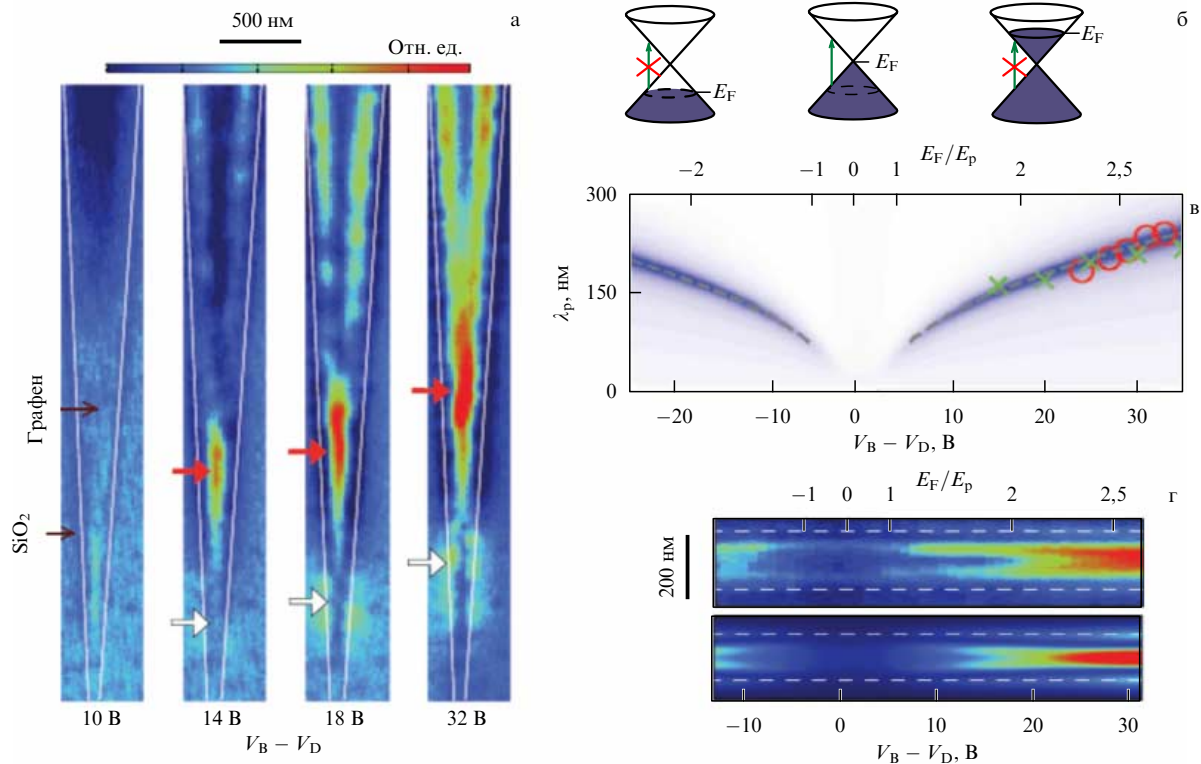
Особенностям электронного спектра графена, возникающим при периодической модуляции положения атомов в кристаллической решётке графена, посвящена работа [120]. При размещении графеновой плёнки на поверхности гексагональной решётки нитрида бора (имеющего почти равный период решётки) атомы графена в кристаллической решётке образуют муаровый узор из-за неполного соответствия периодов решётки, и это приводит к возникновению минизон.

#### 4. Сверхкороткие световые импульсы

Среди методик, в которых для регистрации сигнала используется интерференция излучения лазерной накачки со светом, рассеянным иглой, на особом месте стоит использование сверхкоротких световых импульсов. Наличие в системе ASНОМ интерферометра Майкельсона с регулируемой длиной опорного плеча наводит на мысль использовать перемещение опорного зеркала для изменения задержки лазерного импульса в системе регистрации.

В работе [68] в качестве источника света накачки использовался параметрический осциллятор с генерацией разностной частоты, накачиваемый импульсами Ti:Sa-лазера ( $\tau = 200$  фс,  $\lambda = 5–8$  мкм). Измеренные корреляционные зависимости сигнала от времени задержки прихода опорного импульса позволили получить спектры рассеяния иглы путём преобразования Фурье. В экспериментах был обнаружен "дозвон" острого зова





**Рис. 11.** (В цвете онлайн.) (а) Карта ASNOF-отклика (длина волны 11,06 мкм) графеновой косы на поверхности подложки Si/SiO<sub>2</sub> при различных потенциалах подложки. (б) Уровень заполнения зон в графене в зависимости от приложенного потенциала. (в) Зависимость резонансной длины волны плазмон-поляритона в графене от потенциала подложки, с учётом вклада внутри- и межзонных переходов (см. рис. 11б) в затухание плазмонов, (г) ASNOF-изображение полоски графена шириной ~ 200 нм в зависимости от потенциала подложки, полученное экспериментально на длине волны 10,6 мкм (верхняя карта) и вычисленное для этого случая теоретически (нижняя карта) [117].

лота на оптической частоте. Островок, в отличие от своих соседей, был связан с широкой золотой плёнкой на тефлоновой подложке оптимальным образом, в результате чего происходила, по-видимому, перекачка энергии плазмонных колебаний из основной плёнки в островок и обратно.

Спектр зондирующего лазерного импульса ( $\nu = 1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ ) перекрывает линии поглощения  $\nu_1 = 1160\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 = 1220\text{ см}^{-1}$  тефлона, обусловленные симметричными и антисимметричными колебаниями связи C–F. Построенные для различных задержек годинного импульса спектры (использовались фрагменты общей корреляционной кривой, выделяемые в ней стробом длительностью 200 фс) позволяют измерить время дефазировки колебаний в тефлоне, проявляющейся в пропадании соответствующего спектрального пика при определённой задержке. Показано, что для островков золота, которые иглой ASNOF (действующей в данном случае как металлическая штыревая антенна) оптимальным образом связаны с электромагнитным эфиром, время дефазировки  $T_2$  колебаний моды  $\nu_1$  тефлоновой подложки под ними уменьшается с обычных 680 до 610 фс или даже до 370 фс. В работе [68] отмечено, что уменьшение времени дефазировки молекулярных колебаний в образце коррелирует в целом с улучшением обеспечиваемого иглой ASNOF электромагнитного согласования между образцом и внешним излучением.

Сверхкороткие световые импульсы (накачка:  $\tau = 100\text{ фс}$ ,  $\lambda = 1,56\text{ мкм}$ , зондирующий импульс:  $\tau = 100\text{ фс}$ ,  $\lambda = 8,3\text{--}14,3\text{ мкм}$ ) были применены [121] для исследований графена на подложке SiO<sub>2</sub>. Спектры отклика иглы на зондирующий импульс были записаны над слоем SiO<sub>2</sub> тол-

щиной 300 нм на Si-подложке и нормированы на отклик Si, который прозрачен в этой области спектра и используется в качестве эталона. В спектральном ASNOF-отклике подложки видны пики решёточных колебаний SiO<sub>2</sub> с частотами  $\nu_\alpha = 1125\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_\beta = 785\text{ см}^{-1}$ . Затем на поверхность SiO<sub>2</sub> помещали графеновую плёнку и записывали отклик иглы над таким образцом. В основном он, что естественно с учётом малой толщины графена, повторяет спектр подложки SiO<sub>2</sub>, так что в дальнейших рассмотрениях использовали разницу в сигналах подложки с плёнкой и без неё. Показано, что на спектр этой разности сигналов влияет появление в графене плазмы свободных носителей, причём вклад "горячих" носителей (образованных импульсом накачки на длине волны 1,56 мкм) отличается от "холодных" носителей, концентрацией которых авторы управляют путём сдвига уровня Ферми в графене, подавая на него напряжение смещения относительно кремниевой подложки.

Рассмотрено влияние решёточных колебаний SiO<sub>2</sub> на закон дисперсии дираковских носителей в графене. Вес друдевского члена в диэлектрической функции графена, зависящий от концентрации носителей, описывает спектры отражения графена в целом удовлетворительно. Показано, что остывание плазмы носителей длится 1–2 пс (в [121] приведён график отклонения ASNOF-спектра графеновой плёнки от ASNOF-спектра пустой SiO<sub>2</sub>-подложки, проинтегрированного по всем длинам волн), причём время остывания отличается для разной толщины графена: один, два или три монослоя.

Остывание плазмы горячих носителей и соответствующее изменение плазмонных свойств образца InAs изучалось с помощью ASNOF в [122]. Энергии кванта

накачки ( $\lambda = 1,56$  мкм) было достаточно для возбуждения межзонных переходов в InAs и соответственно образования в полупроводнике плазмы горячих носителей. Спектр рассеяния иглой ASNOM излучения зондирующего импульса ( $\nu_{\text{probe}} = 600\text{--}2200$  см<sup>-1</sup>), приходящего с переменной задержкой, отражает появление в образце этих носителей, выражающееся в пиках плазменного отклика с максимумом  $\nu = 600\text{--}900$  см<sup>-1</sup>, положение которого зависит от уровня накачки, поскольку плазменная частота зависит от концентрации. Длительность импульса обоих лазеров составляла 200 фс. Изменение задержки в пределах 30 пс позволило вычислить по спектрам историю изменения плазменной частоты в системе и коэффициента отражения полупроводника (оба параметра демонстрируют сумму двух экспоненциальных спадов с постоянными времени около 1 и 64 пс).

## 5. Спектроскопия с помощью ASNOM

Выше рассматривались преимущественно работы, в которых детектирование рассеянного света осуществлялось на длине волны возбуждающего излучения (в том числе с перестраиваемым источником). В этих схемах оптическое гомо- и гетеродинамирование позволяет значительно увеличить чувствительность фотоприёмника за счёт интерференции рассеянной зондирующей иглой волны с относительно сильным когерентным лучом накачки. Между тем ASNOM как прибор допускает и другой, весьма широкий класс оптических измерений: спектроскопию люминесценции и комбинационного рассеяния [123–130]. Зондирующая игла, выступая в качестве микроантенны и имея к тому же остриё малых размеров, обеспечивает весьма эффективную связь волновых полей, прилетающих из внешнего мира и/или излучаемых вовне, с нанобъектом на поверхности образца.

### 5.1. Комбинационное рассеяние TERS

Усиление с помощью зондирующей иглы напряжённости локального поля, приложенного непосредственно к объекту, по сравнению с падающим полем возбуждающего лазерного излучения позволяет увеличить эффективность комбинационного рассеяния (КР, или Raman scattering) объектами, расположенными непосредственно под остриём иглы. В одной из первых работ [131], посвящённых TERS (Tip-Enhanced Raman Scattering), для регистрации спектра КР родамина-6G дополнительно к усилению поля на острие иглы использовали тонкую островковую Ag-плёнку, притом освещаемую снизу, в расчёте на известный эффект гигантского комбинационного рассеяния (SERS — Surface-Enhanced Raman Scattering). Результатом работы стала демонстрация заметного увеличения сигнала в присутствии кантилеверной Si-иглы, покрытой слоем серебра. Радиус острия составлял при этом 40 нм.

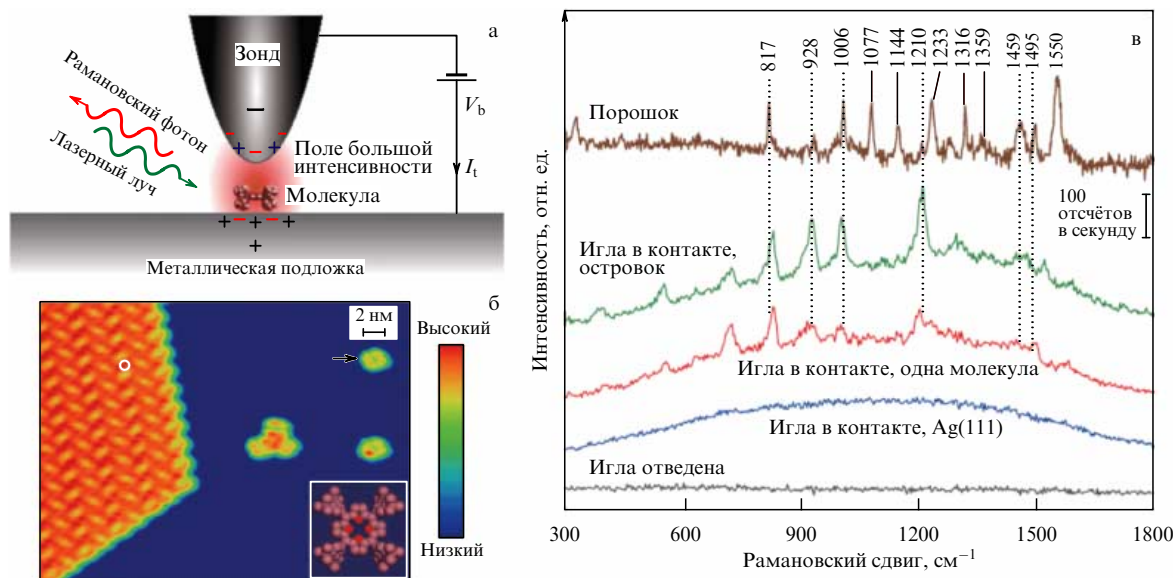
Аналогичный (как оказалось, не оптимальный) подход к облучению был применён в работе [132] с использованием апертурной (оптоволокно на камертоне) модификации SNOM. Луч лазера на длине волны 488 нм авторы фокусировали на подложку снизу и тоже возлагали надежды на SERS в отношении дополнительного усиления сигнала. Тем не менее была продемонстрирована возможность наблюдать спектры КР красителя *Brilliant Cresil Blue*, причём спектры исчезали при отводе

иглы от поверхности. В работе получены также спектры КР фуллерена C<sub>60</sub>. В целом преимущества безапертурной модификации SNOM перед "классической" апертурной сравнение этих первых работ не доказало.

В работе [133] (на этот раз безапертурный вариант SNOM) продемонстрировано возникновение/исчезновение пика КР тонкого слоя серы в присутствии/отсутствии иглы, и также получен спектр фуллерена C<sub>60</sub>, исходно расположенного на слюде, а затем прилипшего на остриё иглы. Комбинационное рассеяние, усиленное иглой, позволяет повысить сечение рассеяния исследуемой молекулы на 7–8 порядков [24], что, по оценкам в цитируемой работе, соответствует примерно 100 молекулам. На примере красителя *Malachite Green* в системе TERS, основанной на туннельном датчике обратной связи по высоте, показано, что сигнал КР возникает при касании и исчезает при отводе. Показано также, что резкое увеличение сечения взаимодействия молекулы со светом приводит к заметному уширению регистрируемых в спектре КР линий.

В работе [24] отмечено также выцветание красителя под действием сфокусированного на него иглой излучения большой интенсивности. Аналогичные результаты (ионы CN<sup>-</sup> на золоте, *Malachite Green isothiocyanate* на золоте, платиновая игла) показаны в [134]. С учётом того, что сигнал комбинационного рассеяния обычно слаб (так, в апертурных SNOM [135] накопление карты спектров КР на растре размерностью 32 × 32 точки потребовало 10 ч, в [136] сообщается о времени сканирования 9 ч), безапертурная модификация SNOM может дать заметный выигрыш в сигнале. Безапертурная модификация SNOM (оснащённая топографической обратной связью STM-типа) требует [137] времени накопления 3 с на спектр и обеспечивает получение спектра одиночной молекулы (рис. 12).

Методика TERS широко применяется и для исследования биологических объектов. На изображении клеток *Staphylococcus epidermidis* ATCC 35984 получены спектры КР, записанные в нескольких точках [138]. Изменения спектров КР позволяют предположить, что белки перемещаются в пределах мембраны на 20–200 нм. В работе [138] приведена также таблица спектрального положения пиков различных биологических молекул. На карте цитокератин-позитивных эпителиальных клеток волосяной луковицы человека [139], записанной с помощью TERS, проведено сравнение результатов с микроرامановским сканированием [128]. Показано, что разрешающая способность TERS лучше в несколько десятков раз. Запись спектров КР белка *cytochrome c*, содержащего железо в разной степени окисления (Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>), на TERS-изображении одиночной митохондрии [140], при котором шаг записи последовательных спектров составлял 8 нм, уверенно показала изменение степени окисления железа в белке при переходе от одной области изображения к другой. Предпринимаются успешные попытки спектроскопического сканирования ДНК. Принципиальная возможность различать аминокислоты по спектру с помощью TERS продемонстрирована на тимине и цитозине [141] в 2006 г. Спектры аденина, тимина, гуанина и цитозина в пикомолярных количествах получены с помощью TERS также в [142]. Сообщалось о секвенировании РНК с помощью TERS-микроскопии [143], хотя и отмечена недостаточная разрешающая способность использованных зондов.



**Рис. 12.** (а) Схема эксперимента, (б) топография поверхности Ag(111) с монослоем meso-tetrakis(3,5-di-tertiarybutylphenyl)-porphyrin ( $H_2TBPP$ ), полученная в режиме STM-контакта (120 мВ, 500 нА), (в) спектры TERS над разными точками образца, записанные в режиме рабочего STM-контакта: над островком из молекул  $H_2TBPP$ , над одиночной молекулой, над серебром Ag(111) подложки. Для сравнения приведены спектры, собираемые с иглой, отведённой от поверхности на 5 нм, или традиционной КР-спектроскопией порошка [137].

Поскольку биологические молекулы предназначены для функционирования в воде, для биологов крайне важно обеспечить работу микроскопа TERS в жидкости. Предпринимаются успешные попытки технически решить эту задачу [144].

Следует отметить, что в системах SNOM возможны градиентные эффекты [145], обусловленные неоднородностью поля вблизи острия иглы, и полученные спектры могут отличаться от результатов классической спектроскопии, когда исследуемая молекула находится в однородном поле волны накачки. Правила оптического перехода и запреты, налагаемые симметрией волновых функций молекулы, могут в методике TERS заметно отличаться от классических.

Комбинационное рассеяние предоставляет некоторую свободу в геометрии эксперимента по сравнению с "упругим" рассеянием иглой. Поляризация накачки и стоковой компоненты не обязательно должны совпадать. Между тем дипольные колебания в зондирующей игле наиболее эффективно взаимодействуют с внешними световыми волнами в случае, когда они направлены вдоль иглы, и это следует всё же иметь в виду. Сканирующие системы, специально разработанные для режима ASNOM [99], предусматривают подвод и отвод оптического излучения с оптимальных направлений (как правило, и не с одного). В случае доработки для использования в ASNOM-режиме уже имеющейся AFM-головки возможности экспериментатора могут быть ограничены. В работах [146, 147] излучение накачки направлялось на образец через изнанку прозрачной подложки (снизу, в традиционной для микроскопии геометрии), а для увеличения эффективности взаимодействия волновых мод с иглой предложено использовать радиально-поляризованный свет и светосильный объектив с большой долей косо падающих лучей.

Поскольку взаимодействие колебаний электронной плотности в исследуемом объекте с дипольными колебаниями в зондирующей игле для систем TERS ничем

принципиально не отличается от других модификаций ASNOM, разрешающая способность в плоскости образца и тут определяется радиусом острия иглы. Она составляет в разных экспериментах 10 нм [138], 10–20 нм [141], 20 нм [148], 40 нм [147], 50 нм [131], 55 нм [132], 100 нм [24, 134]. В любом случае можно утверждать, что пространственное разрешение TERS многократно превосходит разрешение традиционной КР-микроскопии, ограниченное пределом Аббе в доли рабочей длины волны.

## 5.2. Фотолюминесценция

Работоспособность ASNOM при сборе спектров люминесценции квантовых точек CdSe в ZnS продемонстрирована в [149]. В работе приведены кривые подвода, указывающие на явное (до 10 раз) возрастание собираемого сигнала фотолюминесценции при расстоянии игла – поверхность менее 5 нм. Показано, что в плоскости образца разрешающая способность по оптическому сигналу равна 10 нм. Аналогичные квантовые точки CdSe/ZnS с типичным диаметром 4 нм использовались для измерений в [150]. Показано, что при использованной плотности квантовых точек  $14 \text{ мкм}^{-2}$  ASNOM уверенно различает отдельные квантовые точки на изображениях. В работе [151] исследована зависимость фотолюминесценции квантовой точки CdSe/ZnS от расстояния игла – объект для кремниевого зонда, зонда, покрытого золотом, и самодельной иглы из фуллереноподобной углеродной нанотрубки. Характерное расстояние, при котором вероятность люминесценции резко возрастает, равно приблизительно 7–10 нм. В работе отмечено, что наличие металлизированной иглы вблизи квантовой точки заметно повышает квантовый выход одних состояний (в свободной квантовой точке обычно довольно слабых) и, по-видимому, понижает квантовый выход других (которые в отсутствие зонда, наоборот, доминируют). Изменение квантового выхода различных состояний квантовой точки CdSe/ZnS в зависимости от близости углеродной нанотрубки описано также в [152].

Регистрация спектра флуоресценции одиночной молекулы [153] с помощью золотого шарика диаметром 80 нм, закреплённого на кончике оптоволоконного зонда, демонстрирует достаточную чувствительность и разрешающую способность ASНОМ. В работе исследовалась также зависимость сигнала от расстояния иглы – объект (резкое увеличение сигнала на кривой подвода происходит на расстоянии около 15 нм), а также форма изображений, получаемых от заведомо точечного источника. Форма регистрируемого пятна имеет явную "дипольную" симметрию, указывая на то, что одна из поляризаций вдоль поверхности образца предпочтительнее другой. Для улучшения согласования падающей волны и колебаний в диполе зонда в объективе был использован радиально-поляризованный свет. Показано [154], что у сканирующей системы, предназначенной для размещения образца и зонда в воде, чувствительность тоже достаточна для спектроскопии одиночной молекулы. Система ASНОМ для сканирования и спектроскопии люминесценции (с иглой, закреплённой на камертоне) описана также в [155]. Следует отметить, что неудачно выбранная геометрия прибора (облучающий и собираемый световые пучки направлены вдоль оси иглы) ограничивает качество собираемых двухфотонных спектров, однако растровое сканирование рассеяния (использующее гораздо более сильный сигнал) обеспечивает весьма чистые изображения.

## 6. Выводы. Заключение

Микроскопия ближнего оптического поля (и, в особенности, безапертурная) как метод исследования оптического отклика нанобъектов предложила, как казалось до 1986 г., немислимое: обеспечить адресный оптический доступ к области, размер которой сколь угодно меньше, чем длина световой волны. В действительности речь идёт всего лишь о замене принципа приложения электромагнитного поля к объекту. От волнового принципа (который, как и вся волновая оптика/радиофизика, действительно не допускает фокусировки волны в область пространства, заметно меньшую длины волны) исследователи перешли на передачу сигнала по проводу, который может быть подведён к исследуемому объекту с точностью, определяемой размером острия щупа. На частоте промышленного тока 50 Гц, при длине волны 6000 км, равной радиусу земного шара, никого не удивляет возможность нащупать вольтметром провод в розетке с точностью до миллиметра.

Зонд ASНОМ (металлизируемая игла стандартного AFM) является исключительно эффективным инструментом согласования внешних электромагнитных волн с локальными полями вблизи нанобъекта. Локальное поле в области острия превосходит напряжённость поля возбуждающей световой волны на 4–5 порядков, что позволяет осуществлять спектроскопию одиночных молекул. Аналогичным образом повышается и эффективность излучения (люминесценции или КР) одиночной молекулы во внешнее пространство.

В силу простоты принципа работы (дипольная штыверевая антенна, через ёмкостный зазор подключённая к заземлённой поверхности), ASНОМ допускает использование простых аналитических моделей, которые позволяют в большинстве случаев количественно описать происходящие явления, а в случае использования более

детальных численных моделей оперативно проверить их результаты "из соображений здравого смысла".

Измеряемым сигналом в ASНОМ "упругого" рассеяния света (без изменения длины волны) является произведение двух величин: локального поля, действующего на иглу, и эффективной поляризуемости иглы в присутствии поверхности, обусловленной локальным значением диэлектрической проницаемости образца. Во многих случаях один из этих факторов можно считать постоянным (и интерпретировать собираемый сигнал как карту изменения другого из факторов), однако не следует забывать, что одновременные изменения обоих членов в произведении (3) могут существенно затруднить интерпретацию результатов.

Следует помнить, что неоднородность поля вблизи острия может изменить правила отбора для квантовых переходов в исследуемой молекуле (известные в классической оптике по опыту приложения однородного поля падающей/излучаемой световой волны).

### 6.1. Как должен выглядеть "идеальный" ASНОМ?

С точки зрения приборостроения современная система ASНОМ должна, по-видимому, удовлетворять следующим требованиям:

— должна включать в себя сканирующую головку, подобную головке AFM, допускающую оптический доступ к острию иглы, притом желательнее под углом  $20^\circ - 30^\circ$  к исследуемой поверхности. Для работы датчика касания при сканировании вполне неплохо зарекомендовал себя AFM-режим TappingMode<sup>TM</sup>. Между тем режим JumpingMode<sup>TM</sup> нерезонансного периодического подвода иглы открывает дополнительные возможности для ASНОМ, хотя, возможно, и ценой потери быстродействия,

— объектив, фокусирующий возбуждающий луч на иглу и собирающий рассеянное иглой излучение, должен быть зеркальным (чтобы не губить способность ASНОМ работать одновременно в ближнем, среднем, дальнем ИК и видимом диапазонах) [156]. Он должен обеспечивать возможность грубого и точного позиционирования фокуса по отношению к игле, с учётом неточности положения игл при их замене,

— оптическая схема должна включать в себя интерферометр (предпочтительно Майкельсона) для повышения уровня сигнала за счёт оптического гомо(гетеро)динирования. Опорное плечо интерферометра должно допускать изменение длины по крайней мере на половину рабочей длины волны, с периодом модуляции порядка нескольких миллисекунд. Электроника, детектирующая ближнепольную компоненту сигнала в фототоке, должна использовать по крайней мере два положения зеркала опорного луча (две фазы гомодинирующего сигнала), чтобы раскрыть в полной мере способность ASНОМ измерять одновременно амплитуду и фазу сигнала. Возможно дополнительное присутствие в интерферометре элемента, позволяющего изменить длину второго плеча на несколько сантиметров, для того чтобы обеспечить изменение задержки зондирующего светового импульса по отношению к сигнальному в случае работы со сверхкороткими световыми импульсами или в случае использования интерферометра Майкельсона в качестве фурье-спектрометра при измерениях "неупругого" оптического отклика объектов (люминесценции и КР),

— система должна включать в себя лазер, работающий на интересующих экспериментатора длинах волн, желательно с возможностью перестройки по длине волны; при этом излучение лазера должно быть стабильным по мощности, монохроматическим и иметь чистую поперечную структуру  $TEM_{00}$ , поскольку от этого зависят шумовые вариации регистрируемого оптическим гомодинированием сигнала.

Во многих экспериментах может также оказаться полезной возможность подать электрический сигнал (сигналы) на образец, возможность нагрева или охлаждения образца, возможность наполнить оптический путь непоглощающим газом.

Все эти требования осуществимы, и эти элементы уже присутствуют, вместе или порознь, в удачных конструкциях самодельных ASNOM. Промышленно выпускает системы ASNOM фирма Neaspec GmbH (Германия), и у её приборов есть только один существенный недостаток — цена.

**Благодарности.** Один из авторов пользуется случаем поблагодарить Ф. Кайлманна как учителя и Р. Хилленбранда за его помощь в обучении методике безапертурной ближнепольной микроскопии.

## Список литературы

- Pohl D W, Denk W, Lanz M *Appl. Phys. Lett.* **44** 651 (1984)
- Binnig G, Rohrer H "Scanning tunneling microscope", US Patent 4,343,993 (1982); <http://www.google.com/patents/US4343993>
- Dürig U, Pohl D W, Rohner F *J. Appl. Phys.* **59** 3318 (1986)
- Betzig E et al. *Biophys. J.* **49** 269 (1986)
- Betzig E et al. *Science* **251** 1468 (1991)
- Obermüller C, Karrai K *Appl. Phys. Lett.* **67** 3408 (1995)
- Bethe H A *Phys. Rev.* **66** 163 (1944)
- Novotny L, Hafner C *Phys. Rev. E* **50** 4094 (1994)
- Valaskovic G A, Holton M, Morrison G H *Appl. Opt.* **34** 1215 (1995)
- Cherkun A P et al. *Rev. Sci. Instrum.* **77** 033703 (2006)
- Wickramasinghe H, Williams C, "Apertureless near field optical microscope", US Patent 4,947,034 (1990); <http://www.google.com/patents/US4947034>
- Zenhausern F, Martin Y, Wickramasinghe H K *Science* **269** 1083 (1995)
- Inouye Y, Kawata S *Opt. Lett.* **19** 159 (1994)
- Hamann H F, Gallagher A, Nesbitt D J *Appl. Phys. Lett.* **73** 1469 (1998)
- Martin Y, Zenhausern F, Wickramasinghe H K *Appl. Phys. Lett.* **68** 2475 (1996)
- Bek A, Vogelgesang R, Kern K *Rev. Sci. Instrum.* **77** 043703 (2006)
- Bridger P M, McGill T C *Opt. Lett.* **24** 1005 (1999)
- Denk W, Pohl D W *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** 510 (1991)
- Novotny L, Hecht B *Principles of Nano-Optics* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2006)
- Novotny L, Stranick S *J. Annu. Rev. Phys. Chem.* **57** 303 (2006)
- Binnig G, Quate C F, Gerber Ch *Phys. Rev. Lett.* **56** 930 (1986)
- Ordal M A et al. *Appl. Opt.* **24** 4493 (1985)
- Martin O J F, Girard C *Appl. Phys. Lett.* **70** 705 (1997)
- Neacsu C C et al. *Phys. Rev. B* **73** 193406 (2006)
- Cvitkovic A, Ocelic N, Hillenbrand R *Opt. Exp.* **15** 8550 (2007)
- Renger J et al. *J. Opt. Soc. Am. A* **21** 1362 (2004)
- Zhang L M et al. *Phys. Rev. B* **85** 075419 (2012)
- Cvitkovic A et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 060801 (2006)
- Brehm M et al. *Opt. Exp.* **16** 11203 (2008)
- Jin J *The Finite Element Method in Electromagnetics* 3rd ed. (Hoboken, NJ: John Wiley and Sons Inc., 2014)
- Леонтович М А, Левин М Л *ЖТФ* **14** 481 (1944)
- Ramo S, Whinnery J R *Fields and Waves in Modern Radio* (New York: J. Wiley and Sons, 1944); Пер. на русск. яз.: Рамо С, Уиннери Дж *Поля и волны в современной радиотехнике* (М.—Л.: Гостехиздат, 1948)
- Jackson J D *Classical Electrodynamics* 3rd ed. (New York: Wiley, 1999)
- Novotny L, Bian R X, Xie X S *Phys. Rev. Lett.* **79** 645 (1997)
- Zayats A V *Opt. Commun.* **161** 156 (1999)
- Martin Y C, Hamann H F, Wickramasinghe H K *J. Appl. Phys.* **89** 5774 (2001)
- Madrazo A et al. *J. Opt. Soc. Am. A* **15** 109 (1998)
- Hillenbrand R, Keilmann F *Appl. Phys. B* **73** 239 (2001)
- Mie G *Ann. Physik* **330** 377 (1908)
- McLeod A S et al. *Phys. Rev. B* **90** 085136 (2014)
- Huber A et al. *Adv. Mater.* **19** 2209 (2007)
- Keilmann F, Hillenbrand R *Philos. Trans. Math. Phys. Eng. Sci.* **362** 787 (2004)
- Осадько И С *УФН* **180** 83 (2010); Osad'ko I S *Phys. Usp.* **53** 77 (2010)
- Knoll B, Keilmann F *Nature* **399** 134 (1999)
- Taubner T, Keilmann F, Hillenbrand R *Opt. Exp.* **13** 8893 (2005)
- Hillenbrand R, Keilmann F *Phys. Rev. Lett.* **85** 3029 (2000)
- Huber A et al. *Nano Lett.* **6** 774 (2006)
- Batchelder J S, Taubenblatt M A *Appl. Phys. Lett.* **55** 215 (1989)
- Vaez-Iravani M, Toledo-Crow R *Appl. Phys. Lett.* **62** 1044 (1993)
- Ignatovich F V, Novotny L *Phys. Rev. Lett.* **96** 013901 (2006)
- Taubner T, Hillenbrand R, Keilmann F *J. Microsc.* **210** 311 (2003)
- Gomez L et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **23** 823 (2006)
- Stebounova L, Akhremitchev B B, Walker G C *Rev. Sci. Instrum.* **74** 3670 (2003)
- Казанцев Д В, Казанцева Е А *ИТЭ* (5) 120 (2014)
- Taubner T, Keilmann F, Hillenbrand R *Nano Lett.* **4** 1669 (2004)
- Kazantsev D, Ryssel H *Appl. Phys. A* **113** 27 (2013)
- Zhong Q et al. *Surf. Sci. Lett.* **290** L688 (1993)
- Labardi M, Patanè, Allegrini M *Appl. Phys. Lett.* **77** 621 (2000)
- Maghelli N et al. *J. Microsc.* **202** 84 (2001)
- Hillenbrand R, Knoll B, Keilmann F *J. Microsc.* **202** 77 (2001)
- Wang L, Xu X G *Nature Commun.* **6** 9973 (2015)
- Esteban R et al. *Nano Lett.* **8** 3155 (2008)
- Ocelic N, Huber A, Hillenbrand R *Appl. Phys. Lett.* **89** 101124 (2006)
- Xu X G et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 1836 (2012)
- Pollard B et al. *Nature Commun.* **5** 3587 (2014)
- Kazantsev D "Artifact-free data recovery system for an ASNOM application", arXiv:1307.2563
- Bechtel H A et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 7191 (2014)
- Xu X G, Raschke M B *Nano Lett.* **13** 1588 (2013)
- Xu X G, Gilburd L, Walker G C *Appl. Phys. Lett.* **105** 263104 (2014)
- Huth F et al. *Nano Lett.* **12** 3973 (2012)
- Stiegler J M et al. *ACS Nano* **5** 6494 (2011)
- Berweger S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **135** 18292 (2013)
- Amenabar I et al. *Nature Commun.* **4** 2890 (2013)
- Huth F et al. *Nature Mater.* **10** 352 (2011)
- Albrecht T R et al. *J. Appl. Phys.* **69** 668 (1991)
- Dürig U, Steinauer H R, Blanc N *J. Appl. Phys.* **82** 3641 (1997)
- Giessibl F J *Rev. Mod. Phys.* **75** 949 (2003)
- Elings V, Gurley J "Jumping probe microscope", US Patent 5,266,801 (1993)
- Drude P *Ann. Physik* **306** 566 (1900)
- Wada N et al. *J. Non-Cryst. Solids* **43** 7 (1981)
- Brendel R, Bormann D *J. Appl. Phys.* **71** 1 (1992)
- Kim Z H et al. *Nano Lett.* **7** 2258 (2007)
- Xu X G et al. *J. Phys. Chem. C* **120** 1945 (2016)
- von Ribbeck H-G et al. *Opt. Exp.* **16** 3430 (2008)
- Huber A J et al. *Nano Lett.* **8** 3766 (2008)
- Zhan H et al. *Appl. Phys. Lett.* **91** 162110 (2007)
- Stiegler J M et al. *Nano Lett.* **10** 1387 (2010)
- Hubert C, Levy J *Appl. Phys. Lett.* **73** 3229 (1998)
- Lucas I T et al. *Nano Lett.* **15** 1 (2015)
- Stebounova L V et al. *J. Appl. Phys.* **101** 124306 (2007)
- Taniguchi K, Kanemitsu Y *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 575 (2005)
- Yang H U et al. *Rev. Sci. Instrum.* **84** 023701 (2013)
- Brehm M et al. *Nano Lett.* **6** 1307 (2006)
- Taubner T, Hillenbrand R, Keilmann F *Appl. Phys. Lett.* **85** 5064 (2004)



95. Fei Z et al. *Nano Lett.* **11** 4701 (2011)
96. Fei Z et al. *Nano Lett.* **15** 4973 (2015)
97. Taubner T et al. *Science* **313** 1595 (2006)
98. Казанцев Д В *Письма в ЖЭТФ* **83** 380 (2006); Kazantsev D V *JETP Lett.* **83** 323 (2006)
99. Kazantsev D V, Ryszel H *Mod. Instrum.* **2** (2) 33 (2013)
100. Huber A, Ocelic N, Kazantsev D, Hillenbrand R *Appl. Phys. Lett.* **87** 081103 (2005)
101. Barron T H K *Phys. Rev.* **123** 1995 (1961)
102. Ruppin R, Englman R *Rep. Prog. Phys.* **33** 149 (1970)
103. Mills D L, Burstein E *Rep. Prog. Phys.* **37** 817 (1974)
104. Bimberg D et al. *Physics of Group IV Elements and III-V Compounds. Physik der Elemente der IV. Gruppe und der III-V Verbindungen* (Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relations, Vol. 17, Pt. 1) (Berlin: Springer, 1981)
105. Sasaki Y et al. *Phys. Rev. B* **40** 1762 (1989)
106. Zayats A V, Smolyaninov I I, Maradudin A A *Phys. Rep.* **408** 131 (2005)
107. Rockstuhl C, Salt M G, Herzog H P J. *Opt. Soc. Am. B* **22** 481 (2005)
108. Huber A, Ocelic N, Hillenbrand R *J. Microscopy* **229** 389 (2008)
109. Huber A J et al. *Appl. Phys. Lett.* **92** 203104 (2008)
110. Krenn J R et al. *J. Microscopy* **209** 167 (2003)
111. Xu X G et al. *Nature Commun.* **5** 4782 (2014)
112. Gilburd L et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 289 (2016)
113. Schnell M et al. *Nature Photon.* **3** 287 (2009)
114. Dorfmueller J et al. *Nano Lett.* **11** 2819 (2011)
115. Schnell M et al. *J. Phys. Chem. C* **114** 7341 (2010)
116. Hillenbrand R et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 368 (2003)
117. Chen J et al. *Nature Lett.* **487** 77 (2012)
118. Fei Z et al. *Nature Nanotechnol.* **8** 821 (2013)
119. Gerber J A et al. *Phys. Rev. Lett.* **113** 055502 (2014); arXiv:1404.4668
120. Ni G X et al. *Nature Mater.* **14** 1217 (2015)
121. Wagner M et al. *Nano Lett.* **14** 894 (2014)
122. Wagner M et al. *Nano Lett.* **14** 4529 (2014)
123. Pettinger B, in *Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications* (Topics in Applied Physics, Vol. 103, Eds K Kneipp, M Moskovits, H Kneipp) (Berlin: Springer, 2006) p. 217
124. Young M A, Dieringer J A, Van Duyne R P, in *Tip Enhancement* (Eds S Kawata, V M Shalaev) (Amsterdam: Elsevier, 2007) p. 1
125. Bailo E, Deckert V *Chem. Soc. Rev.* **37** 921 (2008)
126. Deckert V J. *Raman Spectrosc.* **40** 1336 (2009)
127. Domke K F, Pettinger B *ChemPhysChem* **11** 1365 (2010)
128. Treffer R et al. *Biochem. Soc. Trans.* **40** 609 (2012)
129. Kumar N et al. *EPJ Tech. Instrum.* **2** 1 (2015)
130. Tarun A et al. *Rev. Sci. Instrum.* **79** 013706 (2008)
131. Hayazawa N et al. *Opt. Commun.* **183** 333 (2000)
132. Stöckle R M et al. *Chem. Phys. Lett.* **318** 131 (2000)
133. Anderson M S *Appl. Phys. Lett.* **76** 3130 (2000)
134. Pettinger B et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 096101 (2004)
135. Jahncke C L, Paesler M A, Hallen H D *Appl. Phys. Lett.* **67** 2483 (1995)
136. Webster S, Smith D, Batchelder D *Vibrat. Spectrosc.* **18** 51 (1998)
137. Zhang R et al. *Nature* **498** 82 (2013)
138. Neugebauer U et al. *ChemPhysChem* **7** 1428 (2006)
139. Tiede S et al. *Stem Cells* **27** 2793 (2009)
140. Bohme R et al. *Chem. Commun.* **47** 11453 (2011)
141. Rasmussen A, Deckert V J. *Raman Spectrosc.* **37** 311 (2006)
142. Domke K F, Zhang D, Pettinger B J. *Am. Chem. Soc.* **129** 6708 (2007)
143. Bailo E, Deckert V *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 1658 (2008)
144. Schmid T et al. *J. Raman Spectrosc.* **40** 1392 (2009)
145. Ayars E J, Hallen H D, Jahncke C L *Phys. Rev. Lett.* **85** 4180 (2000)
146. Dorn R, Quabis S, Leuchs G *Phys. Rev. Lett.* **91** 233901 (2003)
147. Hayazawa N, Saito Y, Kawata S *Appl. Phys. Lett.* **85** 6239 (2004)
148. Domke K F, Zhang D, Pettinger B J. *Am. Chem. Soc.* **128** 14721 (2006)
149. Gerton J M et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 180801 (2004)
150. Xie C et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 143117 (2006)
151. Shafran E, Mangum B D, Gerton J M *Phys. Rev. Lett.* **107** 037403 (2011)
152. Shafran E, Mangum B D, Gerton J M *Nano Lett.* **10** 4049 (2010)
153. Anger P, Bharadwaj P, Novotny L *Phys. Rev. Lett.* **96** 113002 (2006)
154. Frey H G, Paskarbeit J, Anselmetti D *Appl. Phys. Lett.* **94** 241116 (2009)
155. Nowak D B, Lawrence A J, Sánchez E J *Appl. Opt.* **49** 6766 (2010)
156. Hillenbrand R, Keilmann F "Spiegeloptik für nahfeldoptische Messungen", DE Patent App. DE200,610,002,461 (2007); <https://www.google.com/patents/DE1020060002461A1?cl=ru>

### Apertureless near-field optical microscopy

D.V. Kazantsev<sup>(1)</sup>, E.V. Kuznetsov<sup>(2)</sup>, S.V. Timofeev<sup>(2)</sup>, A.V. Shalaev<sup>(2)</sup>, E.A. Kazantseva<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> National Research Center "Kurchatov Institute", A.I. Alikhanov Institute of Theoretical and Experimental Physics, ul. B. Cherevushkinskaya 25, 117218 Moscow, Russian Federation

<sup>(2)</sup> NT-MDT Spectrum Instruments: "NT-MDT", proezd 4922, 4/3, 124460 Zelenograd, Moscow, Russian Federation

<sup>(3)</sup> Moscow Technological University, prosp. Vernadskogo 78, 119454 Moscow, Russian Federation

E-mail: <sup>(1)</sup> kaza@itep.ru, <sup>(2)</sup> kuznetsov@ntmdt.ru, sergey\_t@ntmdt.ru, shalaev@ntmdt.ru, <sup>(3)</sup> kanele19@gmail.com

This paper discusses the operating principles of the Apertureless Scanning Near-field Optical Microscope (ASNOM), in which the probe acts as a rod antenna and its electromagnetic radiation plays a role of the registered signal. The phase and amplitude of the emitted wave vary depending on the 'grounding conditions' of the antenna tip at the sample point under study. The weak radiation from a tiny (2–15 μm long) tip is detected using optical homo- and heterodyning and the nonlinear dependence of the tip polarizability on the tip-surface distance. The lateral resolution of ASNOM is determined by the tip curvature radius (1–20 nm) regardless of the wavelength (500 nm–100 μm). Capabilities of ASNOM are shown to provide surface optical map with nanometer resolution and to carry out spectral- and time-resolved measurements in a selected point of sample.

**Keywords:** scanning near-field microscopy, Raman scattering, nanostructures, ASNOM

PACS numbers: **07.60.-j**, **07.79.Fc**, **61.46.-w**, **68.37.Ps**, **68.65.Pq**, **85.30.De**, **87.64.-t**

Bibliography — 156 references

Received 15 April 2016, revised 24 May 2016

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **187** (3) 277–295 (2017)

*Physics – Uspekhi* **60** (3) (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.05.037817>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.05.037817>