

Безапертурная ближнепольная микроскопия упругого рассеяния света

Д.В. Казанцев, Е.А. Казанцева

В настоящем обзоре отражены успехи, достигнутые в последние годы с помощью безапертурного сканирующего микроскопа ближнего оптического поля (ASNOМ), работающего в режиме упругого рассеяния света (sSNOM). Рассмотрены принципы работы прибора, технические приёмы, искажения и шумы, характерные для методики sSNOM, теоретические модели, используемые в методике. Получили развитие методы детектирования воздействия зондирующего поля на образец под иглой (например, термическое расширение), появилось заметное число исследований в терагерцевом или СВЧ-диапазоне. Развивается успех в материал-контрастном изображении поверхности, ведутся спектроскопические исследования областей поверхности нанометровых размеров. Приведены достижения в изображении бегущих и стоячих плазмон- и фонон-поляритонных волн над поверхностью твёрдого тела и над двумерными объектами, в том числе ван-дер-ваальсовыми материалами и графеном. Обнаружена гибридизация плазмонных поверхностных волн за счёт взаимодействия носителей заряда в тонком 2D-объекте с носителями в подложке. Пространственное разрешение прибора (1–20 нм) за последние 5–8 лет практически не изменилось.

Ключевые слова: микроскопия ближнего оптического поля, наноструктуры, спектроскопия, ASNOМ, sSNOM

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

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.02.039652>

Содержание

1. Структура обзора (631).
2. Введение (631).
 - 2.1. Три источника и три составные части СЗМ.
 - 2.2. Микроскопия ближнего оптического поля.
 - 2.3. Недостатки апертурного SNOM.
3. Принцип работы ASNOМ (634).
 - 3.1. Различные названия безапертурного ASNOМ.
 - 3.2. Разрешающая способность ASNOМ.
4. ASNOМ упругого рассеяния света (sSNOM) (634).
 - 4.1. Электродинамика иглы sSNOM.
 - 4.2. Другие теоретические модели иглы–образца.
 - 4.3. Увеличение амплитуды поля под иглой.
5. Устройство sSNOM (637).
 - 5.1. Выделение полезного сигнала в фототоке детектора sSNOM.
 - 5.2. Интерпретация сигнала sSNOM.
 - 5.3. Детектирование ASNOМ сигнала: цифровое или аналоговое?
6. Методы топографической обратной связи, используемые в ASNOМ (642).
7. Конструкция сканирующей головки sSNOM (642).
8. Модификации sSNOM для измерений в особых условиях (643).
9. Источники возбуждающего излучения для sSNOM (643).
 - 9.1. Лазерное облучение.
 - 9.2. Перестраиваемый параметрический генератор света.
 - 9.3. Излучение чёрного тела (глобар).
 - 9.4. Плазма (дуга).
 - 9.5. Синхротронное излучение.
 - 9.6. Сверхкороткие световые импульсы.
 - 9.7. СВЧ и терагерцевое излучение.
10. Шумы, ограничивающие качество сигнала ASNOМ (646).
 - 10.1. Нестабильности оптической схемы.
 - 10.2. Некогерентность лазерного луча.
 - 10.3. Нестабильность мощности лазера.
 - 10.4. Неидеальность модуляции фазы.
 - 10.5. Интерференция с рассеивающим центром на поверхности.
 - 10.6. Искажения, специфичные для самой методики sSNOM.
 - 10.7. Нестабильность степени контакта иглы с образцом.
 - 10.8. Электрические шумы фотодетектора и предусилителя.
11. Микроскопия фототермического расширения (AFM-IR, PiFM) (649).
12. Излучение горячей иглы (TINS) (650).
13. Материал-контраст в экспериментах sSNOM (651).
 - 13.1. Подповерхностное изображение объектов.
 - 13.2. Фазовый переход в VO₂.
 - 13.3. Фазовый переход в BaTiO₃.
 - 13.4. Изображение полупроводниковых структур.
 - 13.5. Обработка спектральных данных.
 - 13.6. Применение sSNOM в биологии.
14. Измерения бегущих поляритонных волн (655).
 - 14.1. Фонон-поляритонные волны на поверхности полярных кристаллов.
 - 14.2. Экситон-поляритонные волны на поверхности MoSe₂.
 - 14.3. Поляритонные волны на поверхности hBN.
 - 14.4. Поляритонные волны на поверхности графена.
 - 14.5. Гибридизация поляритонных волн.
15. Поля над нанорезонаторами (664).
16. Суперлинзы: изображения с sSNOM (667).
17. Спектроскопия с помощью sSNOM (667).
18. TERS (Tip Enhanced Raman Scattering) (668).
19. Заключение. Выводы (669).
 - 19.1. Как должен выглядеть идеальный ASNOМ?
- Список литературы (670).

Д.В. Казанцев^(1,2,a), Е.А. Казанцева^(3,b)

⁽¹⁾ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Ленинский просп. 53, 119991 Москва, Российская Федерация

⁽²⁾ Национальный исследовательский университет
"Высшая школа экономики",

ул. Мясницкая 20, 101000 Москва, Российская Федерация

⁽³⁾ Московский технологический университет,
просп. Вернадского 78, 119454 Москва, Российская Федерация
E-mail: ^(a) kaza@itep.ru, ^(b) kanele19@gmail.com

Статья поступила 26 мая 2023 г.,
после доработки 4 октября 2023 г.

1. Структура обзора

Структура настоящего обзора выглядит следующим образом.

В разделе 2 мы представляем саму методику SNOM, историю её появления, стоявшие перед ней задачи и технические предпосылки для их решения. Продолжением изложения является раздел 3, где рассмотрены общие физические принципы, лежащие в основе метода. В этом разделе мы впервые упоминаем различные направления безапертурной оптической зондовой микроскопии и указываем на разницу между ними.

Раздел 4 является началом содержательного рассказа о методике "упругого рассеяния" (sSNOM), которой посвящён настоящий обзор. В данном разделе рассмотрены теоретические модели, описывающие распределение полей вокруг острия сканирующей иглы, электромагнитное поведение этой иглы и исследуемой области образца вблизи острия.

Разделы 5–10 посвящены подробному рассмотрению особенностей приборостроения установок sSNOM.

Раздел 5 посвящён описанию радиофизических методов выделения полезного сигнала в фототоке детектора излучения на выходе оптической схемы.

Раздел 6 посвящён методам обратной связи, позволяющим поддерживать иглу в состоянии "почти контакта" с исследуемым образцом. Это обеспечивает возникновение короткодействующих ближнеполюсных взаимодействий острия иглы с образцом (физической основы метода), но в то же время позволяет сохранить в целости само острие и образец. Приведены технические приёмы, позволяющие избежать ошибок и искажений в сборе экспериментальных данных.

В разделе 7 нами рассмотрены особенности механической конструкции сканирующих головок sSNOM, определяемые общими измерительно-физическими требованиями методики. Дополнительно к этому в разделе 8 обобщён опыт конструирования систем sSNOM для необычных условий работы, например при низких температурах или в жидкости.

Источники возбуждающего излучения для использования в приборах sSNOM рассмотрены в разделе 9. Перекрываемый различными источниками излучения спектральный диапазон, уровень сигнала и уровень шума, вносимый ими, рассмотрен в этом разделе.

Источникам шумов и способам борьбы с ними посвящён специально раздел 10.

Последующие разделы обзора посвящены описанию физических явлений, количественное изучение которых сделалось возможным благодаря применению методики сканирующей безапертурной ближнеполюсной микроскопии.

Сравнительно малочисленные работы, выполненные в технике фототермического расширения (PIFM), отмечены в разделе 11. Несколько весьма интересных работ, в которых тепловое излучение порождается самой нагретой иглой, сгруппированы в раздел 12.

Как отмечается нами в выражении (5), общепринятым считается, что собираемый sSNOM сигнал описывается произведением двух комплексных множителей амплитуды локального электромагнитного поля на световой частоте E_{loc} и эффективной поляризуемости зондирующей иглы α_{eff} , зависящей от диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ материала иглы и образца под ней. В

случаях, когда действующее на иглу локальное поле можно считать неизменным в процессе сканирования поверхности, все изменения собираемого сигнала в процессе растрового сканирования поверхности могут быть интерпретированы как функция локальной диэлектрической проницаемости образца в точке под остриём иглы. Сообщения об экспериментах такого рода мы привели в разделе 13.

Возможен и другой случай: амплитуда и фаза локального электромагнитного поля в бегущей по поверхности образца поляритонной волне зависит от координаты точки, в которой сейчас находится игла. Если к тому же условия эксперимента позволяют считать неизменной эффективную поляризуемость иглы α_{eff} в каждой точке поверхности, изображение sSNOM можно интерпретировать как карту распределения комплексной амплитуды локального светового поля $E_{loc}(x, y)$ в поляритонной волне. Такого рода эксперименты рассмотрены нами в разделе 14. Близкими по принципу оптических измерений являются эксперименты с наблюдением распределения электромагнитных полей в стоячих волнах над сформированными на поверхности образца нанорезонаторами. Результаты таких экспериментов показаны в разделе 15.

Области безапертурной ближнеполюсной микроскопии, основанные на спектроскопии света, рассеянного в эфир сканирующей иглой с изменением длины волны (фотолюминесценция и комбинационное рассеяние), не вошли в фокус нашего рассмотрения при написании настоящего обзора. Хотя данные методики и являются, на наш взгляд, весьма продуктивными и широко применяемыми, мы при написании разделов 17 и 18 ограничились упоминанием пионерских работ и отсылаем читателя преимущественно к обзорам специально в этих областях, собрав ссылки на них в указанных разделах.

2. Введение

В середине 1980-х гг. в обиходе экспериментальной техники появилась широкая группа приборов, объединяемых под названием "микроскопия сканирующего зонда" (СЗМ, SPM). Среди этих методик заметное место занимает микроскопия ближнего оптического поля (SNOM, Scanning Near-field Optical Microscopy).

Данная методика основана на использовании электромагнитных полей световых частот, которые существуют вблизи острия сканирующего зонда в виде безызлучательных мод. Степень пространственной локализации таких полей может быть весьма высока. Прибор SNOM позволяет вывести эти поля в эфир, связав с излучательными модами электромагнитных колебаний, и принимать их затем оптическими приборами (спектрометрами, детекторами) как привычные световые поля волновой природы.

За более чем 30-летнее время развития методика ближнеполюсной микроскопии успела разделиться на отдельные весьма насыщенные ветви: микроскопия "упругого рассеяния" (без изменения частоты света), микроскопия фототермического расширения (PIFM), микроскопия люминесценции под иглой, микроскопия комбинационного рассеяния (TERS). Обо всех перечисленных методах написаны десятки, даже сотни статей, их содержание обобщено во многих отдельных обзорах. При написании данного обзора мы сконцентрировали

внимание на микроскопии "упругого рассеяния", а достижения в других направлениях SNOM упомянули преимущественно в виде ссылок на обзоры других авторов.

2.1. Три источника и три составные части СЗМ

1. Появился широкий класс физических явлений (электронных [1], межмолекулярных [2], магнитных [3], оптических [4, 5]), в которых физические взаимодействия между исследуемой поверхностью и зондирующей иглой локализованы в наноскопической области вблизи острия иглы. Например, в туннельном микроскопе [1] (STM) туннелирование электронов из иглы в поверхность (или наоборот) происходит едва ли не через единственный атом на острие иглы.

2. Обнаружилась техническая возможность позиционирования образца по отношению к острию зондирующей иглы, обеспечивающая точность в доли ангстрема. Это позволило, не кроша в ходе эксперимента иглу, получать двумерную карту величины интересного для исследователя параметра поверхности (например, туннельного тока в STM), обеспечив растровое сканирование иглой в плоскости поверхности и регулируя степень "контакта" иглы с образцом в нормальном к поверхности направлении. Возможны и локальные эксперименты с неподвижной иглой: иглу устанавливают над интересующей экспериментатора точкой поверхности, и в таком положении проводят относительно долгие (например, спектроскопические) измерения. Техническую возможность позиционирования макроскопических предметов с субатомной точностью обеспечили в первую очередь пьезоэлектрические материалы, однако известны модели позиционеров, управляемых магнитным воздействием.

3. Были найдены физические механизмы определения степени контакта зондирующей иглы с исследуемой поверхностью образца, позволяющие с помощью системы топографической обратной связи постоянно поддерживать иглу в состоянии "почти контакта" с исследуемой поверхностью. Это, с одной стороны, позволяет постоянно поддерживать малое расстояние, на котором "включаются" короткодействующие механизмы взаимодействия игла-образец, упомянутые в пункте 1, но, с другой стороны, позволяет сохранить острие иглы в механической сохранности.

Применительно к микроскопии ближнего оптического поля все три перечисленных выше физических и инженерных принципа отлично выполняются, что делает жизнеспособной весьма продуктивную методику оптического исследования поверхности и нанообъектов на ней.

В микроскопе ближнего оптического поля (SNOM — Scanning Near-field Optical Microscope [4]) локальным взаимодействием острия иглы с образцом является взаимодействие оптическое. В первых SNOM [4–6] (1984–2000 гг.) область взаимодействия света с поверхностью ограничивалась отверстием (aperture) 70–100 нм на кончике иглы. В более современных безапертурных модификациях [7, 8] SNOM (называемых ASNOM) электромагнитное поле сконцентрировано между поверхностью и кончиком металлизированной иглы. Размер области взаимодействия оптического поля и образца определяется радиусом закругления иглы (1–20 нм) и не зависит от рабочей длины волны вплоть до СВЧ-диапазона. Основоположники метода представили в первой же работе ASNOM как прибор с разрешающей способностью 1 нм в плоскости образца [9].

Сканирование поверхности, при желании долгое удержание иглы в выбранной экспериментатором точке и механическую подстройку степени контакта иглы с образцом обеспечивает, как правило, механика, основанная на пьезоэлектрической деформации специально выпускаемой для этих целей сегнетоэлектрической керамики.

Для определения степени контакта острия иглы с поверхностью системы обратной связи по топографической высоте используют несколько различных принципов. В апертурных SNOM (отверстие в металлическом покрытии [10, 11] на кончике заостренного оптоволокна) хорошо себя зарекомендовал в первую очередь принцип ShearForce [12], предложенный в 1992 г. Бетцигом с соавторами. Для определения степени контакта в безапертурных SNOM, в которых зондирующая игла обычно подобна игле AFM (лишь для увеличения оптической эффективности она покрыта металлом) отлично подходит, как и для собственно AFM, вибрационный метод TappingModeTM [13–15].

2.2. Микроскопия ближнего оптического поля

Предметом нашего повествования является сканирующая микроскопия ближнего оптического поля. По-русски обозначающая эту область деятельности аббревиатура выглядела бы как СМБОП (сканирующая микроскопия ближнего оптического поля) или БСОМ (ближнепольный сканирующий оптический микроскоп). Ввиду сложности произношения таких комбинаций согласных русскоязычные учёные в устной речи пользуются английской аббревиатурой SNOM. Первые приборы SNOM появились в середине-конце 1980-х гг., [4, 6], вслед за изобретённым в 1982 г. туннельным [1], магнитно-силовым (1987 г.) [3] и одновременно с атомно-силовым (1986 г.) [2] микроскопом. Если честно, идея сканирования малым отверстием над поверхностью [16] появилась гораздо раньше (1972 г.), но опередила время. Теоретические рассуждения в обоснование принципов работы SNOM появились вскоре [10, 17]. Здравые суждения экспериментаторов по поводу характерных для метода ошибок и искажений приведены в [18].

Этой области деятельности посвящены многие обзоры [19–23].

Следует признать, что в момент своего появления методика SNOM, обещавшая каждому экспериментатору оптическую разрешающую способность 50–100 нм в видимой области, вызвала у физиков дружное отторжение. С 1873 г. было хорошо известно о существовании дифракционного предела Аббе [24] в оптике, формулирующего невозможность сфокусировать световую волну в область, заметно меньшую, чем длина волны. Потребовались месяцы или даже годы, чтобы заметить: предел Аббе (вообще соотношение неопределённостей) касается только волн. Да, никаким объективом невозможно сфокусировать световую волну в точечную область нанометровых размеров. Однако приложить электрическое поле к малому объекту можно со сколь угодно высокой точностью, если подвести электричество по проводам.

Исходно область взаимодействия света с исследуемым объектом на поверхности образца задавалась в первых SNOM прозрачным отверстием субмикронного диаметра в непрозрачном (металлическом) покрытии на кончике заостренной стеклянной иглы, изготовленной из оптического волокна [25]. Идея использовать отверстие

(aperture) субволновых размеров в непрозрачном экране для задания области взаимодействия света с исследуемым объектом была предложена Синжем (1928 г.) [26]. Как ни забавно, он же предложил (1932 г.) другую техническую идею, оказавшуюся краеугольным камнем для построения всех современных сканирующих систем: электрически управляемое нанопозиционирование с использованием пьезодеформации [27].

Воодушевленные возможностями приборов SNOM, доставшихся им в руки, исследователи принялись получать изображения нанометровых объектов на поверхности [28], изображения бегущих по поверхности металла плазмонных волн [29, 30], рисовать на поверхности структуры [31]. В применении к явлениям, в которых длина волны собираемого света не соответствует длине волны накачки (фотолюминесценция [32], комбинационное рассеяние [20]) были получены изображения распределения на поверхности люминесценции квантовых слоёв [33, 34] и квантовых точек [35], а также их спектры [35, 36]. На примере молекул карбоцианина [37] и родамина-6G [38] было показано, что чувствительность волоконного SNOM достаточна для обнаружения на поверхности подложки одиночных молекул красителя по их люминесценции.

2.3. Недостатки апертурного SNOM

Между тем за 1990-е гг. у приобретателей и пользователей волоконного SNOM стали крепнуть скептические настроения. Обнаружилось, что сигнал, получаемый через оптоволоконно, весьма слаб. Не у каждого объект исследования — родамин с его 100 % квантовым выходом. Появилось и весьма добротное экспериментальное исследование на эту тему [39]. В статье были изучены различные режимы приготовления SNOM-зондов с помощью распространённой тогда техники разрыва волокна в точке локального нагрева в промышленном приборе Sutter-87, предназначенном для формирования биологических микропипеток. На заострённые таким способом концы волокна напыляли затем алюминий или золото. В статье [39] было установлено, что пропускание оптоволоконного острия SNOM, приготовленного по такой технологии, составляет $10^{-5} - 10^{-7}$ от световой мощности, введённой с противоположного конца оптоволоконно. Через некоторое время самые теоретически подкованные отряхнули [25] от нафталина давнюю статью Бете [40], в которой тот рассмотрел абстрактную (1944 г.) теоретическую задачу прохождения плоской неполяризованной волны сквозь малое отверстие в металлическом экране и получил выражение для световой мощности σ , прошедшей сквозь такое отверстие:

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

В задаче цилиндрической симметрии единственный осмысленный параметр θ обозначает угол между направлением светового луча и осью отверстия (нормалью к поверхности). Хотя подход Бете и подвергался критике по поводу распределения электромагнитного поля непосредственно возле отверстия [41], резкое падение пропускания отверстия по мере уменьшения его диаметра, предсказанное в [40], никто до сих пор не оспорил. Пропускание малого отверстия субволнового диаметра $2a$

падает гораздо быстрее, чем его геометрическая площадь πa^2 .

Светопропускание заострённого кончика оптического волокна заметно подавлено [42] ещё и вот каким фактором: в односвязном (трубой) волноводе не могут распространяться без заметного затухания моды с частотой ниже граничной частоты волновода.

У металлизированного заострённого кончика оптоволоконно есть ещё один недостаток: электромагнитные волны, пришедшие из дали оптоволоконно, возбуждают вокруг отверстия на острие плазмонные волны в металлическом покрытии. Не ясно, на какие дистанции и с какой амплитудой такие волны могут уходить от породившего их края отверстия по поверхности металла. Поэтому при распространении света в обратном направлении, от кончика зонда в волокно, остаётся открытым вопрос, где именно были восприняты зондом эти световые колебания.

Известен, правда, пример оптоволоконного зонда, свободного от указанных недостатков [43]. Одномодовое оптоволоконно внешним диаметром 120 мкм было сломано точно поперёк оси. Затем путём травления в 50 % растворе HF на торце волокна был сформирован заострённый кончик, представляющий собой конус с углом при вершине около 30° и высотой около 10 мкм, предназначенный для собственно контакта с поверхностью. Металлическое покрытие на поверхности острия не наносилось. Весьма вероятно, что такой зонд (правда, "ручной работы") мог составить конкуренцию современным кантилеверным зондам ASNOM по светопропусканию и, возможно, разрешающей способности. Аналогичным образом SNOM зонд изготовили и в относительно недавней (2018 г.) работе [44], правда, в этой работе разместили на острие металлический шарик.

При возникновении потребности науки в сканирующих зондах промышленность освоила производство кремниевых кантилеверов для AFM и довела их цену до 10 \$, в том числе специальных кантилеверов, предназначенных для методики SNOM. Между тем световодные волокна с заострённым металлизированным кончиком так и остались изделиями ручной работы, и цена до самого угасания их применения в микроскопии оставалась на уровне приблизительно сотни долларов за штуку. Оптоволоконно боится переломов при грубом изгибе, к тому же каждый раз продевать оптоволоконно через резинку в узле вакуум-плотного ввода криостата тоже не доставляет удовольствия. Кантилеверы гораздо практичнее во многих отношениях.

Попадались и весьма экзотические эксперименты: в [45] с помощью STM были получены карты излучения света из-под иглы, сканирующей металлическую (Cu, Ag/Si, Ti) поверхность. Напряжение смещения, подаваемое между иглой STM и поверхностью металла, было в эксперименте нетипично большим для STM (3–4 В), чтобы энергии электрона хватило для образования кванта видимого света ($\lambda(1 \text{ эВ}) = 1,239 \text{ мкм}$). Аналогичный эксперимент для частиц золота на графите был проделан в работе [46].

Написанное выше не означает, что "апертурные" SNOM, в которых область взаимодействия образца со светом задаётся отверстием (aperture), совершенно исчезли. Время от времени появляются работы, где используется оптоволоконный SNOM [47] или SNOM, в котором отверстие сформировано на острие AFM-подобной кантилеверной иглы [48, 49].

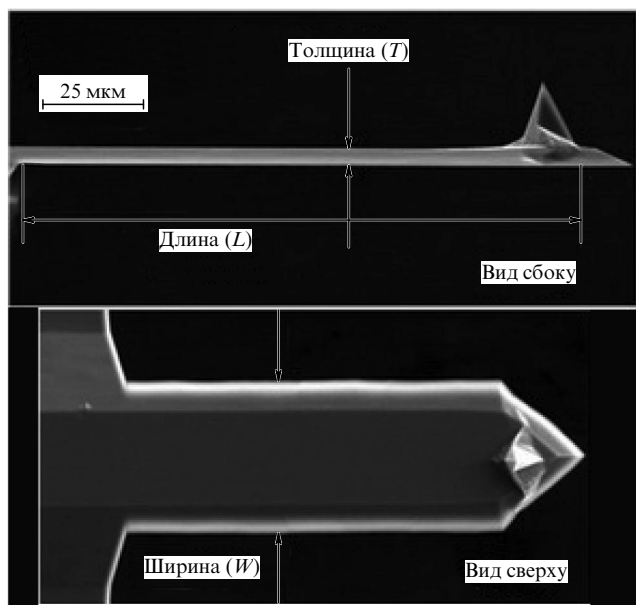


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение кантилевера NSG01/Pt, который может быть использован в качестве зонда ASNOM. Для повышения эффективности рассеяния света поверхность иглы покрывают платиной.

3. Принцип работы ASNOM

Между тем ещё с 1990 г. известен совершенно другой принцип построения SNOM-прибора [7]. В данной модификации зондирующее остриё постоянно или периодически входит в наномасштабный контакт с исследуемой поверхностью и объектами на ней. Приблизительный вид иглы на кантилевере, который в механическом отношении является продолжением чипа-держателя, показан на рис. 1. Для повышения электромагнитной эффективности иглу, как правило, покрывают металлом, например платиной [50]. Локальное электромагнитное (световое) поле, действующее в точке расположения иглы, возбуждает в ней дипольные колебания, подобно тому как радиоволны возбуждают дипольные колебания в штыревой антенне [51]. Как подобает осциллирующему диполью, игла становится источником расходящихся от неё электромагнитных волн. Конечно, амплитуда этих расходящихся волн исчезающе слаба, однако человечеству известны приёмы [52] детектирования даже слабых волн, рассеиваемых ничтожно малыми крупинками, с помощью гомодинирования когерентным светом.

3.1. Различные названия безапертурного ASNOM

В заглавии раздела содержится тавтология: буква А в аббревиатуре уже означает Apertureless (безапертурный). Между тем это общее название широкой группы методик содержит и подмножества. Разновидности таких ASNOM могут все так и называться, а могут носить диалектное название, специфичное только для данного подвида. ASNOM упругого рассеяния света, в котором предметом измерения является поле, рассеянное иглой и образцом на той же длине волны, что и освещающее (обычно лазерное) излучение, часто называется sSNOM или sSNOM (scattering Scanning Near-field Optical Microscope). Принципы работы sSNOM хорошо описаны в [53].

Методику ASNOM, в которой предметом измерения является комбинационное рассеяние (Raman scattering), часто называют TERS (Tip-Enhanced Raman Scattering) [54, 55]. Методика хорошо представлена в многочисленных обзорах [56–62].

Ближнепольные исследования диэлектрических локальных свойств поверхности образца проводятся также в дальнем ИК, терагерцевом [63] и даже СВЧ диапазонах [64].

Существует также микроскопия фототермического расширения [65–67]. В этой методике электромагнитные колебания на световой частоте подводятся к малой области образца через остриё сканирующей иглы, а предметом измерения является сдвиг кантилевера с иглой, обусловленный "термическим" расширением объекта непосредственно под иглой, вызванным резонансным поглощением указанного объекта на определённых длинах волн. Экспериментальные результаты, полученные с помощью описанной методики, мы намерены обсудить ниже. Пока лишь упомянем её. Много ссылок на статьи, относящиеся к данному методу, приведено в обзоре [68].

3.2. Разрешающая способность ASNOM

Электромагнитное поле, обеспечивающее взаимодействие микроскопического объекта с макроскопической иглой, сконцентрировано в "пятне контакта" — области непосредственно под остриём иглы, размер которой определяется радиусом закругления острия. Пространственное разрешение ASNOM достигает, как сообщалось в различных работах, 0,8 нм [69], 1 нм [9], 10 нм [70], 30 нм [71], 50 нм [72]. С промышленно распространёнными кантилеверами, у которых пирамидальная игла покрыта платиной для улучшения оптической поляризуемости иглы, типичное значение составляет 20–40 нм.

4. ASNOM упругого рассеяния света (sSNOM)

4.1. Электродинамика иглы sSNOM

С первых же работ, представляющих методику sSNOM [9, 73], амплитуда электромагнитной (световой) волны, рассеянной зондирующей иглой, выражалась через амплитуду наведённого в игле осциллирующего со световой частотой ω_{light} дипольного момента $D(t) = D_0 \exp(i\omega_{\text{light}}t)$. Этот дипольный момент (комплексное число, представляющее не только амплитуду, но и фазу вынужденных колебаний дипольного момента на частоте света ω_{light}) выражается через произведение поляризуемости иглы α_{tip} и действующего в месте её расположения локального поля $E_{\text{light}}(t) = E_0 \exp(i\omega_{\text{light}}t)$. Если стараться быть безупречно строгим [9], рассматривать следовало вариации $D_0(t)$, возникающие в результате колебания кантилевера, модулирующего расстояние остриё–поверхность: $\Delta D_0 = D_{\text{touch}} - D_{\text{free}}$.

В первой практической работе по поводу методики sSNOM [9] игла была представлена как точечный диполь. В статье [9] предположили, что игла представляет собой сферу радиуса a , что игла и образец имеют поляризуемость α_i и α_s и что модуляция поляризуемости, вызванная периодическим колебанием иглы перпендикулярно к

поверхности, выражается так:

$$\Delta\alpha = \frac{2\alpha_t\alpha_s}{(r^2 + a^2)^{3/2}}. \quad (2)$$

Теоретически взаимодействие точечного диполя с диэлектрической поверхностью подробно рассмотрено в [76, 77]. Нелинейность зависимости поляризуемости от расстояния игла–поверхность из (2) уже следует в [9], однако поляризуемость металлизированной иглы берётся в этом рассуждении с потолка.

Хорошая, хотя и простая аналитическая модель, описывающая вариации поляризуемости острого кончика иглы в присутствии поверхности и вдалеке от неё, использована в [75, 78–80]. Игла (рис. 2) представлена шариком радиуса a , материал которого имеет диэлектрическую проницаемость ϵ_t . Под действием окружающего её электромагнитного поля E_{loc} этот шарик приобретает [81] дипольную поляризацию. Поскольку шарик находится на высоте z от поверхности образца, имеющей диэлектрическую проницаемость ϵ_s , наведённые в ней заряды образуют "диполь изображения". Запоздыванием распространения электромагнитного поля в данной модели пренебрегают. Тогда, в отношении электрического поля E , направленного перпендикулярно к поверхности, поляризуемость образовавшейся системы аналитически описывается так:

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

где $\alpha = 4\pi a^3(\epsilon_t - \epsilon_s)/(\epsilon_t + 2\epsilon_s)$ и $\beta = (\epsilon_s - 1)/(\epsilon_s + 1)$.

В этой теории для поляризуемости иглы уже используется совершенно настоящая диэлектрическая проницаемость покрывающей иглу платины или золота [50] в виде комплексного числа, зависящего от оптической частоты. Для поляризуемости под действием светового поля, вектор E которого направлен вдоль поверхности, выражение (3) выглядит немного иначе [82]:

$$\alpha_{eff} = \frac{\alpha(1 - \beta)}{1 - \alpha\beta/(32\pi(a + z)^3)}. \quad (4)$$

Такая упрощённая модель не творит чудес; в частности, она не способна предсказать 100-кратное падение сигнала при смене поляризации света от нормальной к поверхности образца (3) на латеральную (4). Однако вычисления sSNOM сигнала, сделанные с её помощью, неожиданно оказываются весьма близки к реальности при подстановке фактических (комплексных) значений диэлектрических проницаемостей материала образца и материала иглы. В контексте нашего рассказа модель полезна вот чем: в выражении (3) отражена яркая нелинейность зависимости поляризуемости системы, образовавшейся из иглы и её зарядового изображения, от высоты z расположения иглы над поверхностью. Тем самым она отражает непреложный для sSNOM-систем факт: амплитуда рассеянной зондирующей иглой волны нелинейно зависит от зазора игла–образец. Эту электродинамическую модель до сих пор упоминают в работах по sSNOM [83–85], особенно в случаях, когда не требуется высокая аналитическая точность вычисления кривой подвода. Теоретические модели, описывающие взаимодействие иглы с образцом, рассмотрены в [19, 86].

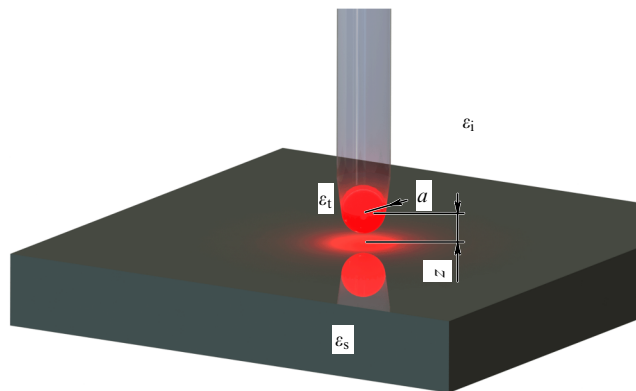


Рис. 2. Модельное представление иглы ASNOM упругого рассеяния света (sSNOM), находящейся в электромагнитном взаимодействии с поверхностью образца [74, 75]. Под действием окружающего светового поля E_{loc} в шарике радиуса a с диэлектрической проницаемостью ϵ_t возбуждаются дипольные колебания. За счёт электростатической поляризуемости поверхности с проницаемостью ϵ_s под ней возникает диполь отражения. Расстояние от шарика (иглы) до поверхности равно z .

В статье [87] авторы вместо рассмотрения точечного диполя (PDIM), как это делалось в [79], воспользовались протяжённым диполем (LDIM) изображения сферического острого кончика в поверхности. Авторы утверждают, что совершенно строго учли все граничные условия для электромагнитных полей. Их расчёт даёт отличное согласие в описании кривой подвода с экспериментом на терагерцевых частотах.

Более подробно различные теоретические модели, описывающие, как именно игла sSNOM рассеивает свет (собираемый в качестве сигнала фотоприёмником), мы обсудим ниже, а пока выложим выражение для общего описания амплитуды $E_{scatt}(\infty)$ электромагнитной волны, в итоге попадающей на расположенную где-то вдали светочувствительную площадку фотодетектора:

$$E_{scatt}(\infty) \sim E_{loc}\alpha_{eff} = E_{loc}(\mathbf{r}_{tip})\alpha_{eff}(\mathbf{r}_{tip}, \epsilon_s(\mathbf{r}_{tip})), \quad (5)$$

что может быть для наглядности переписано как

$$E_{scatt}(\infty) \sim E_{loc}(x, y)\alpha_{eff}(z_{tip}, \epsilon_s(x, y)). \quad (6)$$

Здесь координата иглы в плоскости образца записана отдельно как $(x, y) \equiv \mathbf{r}_{tipXY}$, а её высота по отношению к поверхности — отдельно как $z_{tip} \equiv r_{tipZ}$. В записи (6) отражено, что эффективная поляризуемость иглы зависит от диэлектрической проницаемости поверхности образца $\alpha_{eff}(z, \epsilon_s(x, y))$ в точке расположения иглы. Диэлектрическая проницаемость материала иглы ϵ_t оказалась здесь для упрощения записи спрятана под именем α_{eff} . Таким образом, в комплексных числах амплитуда рассеянной зондирующей иглой волны вдали от иглы (на фотодетекторе) записывается как произведение эффективной поляризуемости иглы–образца и локальной напряжённости волнового поля вокруг иглы. Важным выводом из (4) является нелинейность зависимости $\alpha_{eff}(z_{tip})$ от расстояния z_{tip} игла–поверхность (кривая подвода), возрастающая в области нуля, т.е. в момент касания. Это оказывается причиной, по которой значительное подавление паразитных сигналов (например, интерференции между иглой и её оптическим отражени-

ем в гладкой поверхности) можно обеспечить, перейдя на детектирование высших гармоник частоты колебаний иглы f_{tip} [88, 89].

При переходе от (5) к (6) было сделано и другое упрощение: мы предположили здесь, что амплитуда локального поля $E_{\text{loc}}(x, y)$ зависит только от координат (x, y) в плоскости образца. Иногда такое предположение оказывается слишком вольным, мы обсудим это позже, в разделе об изображении плазмонных полей над нанорезонаторами.

4.2. Другие теоретические модели иглы – образца

Модель шарика Ми в однородном поле E_{loc} [81], взаимодействующая с собственным отражением в диэлектрической поверхности, представленная выше, удовлетворяет не всех. В этой модели полностью отсутствует запаздывание (все поля принимаются однородными и статическими). Форму иглы (как видно на рис. 1 — явно вытянутой перпендикулярно плоскости образца) было бы неплохо моделировать чем-то более адекватным, чем крошечный (платиновый) шарик. В работе [90] шарик ожидаемо заменили эллипсоидом, который значительно больше похож формой на зондирующую иглу, вытянутую в направлении перпендикулярно поверхности.

Выражение для эффективной поляризуемости эллипсоида выписано в [90] а также Кайлманном в [91] (авторы [90] — ученики Кайлманна):

$$\alpha_{\text{eff}} = R^2 L \frac{(2L/R) + \ln(R/4eL)}{\ln(4L/e^2)} \times \left(2 + \frac{\beta[g - (R+H)/L] \ln[4L/(4H+3R)]}{\ln(4L/R) - \beta[g - (3R+4H)/4L] \ln[2L/(2H+R)]} \right), \quad (7)$$

где R — радиус острия иглы, L — длина эллипсоида, моделирующего иглу, H — расстояние игла–образец, наведённый заряд $g \approx 0,7$ и множитель, возникающий при рассмотрении сил изображения, $\beta = (\epsilon_s - 1)/(\epsilon_s + 1)$. Единица тут, вероятно, взялась из естественного предположения про диэлектрическую проницаемость вакуума (воздуха): $\epsilon_{\text{vac}} \equiv 1$ [53]. В начале вывода формулы (7) в статье [90] ещё было упомянуто точное значение диэлектрической проницаемости иглы ϵ_t , однако после сложных математических преобразований к конечному выражению (7) авторы статьи [90] пришли с предположением, что материал иглы — идеальный проводник. Авторов обзоров [23, 85] настолько впечатлила громоздкая формула (7), что они перенесли её в свой текст без комментариев об отсутствии в ней такого важного с практической точки зрения параметра, как ϵ_t . В частном экспериментальном случае, рассмотренном в [90], платиновая игла действительно мало отличалась на кривых подвода к поверхности золота от идеальной. Между тем в той же статье кривая подвода иглы к полярному кристаллу SiC на частоте решётчного резонанса заметно отличается от экспериментальных данных как для предложенного [90] конечного диполя, так и для традиционно используемого точечного диполя (3) [79]. В некоторых случаях возмущение, вносимое в поведение крошечного исследуемого объекта несравнимо большей

(10–15 мкм) металлической иглой, нежелательно [92], и приходится использовать либо диэлектрическую иглу, либо вообще фуллереновую нить, как в [92]. В этом случае смелое предположение [90] об идеально металлическом поведении эллиптической иглы может и подвести.

Весьма строгое и подробное теоретическое описание эллипсоида, моделирующего зондирующую иглу, приведено в [93, 94]. В качестве учебника, на который они опирались в расчётах, авторы рекомендуют [95]. В результате теоретических моделирований те же авторы построили кривую подвода — зависимость сигнала от расстояния игла–образец [96]. Именно эта зависимость поможет вычислить набор амплитуд высших гармоник f_{tip} в оптическом сигнале, который и является экспериментально измеримым в sSNOM. Авторы добросовестно отмечают, что теоретические вычисления, для того чтобы точно рассчитать сигнал, требуют подгонки, в первую очередь подгонки расстояния между иглой и поверхностью образца. Можно довольно легко подстроить теоретические кривые под образец и иглу с известными значениями ϵ_s и ϵ_t , однако решение обратной задачи (вычисление ϵ_s по измеренным в эксперименте значениям высших гармоник в сигнале фототока) всегда будет вызывать сомнения. Эллипсоид в качестве объекта, моделирующего электромагнитный отклик иглы, использован также в работах [91, 97–100]. В работе [101] эллиптическая форма иглы была использована для численных расчётов с помощью матобеспечения Comsol Multiphysics [102].

В теоретической работе [103] острие иглы моделируют конусом со скруглённой верхушкой. Приведённые в статье экспериментальные данные убеждают, что расчёт даёт хорошее согласие с реальностью. В качестве модели иглы исследователи использовали также гиперболоид [93, 103].

Конус как модель острия иглы представляет очевидные теоретические трудности из-за сингулярности в области собственно вершины. Однако в работе [103] авторы утверждают, что нашли приёмы, позволяющие преодолеть эти трудности, в своих аналитических вычислениях [105, 106].

Протяжённый цилиндр с коническим концом, переходящим в закругление, соответствующее радиусу иглы, был использован как модель иглы в расчётах для микроволнового (терагерцевого) диапазона [107]. Авторами была построена кривая подвода, основанная на фурье-разложении построенных зависимостей поляризуемости иглы и локального поля от расстояния игла–поверхность.

Подробное теоретическое описание протяжённой иглы, точного исследуемого объекта и бесконечной плоскости подложки было проделано также в [108]. В данной работе была учтена нелокальность и немгновенность полей, в том числе рассмотрены плазмон-поляритонные волны, бегущие по игле от объекта.

Аналитические рассмотрения электродинамики полей вокруг частицы содержатся также в работах [77, 109–111].

Разумеется, вычисления амплитуд полей, рассеиваемых зондирующей иглой, возможны и численными методами (например, программный пакет HFSSTM метода конечных элементов [112], пакет Comsol Multiphysics [102]).

Кроме кривых подвода, позволяющих для различных значений $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ предсказать ожидаемую амплитуду высших гармоник f_{tip} , экспериментально измеряемых в фототоке sSNOM, представляют интерес предсказания теории об угловом распределении амплитуды рассеянной иглой sSNOM волны (в первую очередь, по углу места). В работе [113] показано (HFSSTM [112]), что диаграмма направленности рассеянного иглой излучения имеет максимум в области углов $\theta \approx 60^\circ - 70^\circ$ от нормали к поверхности. В этом рассмотрении нашлось место даже учёту плазмон-поляритонной волны, бегущей по пирамидальной игле от острия в балке кантилевера. Угломестная диаграмма направленности вычислена также в работе [114] (иглу моделируют пирамидой). Диаграмма направленности излучающей и принимающей способности антенного диполя не максимальна в направлении ровно вдоль поверхности образца, хотя ожидаемо равна нулю вдоль оси антенны, что вполне соответствует известным закономерностям в традиционной радиофизике [115–117].

4.3. Увеличение амплитуды поля под иглой

В середине 1990-х гг., когда ASNOM ещё был экзотической, но малоинтересной для экспериментаторов методикой, теоретики отметили [97, 118–120] радикальное увеличение амплитуды электромагнитного поля, ожидаемое на игле и в зазоре игла–образец. Мало того что электромагнитное поле световой волны $E_L(t) = E_{0L} \cos(\omega_L t)$, воздействующее на металлическую (металлизированную) иглу немалой длины $l_{\text{tip}} \approx 5 - 10$ мкм, способно возбудить, благодаря присутствию в металле плазмы огромного числа свободных электронов, заметные колебания потенциала на кончике иглы $U(t) = U_0 \approx E_0 l_{\text{tip}} \cos(\omega_L t)$, так ещё и напряжённость этого поля в зазоре игла–образец $d_{\text{gap}} \approx 1 - 100$ нм обещает в силу геометрических соображений

$$E_{\text{gap}} = \frac{U(t)}{d_{\text{gap}}} \quad (8)$$

достичь небывалых для классической оптики величин. Правда, все понимали, что такое увеличение поля, в силу протяжённой геометрии антенны – иглы, возможно только для поляризации, при которой направление вектора E_L совпадает с её осью.

Вскоре после начала широкого применения методики значительное (на 5–6 порядков) увеличение яркости излучения одиночных молекул, оказавшихся под остриём иглы в системе TERS, было продемонстрировано экспериментально. Была убедительно показана возможность [104] наблюдения КР-спектров одиночных молекул, оказавшихся под иглой. В работе [121] увеличение напряжённости поля в зазоре между иглой и поверхностью было использовано для двухфотонного возбуждения флуоресценции. По поводу изображения одиночного вируса табачной мозаики [71] авторы отмечали, что для получения аналогичного сигнала по амплитуде и фазе в традиционной оптике, по их опыту, потребовалось бы около 1 мкм толщины белкового вещества.

Эксперименты с высокой напряжённостью поля упомянуты в обзоре [122], хотя сканирующая зондовая микроскопия и не была центром внимания авторов при его написании.

5. Устройство sSNOM

Конструкция sSNOM (ASNOM упругого рассеяния света) показана на рис. 3 [123]. Когерентный луч от лазера частично проходит светоделитель насквозь, и параболическое зеркало фокусирует этот, в целом параллельный, пучок на область, в которой расположена зондирующая игла (подобная показанной на рис. 1). Кантилевер находится в состоянии вынужденных изгибных колебаний на частоте своего механического резонанса. Поэтому остриё иглы то приближается к исследуемой поверхности до состояния почти касания (не настолько, чтобы разрушиться механически), то удаляется от поверхности на расстояние 100–120 нм. Таким образом, электрические дипольные колебания в игле, возбуждаемые падающим из лазера светом, меняют свою амплитуду и фазу, сообразно диэлектрической проницаемости образца в момент "контакта" и напряжённости локального светового поля в точке расположения иглы. Оптическое излучение, порождаемое такими дипольными колебаниями, объектив (параболическое зеркало [124]) фокусирует в параллельный пучок и направляет обратно. Там этот пучок отражается от светоделителя и (к сожалению, частично) попадает на светочувствительную площадку фотоприёмника. На ту же площадку попадает и луч опорного плеча: он был направлен после отражения от светоделителя на зеркало, отразился от него и его часть, которая теперь не отразилась от светоделителя, попадает на фотоприёмник тоже. Амплитуды световых полей волны, рассеянной зондирующей иглой, и волны, отражённой от зеркала в опорном плече, показаны фазорами в нижней части рис. 3. Электрический сигнал I_{det} ,

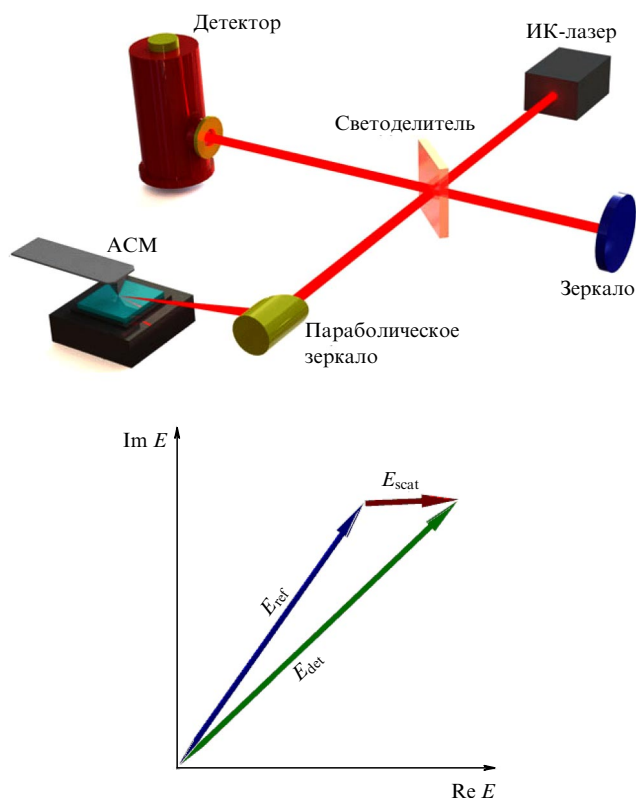


Рис. 3. Оптическое гомодинирование сигнала sSNOM с использованием оптической схемы Майкельсона [123].

возникающий в фотоприёмнике, пропорционален квадрату длины суммарного фазора E_{det} , представляющего на комплексной плоскости амплитуду напряжённости электромагнитного поля на светочувствительной площадке: $I_{\text{det}} \sim E_{\text{det}}^* E_{\text{det}}$.

$$I_{\text{det}} \sim E_{\text{ref}}^2 + E_{\text{ref}}^* E_{\text{scatt}} + E_{\text{scatt}}^* E_{\text{ref}} + E_{\text{scatt}}^2. \quad (9)$$

С учётом того что $|E_{\text{scatt}}| \ll |E_{\text{ref}}|$, член E_{scatt}^2 в выражении (9) пренебрежимо мал. Член E_{ref}^2 остаётся всё время неизменным, поскольку мощность возбуждающего лазера стабильна. В итоге вариации сигнала фотодетектора определяются [52, 125, 126], сообразно теореме косинусов, произведением длин фазоров E_{ref} и E_{scatt} и косинуса разности фаз ϕ между ними:

$$\Delta I_{\text{det}} \sim |E_{\text{scatt}}| |E_{\text{ref}}| \cos \phi. \quad (10)$$

В зависимости от оптической фазы опорного луча вариации фазора, представляющего рассеянный иглой свет, могут приводить к увеличению квадрата длины суммарного фазора или к её уменьшению. Регулярная модуляция световой фазы опорного пучка (изменение оптической длины опорного плеча путём периодического возвратно-поступательного перемещения зеркала вдоль оптической оси) позволяет собрать полную информацию по поводу амплитуды и фазы измеряемых вариаций комплексной амплитуды волны, рассеянной иглой в присутствии образца.

Приведённая на рис. 3 схема установки типична для подавляющего большинства sSNOM-приборов [127–133] начиная с первого образца [7, 8].

В ранних работах группы Кайлманна [128, 134] на длине волны HeNe-лазера (633 нм) для выделения ближнеполюсной компоненты в сигнале с фотоприёмника использовалось оптическое гетеродинамирование. Луч лазера в оптической схеме, подобной интерферометру Маха–Цендера, рассеивался в акусто-оптическом модуляторе с частотой бегущей там акустической волны $F_{\text{mod}} = 80$ МГц. В результате спектр детектируемого оптического сигнала оказывался вблизи этой частоты, значительно большей, чем частота механических колебаний кантилевера с иглой ($f_{\text{tip}} = 50–300$ кГц). Синхронный детектор выделял компоненты, соответствующие первой гармонике частоты f_{tip} колебаний иглы: $F_{\text{mod}} \pm n f_{\text{tip}}$. Такая оптическая схема оказалась неудобна для sSNOM-систем с перестраиваемыми лазерами, поскольку зависимость угла рассеяния света в модуляторе от длины волны лазера требовала переустройки схемы каждый раз при смене рабочей длины волны. Акусто-оптический модулятор, вносящий частотный сдвиг 80 МГц, был также использован в оптической схеме Маха–Цендера в работе [70]. Сравнение гомодинной и гетеродинной схемы детектирования ближнеполюсного сигнала сделано в работе [126].

5.1. Выделение полезного сигнала в фототоке детектора sSNOM

На рисунке 4 приведена осциллограмма сигнала с фотодетектора в гомодинирующей схеме Майкельсона одновременно с сигналом отклонения кантилевера ("вертикальной" координатой острия по отношению к поверхности образца). Видно, что в нижней точке траектории иглы оптический сигнал претерпевает

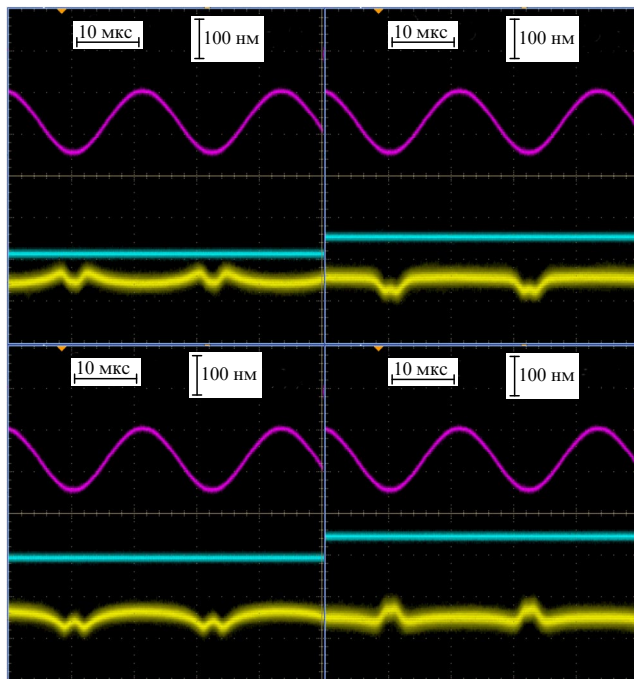


Рис. 4. Сигнал с фотодетектора (нижний луч), наблюдаемый одновременно с сигналом высоты иглы над поверхностью (отклонением кантилевера). Игла — CSC37/Pt, образец — кристаллический SiC, длина волны 925 см^{-1} . Средний луч показывает положение зеркала в опорном плече схемы Майкельсона. Видно, что величина и направление импульса изменения фототока синусоидально зависит от фазы опорного луча.

заметное изменение. Этот импульс изменённого фототока возникает при расстояниях игла–поверхность 20–30 нм. Данное расстояние, как принято считать, соответствует радиусу кривизны острия иглы [9, 135]. Таким образом, количественно сигнал, отражающий ближнеполюсное взаимодействие иглы–образец, следует измерять по величине (амплитуде или, возможно, площади) этого импульса. Довольно естественным будет измерять амплитуду всего лишь одной гармонической компоненты из всех образующих обсуждаемый импульс. Между тем нашлись исследователи, которые не поленились одновременно записать 18 гармоник частоты колебаний иглы f_{tip} в процессе подвода иглы к образцу [136]. Впрочем, из их же рисунка следует, что уже пятая гармоника f_{tip} в спектре сигнала вчетверо меньше второй по амплитуде (в 16 раз слабее по мощности), так что дальнейшее усердие в сборе гармоник ничего не прибавляет в повышении отношения сигнал/шум. Аналогичные рисунки с распределением амплитуд гармоник f_{tip} в собираемом сигнале приведены в [136, 137]. В работе [138] исследователи пошли дальше: по измеренным (вместе с фазами) гармоникам f_{tip} в спектре фототока реконструировали оптическую кривую подвода. Такой подход может существенно обогатить получаемые знания о поверхности (добавив исследователю, например, параметры затухания плазмонной волны в направлении вверх над поверхностью металла), однако на сегодня большого распространения не нашёл. Кривую подвода по нескольким собранным одновременно амплитудам высших гармоник реконструировали также в работе [139] в борьбе за подповерхностное изображение объектов и в

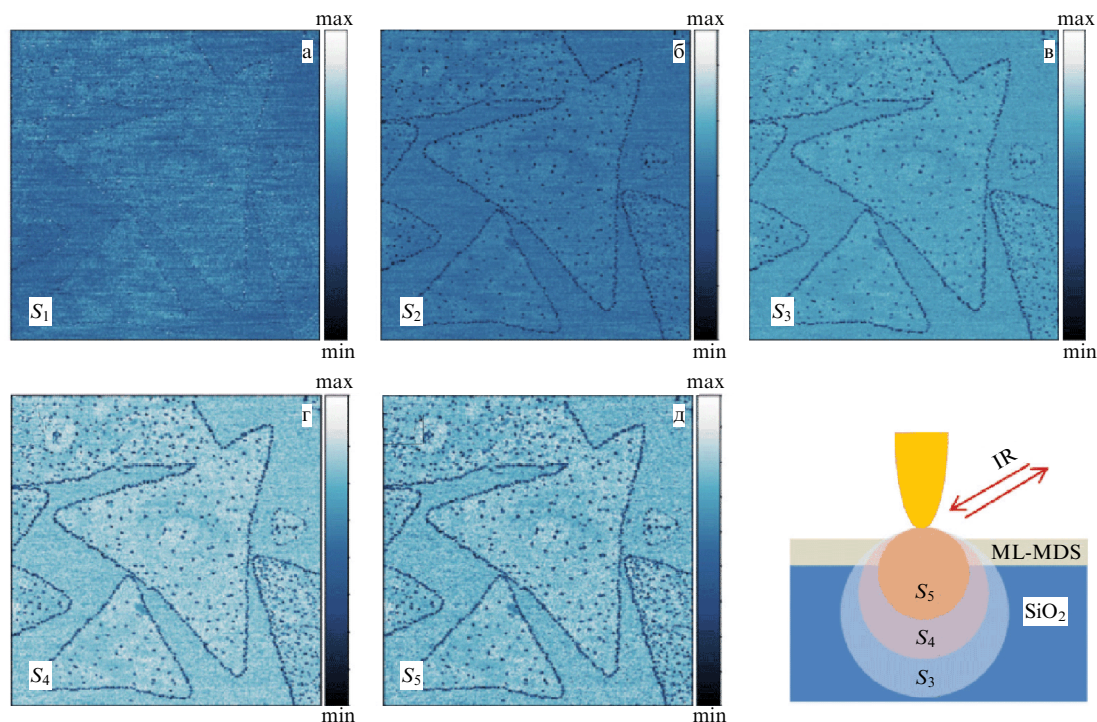


Рис. 5. Карта sSNOM над хлопьями MoS₂ ($h = 1$ ML) на подложке SiO₂. (а–д) Использованы вариации фототока на разных гармониках f_{tip} , от первой (а) до пятой (д). Используемая линия CO₂-лазера $\nu = 959,39$ см⁻¹. (е) Схематичный размер изображаемого объёма на разных гармониках [141].

[140]. В статье [141] на одном рисунке (рис. 5) приведены одновременно изображения чешуек MoS₂ толщиной $h = 1$ ML (MonoLayer — монослой) на подложке SiO₂, записанные в интерферометре sSNOM на разных гармониках частоты колебаний иглы f_{tip} .

Первая гармоника f_{tip} в спектре оптического сигнала в принципе тоже содержит вариации, обусловленные ближнепольным взаимодействием иглы с образцом, однако в ней в значительной мере присутствуют последствия интерференции между дипольным осциллятором иглы и его отражением в гладкой поверхности образца. На рисунке 4 эта синусоидальная составляющая неплохо просматривается на тех участках, где игла находится далеко от поверхности и где, следовательно, "ближнепольная компонента" фототока должна равняться нулю. Если диэлектрическая проницаемость образцов не содержит такого яркого решёточного резонанса, как в кристалле SiC, облучаемом светом ¹³C¹⁶O₂ лазера, линии которого попадают в полосу остаточных лучей, то интерференция между иглой и её отражением в образце может оказаться значительно сильнее, чем ближнепольные вариации детектируемого сигнала. Следовательно, ценность в интерферометрическом (гомодинном) детектировании ASNOM сигнала представляют все гармоники f_{tip} , кроме первой [70, 88, 89].

Зависимость амплитуды импульса ближнепольного взаимодействия синусоидально зависит от фазы ϕ опорного луча в (10). Таким образом, выделив высшую гармонику $f_{\text{tip}} = 20 \dots 300$ кГц в каждом периоде колебаний иглы, следует проделать фит, какой синусоиде (амплитуда, фаза) зависимости собранного сигнала гармоники от положения зеркала в опорном плече этот массив данных соответствует.

Вполне естественно предположить синусоидальное возвратно-поступательное движение зеркала в опорном плече, модулирующего фазу поля E_{ref} на чувствительной площадке фотодетектора. Тогда фаза $\phi(t)$ в выражении (10) будет зависеть от времени как $\phi_0 + \phi_{\text{span}} \cos(\Omega_{\text{mod}} t)$, а детектируемый сигнал sSNOM — как $\cos(\phi_0 + \phi_{\text{span}} \cos(\Omega_{\text{mod}} t))$. Разложение этой функции в ряд Фурье [142, 143] содержит синусоидальные коэффициенты, зависящие от амплитуды-фазы оптического сигнала sSNOM, и веса гармоник разложения выражаются через бесселеву функцию от размаха модуляции фазы. При определённом подборе глубины модуляции (сообразно длине волны) вычисление амплитуды и фазы sSNOM сигнала тем более упрощается. Современные пьезоманипуляторы в принципе допускают и более удобный для программиста пилообразный способ модуляции [144]. В таком случае фаза поля E_{ref} в опорном луче меняется линейно, а продетектированные за каждый период колебаний иглы высшие гармоники f_{tip} тогда зависят от времени синусоидально.

Амплитуда $E_{\text{scatt}}(\infty)$ поля электромагнитной волны, рассеянной иглой, с учётом её взаимодействия с образцом, измеряемая вдали от иглы, описана выражением (6). Между тем в sSNOM измеряемым сигналом фактически является амплитуда одной из высших гармоник частоты колебаний иглы $n f_{\text{tip}}$, притом нередко в комплексной форме после учёта модуляции фазы опорного луча. Тогда амплитуды вариаций оптической напряжённости поля следует переписать как

$$E_{\text{scatt}}^{(n)}(\infty) \sim E_{\text{loc}}^{(n)}(x, y) \alpha_{\text{eff}}^{(n)}(\epsilon_s(x, y)). \quad (11)$$

В последней формуле члены z_{tip} в записях про $E_{\text{loc}}()$ и $\alpha_{\text{eff}}()$ выпали из написания, по сравнению с выраже-

ниями (6). Этим мы отражаем здесь тот факт, что при измерении гармонических компонент в фототоке произошло усреднение за период колебаний иглы, так что прямая зависимость детектируемого сигнала от высоты z_{tip} кончика иглы над поверхностью уже не играет непосредственной роли. "Выпадение" зависимости $E_{\text{loc}}(z_{\text{tip}})$ при формировании компоненты $E_{\text{loc}}^{(n)}()$ сигнала высшей гармоники, измеряемого в фототоке, может для разных поверхностей задаваться в эксперименте разным законом. Например, в плазмон-поляритонной волне, бегущей над поверхностью металла, параметр экспоненциального уменьшения амплитуды в её зависимости от высоты составляет несколько десятков нанометров в видимом диапазоне, что сравнимо с типичной амплитудой "вертикальных" колебаний кончика иглы 50–100 нм. Это неотвратно внесёт высшие гармоники в измеряемый сигнал. В фонон-поляритонной волне на длинах волн 5–15 мкм характерная высота экспоненциального затухания амплитуды по мере удаления от поверхности составляет несколько микрон. В данном случае амплитуду поля можно считать неизменной по отношению к положению иглы за весь период её колебаний. Формирование сигнала $\alpha_{\text{eff}}^{(n)}()$ на (n) -й гармонике частоты колебаний высоты иглы происходит в основном благодаря нелинейности закона эффективной поляризуемости $\alpha_{\text{eff}}(z_{\text{tip}})$ в его зависимости от расстояния игла–поверхность (z_{tip}).

В детектировании сигнала sSNOM полезно рассмотреть ещё вот какую опцию: после сканирования однородных в смысле состава вещества (и, следовательно, ϵ_s) образцов записанная в файл фаза продетектированного сигнала sSNOM имеет несомненную корреляцию с записанной в файл фазой колебательного сигнала отклонения кантилевера. Обратная связь в контроллерах SPM направлена обычно на стабилизацию квадратуры сигнала колебаний кантилевера, синфазной с синусоидальным колебанием в отсутствие контакта. В ходе сканирования, разумеется, происходят небольшие изменения условий вынужденных колебаний кантилевера, вызванные усилением и ослаблением механического "контакта" иглы с образцом, в том числе и фазы этих колебаний. Такие сдвиги фазы наблюдаемого колебания иглы обычно невелики ($1-5^\circ$), в зависимости от скорости сканирования и постоянной времени топографической обратной связи, однако на измеренную фазу сигнала sSNOM влияет момент фактического контакта иглы с поверхностью в единицах периода "вертикальных" колебаний иглы. При правильном алгоритме выделения сигнала нужно вычитать из продетектированного значения фазы сигнала sSNOM отклонение фазы колебаний иглы от её постоянного значения, заданного системе топографической обратной связи в качестве идеала для поддержания.

Между тем оптическое гомодинирование не является непременно обязательной частью методики ASNOM. В работе [51] авторы отметили, что обошлись без оптического гомодинирования, о котором им известно [69] и важность которого они сознают. Предвосхитив появление ASNOM методов TERS и фотолюминесценции (в 1998 г. таких статей ещё практически не было), авторы представили свои успешные измерения как демонстрацию принципиальной осуществимости ASNOM неупругого рассеяния света. Золотая наночастица ($R \approx 7$ нм), облучаемая лазерным светом ($\lambda = 543$ нм) изнутри поверхности призмы внутреннего отражения, была прекрасно видна в сигнале рассеянного иглой света.

5.2. Интерпретация сигнала sSNOM

Устоявшаяся методика детектирования оптического сигнала sSNOM предполагает получение комплексного числа, представимого в виде амплитуда–фаза или в виде двух квадратур. В общем случае не ясно, как именно, в терминах действительной-мнимой части диэлектрической проницаемости образца или действительной-мнимой части его коэффициента преломления $n = \sqrt{\epsilon}$, следует интерпретировать полученное из детектирующей электроники комплексное число. Как показано при упоминании выражения (11), амплитуда и фаза sSNOM сигнала прихотливо зависят от условий колебания иглы, электродинамики надповерхностного поля и способа усреднения нелинейной компоненты в сигнале фототока. Между тем существует [146] более или менее устоявшееся общее мнение (рис. 6), что при использовании металлической (Pt, Au) иглы амплитуда выделенного сигнала соответствует, скорее, мнимой части коэффициента диэлектрической проницаемости поверхности, а фаза — скорее, его действительной части. Разумеется, сама фаза измеренного сигнала — вещь вообще произвольная, поскольку зависит от соотношения длины сигнального и опорного плеч в интерферометре Майкельсона. Данное математически строгое заявление, однако, не является важным: не составляет труда сравнить измеряемую над образцом фазу с фазой заведомо известного объекта, например поверхности диэлектрика Si, SiO₂ или металла Au. Хотя по этому поводу среди экспериментаторов по sSNOM и царит согласие, мы призываем читателя не находить в данном заявлении сакрально-незыблемого значения.

5.3. Детектирование ASNOM сигнала: цифровое или аналоговое?

В разделе выше упоминались две стадии детектирования сигнала: (1) выделение в фототоке компонент на высших гармониках частоты колебаний зазора игла–образец и (2) определение амплитуды и особенно фазы измеренного значения по отношению к положению зеркала опорного плеча, модулирующего фазу электромагнитных колебаний в нем. Эти две процедуры показаны последовательно на рис. 7.

Ранние работы с ASNOM, как с гомодинной [72, 74, 88, 147], так и гетеродинной [79] схемой интерферометра, были почти все выполнены с покупным аналоговым синхронным детектором (Lock-In).

В определении вариаций фототока, обусловленных приближением иглы к поверхности и удалением от неё (периодическим включением и выключением ближнепольного взаимодействия иглы с образцом), большую роль играет медленная в гомодинной схеме модуляция фазы электромагнитного поля в опорном луче. Если бы оптика была собрана идеально, вращение фазора E_{ref} на рис. 3 на комплексной плоскости было бы идеально круговым. В таком случае, очевидно, для определения длины и направления фазора E_{scatt} было бы достаточно ограничиться всего двумя измерениями при различных фазах поля E_{ref} , сдвинутых, предположим, на 90° по отношению друг к другу [136, 137, 148]. Между тем нежелательные помехи (например, существование рассеивающей свет частицы на поверхности образца неподалёку от фокуса объектива, собирающего свет на иглу) могут вносить искажения в идеально круглую форму траектории конца фазора $E_{\text{ref}} + E_{\text{scatt}}$ на комплексной плоскости. В силу

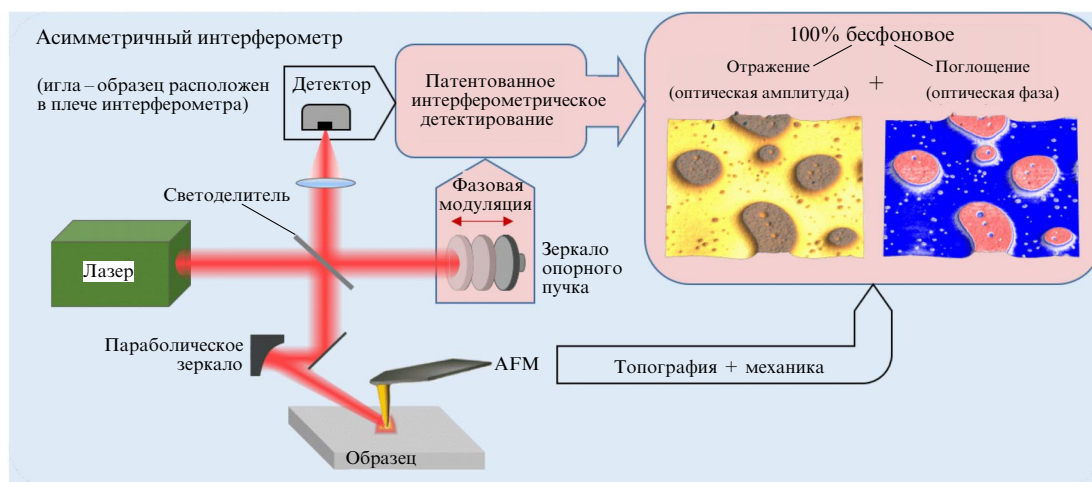


Рис. 6. Основу sSNOM составляет асимметричный интерферометр (Майкельсона), в котором AFM-игла и образец находятся в одном из плеч интерферометра. Свет, отражённый от иглы – образца, попадает вместе с опорным лучом на фотодетектор. Патентованное интерферометрическое детектирование, основанное на вариации положения зеркала в опорном плече (и таким образом, вариации фазы) позволяет одновременно записывать амплитуду и фазу рассеянного иглой света. Такое детектирование позволяет полностью избавиться от беспольных засветок в сигнале [145].



Рис. 7. Виртуальный осциллограф программы выделения компоненты ASNOM в сигнале с фотодетектора. (а) Выделение сигнала высшей гармоники в пределах одного периода колебаний иглы. (б) Записанные таким образом данные образуют при пилообразном законе движения зеркала синусоиду, параметры которой следует определить фитом [144].

этого перед записью в контроллер SPM выделенных компонент "продетектированного сигнала" полезно убедиться в том, что зависимость сигнала от длины опорного плеча действительно имеет синусоидальный характер, а точки фазовых E_{det} , представляющие собой электромагнитное поле на чувствительной площадке фотоприёмника, действительно лежат на одной из двух

окружностей на комплексной плоскости, соответствующих состояниям "есть касание – нет касания". Цифровая обработка сигнала предоставляет возможность вывести любой промежуточный сигнал на экран компьютера для визуального контроля пользователем.

Цифровая обработка сигнала фототока предоставляет большую гибкость в выборе алгоритмов выделения полезных гармонических компонент в принимаемом сигнале. Однако в случае цифровой обработки полезно не забывать о специфически цифровых проблемах сбора и обработки сигнала. На отрезке времени, соответствующем одному периоду колебаний зондирующей иглы по отношению к поверхности, следует проделать достаточное количество измерений АЦП, чтобы надёжно вычислить нужные гармонические компоненты в сигнале. Для подавления ошибок муара данная группа измеренных точек должна всегда находиться на оси времени в одинаковом положении по отношению к началу периода колебания [144]. Это означает, что измерение сигнала отклонения иглы и сигнала с фотодетектора должно состоять из единой последовательности отсчётов АЦП, соответствующей полному периоду измерения (в гомодинной схеме — времени $T = 1/2 F_{mod}$ движения зеркала, модулирующего фазу световой волны в опорном плече), без непредсказуемых задержек на запуск АЦП, например, отдельно в каждый период колебания кантилевера. Частота дискретизации АЦП, с целью подавления ошибок муара, должна быть точно кратной частоте колебаний иглы f_{ip} , и тогда точки срабатывания АЦП на всём отрезке времени рабочего хода модулирующего фазу зеркала будут расположены одинаково по отношению к периоду колебаний иглы.

Для решения перечисленных выше задач вполне подошла (2010 г.) недорогая плата аналогового ввода – вывода P25M (производства Innovative Integration, Inc.) с четырьмя каналами АЦП (25MSPS), четырьмя каналами ЦАП (25MSPS), DSP-процессором на отдельной шине и связью с IBM-подобным компьютером (Windows XP, Windows 7, Windows 10) через общую для них локальную шину PCI-X.

Управление а) записью в ЦАП кодов, задающих регулярное возвратно-поступательное движение зеркала в опорном плече схемы Майкельсона, и б) запуском последовательности измерений величины собираемого фототока на АЦП происходит в одном и том же микропроцессорном устройстве (на шине измерительной платы под управлением процессора TMS320C6713). Это облегчает синхронизацию упомянутых двух процессов.

Пилообразный [144] закон изменения фазы гомодивирующего луча (со скруглениями в мёртвых точках хода для предотвращения паразитных вибраций зеркала от "удара" в момент разворота) кажется авторам предпочтительным перед синусоидальным [142] законом движения зеркала. При синусоидальном перемещении зеркала проводит много времени вблизи экстремумов кривой, где его скорость мала, и мало времени в середине рабочего хода, где скорость его перемещения велика. Это может внести неоднородность в измерение и последующее вычисление параметров поточечно измеренной кривой зависимости фототока от времени. Одни точки на окружности траектории фазора E_{det} (см. рис. 3) лягут избыточно густо, а на других участках окружности точки окажутся редкими.

6. Методы топографической обратной связи, используемые в ASNOM

В подавляющем большинстве современных ASNOM-систем в качестве носителя зондирующей иглы используется металлизированный кантилевер, и для него идеально подходит метод TappingMode™ [13–15], изобретённый исходно для AFM-систем. Собственно датчиком отклонения кантилевера является четырёхсегментный фотодиод, на который попадает "зайчик" от луча вспомогательного лазера, отражаемый от обратной поверхности кантилевера [149, 150]. Довольно подробный обзор содержится в статье [151]. В поиске самого древнего автора метода светового зайчика, используемого в AFM для оптического измерения отклонения кантилевера, часто указывают на работы [152] (1924 г.) и [153] (1929 г.). Однако ранее Лебедев использовал зеркальце в поворотных весах [154] при измерении давления света (1901 г.). Ещё раньше (1885 г.) [155] поворотное зеркальце использовал в шлейфовом осциллографе Р.А. Колли (Казань). Но и он не первоизобретатель "зайчика" в измерительной технике: Гаусс, автор одноимённой теоремы, и Поггендорф, основатель журнала *Annalen der Physik und Chemie*, по слухам [156], применяли лучик, отражённый от поворотного зеркальца, уже в 1825 г.

Уровень шумов датчика, включающего в себя лазер, четырёхсегментный фотодиод и электронику, позволяющую выделять сигнал разности фототоков сегментов фотодиода, делённой на их сумму, достигает 20–30 нм при его обычной ширине полосы частот (2–3 МГц). Чувствительность может быть повышена до 1–2 пм путём сужения полосы частот до нескольких Гц [157], как было установлено на самодельной сканирующей головке [158].

Амплитуда колебаний кончика иглы в направлении, перпендикулярном поверхности, должна составлять, по видимому, около 60–100 нм. Такой относительно большой размах колебаний определяется радиусом кривизны острия стандартных игл, используемых в ASNOM, — 15–30 нм. Заметное ближнепольное взаимодействие иг-

лы и образца происходит на расстояниях, меньших, чем этот масштаб (см. рис. 4). Для уверенной работы электроники, выделяющей в фототоке ASNOM-компоненту (высшие гармоники частоты механических колебаний кантилевера f_{tip}), требуется чёткая разница между "состоянием контакта" и "свободным состоянием" иглы.

В качестве "датчика контакта" иногда используется также кварцевый камертон от наручных часов (Tuning Fork) [89]. Этот метод был популярен у конструкторов AFM в конце 1990-х гг. [159, 160]. Вначале огромная добротность камертона ($Q_{TF} \simeq 10^5$ в вакууме и $Q_{TF} \simeq 10^3$ в воздухе) рассматривалась инженерами как небывалое благо. Узкий контур линии резонанса обещал подавление шумов на всех частотах, не вошедших в полосу нескольких герц. Оказалось, что при решении дифференциальных уравнений кроме лоренцевой функции вынужденного колебания полезно ещё учесть существование решения однородного уравнения. Выяснилось, что при смене условий колебания (например, при изменении степени контакта игла – образец) новая фаза и новая амплитуда колебаний камертона устанавливаются только после затухания колебания при старом режиме, а именно спустя Q периодов, т.е. спустя несколько секунд. Постоянную времени системы обратной связи приходилось устанавливать на очень неспешный отклик, а скорость сканирования делалась неприемлемо низкой. Делу могла помочь электронная коррекция добротности [161, 162], благодаря которой время достижения установившегося режима сокращалось до разумных значений [163].

Другие применяемые в AFM методы динамической (колебательной) обратной связи в качестве признака касания игла – поверхность используют либо уход частоты [164], либо уход фазы [165] колебаний кантилевера в потенциале его собственной упругости и "ван-дер-ваальсовом" потенциале взаимодействия кончика иглы с поверхностью [166]. Как отмечено выше, малая амплитуда "вертикальных" колебаний иглы меньше подходит для безапертурных SNOM, поскольку оптическое взаимодействие иглы с образцом заметно меняется на расстояниях порядка 10–40 нм, так что для удобства демодуляции оптического сигнала размах колебаний желательнее сделать большим.

7. Конструкция сканирующей головки sSNOM

В целом, сканирующая система ASNOM (в частности, sSNOM) должна быть похожей на традиционный AFM. Она должна допускать размещение образца на сканирующей столике. Размах сканирования определяется стоящими перед экспериментатором задачами. Например, при исследовании фонон-поляритонных волн на поверхности SiC пространственный период наблюдаемых биений в амплитуде собираемого сигнала может составить десятки микрон, и сканер должен обеспечить их полноценное изображение за один раз. Как и подобает в AFM, образец должен быть по возможности заземлён с целью предотвращения возникновения "электростатической подушки" между иглой и образцом, а в идеале конструкция должна обеспечивать подачу на образец любого разумного смещения в несколько вольт по выбору экспериментатора. Весьма желательна стабильность положения образца по всем трём координатам: сканирование поверхности длится долго

(до нескольких часов), и за это время образец не должен "уплывать" под действием дрейфов. Кроме применения при изготовлении головки термостабильных материалов (например, титана, у которого коэффициент термического расширения α_T близок к коэффициенту термического расширения пьезокерамики α_{ceram}), делу помогут ёмкостные или тензо-датчики фактического положения сканирующего столика.

Зондирующая игла, размещённая на чипе-носителе (тоже заземлённая или с регулируемым потенциалом), находится в оптическом фокусе системы, и поэтому должна быть неподвижна. Всё необходимое сканирование в системах ASNOM осуществляется растровым перемещением образца, а игла разве что совершает вынужденные колебательные движения (для работы датчика касания в режиме TappingModeTM) с амплитудой 50–100 нм. В большинстве случаев (см. выше) вибрационное отклонение иглы регистрируется с помощью двухсегментного (четырёхсегментного) фотодиода по отклонению на нём зайчика луча вспомогательного лазера, направленного на верхнюю поверхность кантилевера. Кантилевер с зондирующей иглой должен допускать удобную замену. Авторы уверенно предпочитают для крепления чипа-носителя термоклей (подсмотрев в лаборатории Ф. Кайлманна), однако такая техника требует наличия в лаборатории электрической плитки, микроскопа над ней и хороших рук, чтобы не сломать крепким винтом M2 нежное крепление пьезопластинки, возбуждающей изгибные колебания кантилевера, к основной сканирующей головке. Большинство производителей предлагают пользователю пружинный прижим. Он работает удовлетворительно, однако не гарантирует хорошего акустического контакта иглы с предназначенным для неё гнездом. К тому же присутствие пружинки между чипом-носителем и образцом вынуждает изготовителей увеличивать угол наклона кантилевера по отношению к плоскости образца, а это может вызвать проблемы с затенением иглы "крышей" кантилевера (см. рис. 1).

Экспериментатору следует позаботиться об оптическом доступе к острию иглы: некоторые модели кантилеверов образуют над пирамидкой иглы нависающую "крышу", которая препятствует облучению иглы лазерным лучом и сбор рассеянного света в детектирующую установку. Оптимальное направление светового луча, падающего на иглу, составляет, по общему мнению, 20–30° к плоскости образца.

Желателен оптический доступ к образцу снизу, через окно в сканирующем столике. Многие успешные эксперименты (в частности, возбуждение и наблюдение полей в нанополостях, рассмотренные далее) требуют изобретательности в подводе и сборе оптических лучей.

Практически во всех цитируемых здесь статьях по ASNOM фокусировка падающего на иглу света и сбор рассеянного ею излучения осуществляется зеркальным объективом, как в патенте [124]. Физический эффект взаимодействия острия с поверхностью является всеволновым, и неразумно ограничивать возможности прибора полосой прозрачности используемых оптических элементов. Как правило, частью сканирующей головки sSNOM является дополнительный пьезосканер, на котором закреплён зеркальный объектив. Это облегчает (автоматизирует) поиск свежеставленной иглы фокусом объектива после приблизительного прицеливания на неё с помощью микрометрических винтов. Разумеется, облег-

чает юстировку системы вспомогательный лазер видимого диапазона (например, HeNe, $\lambda = 633$ нм), на входе в оптическую систему полностью совмещённый с рабочим лучом невидимого диапазона (например, CO₂, $\lambda = 10,6$ мкм).

Сканирующая система ASNOM должна допускать оптическое сопряжение с оптическим прибором детектирования рассеянного зондирующей иглой света. В подавляющем большинстве рассматриваемых здесь работ это интерферометр Майкельсона с периодической модуляцией длины опорного плеча для получения информации об оптической фазе сигнала sSNOM.

8. Модификации sSNOM для измерений в особых условиях

Для работы при низких температурах разработаны несколько сканирующих систем [167–170]. Описание конструкции [167] не позволяет инженеру-разработчику сделать поучительные выводы из прочитанного. Напротив, в статье [169] описание конструкции приведено в мелких деталях. Сканирующая система размещена на холодном пальце криостата с регулируемым протоком гелия. Пьезопозиционеры сканирования образца и иглы теряют при охлаждении размах от $50 \times 50 \times 24$ мкм³ при комнатной температуре всего лишь до $30 \times 30 \times 15$ мкм³ при температуре жидкого гелия. Луч лазера для возбуждения световых колебаний в игле и оптический путь собираемого с иглы сигнала проходит снизу через окно ВаF₂. Контроль колебаний иглы сделан интерферометрическим через оптоволокно (лазер и усилитель двухсегментного фотодиода будут плохо работать в вакууме и холоде криостата; к тому же они, возможно, будут "газить" там сами). Подробно описана низкотемпературная ($T_{\text{oper}} > 100$ K) sSNOM система в работе [168], где в качестве датчика касания игла – поверхность использован кварцевый камертон. Образец на холодном пальце (если быть точным, то на медной плетёнке) в ней термически отделён тонкими несущими стержнями от сканирующего образца столика. Благодаря этому пьезостеки столика всегда находятся при комнатной температуре (аналогично сделано в [171]) и не страдают от охлаждения (см., например, [172]). Размещение на холодном пальце одного только образца, а всего остального в вакуумной камере криостата (с приблизительно комнатной температурой) позволяет разместить оптический датчик отклонения кантилевера внутри криостата [173]. Описание криогенного sSNOM в работе [170] тоже не изобилует увлекательными подробностями для инженера-криогеника, однако содержит упоминание серьёзной для SNOM-экспериментатора проблемы: при низких температурах возможен повышенный износ некоторых материалов под ударами иглы, работающей в Tapping-ModeTM. Разработчику следует также иметь в виду выпадение инея на образце, как на самой холодной точке во всём вакуумном объёме криостата с холодным пальцем [174]. Для нагревания образца тоже созданы сканирующие системы, например [175, 176].

9. Источники возбуждающего излучения для sSNOM

Методики ASNOM, не требующие интерферометрического выделения сигнала (TERS, PiFM), не особенно

критичны и в отношении источников возбуждающего света. Свет комбинационного рассеяния, в основном порождённый в области под остриём иглы, в системах TERS объектив микроскопа, нацеленного на эту иглу, собирает на входную щель спектрометра, и затем регистрация спектра осуществляется традиционным способом, обычно с помощью светочувствительной фотоприёмной матрицы. Накопление сигнала в данном случае облегчается тем, что на регистрируемых матрицей длинах волн нет никаких других источников излучения, кроме спектра КР исследуемых объектов (при условии, конечно, что паразитные линии лазера накачки эффективно подавлены фильтрами). В микроскопах фототермического расширения (PiFM) интерес представляет лишь более или менее известный момент прихода светового импульса, порождающего механическое расширение образца под иглой. Точность синхронизации определяется колебательными параметрами иглы (резонансная частота 20–300 кГц) и составляет в самом строгом случае 1–2 мкс. Длина волны поглощаемого исследуемым объектом лазерного импульса тоже хорошо определена в PiFM используемым лазером. За простоту оптической схемы в таких приборах приходится, правда, платить отсутствием информации о фазе сигнала. Приборы sSNOM предоставляют исследователю кроме амплитуды ещё и фазу.

9.1. Лазерное облучение

Подавляющее число безапертурных сканирующих микроскопов рассеяния использует оптическое гомодинирование или гетеродинирование рассеянной иглой волны для увеличения детектируемого фотоприёмником сигнала (10). Для этого луч, прошедший через опорное плечо интерферометра, должен быть когерентен со световой волной, рассеянной зондирующей иглой. Наиболее естественным в такой ситуации будет использовать для возбуждения на оптической частоте дипольных колебаний в игле и колебаний поляризации в образце лазерный свет. Так все исследователи в первых работах [8, 9, 74, 88] и поступали. Во многих случаях [8, 9, 74, 136, 137, 175, 177] экспериментальная установка вообще не содержала компонентов для модуляции фазы опорного луча в интерферометре. На какой длине опорного плеча удалось поймать наилучший сигнал — на той и работали. Разве что стабилизировали фазу опорного луча с помощью вспомогательного измерительного интерферометра [137].

При использовании в качестве источника возбуждающего излучения лазера (самокогерентного в пределах его длины когерентности) смена длины L опорного плеча приводила, что естественно, к синусоидальной зависимости регистрируемого оптического сигнала от L в форме $\cos(2\pi L/\lambda)$ для всех измеряемых сигналов, включая сигналы на высших гармониках частоты механических колебаний иглы f_{tip} , необходимых для работы обратной связи в режиме TappingModeTM. Синусоидальность такой зависимости была почти идеальной, и интерференционные осцилляции прекращались, только когда разность хода в сигнальном и опорном плечах превышала длину когерентности лазера. Это означало, что при обработке интерферограммы исследователю не имело смысла выбирать длину отрезка перемещения опорного зеркала с огромной точностью: даже приблизительное перемещение зеркала на $\lambda/2$ давало несомненный фрагмент синусоиды, позволявший определить ам-

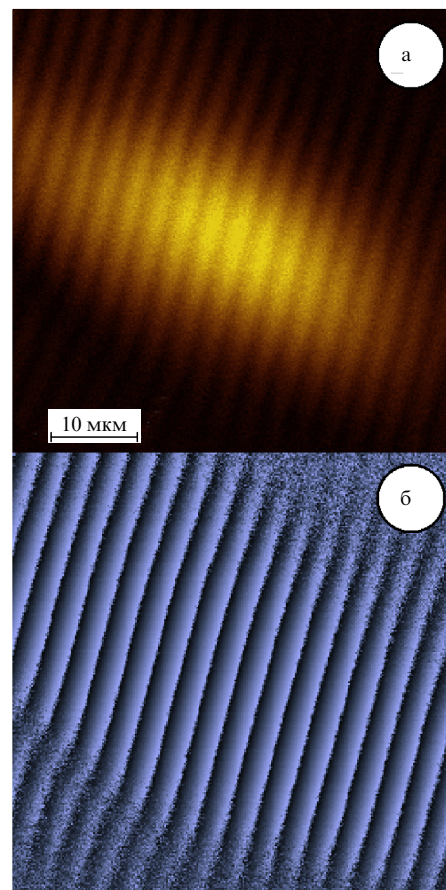


Рис. 8. Пятно фокуса, получаемое при растровом сканировании объективом вокруг зондирующей иглы CSC37(Pt), приведённой в состояние рабочего контакта с поверхностью (SiC). Игла неподвижна по отношению к образцу. Частота использованной лазерной линии $\nu = 925 \text{ см}^{-1}$ находится в полосе остаточных лучей SiC, вблизи частоты решётчного резонанса. Сигнал получен путём оптического гомодинирования в интерферометре Майкельсона при модуляции фазы опорного луча. (а) Амплитуда сигнала, детектируемого с помощью sSNOM, (б) детектируемая фаза. Размер пятна распределения амплитуды соответствует размеру перетяжки фокуса. Период жалюзиподобной структуры на карте фазы определяется изменением длины сигнального плеча (от пластинки светоделителя до иглы). Обратите внимание на паразитные периодические вариации карты амплитуды, в целом колоколообразной.

плитуду и фазу сигнала sSNOM. Неточность задания пределов вариации фазы опорного луча в худшем случае приведёт к появлению искажений в карте амплитуды, подобных изображённым на рис. 8.

Смена рабочей длины волны в эксперименте осуществлялась перестройкой лазера. Использовались лазеры на CO_2 , квантовые каскадные лазеры (QCL). Во всех случаях измерение одновременно велось на одной-единственной длине волны, на которую настроили лазер перед измерением. Недостаток такого подхода состоит в том, что пределы перестройки лазеров по длине волны обычно нешироки (3–5 %) и, кроме того, нередко лазеры работают на фиксированных длинах волн, соответствующих оптическим переходам в их активной среде.

9.2. Перестраиваемый параметрический генератор света

От упомянутого выше недостатка (узость диапазона длин волн) свободен ППГС — перестраиваемый пара-

метрический генератор света (OPG — Optical Parametric Generator, OPO — Optical Parametric Oscillator), генератор разности частот (DFG — Difference Frequency Generator). Диапазон генерируемых длин волн составляет 2–20 мкм для разных моделей ППГС. Для каждой модели размах перестройки более чем двукратный, например: 2,6–6,8 мкм [178], 5–17 мкм [179]. Таблица покрываемых разными генераторами длин волн есть, например, в [180]. Принципы работы генераторов света такого типа подробно рассмотрены в [181].

В работе [182] такой источник был использован совместно с традиционной для sSNOM оптической схемой Майкельсона для исследований графена. Широкий диапазон перестройки длины волны позволил в одном эксперименте исследовать электромагнитный отклик двухслойного (bi-layer) графена, воспользовавшись энергией светового кванта ниже и выше отщеплённой вверх (на примерно 0,37 эВ) зоны проводимости. Перестраиваемый параметрический генератор (притом с пикосекундной длительностью импульсов) упомянут в [179].

Ещё один вариант параметрического преобразования света описан в [183]. В нелинейном кристалле, расположенном в фокусе объектива, под действием коротких лазерных импульсов возникает спонтанная генерация пар лучей параметрического рассеяния, расходящихся из фокуса каждая под своей парой углов (для сохранения волнового синхронизма между ними и накачкой). Хотя направление всех этих лучей не коллинеарно с накачкой или какой-либо другой осью и говорить об очень высокой угловой яркости, как в лазере и ППГС, нельзя, тем не менее расходящиеся из "точечного" фокуса лучи образуют весьма определённый в пространстве веер. Собрав лучи с помощью объектива, их можно использовать в качестве (широкополосного) источника излучения для sSNOM.

9.3. Излучение чёрного тела (глобар)

В погоне за шириной спектрального диапазона можно воспользоваться излучением чёрного тела — глобаром [131]. Свет от глобара собирают объективом в параллельный пучок, который в интерферометре Майкельсона светоделителем частично отражается, частично проходит насквозь. Один из лучей с помощью зеркального объектива фокусируют на иглу, а после рассеяния на ней собирают обратно в параллельный луч и светоделителем в итоге отражают на фотодетектор. Второй пучок, после отражения от зеркала в опорном плече, также попадает на фотодетектор. Схема была бы обычной схемой фурье-спектрометра, регистрирующего отражение образца, если бы не одна деталь: перед фурье-преобразованием в сигнале фотодетектора выделяют одну из высших гармоник частоты колебаний иглы $f_{\text{игр}}$, и уже её используют в вычислениях в качестве интерферограммы. У такой оптической схемы есть один серьёзный недостаток: излучение от раскалённого глобара расходится равномерно во все стороны, так что сфокусировать в параллельный луч, пригодный для использования в интерферометре, удаётся ничтожную часть излучаемой глобаром мощности. Это объясняет, почему после демонстрации принципиальной возможности измерительного режима [131] аналогичные измерения не посыпались лавиной.

9.4. Плазма (дуга)

В работе [184] предложено использовать в качестве яркого источника широкополосного излучения воль-

тову дугу в атмосфере аргона. Показано, что при температуре в дуге ($T_{\text{arc}} = 12000$ К) её спектральная яркость приблизительно в 10–40 раз больше, чем яркость глобара ($T_{\text{glob}} = 1320$ К). Тем не менее источнику присущ тот же недостаток, что и глобару: подавляющая часть излучения расходится равномерно во все направления и не может быть собрана для полезного употребления в качестве параллельного пучка.

9.5. Синхротронное излучение

В качестве широкополосного источника ИК-излучения, имеющего большую угловую яркость (направленного в узкий луч) можно использовать синхротрон [132]. Выделение сигнала производится в таких sSNOM совершенно аналогично выделению сигнала в фурье-спектрометре, с той только разницей, что перед подачей сигнала с фотодетектора в процессор фурье-спектрометра из этого сигнала выделяют компоненту фототока на высшей гармонике частоты колебаний кантилевера с иглой. Как и в традиционных фурье-спектрометрах, спектральная разрешающая способность прибора определяется в данном случае длиной оптического хода зеркала опорного плеча. Синхротрон в качестве источника узко направленного широкополосного излучения был использован также в работах [185–187]. Подробно используемая группой Рашке техника измерений с синхротронным источником описана ими в [188].

9.6. Сверхкороткие световые импульсы

Схема Майкельсона с подвижным зеркалом опорного плеча в принципе предоставляет возможность организовать измерение с задержкой сверхкороткого светового импульса в опорном плече по отношению к импульсу света, рассеянному иглой. В работе [185] в качестве источника световых импульсов использовался перестраиваемый по длине волны параметрический генератор ($\tau = 200$ фс, $\lambda = 5 \dots 8$ мкм), с накачкой от титан-сапфирового лазера.

9.7. СВЧ и терагерцевое излучение

Не совсем главным направлением ASNOM, однако и не тупиковой ветвью методики, является ближнепольная микроскопия в СВЧ и терагерцевом диапазоне. Прибор sSNOM может быть использован для получения карт отклика поверхности и на соответствующих длинах волн [87, 103, 189, 190] (см. например, обзор [63] и более недавние статьи [107, 191, 192]). Для этого необходимы соответствующие источники и приёмники излучения. Тем не менее основные принципы работы прибора сохраняются: излучение фокусируют на область иглы зеркалом, используют для повышения чувствительности по амплитуде и для получения сигнала по фазе гомодинирование принимаемого сигнала на детекторе, выделяют в принимаемом сигнале высшие гармоники частоты "вертикальных" колебаний иглы [190, 193–197]. Известно, впрочем, и исключение: в работе [198] схема приложения электромагнитного поля к образцу (через малое по сравнению с длиной волны отверстие) соответствует скорее апертурному SNOM.

Разработка детекторов излучения бывает изначально нацелена на применение в системах sSNOM миллиметрового диапазона [199]. Изготовление и использование игл для режима sSNOM методики на этих длинах

волн описано в статье [200]. В работе измерен уровень сигнала для различных игл, исследована зависимость сигнала от радиуса кривизны острия и размера иглы, получены кривые подвода для разных моделей сканирующих игл. Кривые подвода на разных гармониках f_{up} в терагерцевом диапазоне опубликованы также в [201]. В качестве приёмника излучения в диапазоне 2–31 мкм авторы [201] использовали Cu:Ge детектор, охлаждаемый жидким гелием, спектры представили в диапазоне 300–1300 см⁻¹, а в качестве источника излучения использовали синхротрон. Весьма подробно успехи в изготовлении детекторов для THz-SNOM рассмотрены в [202].

10. Шумы, ограничивающие качество сигнала ASNOM

Наиболее распространённой конфигурацией ASNOM является sSNOM (scattering-type SNOM). Это ASNOM упругого рассеяния света (без изменения длины волны по отношению к освещающему иглу и образец лазерному лучу). В этой схеме измеряемый сигнал получается путём интерферометрического детектирования световых полей, излучаемых дипольными колебаниями в (металлизированной для увеличения эффективности) игле, наведёнными колебаниями локального электромагнитного поля.

10.1. Нестабильности оптической схемы

На рисунке 8 показаны вариации собираемого сигнала sSNOM, обусловленные смещением иглы в фокусе объектива, собирающего на неё параллельный луч возбуждающего излучения и затем собирающего в параллельный пучок излучение, рассеянное иглой в присутствии образца. В эксперименте, направленном на получение рассматриваемого изображения, игла находится в состоянии рабочего контакта с поверхностью образца (амплитуда колебаний TappingMode™ 70–80 нм, обратная связь поддерживает её уменьшение до 70–90 % амплитуды колебаний в свободном состоянии). В плоскости образца игла зафиксирована неподвижно по отношению к исследуемой поверхности. Как видно из рис. 8, смещение иглы в фокусе объектива приводит в первую очередь к вариациям детектируемой фазы (в зависимости от направления смещения объектива вносимая этим дополнительная фаза совершает оборот на 2π при смещении объектива на 2,5–5 мкм (обсуждается случай, когда длина волны лазера составляет 10,81 мкм)). Масштаб ширины детектируемого фокального пятна зависит в первую очередь от рабочей длины волны: ширина D области перетяжки объектива в идеальном случае плоского волнового фронта падающего луча определяется соотношением $1,22\lambda/D = 1/NA$ для круглого случая (1,22 — первый ноль функции Бесселя, для прямоугольной симметрии понадобится фактор $1,57 = \pi/2$). Таким образом, чувствительность установки sSNOM к механическим деформациям конструкции и изменениям коэффициента преломления лабораторного воздуха определяется рабочей длиной волны. Для HeNe-лазера с длиной волны 0,6328 мкм такие смещения в 16 раз более заметны, чем для CO₂-лазера с его длиной волны 10,6 мкм. Естественно, те же требования предъявляются в sSNOM установке и к стабильности длины опорного плеча интерферометра, в котором расположено 100 % зеркало.

10.2. Некогерентность лазерного луча

Разумеется, при использовании оптического гомодинирования основную роль в качестве выделяемого электрического сигнала играет когерентность лазерного луча. Длина когерентности использованного лазера должна обеспечивать полную определённости фазов электромагнитного поля волны опорного луча и поля волны рассеянного иглой света. Обе волны попадают на светочувствительную площадку фотодетектора, и измеряемый фототок определяется разностью фаз между ними. Для идеальной работы оптического гомодинирования с использованием фазовой модуляции опорного луча требуется, чтобы только фаза опорного луча регулярно изменялась по воле экспериментатора, а остальные параметры оставались полностью неизменными. Длина когерентности, например, HeNe-лазера при его работе на длине волны $\lambda = 0,6328$ мкм ограничена по техническим причинам величиной 100–150 м, однако шумы фазы становятся заметны уже при разности длин плеч в 5–10 см. Длина когерентности CO₂-лазера составляет 10–50 м, однако и в этом случае рассогласование длин плеч может вызвать шум фазы в 5–10°.

10.3. Нестабильность мощности лазера

Как естественно ожидать, детектируемый в гомодинной или гетеродинной интерферометрической схеме электрический сигнал пропорционален исходной мощности лазера. Поле электромагнитной волны, рассеиваемой иглой размером 5–10 мкм, весьма слабое, так что измерение sSNOM сигнала в одной точке поверхности требует 5–20 мс. Растровое сканирование участка поверхности, особенно в случаях высокого разрешения, требует порой весьма долгого времени ($512 \times 512 \times 10 = 43,7$ мин). Таким образом, за время измерения мощность лазерного луча может измениться на 1–5 %, и соответствующее изменение претерпит собираемый сигнал. На изображении это будет выглядеть как дрейф высоты образца в приборе STM или AFM недостаточной механической стабильности. В перестраиваемом лазере изменения выходной мощности могут к тому же быть обусловлены недостаточной стабильностью его механической конструкции, когда дисперсионный элемент паразитным образом смещается с положения, соответствующего центру выбранной линии генерации. Чтобы подавить такое искажение, экспериментатору следует позаботиться о выборе модели лазера с достаточной стабильностью выходной мощности или цифровым образом делить получаемый в результате детектирования сигнал на непрерывно измеряемую выходную мощность лазера.

10.4. Неидеальность модуляции фазы

Измерение сигнала sSNOM с восстановлением не только его амплитуды, но и фазы в системах оптического гомодинирования с помощью интерферометра предполагает чётко определённое знание фазы оптических колебаний в гомодинирующем луче. В системе с синусоидальным законом перемещения зеркала опорного плеча в схеме Майкельсона [142] положение зеркала в каждый момент предполагается синусоидально зависящим от времени. В системе с пилообразным перемещением зеркала опорного луча [144], скруглённым в точках разворота для подавления угловых колебаний зеркала, координата зеркала предполагается линейно зависящей от времени. Между тем (рис. 9) гистерезис отклика и

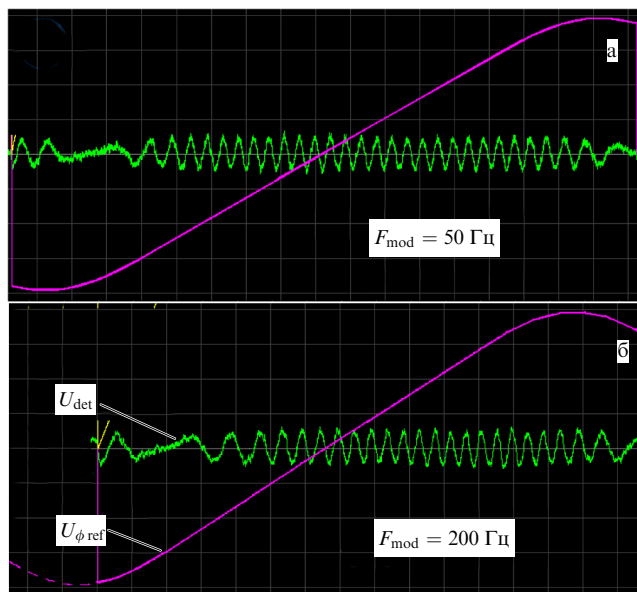


Рис. 9. Сигнал CdHgTe фотодетектора на выходе интерферометра Майкельсона при использовании юстировочного луча HeNe-лазера, полностью совпадающего пространственно с лучом CO₂-лазера, для которого предназначен прибор. Пилообразная линия — напряжение $U_{\phi, \text{ref}}$, подаваемое на вход контроллера пьезо-столика, на котором приклеено зеркало опорного плеча. Вместо объектива и зондирующей иглы в сигнальном плече установлено на этот раз обычное неподвижное зеркало, отражающее луч точно назад. Видно, что фактическое положение зеркала, наблюдаемое по интерферограмме, не соответствует управляющему сигналу.

"хруст" пьезостека при его деформации под действием приложенного управляющего напряжения делают его толщину и, следовательно, положение зеркала на оптической оси не буквально зависящими от приложенного для модуляции фазы напряжения. Значительно меньшая длина волны HeNe-лазера позволила на рис. 9 существенно повысить точность наблюдения фактического положения зеркала сообразно увеличению числа наблюдаемых периодов в интерферограмме по сравнению с длиной волны CO₂-лазера, для которой была предназначена система. Несовпадение реального закона возвратно-поступательных колебаний модулирующего зеркала с воображаемым идеалом приводит в итоге к тому, что закон, описывающий огибающую высших гармоник частоты нормальных колебаний иглы $f_{\text{tip}} = 40 - 200$ кГц за время линейного хода зеркала (частота перемещения $F_{\text{mod}} = 100 \dots 300$ Гц), заметно отличается от синуса в [144] или от более сложного закона в [142]. Это приводит к появлению периодических "складок" на карте фокального пятна (см. рис. 8). Аналогичная ошибка возникает также при неправильной установке размаха модуляции длины опорного плеча, который в идеале должен обеспечивать проворот фазы оптических колебаний в гомодинирующем (опорном) луче на величину, кратную 360° . Разумеется, авторы располагают гораздо более гладкими изображениями фокального пятна, чем на рис. 8а. На рисунке обсуждаемые искажения оставлены при настройке прибора заметными для того, чтобы видно было, о чём в данном разделе идёт речь.

В связи с рис. 8 надо заметить, что для sSNOM экспериментов, в которых исследуется возбуждение бегущих поляритонных волн на поверхности образца или

электромагнитных колебаний в нанополостях, большую роль играет фазовое качество пучка в области фокуса собирающего свет на иглу объектива. Возбуждающий в образце электромагнитные колебания лазерный луч освещает не только иглу, но и весьма широкую область вокруг неё, и в такого рода экспериментах существенно предположение, что облучение образца осуществляется когерентной плоской волной. В некоторых случаях экспериментатору приходится специально расширить фокальное пятно (сужив исходный лазерный луч диафрагмой), для того чтобы оно освещало исследуемую область с определённой фазой и амплитудой на большую ширину вокруг иглы. Объектив в системах sSNOM всегда делают зеркальным [124], чтобы не терять всеволновость методики, и при заказе параболического зеркала следует уделить внимание качеству обработки отражающей поверхности.

10.5. Интерференция с рассеивающим центром на поверхности

На поверхности образца может оказаться один или несколько объектов, рассеивающих облучающий иглу и образец свет с интенсивностью, сравнимой с интенсивностью рассеяния световых волн зондирующей иглой. Это рассеянное излучение будет объективом собрано и направлено в виде приблизительно параллельного пучка на светочувствительную площадку фотодетектора, подобно тому как на детектор собирают и направляют световые волны, рассеянные зондирующей иглой. Дело усложняется ещё и тем, что такие центры рассеяния света (пылинки, царапины, металлические контактные площадки) находятся не совсем в фокусе объектива. Они неподвижны по отношению к поверхности исследуемого образца, так что при растровом сканировании поверхности их положение непрерывно меняется вместе с положением образца. При возвратно-поступательном движении модулирующего зеркала световая волна, рассеянная такими объектами, тоже образует интерферограмму (правда, фототок в ней не промодулирован колебаниями иглы с частотой f_{tip}). Эта паразитная интерферограмма к тому же постоянно меняется в ходе сканирования, поскольку меняется расположение ярких рассеивающих свет центров в области фокуса объектива. В условиях слабости основного сигнала паразитная кривая может быть в процессе математической обработки данных фототока интерпретирована как n -я фурье-компонента f_{tip} в сигнале детектора $I_{\text{det}}^{(n)}$. Описанный эффект также может вызвать некорректность значения измеренной амплитуды сигнала sSNOM, проявляющуюся в виде паразитных складок на гладком колоколообразном изображении фокуса (рис. 8а), делающих его похожим на личинку жука. В алгоритмах цифрового выделения sSNOM компоненты данное явление следует иметь в виду, для того чтобы программно "вычистить" паразитную интерферограмму из сигнала до вычисления амплитуд гармоник f_{tip} . Такая предобработка сигнала позволяет полностью подавить "складки" на изображении фокального пятна амплитуды sSNOM. Кроме того, в схеме предусилителя сигнала фотодетектора можно предусмотреть межкаскадные RC-фильтры высоких частот [203], если разница между частотой f_{tip} нормальных колебаний sSNOM-иглы в режиме TappingMode™ и частотой F_{mod} перемещения модулирующего зеркала в опорном плече схемы Майкельсона это позволяет. В

нашем случае ($f_{\text{tip}} = 40 - 200$ кГц и $F_{\text{mod}} = 100 \dots 300$ Гц) разница частот оказалась вполне достаточной, чтобы подавить искажения, не породив новых.

10.6. Искажения, специфичные для самой методики sSNOM

Очень подробно искажения, принципиально вносимые в изображения самой методикой sSNOM, рассмотрены в работе [204]. В ней уделено внимание сценарию, когда возбуждающее излучение попадает на иглу после рассеяния на оптической неоднородности образца неподалёку от неё (см. раздел 10.8). Искажения рассмотрены на примере близости к исследуемому объекту края золотой плёнки и края чешуйки hBN. В статье также приведено сравнение амплитуды паразитных сигналов для разных гармоник частоты механических колебаний иглы f_{tip} , на которых ведётся детектирование sSNOM компоненты. В качестве инструмента теоретических расчётов авторами в статье [204] использовано приближение протяжённого диполя (finite dipole model).

10.7. Нестабильность степени контакта иглы с образцом

Изменение амплитуды световой волны, рассеянной иглой в состоянии ёмкостного контакта острой с поверхностью и в состоянии отсутствия такого контакта, измеренное по вариациям сигнала фотодетектора, составляет принцип работы ASNOМ. Неудивительно, что в случае, когда топографическая обратная связь не обеспечивает неизменность степени такого контакта в процессе колебаний иглы, нормальных к исследуемой поверхности, собираемый оптический сигнал тоже оказывается нестабильным.

Даже в случае корректной работы системы обратной связи TappingMode™ следует помнить, что источником сигнала ошибки для неё является, в частности, уход фазы наблюдаемых вынужденных колебаний кантилевера в зависимости от степени "контакта" иглы с поверхностью образца. Фактическая фаза sSNOM сигнала (момент собственно касания остриём поверхности) при этом тоже сдвигается. Для корректного измерения фазы оптического сигнала ближнепольного взаимодействия иглы с образцом измерительная система должна учитывать фазу реального колебания кантилевера. Самый естественный способ — измерять одновременно с фототоком ещё и мгновенную координату иглы в нормальном к поверхности направлении (степень отклонения кантилевера), определять фазу её синусоидальных колебаний и корректировать на данную величину измеренную фазу ближнепольной компоненты в фототоке.

От такого недостатка свободна работа топографической обратной связи в так называемой гибридной моде (на диалекте NT-MDT, Россия). На диалекте Digital Instruments она называется (1995 г.) Jumping Mode [205]. Режим состоит в постоянной записи кривых подвода. Для работы топографической обратной связи (поддерживающей требуемую степень касания между иглой и образцом) на кривой подвода используются особые точки — деформация, прилипание иглы и т.п. Для радистов и программистов не составит большого труда добавить в микропрограмму контроллера ещё и измерение мгновенного значения фототока одновременно с сигналом деформации кантилевера. Это уже сделано в [206]. Работоспособность подхода продемонстрирована

на примерах образцов нанотрубок нитрида бора, поверхности кристаллического SiC и слоя нитрида бора на подложке SiC. Особое внимание в [206] уделяется кривым подвода.

В сканирующих системах, где заметен нагрев кантилевера с иглой, режим его вынужденных колебаний может изменяться под влиянием температуры системы. Такое может случиться, например, в экспериментах, где исследуют фазовый переход изолятор–металл в VO₂. Авторы [207] жаловались на это. В (экзотическом) случае большой мощности рабочего светового луча, сфокусированного на иглу, колебательные параметры кантилевера могут также измениться. Уход температуры кантилевера может вызвать ухудшение работы колебательной обратной связи по топографии, работающей на часто применяемом в ASNOМ принципе TappingMode™.

В работе [208] отмечено влияние на работу обратной связи в режиме TappingMode™ явлений, связанных с электростатическим взаимодействием иглы и образца. При ненулевом потенциале поверхности между иглой и образцом возникают дополнительные силы, используемые в кельвиновской микроскопии [209]. Они могут исказить восприятие колебательным датчиком (кантилевером) степени контакта иглы с поверхностью. Авторы измеряли гармоники частоты колебаний иглы в сигнале отклонения кантилевера на традиционном для TappingMode™ четырёхсегментном диоде, куда падает отражённый от кантилевера зайчик луча вспомогательного лазера. Эти боковые полосы сигнала отклонения кантилевера позволили им обнаружить и компенсировать отмеченные ими искажения.

10.8. Электрические шумы фотодетектора и предусилителя

Следует отметить, что электрические шумы, вносимые фотодетекторами, принцип которых основан на фотопроводимости узкозонных полупроводников (например, твёрдого раствора Cd_xHg_(1-x)Te, ширина запрещённой зоны в котором зависит от параметра x), достаточно низки. Ширина запрещённой зоны E_g , необходимая для того, чтобы обеспечить чувствительность фотоприёмника к излучению с длинами волн 10–15 мкм, оказывается меньше 100 мВ. При комнатной температуре данная величина оказывается сравнима с тепловым потенциалом $\phi_T = kT/e$, который при $T = 300$ К равен 26 мВ. Вероятность $p(E)$ заполнения носителем состояния в валентной зоне и в зоне проводимости в зависимости от энергии этого уровня E определяется в полупроводниках распределением Ферми:

$$p(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/\phi_T] + 1}, \quad (12)$$

где E_F — потенциал уровня Ферми. В слабо легированном полупроводнике уровень Ферми находится примерно между валентной зоной и зоной проводимости. Между тем при $E_g = (4 \dots 5)\phi_T$ размазывание распределения Ферми на величину $\phi_T(300 \text{ К}) = 26$ мВ приводит к тому, что и валентная зона, и зона проводимости при комнатной температуре оказываются заполнены заметным числом носителей даже в полной темноте. Для того чтобы сигнал фотопроводимости заметно превышал проводимость, обусловленную статистическим распределением носителей по энергиям, полупроводник фото-

приёмника следует охладить жидким азотом до температуры $T = 77$ К или хотя бы элементами Пельтье до разумных значений $T = (120 - 150)$ К.

Такие фотоприёмники выпускаются более 50 лет, и их уровень шумов промышленностью доведён уже до весьма низких значений [210–212]. Как правило, в справочнике указывается обнаружительная способность D^* . Между тем при создании sSNOM важна скорее не обнаружительная способность (описывающая способность распознать над шумами слабый свет в полной темноте), а линейность и уровень шумов при заметной постоянной засветке. Засветку эту на светочувствительном элементе создаёт постоянный и довольно значительный по мощности луч опорного плеча в интерферометре Майкельсона. О линейности КРТ-детекторов см., например, [213].

У узкозонных фотодиодов обнаружительная способность D^* чуть лучше (теоретически в $\sqrt{2}$ раз [211, 214] при нулевой температуре), и линейность отклика у них, несомненно, выше. В некоторых спектральных диапазонах (например $2 \dots 5$ мкм), возможно, фотодиоды окажутся с точки зрения шумов измерения сигнала sSNOM предпочтительнее. Между тем на практике все предпочитают в диапазоне $5 - 15$ мкм использовать КРТ-фотоприёмники проводимости (азотные, конечно).

У современных операционных усилителей шумы их первых каскадов, определяющие шум электронных преусилителей сигнала, достигают уровня $(0,7 \dots 1) nV/\sqrt{Hz}$, сравнимого с уровнем найквистова шума $\langle u^2 \rangle = 4kTR_{det}\Delta f$, если фотоприёмник рассматривать как резистор сопротивлением $30 - 50$ Ом, которое типично для фотоприёмника с размером чувствительной площадки 100×100 мкм. Оказалось, что этот шум электроники на порядок ниже, чем шум самого CdHgTe-фотоприёмника для ИК-диапазона [203].

11. Микроскопия фототермического расширения (AFM-IR, PiFM)

Отдельно в числе подвидов безапертурной ближнепольной микроскопии стоит фототермическая микроскопия. Первые приборы такого типа появились на рубеже века [65, 215]. Свежие обзоры результатов, полученных с этой методикой, см. здесь: [66, 67]. Фототермическому расширению посвящена частично работа [216]. Общий принцип действия таких приборов (рис. 10) состоит в регистрации импульса механического отклонения кантилевера от поверхности под действием термического расширения образца, облучаемого световым импульсом.

Особенно продуктивно использование данной методики при исследовании образцов, демонстрирующих большой механический отклик на локальное нагревание. У пластмасс сильная деформация при облучении светом обусловлена низкой теплопроводностью вещества, препятствующей быстрому отводу тепла, которое было поглощено под действием света в области иглы. У белков чувствительность метода обусловлена ещё возможностью конфигурационной трансформации белка под действием нагрева или резонансного поглощения кванта света. Эта трансформация белка может привести к значительному изменению толщины объекта под иглой.

Перестройка длины волны облучающего (импульсного) лазера позволяет получить спектр "поглощения" объекта, расположенного непосредственно под иглой. Пространственное разрешение метода определяется,

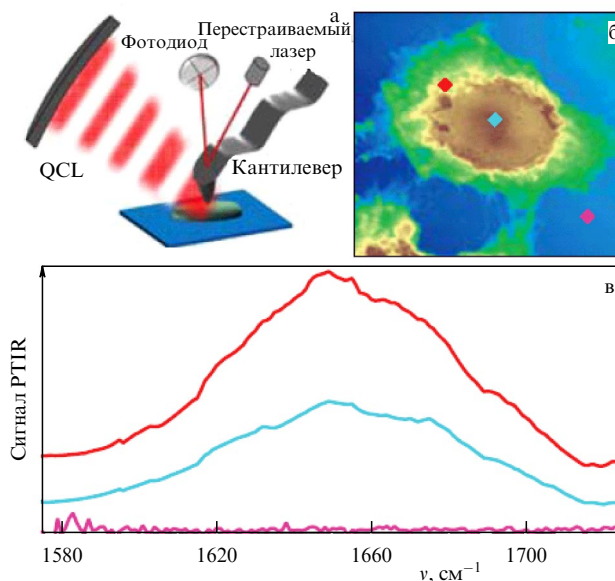


Рис. 10. Принцип работы микроскопа фототермического расширения. Под действием светового импульса от перестраиваемого по длине волны лазера происходит термическое расширение образца под иглой, тем большее, чем сильнее поглощение области образца под остриём иглы. Перестройка лазера позволяет записать спектр поглощения в точке под иглой [217].

как и в случае с sSNOM, размером "пятна контакта" (определяемого радиусом острия иглы) и составляет, как правило, $10 - 40$ нм.

В первой работе по данной методике [65] были получены спектры полибутилентерефталата, поликарбоната и полипропилена. Было проделано сравнение спектров, получаемых локально с помощью зондирующей иглы и традиционным способом, путём измерения оптического поглощения этих полимеров на призме нарушенного полного отражения.

В теоретическом рассмотрении [218], сделанном вскоре после появления метода, было предположено, что поглощаемая мощность пропорциональна мнимой части коэффициента отклика молекулы, известной из спектров оптического поглощения молекул такого сорта. Описание было выполнено в статическом приближении (размеры иглы, образца и тем более молекулы под иглой много меньше длины волны). Механический отклик кантилевера был рассмотрен на нескольких возможных колебательных модах.

Вскоре после появления методики были представлены спектры нескольких красителей, полученные с помощью прибора [219].

Есть примеры успешного применения метода для минералогических исследований [220, 221]. В работе [222] AFM-IR (Anasys) был использован среди прочих приборов в медико-биологических экспериментах по приготовлению нанонитей, носителей лекарственных препаратов (paclitaxel/chitosan).

Спектроскопия по методике фототермического расширения была использована в биологических экспериментах, где исследовались "бессмертные клетки" Генриетты Лакс (HeLa). В этих экспериментах авторами работы [217] было установлено расположение комплекса Amide II (линия 1660 см^{-1}). Статистика, полученная благодаря сканированию на указанной линии, состоит в

том, что белковые комплексы, обнаружимые благодаря линии Amide II, концентрируются не в области ядра, а в окружающей его области цитоплазмы. На изображениях белка шёлка [223], структуры которого были сформированы на подложке с помощью электронного пучка и биохимического "проявления", были затем получены с помощью перестраиваемого квантово-каскадного лазера спектры Amide I и Amide II на sSNOM (Neaspec), а в дополнение к этому AFM-IR (микроскоп фототермического расширения) позволил получить изображения распределения интенсивности конформационных деформаций белка при его облучении светом с частотой $1460 - 1780 \text{ см}^{-1}$. По спектрам фототермического расширения можно было уверенно отличить области, где на подложке находятся аморфные структуры белка, от областей с кристаллическими структурами того же белка. В статье продемонстрирована возможность формировать электронным пучком весьма сложные структуры кристаллизованного белка шёлка на подложке. С помощью AFM-IR были также исследованы ткани глаза [224]. При настройке прибора на линии поглощения Amide I и Amide II были получены ясные распределения указанных характерных линий по полю сканирования. Авторы утверждают, что по полученным данным несомненно видна разница между тканями здорового глаза и глаза, повреждённого катарактой.

При исследовании органо-силикатных стёкол было показано [225], что спектроскопия контактного резонанса (CR-AFM) и фототермического расширения (AFM-IR) образуют вместе удачную комбинацию приборов. Спектроскопия термопоглощения позволила следить за пространственным размещением Si-CH₃ групп на поверхности образца, а спектроскопия контактного резонанса в соответствующих измеренным спектрам точек поверхности указала на явную корреляцию со спектрами.

Методика AFM-IR даёт хорошие результаты при исследовании полимеров. Изображение, на котором отлично видна разница между поливинилацетатом и полистиролом, получено также в [123].

Сравнение методик PiFM (AFM-IR) и sSNOM было предпринято в [226] на примере трёх органических веществ: 1) 1,3-bis(2,4-dinitrophenyl)-imidazolium bromide (NO₂-functionalized imidazolium salt), которую авторы называют в статье NO₂-NHC, 2) 4-nitrothiophenol (p-NTP) и 3) 4-mercaptophenylacetic acid (MPAA). Молекулы этих трёх типов были помещены на островки золотой плёнки и исследованы одновременно спектроскопическими методами AFM-IR и sSNOM. Обе методики, как утверждается в исследовании, дают схожие уровни шумов и отображают колебательные пики в спектрах молекул на одном и том же месте.

В работе [227] один и тот же объект на поверхности (хиральные метаструктуры Au на поверхности CaF₂) был исследован с помощью AFM-IR и sSNOM. В качестве света, возбуждающего термоотклик, был использован циркулярно поляризованный свет, полученный добавлением четвертьволновой пластинки в луч квантово-каскадного лазера $900 - 1200 \text{ см}^{-1}$.

Близкая по принципу, хотя и более прихотливая методика была использована в [228]. ASNOM работал в основном по традиционной схеме [128]: топографическая обратная связь осуществлялась в режиме Tapping-Mode™, амплитуда E_{scatt} электромагнитной волны,

рассеянной иглой, была нелинейно промодулирована с частотой "вертикальных" колебаний иглы f_{tip} , рассеянная волна гомодинно детектировалась в интерферометре Майкельсона, высшие гармоники f_{tip} выделяли в спектре фототока и т.д. Отличие состояло в том, что по игле и её окрестностям с частотой повторения f_{tip} регулярно стреляли импульсным лазером. "Квазитермическое" расширение образца под иглой приводило к сдвигу фазы вынужденных колебаний иглы, что становилось заметно не только по механическому изменению фазы колебаний иглы (наблюдаемому по сигналу отклонения "зайчика" на двухсегментном фотодиодном датчике деформации кантилевера), но также и по регистрируемому сдвигу фазы сигнала sSNOM (которая паразитным образом зависит от фактической фазы колебаний кантилевера).

Методика фототермического расширения используется также в работах [229 - 232].

12. Излучение горячей иглы (TINS)

Есть ещё одна схема оптического микроскопа ближнего поля [233], научная красота которой заслуживает отдельной главы в обзоре, но инженерная сложность препятствует возникновению сотни ссылок на статьи последователей.

Авторы назвали методику аббревиатурой TINS (Thermal Infrared Near-field Spectroscopy). Источником электромагнитных волн в данной схеме (рис. 11) является сама зондирующая игла, которую с помощью нагревательного элемента на балке кантилевера можно электрически раскалить до желаемой температуры. Образец в этой схеме тоже можно нагревать.

При выводе формулы Планка [234] предполагалось, что точки допустимых состояний в k^3 -пространстве распределены с равномерной плотностью $2L_i/c$, где $i = \{x, y, z\}$, а частота в законе дисперсии просто пропорциональна длине волнового вектора: $\omega(k) = ck$. В этом случае плотность фотонных или фононных состояний по энергии (частоте) оказывалась пропорциональной квадрату частоты $\rho_{\text{DoS}} \propto \omega^2$. В среде с сильной дисперсией

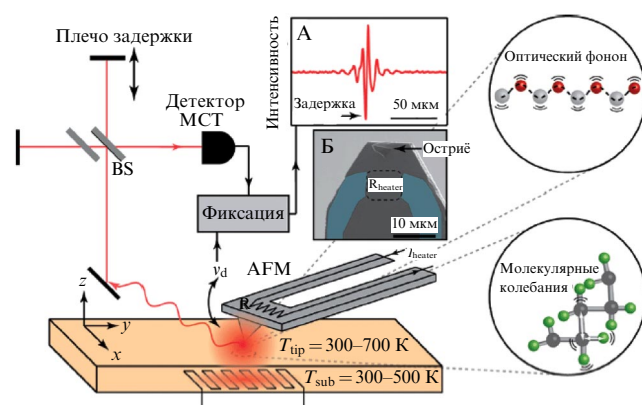


Рис. 11. Экспериментальная установка для инфракрасной спектроскопии. Термическое излучение нагретой иглы, находящейся в SPM-контакте с поверхностью, регистрируют с помощью интерферометра Майкельсона (вставка А — типичная интерферограмма). И игла, и образец могут быть электрически нагреты до желаемой температуры. Резонансное ближнее поле термического излучения порождает пики в излучаемом спектре, соответствующие резонансам подложки и объектов на ней [233].

(например, при наличии яркого пика поглощения в спектре) форма дисперсионной кривой $\omega(k)$ искажается. В результате, согласно флуктуационно-диссипационной теореме [235], и локальная плотность электромагнитных состояний (EM-LDOS) на некоторых частотах, где производная $d\omega/dk$ мала, может заметно возрасть.

За счёт ближнепольного взаимодействия в зазоре между остриём иглы и образцом игла излучает в окружающее пространство преимущественно такие длины волн, которые соответствуют резонансам в спектре электромагнитного отклика среды подложки, объекта на ней и самой иглы [234]. Это излучение собирают зеркальным объективом и направляют в фурье-спектрометр. Для того чтобы отделить излучение из области иглы, вызванное ближнепольным взаимодействием острия с образцом, от просто термического излучения объектов вблизи него, в сигнале фотоприёмника выделяют компоненту на частоте вертикальных колебаний иглы. В результате вычисленный по такой интерферограмме спектр содержит пики, несомненно соответствующие образцу. В качестве примеров в статье использованы образцы SiC (имеет яркий решёточный резонанс на частоте $\omega_T \approx 795 \text{ см}^{-1}$ и полосу остаточных лучей до $\omega_L \approx 960 \text{ см}^{-1}$), SiO₂ (известный в быту как кварц, $\omega_L \approx 1157 \text{ см}^{-1}$) и политетрафторэтилен (PTFE, известный в быту под названием тефлон или фторопласт). В измеренных с помощью TINS локальных спектрах кристаллических образцов (SiO₂ и SiC) хорошо видны резонансные пики кристалла. Получено изображение фрагмента плёнки PTFE.

Аналогичные измерения, также опирающиеся на изменения EM-LDOS в зазоре между иглой и образцом, были проделаны в отношении образца с периодическим чередованием сильно легированного ($h = 370 \text{ нм}$) и нелегированного ($h = 290 \text{ нм}$) кремнием InAs (пять пар слоёв) [236]. Серия слоёв была в конце покрыта слоем SiO₂, а измерения проводились с торца скола пластины. Был обнаружен несомненный контраст между сигналом от полос разного типа на "наполеоне", собираемым зондирующей иглой. В отличие от работы [233], иглу в эксперименте не нагревали. При достаточно малом расстоянии до поверхности игла рассеивала в эфир безызлучательные электромагнитные колебания внутри структуры. При отводе иглы на 60–100 нм контрастный сигнал пропадал. Термальной радиации посвящены также работы [237, 238] (полоски Au/GaAs и Au/SiC соответственно).

13. Материал-контраст в экспериментах sSNOM

Детектируемая в качестве сигнала величина (6) содержит два сомножителя: $E_{\text{loc}}^{(n)}$ и $\alpha_{\text{eff}}^{(n)}$. Индекс (n) в обоих случаях означает выделение в фототоке n -й гармоники частоты f_{tip} колебаний высоты иглы над поверхностью образца в режиме топографической обратной связи Tapping-Mode™. Если предположить, что E_{loc} остаётся а) неизменным за время колебания иглы и б) неизменным за время сканирования образца (т.е. что $E_{\text{loc}}^{(n)}(x, y) = E_{\text{loc}}(x, y)$), то все наблюдаемые в ходе сканирования изменения сигнала можно будет приписать изменениям в величине $\alpha_{\text{eff}}^{(n)} \sim \alpha_{\text{eff}}(x, y)$. Поскольку выделенная при детектировании sSNOM сигнала величина $\alpha_{\text{eff}}^{(n)}$ является усреднением кривой подвода по всем значениям расстоя-

ния игла–образец за период колебания, она (при неизменном размахе колебания и степени контакта игла–образец) зависит только от диэлектрической проницаемости $\epsilon_s(x, y)$ образца (6).

Следует отметить, что распознавание амплитуды–фазы (действительной и мнимой части) диэлектрической проницаемости или коэффициента преломления среды, расположенной под остриём, по амплитуде–фазе сигнала sSNOM представляет собой с самого появления методики спорную манипуляцию. Фаза сигнала, получаемого в sSNOM путём оптического гомо(гетеро)динирования, вообще произвольна, поскольку зависит от соотношения оптических длин сигнального и опорного плеча. Эту часть проблемы ничего не стоит решить, поместив на образце материал с заведомо известной диэлектрической функцией, например, напылив слой золота или оставив свободной область кремния. Хуже другое — закон рассеяния световых колебаний иглой зависит существенным образом от режима колебаний: от размаха нормальных колебаний острия, от среднего расстояния игла–поверхность, от фактического радиуса кривизны острия и т.д. Не составляет труда подогнать пару параметров при симуляции ожидаемого в эксперименте значения $\alpha_{\text{eff}}^{(n)}$, располагая справочными значениями диэлектрической проницаемости материала иглы и образца. Несомненность пропадает при решении обратной задачи: по амплитуде–фазе наблюдаемого сигнала $\alpha_{\text{eff}}^{(n)}$ восстановить при неизвестных параметрах иглы диэлектрическую проницаемость образца. Проблема отмечена как существенная во множестве работ по sSNOM [239], однако исследователи в целом справлялись с задачей (утверждали, что справились). Например название статьи [240] прямо так и заявляет: "Nanoscale Mapping of Refraction Index" (в ней получены изображения человеческих эритроцитов с помощью sSNOM).

Превращение халькогенидов (Ge₃Sb₂Te₆) в кристаллическую фазу, снова в аморфную и их рекристаллизация под действием излучения лазера ($\lambda = 660 \text{ нм}$, $\tau = 1000 \text{ нс}$, $W = 15,6 \text{ мВ}$) исследовано в [241]. Авторы использовали для sSNOM-измерений два лазера: CO₂ ($\nu = 885 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = 11,3 \text{ мкм}$) и лазер на свободных электронах (диапазон перестройки 40–2000 см^{-1} , настроен в эксперименте на 168 см^{-1}). Дополнительно к sSNOM был ещё включён режим кельвиновской микроскопии [209], дававший одновременно информацию о поверхностном потенциале исследуемых структур. Авторы сравнили запись сигнала в CO₂ диапазоне на разных гармониках частоты колебаний кантилевера f_{tip} (как ни странно, у них получилось весьма чистое изображение прямо на первой гармонике) и чувствительность методов терагерцевой и ИК-микроскопии. По их сообщению, sSNOM особенно чувствителен к изменениям кристаллической структуры, терагерцевое облучение безразлично к фоновым колебаниям, но лучше показывает присутствие плазмы свободных носителей, а кельвиновская микроскопия закономерно даёт хорошую карту поверхностного потенциала [242].

Изображения, свидетельствующие о способности sSNOM уверенно различать материалы под иглой по их оптическому отклику, получены в [44, 243].

13.1. Подповерхностное изображение объектов

Первое подповерхностное изображение объектов было сделано, по-видимому, в [244]. Там было получено изображение золотых частиц на подложке Si под слоем

полистирола ($\lambda = 633$ нм) и золотой плёнки на подложке Si под слоем PMMA ($\lambda = 10,7$ мкм). Изображение золотого шарика диаметром 50 нм под слоем Si_3N_4 толщиной 30 нм и 50 нм успешно получено в [245].

В работе [246] с помощью sSNOM удалось обнаружить в кристалле титаната стронция (SrTiO_3), обеднённого кислородом, дислокации с переходом тонкой нити вещества вокруг них в металлическую фазу. Механически дислокации бикристаллического типа совершенно незаметны, AFM показывает гладкую поверхность, однако sSNOM сигнал над такими объектами убедительно падает на 10 %.

К классу подповерхностных изображений относится также и полученное в [247] изображение бактерии кишечной палочки (*Escherichia coli*) через прозрачную мембрану Si_3N_4 толщиной 15 нм.

Эксперименты по подповерхностному изображению объектов упоминаются в обзоре [85].

13.2. Фазовый переход в VO_2

Оксиды переходных металлов при температуре Нееля совершают фазовый переход от металла к полупроводнику (изолятору) [248, 249]. Для оксида ванадия (VO_2) температура фазового перехода составляет [249] 330–340 К (67 °С), что вполне осуществимо на сканирующем столике SPM. Разумно ожидать, что sSNOM, как прибор, чувствительный к локальному значению ϵ_s , способен обнаружить такое изменение электронных свойств образца. Сосуществование различных кристаллических фаз и их возникновение/расширение/исчезновение по мере изменения температуры образца наблюдали с помощью sSNOM в [250]. Аналогичные изображения поверхности VO_2 в процессе фазового перехода приведены в [177, 251–253].

В работе [207] показано постепенное превращение структуры VO_2 из изолятора ($T = 337$ К) в проводник ($T = 345$ К). В качестве образца была исследована кристаллическая структура VO_2 толщиной 35 нм и размером в плоскости образца 2 мкм. Изображения sSNOM, полученные на длине волны 10,6 мкм от CO_2 -лазера, приведены на рис. 12. По мере нагревания образца появляются домены металлической фазы, и их площадь (области яркого сигнала sSNOM) растёт до 100 % площади исследуемой структуры VO_2 .

В статье [254] описано исследование микрокристалла VO_2 , нагретого до $T = 355$ К = 82 °С. Традиционный sSNOM, в котором использован перестраиваемый лазер (DFG/OPA) с длительностью импульса 190 фс, настроен на длину волны 4,7 мкм. Высокая частота повторения лазерных импульсов позволяет детектирующей свет системе (фотоприёмнику HgCdTe и синхронному детектору с рабочей полосой частот до нескольких МГц) воспринимать их как суммарно неизменную интенсивность света. Луч такого лазера, сфокусированный традиционным образом на иглу sSNOM, позволяет получить карту распределения металлической/полупроводниковой фаз на поверхности. К этому прибавляется облучение иглы лазерным импульсом на длине волны 1,064 мкм (больше запрещённой зоны 0,67 эВ) длительностью 200 фс, приходящим за некоторое время ($\tau = \pm 1$ пс) до измеряющего импульса, используемого для получения сигнала sSNOM.

Наблюдению фазовых переходов изолятор–металл посвящены также работы [169, 177, 252, 255] (CO_2 -лазер),

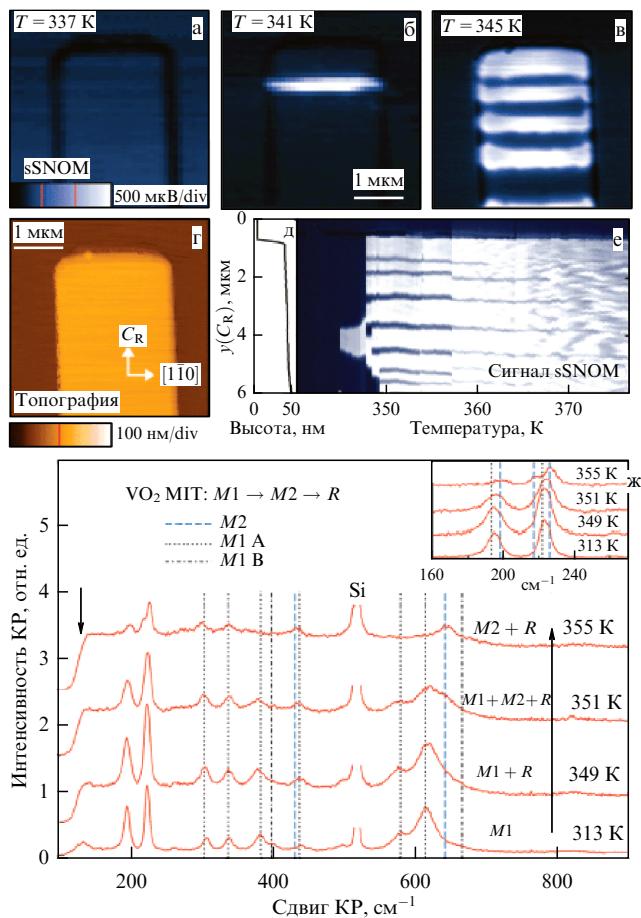


Рис. 12. (а–в) Формирование доменов металлической фазы на поверхности кристалла VO_2 ($h = 35$ нм) из изолирующей $M1$ по мере нагревания образца от $T = 337$ К до $T = 345$ К. Домены изолирующей фазы были идентифицированы с помощью комбинационного рассеяния (ж) $M1 + M2 + R$ (351 К) и $M2 + R$ (355 К); видно сосуществование фаз по мере фазового перехода [207].

терагерцевый диапазон длин волн использовался для исследования фазового перехода в VO_2 в работе [193].

13.3. Фазовый переход в BaTiO_3

Фазовый переход в перовските BaTiO_3 при температурах 263 К–222 К и 293 К наблюдали в работе [176]. Кристалл BaTiO_3 при охлаждении претерпевает два фазовых перехода: от тетрагональной в орторомбическую модификацию при $T = 263$ К и от орторомбической к ромбоэдральной при $T = 173$ К. Для исследования этих переходов авторы собрали низкотемпературный sSNOM, в котором излучение доставлялось на иглу и обратно через окна криостата. В дополнение к sSNOM авторы использовали AFM пьезо-отклика [256], что вполне естественно при исследованиях сегнетоэлектрика.

На картах поверхности (рис. 13), полученных методами AFM, PFM и sSNOM, видно образование сегнетоэлектрических доменов при смене температуры. Как и ожидалось, методика PFM дала весьма полезные сведения в дополнение к использованному методу sSNOM. Соотношение амплитуд sSNOM-сигнала над различными доменами, изображаемыми на отсканированной карте (см. рис. 13), позволило авторам сделать в статье основанные выводы относительно ориентации внутри-

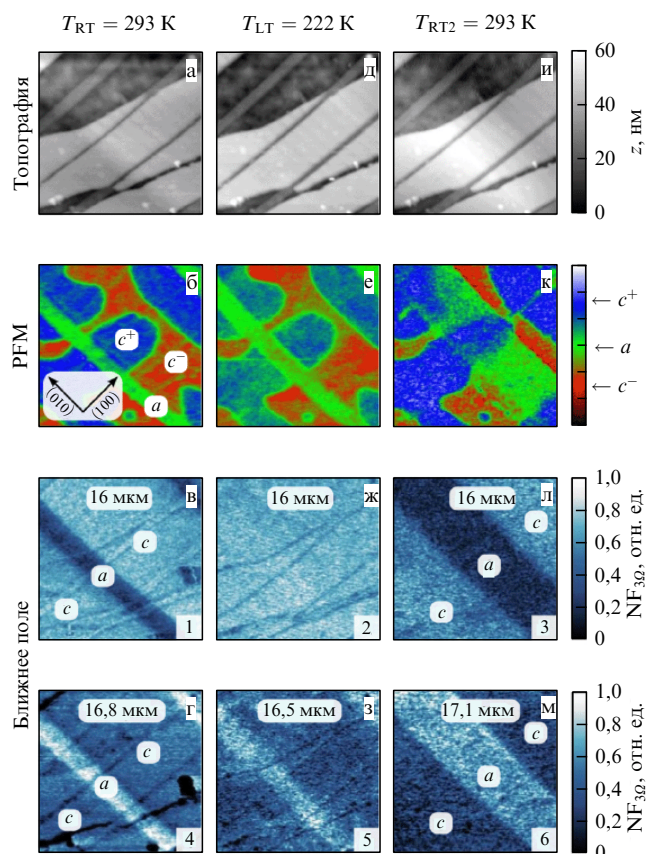


Рис. 13. (а) Изображение области BaTiO_3 размером 6×6 мкм. Топография (а, д, и). Перпендикулярная поверхности поляризационная компонента, измеренная методом PFM (б, е, к). Сигнал sSNOM, измеренный на третьей гармонике f_{ip} , при длине волны $\lambda = 16$ мкм (в, ж, л) и при других длинах волн (г, з, м). Изображения получены при комнатной температуре (а–г), при $T = 222$ К (д–з) и при $T = 293$ К (и–м) [176].

кристаллической поляризации в доменах. Те же авторы в работе [257] получили оптический спектр выбранных точек на поверхности BaTiO_3 , соответствующих трём различным кристаллическим фазам при разных температурах.

Изображения доменов в слое сегнетоэлектрика $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ толщиной 400–550 нм были получены с помощью ASNOM также в статье [258]. Размер неоднородностей на ASNOM-изображении оказался 20–30 нм, однако качество изображений первых экземпляров sSNOM оставляет желать лучшего.

13.4. Изображение полупроводниковых структур

В работе [259] были получены sSNOM изображения микрокристаллов Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 . На изображениях шестигонных нанокристаллов Bi_2Se_3 , расположенных на подложке Si/SiO_2 , были обнаружены явные каны более яркого сигнала амплитуды sSNOM, чем в середине нанокристалла. Размер нанокристаллов в плоскости подложки составлял 700 нм, измеренная толщина составляла 9,9 нм. Топографические изображения (совершенно плоские) не давали оснований заподозрить вариацию высоты иглы по мере сканирования, модулирующую собираемый сигнал. Отжиг нанокристаллов лишь увеличивал наблюдаемый эффект. Авторы объяснили наблюдаемое распределением электронной плотности в нано-

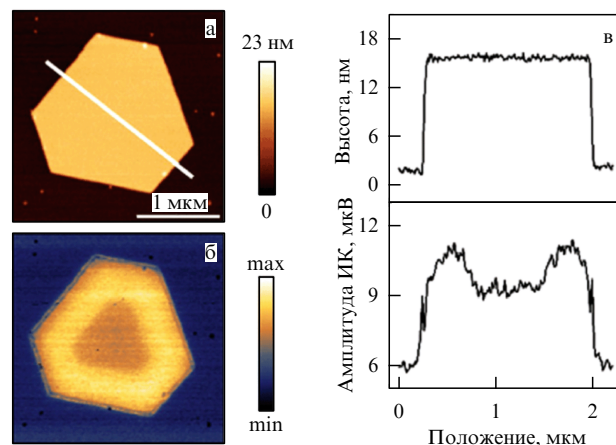


Рис. 14. Оптическая неоднородность нанокристалла Sb_2Te_3 , выращенного методом CVD. AFM-топография (а) и sSNOM-амплитуда (б) нанокристалла на подложке из слюды. Частота 937 см^{-1} . (в) Сечения изображений рис. а и б по линии, нанесённой на рис. а [259].

кристалле. По их гипотезе, свободные электроны собираются преимущественно на краю кристаллита подобно распределению потенциала в нанокристалле. Скромное количество вещества ($h \sim 10$ нм) не помешало наблюдать заметный сигнал, создаваемый плазмой свободных электронов. Аналогичную карту sSNOM сигнала авторы статьи наблюдали и над нанокристаллами Sb_2Te_3 на подложке из слюды (рис. 14).

Многие статьи содержат изображения полупроводниковых квантовых нитей (нанотрубок). Во-первых, материал-контраст методики sSNOM позволяет их не только оптически обнаружить [137, 260], но и различать на них области различного легирования ([260], InP нанотрубки на подложке Si). Чувствительность методики позволяет возбуждать и наблюдать на нанотрубках фонон-поляритонные волны ([261, 262], BN нанотрубки диаметром 60 нм на подложке Au). В статье [263] на иглу направляли лучи сразу двух лазеров, настроенных на поперечную ($\nu_{\text{TO}} = 1376 \text{ см}^{-1}$) и продольную ($\nu_{\text{LO}} = 1532 \text{ см}^{-1}$) фононные моды. Было обнаружено взаимное влияние этих двух лазерных частот при одновременном облучении. Исследованию нанотрубок посвящены также работы [136, 137, 261–265].

С помощью sSNOM были получены изображения скола транзисторных структур в среднем ИК- [243, 266] и терагерцевом [190] диапазонах. Методика позволила не только наблюдать на изображении различные материалы, образующие транзистор (Si, SiO_2 , Si_3N_4 , TiN, Ti, W) по их диэлектрической проницаемости, но даже различать области кремния, имеющие различное легирование. К удаче экспериментаторов, в обсуждаемом случае [243] на сколе нашлась область с такой концентрацией носителей (на разных участках от $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ до $4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$), что плазменная частота оказалась в разных местах выше и ниже серии линий использованного $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -лазера. Это позволило нанести на комплексную плоскость точки sSNOM-сигнала (измеренного как амплитуда и фаза), так что они легли на круг, ожидаемый от лоренцевой кривой (для расчётов диэлектрической проницаемости электронной плазмы в кремнии была использована модель Друде [267]). Измеренная по изображению слоя Si_3N_4 известной тол-

щины (10 нм) разрешающая способность оказалась в эксперименте равной 40 нм. Разрешающая способность sSNOM была также определена как примерно 10 нм в [268] при сканировании наночастиц Si_3N_4 с использованием перестраиваемых лазеров CO_2 , имеющих набор линий 880–1100 cm^{-1} .

Изображение нанокристаллов InGaN, "насыпанных" на поверхности GaN, было получено в работе [147]. Хотя количество кристалликов InGaN на поверхности образца кажется на современный взгляд чрезмерным, авторы обсуждают важные аспекты интерпретации изображений sSNOM. В частности, они предполагают возможность уменьшения (исчезновения) сигнала в случае, когда игла, проходя над слабо поляризуемой крупинкой, вынуждена под действием топографической обратной связи удаляться от хорошо поляризуемой поверхности подложки. Кроме того, в качестве источника искажений авторы рассмотрели дипольное взаимодействие частицы с собственным отражением в поверхности, остря с изображением частицы в поверхности и т.п.

13.5. Обработка спектральных данных

Современные вычислительные методы приносят порой результаты, превосходящие ожидания. В приборе [269], регистрирующем сигнал на суммарной частоте (SFG — Sum Frequency Generation), исходное изображение (рис. 15) кажется чистым шумом. Авторы и предупреждают, что методика SFG даёт довольно слабый сигнал. Оказывается, однако, что если зарядить такую серию спектров (про каждый пиксель исследуемой поверхности) в нейронную сеть, на выходе получится весьма достоверная картина распределения реактивов по поверхности.

Носителям природного интеллекта трудно поверить в такой успех распознавания изображений искусственным интеллектом. Однако если отвергнуть гипотезу, что авторы статьи [269] опубликовали на рисунке ложные данные, то результаты работы нейронной сети поражают.

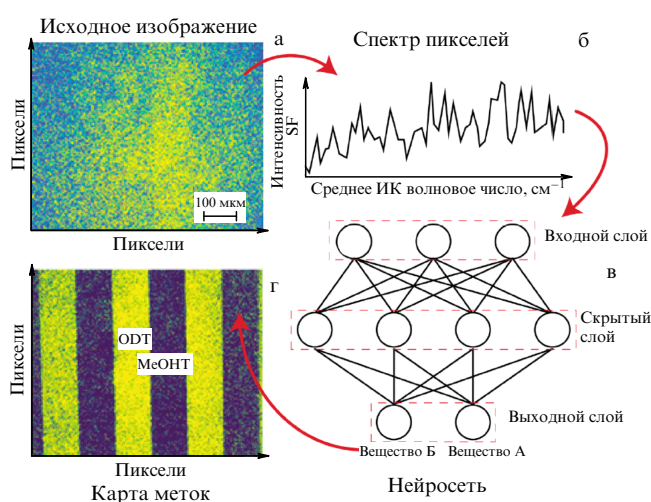


Рис. 15. (а) Изображение (частота $\nu = 2725 \text{ cm}^{-1}$) области, содержащей октадеканетиол (octadecanethiol, ODT) и области, содержащей самоорганизованные слои (Self-assembled monolayers) органического соединения с метоксильными группами. (б) Спектр одного пикселя изображения. (в) Логика нейронной сети, (г) предполагаемое (по спектрам) нейронной сетью распределение органических веществ на поверхности [269].

13.6. Применение sSNOM в биологии

Методика sSNOM используется в биологии для получения изображений мембран, белковых комплексов и клеток, а также для спектроскопии выбранных биологических объектов. По поводу биологических применений ASNOM можно посмотреть обзоры, например [270]. Повидимому, первое применение sSNOM для получения изображения биологических объектов было осуществлено в работе [71], в которой получили изображения вируса табачной мозаики.

Подробный набор ссылок имеется в работах [271, 272]. Авторы использовали sSNOM для сканирования и спектроскопии двух бактерий: эукариота *Chlamydomonas reinhardtii* (рис. 16) и прокариота *Escherichia coli* (кишечная палочка). На нескольких последовательных срезах (техника, хорошо освоенная в электронно-микроскопических исследованиях клеток) были получены спектры с помощью фурье-спектрометра, на вход которого подавался демодулированный sSNOM сигнал. Спектр № 1 (рис. 16в) снят над компаундом вне клетки, и в нём есть единственный пик 1738 cm^{-1} , по мнению авторов, соответствующий колебаниям в группе C=O. Спектр № 2 снят над пиреноидом (белковая гранула, окружённая крахмалом). Спектр содержит пик 1655 cm^{-1} , соответствующий связи N–H в amide I и C–N в amide I. Спектры № 3 и № 4 записаны над областями, богатыми белком, так что присутствие амидных пиков 1655 cm^{-1} и 1541 cm^{-1} в них вполне естественно. Некоторые спектры (№ 5, № 6 и № 7 на рис. 16в) содержат те же пики, что и окружающий клетку компаунд (спектр № 1), и авторы предположили, что фиксирующий компаунд частично проникает в клетку. В некоторых спектрах (№ 8 на рис. 16в) бесспорно идентифицированы пики amide I и amide II. В спектре № 9 пик 1738 cm^{-1} , соответствующий предположительно колебаниям в группе C=O, оставил авторов в сомнениях: возможно, это поглощение химических соединений клетки, но и в компаунде (№ 1) такая линия тоже есть.

Аналогичным образом был исследован образец пшеничной ости в [273]. Исследователи получили карту sSNOM-амплитуды–фазы совместно с картой AFM-топографии, а затем записали спектры в интересующих их точках. Кроме того, они организовали сканирование карт интенсивности отклика образца в заданных ими широкополосных пределах спектрального накопления.

Методика sSNOM, среди прочих, была использована при наноспектроскопии мембраны эритроцитов [274]. Она позволила получить ИК-спектры в заданных иглой sSNOM точках. Уровень шума на представленных спектрах весьма низок. Изображения эритроцитов получены в работах [240].

Мембрана 1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DMPC), подвергнутая воздействию холестерина, была исследована с помощью sSNOM в [84]. Были получены карты распределения амплитуды и фазы оптического сигнала sSNOM, а затем в выбранных на этих картах характерных точках была проведена оптическая спектроскопия рассеяния sSNOM-иглой. Спектры показали, что обнаруженные на карте домены соответствуют высокой и низкой концентрации холестерина и соответственно низкой и высокой концентрации фосфолипидов.

В работе [247] было проведено полноценное полуточечное наблюдение (с изображениями и спектроско-

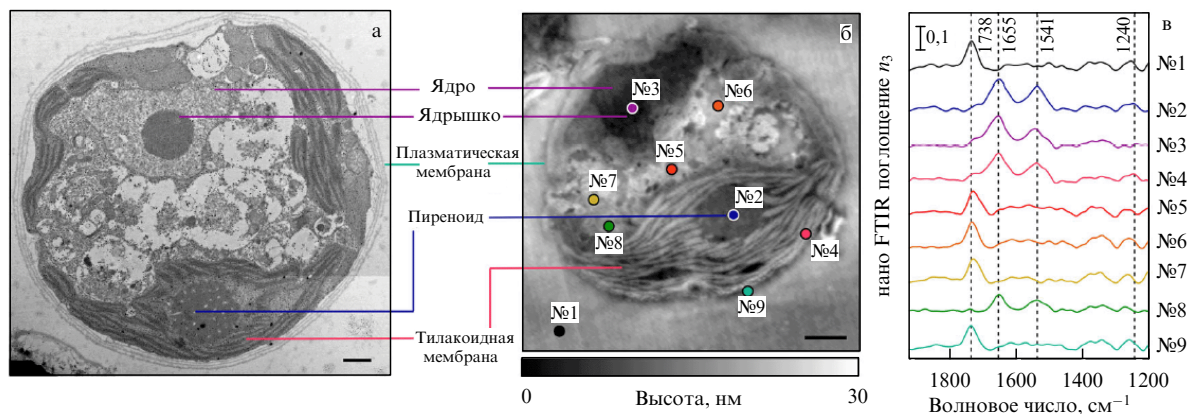


Рис. 16. Сечение клетки *Chlamydomonas reinhardtii* в просвечивающем электронном микроскопе (а) и её же AFM-изображение (б). Спектры (в) были получены в различных точках, обозначенных на рис. б, с помощью sSNOM и фурье-спектрометра [271]. Масштабный отрезок соответствует 1 мкм.

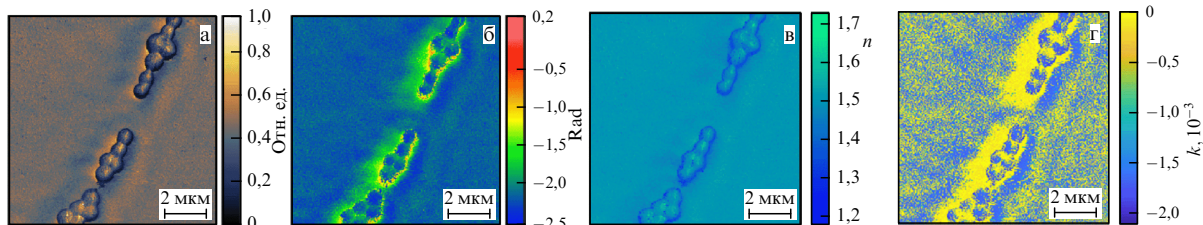


Рис. 17. Изображение *Staphylococcus aureus* ATCC25923. Коэффициент преломления (мнимая и действительная часть), вычисленный по данным sSNOM. (а) Амплитуда sSNOM сигнала на третьей гармонике, (б) фаза sSNOM-сигнала. (в) Действительная и (г) мнимая часть коэффициента преломления [272].

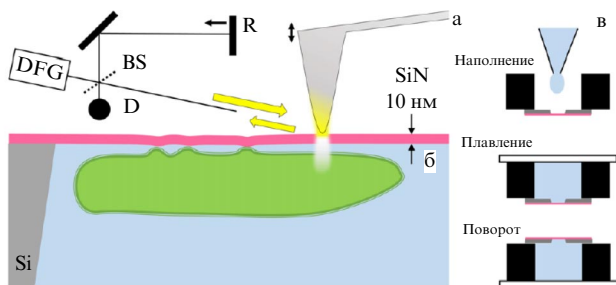


Рис. 18. Измерение сквозь мембрану SiN. (а) Установка sSNOM вокруг микрокюветы. (б) Бактерия кишечной палочки *Escherichia coli* в воде, наблюдаемая через "стёклышко" SiN иглой sSNOM. (в) Процедура приготовления образца. После заполнения (мембрану вниз) микрокювету запечатывают и переворачивают мембраной вверх [247].

пией) совершенно живой кишечной палочки (рис. 18). Кишечная палочка была помещена в микрокювету, одна из стенок которой была изготовлена из мембраны SiN толщиной 15 нм. Среда, окружающая бактерию, была водным раствором, а зондирующую иглу sSNOM подвели с другой стороны мембраны. Авторы воспользовались способностью sSNOM давать подповерхностное изображение, если толщина покрывающего слоя не очень велика. Чтобы бактерия совсем не уплыла, она была в паре точек приклеена к мембране со стороны водной среды, однако могла плавать вокруг приклеенных мест. Практически неотличима была геометрия эксперимента в [245]: золотые шарики диаметром 50 нм позади мембраны Si₃N₄ толщиной 30 и 50 нм. В [245] Таубнер, вероятно, возлагал на Si₃N₄ надежды сделать суперлинзу

[275], воспользовавшись тем, что линии его CO₂-лазера приходятся на полосу остаточных лучей Si₃N₄, в которой коэффициент преломления отрицателен. Однако похоже, что надежда не оправдалась: сила осциллятора для этой колебательной моды оказалась мала. Тем не менее эксперимент успешно продемонстрировал возможность обнаружить частицу (Au) диаметром 50 нм под слоем диэлектрика Si₃N₄ толщиной 50 нм.

В статье [272], кроме подробного рассмотрения методов приготовления образцов бактерий для sSNOM и AFM, содержится также обзор программного обеспечения для обработки полученных изображений биологических объектов. Хотя биологические объекты являются особенно трудными для AFM и родственных методик, приведённые в статье рассмотрения полезны вообще для всех исследователей, получающих sSNOM-изображения. Пример применения математического обеспечения для обработки данных приведён на рис. 17.

Изображение белковых объектов на графеновой подложке было предпринято в [276] на терагерцевых частотах. Одновременно с этим в статье проделано сравнение различных подложек с точки зрения пригодности для биологической спектроскопии в ТГц-SNOM.

14. Измерения бегущих поляритонных волн

В выражении (6) амплитуда $E_{\text{scatt}}(\infty)$ рассеянного иглой поля, собираемого в оптической схеме на фотоприёмник для детектирования, зависит от двух множителей: E_{loc} и α_{eff} . После выделения высших гармоник f_{tip} в сигнале фототока экспериментатор получает значение сигнала

$\alpha_{\text{eff}}^{(n)}$, усреднённое по полному периоду "вертикальных" колебаний иглы. Если оказалось, что множитель $\alpha_{\text{eff}}^{(n)}$ можно на всей области сканирования считать постоянным, наблюдаемая в эксперименте 2D-карта sSNOM-сигнала окажется картой распределения напряжённости нормальной к поверхности компоненты электромагнитного поля $E_{\text{loc}}(x, y)$, показанной на рис. 2, с её амплитудой и фазой.

В точности те же соображения, прозвучавшие только что по поводу α_{eff} , относятся и к E_{loc} . В экспериментах sSNOM с детектированием в фототоке высших гармоник частоты f_{tip} фактически выделяемым сигналом является не само поле $E_{\text{scatt}}(\infty)$, упомянутое в (6), а $E_{\text{scatt}}^{(n)}(\infty)$. Такой сигнал представляет собой среднее значение амплитуды и фазы высшей гармоники частоты f_{tip} , получающееся в приборе в результате усреднения кривой подвода $E_{\text{scatt}}(\infty)(z_{\text{tip}})$ по всем значениям $z_{\text{tip}}(t) = z_0 \sin(2\pi f_{\text{tip}} t)$ за период колебаний. Зависимость α_{eff} от расстояния игла – поверхность z_{tip} нелинейна, и это конструктивным образом используется в sSNOM. Между тем зависимость $E_{\text{scatt}}(\infty)$ от z_{tip} в выражении (6) не обязательно является линейной. Высота затухания поля над средой по нормали к поверхности $\delta_{z(\text{ab})}(\omega)$ в плазмон-поляритонной волне описывается выражением

$$\delta_{z(\text{ab})}(\omega) = \frac{\omega}{c} \frac{\varepsilon_v}{\sqrt{\varepsilon_v + \varepsilon_{\text{metal}}(\omega)}}, \quad (13)$$

где $\varepsilon_v = 1$ — диэлектрическая проницаемость вакуума, а $\varepsilon_{\text{metal}}(\omega)$ — зависящая от частоты диэлектрическая проницаемость металла, как правило, описываемая моделью Друде. При малой высоте затухания $\delta_{z(\text{ab})}(\omega)$ амплитуды поля (что особенно часто имеет место на видимых длинах волн в плазмонике, где $\delta_{z(\text{ab})}(\omega)$ может составлять 20–30 нм), данная величина значительно меньше размаха "вертикальных" по отношению к поверхности колебаний иглы 100–150 нм. В итоге значительный вклад в сигнал высшей гармоники может внести всего лишь закономерное затухание амплитуды бегущей волны над поверхностью. С другой стороны, масштаб затухания амплитуды поляритонной волны (в направлении, перпендикулярном поверхности) для *фонон-поляритонных* волн, с длиной волны вдоль плоскости кристалла в десятках микрон, составляет 1–2 мкм, и это многократно больше типичного размаха механических колебаний иглы над поверхностью. В таких задачах амплитуду поля E_{loc} над исследуемой точкой поверхности $\{x, y\}$ можно считать неизменной в течение периода колебания иглы.

Исследования поляритонных явлений с помощью sSNOM подробно рассмотрены в [200]. Богатый обзор поляритонных явлений с точки зрения sSNOM дан в [277] (520 ссылок). Экситонным поляритонам посвящён также обзор [278]. Литература по поляритонам над образцами из ван-дер-ваальсовых (слоистых) материалов собрана в обзоре [279].

14.1. Фонон-поляритонные волны на поверхности полярных кристаллов

В полярных кристаллах (например, SiC), где кристаллическая решётка состоит из атомов различного заряда, поляризуемость элементарной ячейки на частоте резонанса весьма велика. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты выглядит для полярного кри-

сталла так [280–283]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 - i\omega\gamma} \right). \quad (14)$$

Второй (лоренцев) член в скобках описывает решёточную поляризуемость кристалла, где ω_L и ω_T — частоты поперечной и продольной поляритонных мод, измеренные экспериментально (для SiC см. [284]). Третий (друдевский) член в скобках аналогичным образом описывает поляризуемость плазмы свободных носителей в кристалле (если легирование ненулевое). Модуль лоренцева члена вблизи частоты решёточного резонанса $\omega_T(\text{SiC}) = 795 \text{ см}^{-1}$ [284–286] многократно превышает единицу, соседствующую с ним в скобках, поскольку $\Gamma = 6 \text{ см}^{-1}$ [287]. Таким образом, в области частот между $\omega_T(\text{SiC}) = 795 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_L(\text{SiC}) = 970 \text{ см}^{-1}$ [284] (в полосе остаточных лучей) диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ делается отрицательной, распространение электромагнитной волны по объёмному кристаллу становится невозможным. Однако в области частот, где $\varepsilon(\omega) + \varepsilon_{\text{ab}} < 0$ (здесь ε_{ab} — диэлектрическая проницаемость среды над поверхностью; обычно это воздух с $\varepsilon_{\text{ab}} = \varepsilon_{\text{vac}} \equiv 1$) оказывается возможно [280–283] существование поверхностной фонон-поляритонной волны (рис. 19). Её волновой вектор выражается в комплексных числах как

$$k_{xy}(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{ab}}\varepsilon_{\text{SiC}}(\omega)}{\varepsilon_{\text{ab}} + \varepsilon_{\text{SiC}}(\omega)}}. \quad (15)$$

В работах [280–283], где впервые были одновременно решены уравнения Максвелла для электромагнитного поля и уравнения механики для образующих среду атомов, собственную функцию (что типично для решения дифференциальных уравнений) авторы задавали в виде экспоненты

$$E_{\text{bn}}(x, y, z_{\text{bn}}, t) = E_{0(\text{bn})} \exp(i\omega t) \exp(ik_{xy}(\omega)R) \times \exp(-z_{\text{bn}}\delta_{\text{bn}}(\omega)) \quad (16)$$

для описания области под поверхностью полярного кристалла и

$$E_{\text{ab}}(x, y, z_{\text{ab}}, t) = E_{0(\text{ab})} \exp(i\omega t) \exp(ik_{xy}(\omega)R) \times \exp(-z_{\text{ab}}\delta_{\text{ab}}(\omega)) \quad (17)$$

для области пространства над его поверхностью, а затем алгебраически решали характеристическое уравнение для этих собственных значений. Индексы ab, bn (above и beneath) обозначают происходящее *над* и *под* поверхностью поляритон-активной среды по мере роста удаления $z_{\text{ab, bn}}$ от границы сред.

Результаты вычисления (согласно [280–283]) выражений (14) и (15) помещены вместе на рис. 19. Эти кривые приведены в обзоре [288], цель которого состояла в рассмотрении успехов по исследованию поверхностного фонон-поляритона в графеновой плёнке на поверхности SiC. Возможно, более современные данные о параметрах различных поляритон-активных сред приведены в обзоре [289].

В большей части полосы остаточных лучей, когда величина $\varepsilon_{\text{SiC}}(\omega)$ (точнее, даже $\varepsilon_{\text{ab}} + \varepsilon_{\text{SiC}}(\omega)$) заметно меньше нуля, волновой вектор $k_{xy}(\omega)$, вычисляемый

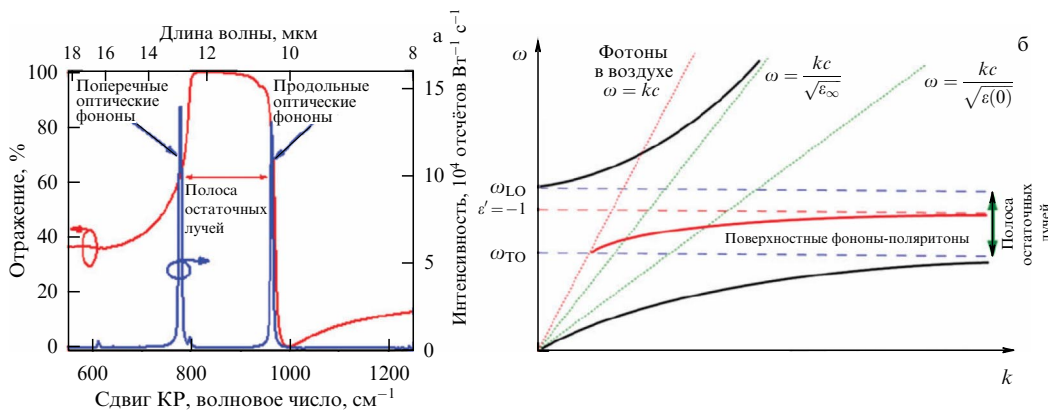


Рис. 19. (а) Коэффициент отражения (красная кривая) и КР-спектры (синяя кривая) пластины 4H–SiC. (б) Дисперсионные кривые поверхностного фонов-поляритона для 4H–SiC. Дисперсионные кривые волн допустимых объёмных мод (чёрные кривые), световых волн в вакууме ($\epsilon = 1$), в среде с ϵ_∞ (SiC) (косые пунктирные линии) и поверхностной фонов-поляритонной моды (красная кривая) [289]. Комментарий от авторов: метка $\epsilon'_{SiC} = -1$ предполагает, что сверху SiC находится вакуум. В случае, если поверхность SiC покрыта диэлектриком, следует написать $\epsilon'_{SiC} + \epsilon'_{ab} = 0$ и соответственно этому сместить горизонтальную асимптоту.

согласно (15) как собственное значение искомой волновой функции $\exp(ik_{xy}R_{xy})$, является, несомненно, действительным числом, и синусоидальность найденного таким образом решения лишь слегка нарушена небольшим экспоненциальным затуханием (малой мнимой частью $k''_{xy}(\omega)$). Между тем в случае, когда ϵ_{ab} — действительное число (вакуум или прозрачный диэлектрик без потерь), по мере приближения к "ЛО-границе" полосы частот поверхностных поляритонных волн сумма $\epsilon'_{ab} + \epsilon'_{SiC}(\omega)$ обращается в нуль, так что действительная часть $k_{xy}(\omega)$ в (15) стремится к бесконечности (рис. 19б, длина волны при этом уменьшается). Однако, по нашему мнению, в такой области дисперсионной кривой длина затухания поляритонной волны при распространении определяется сохранившейся в знаменателе дроби (15) мнимой частью $\epsilon''_{SiC}(\omega)$, и это затухание поверхностной волны по мере приближения к "ЛО-границе" растёт гораздо быстрее, чем действительная часть $k'_{xy}(\omega)$.

Для слабо легированных образцов SiC друдевский член в выражении (14) не играет главной роли, однако в области ω_L может "приподнять" кривую $\epsilon(\omega)$, сместив на оси частот точку ω_L (SiC) влево. Сместить влево правую границу области частот существования поверхностного фонов-поляритона можно и путём замены вакуума (воздуха) над поверхностью полярного кристалла нерезонансным диэлектриком. В работе [290] для этого использовали чешуйки MoS₂ толщиной всего несколько монослоёв. И в данном случае авторы предъявили значительное (в 80–100 раз) уменьшение наблюдаемой длины поляритонной волны, запускаемой над поверхностью SiC от края чешуйки диэлектрика (рис. 20). Скептически настроенные читатели не могли вдобавок не заметить затухание волны за один-два периода её распространения. Аналогичные измерения представлены в работе [291], только вместо MoS₂ на поверхности SiC лежит теперь тонкий слой Ge.

По поводу взаимодействия сканирующей иглы с исследуемым образцом сделаем отступление. Во всех статьях, где с помощью sSNOM исследуются поверхностные волны на графеновых и иных плёнках монослойной толщины, авторы предлагают такую интерпретацию: металлизированная игла, в которой внешним ла-

зером возбуждены сильные дипольные колебания, запускает расходящиеся поляритонные волны по исследуемой плёнке в точке касания. Такая концепция изложена в статьях [99, 292, 293], изображена на рис. 21, 25, и вообще считается общепринятой в sSNOM-исследованиях плазменных волн на тонких плёнках. Авторы [290], получив в эксперименте изображение рис. 20, в первую очередь воспользовались выражением $E(x) = 1/\sqrt{x}$, являющимся асимптотикой цилиндрических функций для амплитуды равномерно расходящейся по поверхности волны (без потерь). То есть они понимали дело так, что игла переизлучает обратно в прибор волны, отразившиеся от границы плёнки MoS₂ на поверхности SiC, которые игла сама же и породила. Странно, почему авторы для амплитуды расходящейся от точечного источника волны использовали не саму функцию Бесселя (Ханкеля), для этого и предназначенную. Тем не менее использованная от неё асимптотика на бесконечности выдаёт характер ассоциаций в мыслях авторов статьи [290]. Подобное рассмотрение нужно и важно для выполнения закона сохранения энергии при распространении волн по поверхности в отсутствие затухания. Пытаться сделать по такому закону фит в явно затухающей волне не имеет смысла. Тем не менее гипотеза о том, что игла — основной источник расходящихся волн, которые освещают исследуемую поверхность, оказывается при виде sSNOM-изображений на рис. 20 самой естественной. Амплитуда и период волн биений, наблюдаемых вблизи прямого угла плёнки (см. рис. 20), никак не зависят в [290, 291] от направления породившего их края плёнки. Кроме того, в [290] на частотах лазера $\nu = 897 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 902 \text{ см}^{-1}$, явно расположенных вдали от "ЛО-края", заметно быстрое падение размаха сигнала по мере удаления от границы плёнки MoS₂, очень похожее по форме на бесселевы функции.

Совсем другая интерпретация принята при рассмотрении фонов-поляритонных волн, возбуждаемых падающим (околорезонансным) светом на поверхности объёмного кристалла SiC. В ней игла не играет почти никакой роли в возбуждении поверхностных волн, а на волны, уже бегущие по поверхности SiC, зондирующая игла оказывает незначительное влияние. Такую разницу в интерпретации явлений легко объяснить, если сравнить число уча-

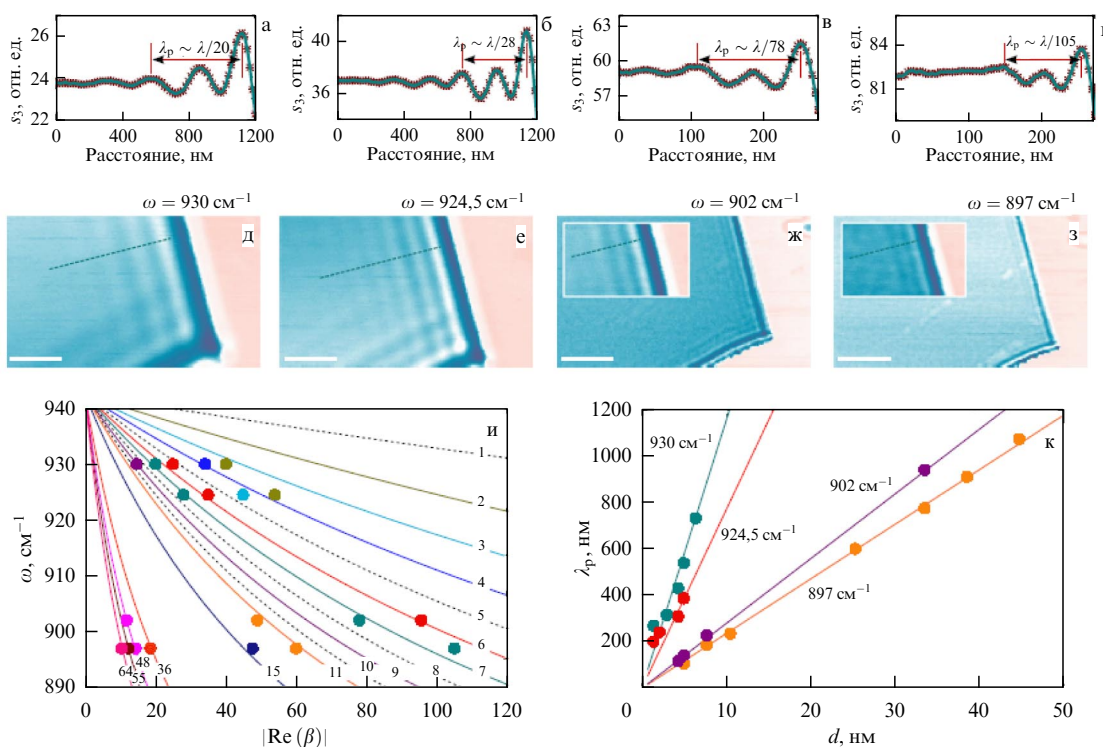


Рис. 20. Фонон-поляритонные волны, возбуждаемые на поверхности кристаллического SiC, покрытой тонким (7 ML) слоем MoS₂.

ствующих в поляризации электронов (иглы) и атомов (образца). В объёмном кристалле глубина проникновения поля поляритонной волны составляет около микрона, и число колеблющихся заряженных частиц среды многократно больше числа электронов в игле. При исследованиях поляритонных волн в тонких плёнках дело обстоит совсем наоборот. Ниже будет показано, что падающая вокруг иглы на поверхность открытого SiC плоская волна лазерного света возбуждает элементарные расходящиеся волны в каждой открытой точке облучаемой поверхности, и прекрасное согласие наблюдаемой в экспериментах sSNOM карты распределения поля $E(t, x, y)$ получается путём интегрирования функции Грина от каждой облучаемой точки поверхности.

При возбуждении бегущей фонон-поляритонной волны в геометрии Сиверса [294] (на прямолинейном крае поляритон-активной среды) амплитуда sSNOM сигнала меняется [295–297] от нуля до приблизительно 200 % амплитуды надповерхностного электромагнитного поля (поляритон-активная среда должна быть почти идеальным зеркалом для падающих на поверхность волн). Это не противоречит устоявшимся представлениям о возбуждении плазмон-поляритонной волны на краю металлической плёнки [298]. Между тем (ср. с рис. 20) при возбуждении иглой поляритонной волны на поверхности SiC через диэлектрическую плёнку вариации амплитуды сигнала sSNOM составляют лишь несколько процентов.

В экспериментах с помощью sSNOM было показано, что возбуждаемые [134] на поверхности SiC лучом CO₂-лазера фонон-поляритонные волны имеют закон дисперсии, отлично соответствующий выражениям (15) и (14) [295]. Было также показано, что биения в амплитуде сигнала, наблюдаемые на поверхности образца SiC, половина которой покрыта непрозрачной для световых

волн золотой маской, имеют большой пространственный период при распространении возбуждаемой волны попутно с падающей на образец волной лазера [129], малый пространственный период при встречном распространении волны накачки и поляритонной волны, и хорошо описываются векторной суммой (разностью) волновых векторов при произвольной ориентации края металлической плёнки.

Было обнаружено [299], что небольшие ($d \sim \lambda_{\text{SPHP}}$) островки металлической (Au) маски на открытой поверхности SiC являются в присутствии резонансной когерентной электромагнитной волны накачки сильными источниками поверхностных волн, излучаемых преимущественно в направлении распространения этой лазерной волны.

Было показано [129, 295], что локальное электромагнитное поле $E_{\text{loc}}(x, y)$ в точке на поверхности образца с координатами (x, y) представимо в виде суммы двух полей: $E_{\text{las}} + E_{\text{SPHP}}$, первое из которых приходит на иглу непосредственно из облучающего иглу и образец лазера, а второе порождено под действием лазерного света где-то ещё на поверхности образца и затем попало из этих точек на иглу в виде поверхностных фонон-поляритонных волн. В развитие такого подхода удалось теоретически продемонстрировать, что интегрирование функций Грина, а именно расходящихся от каждой облучаемой лазером точки поверхности элементарных волн, суммируемых в точке расположения иглы, является хорошим методом расчёта, дающим численное согласие (1–3 %) с экспериментом для произвольно сложных областей открытого для волн лазерного света SiC. В качестве функции Грина была использована комплексная функция Ханкеля $H_0(k_{xy} \Delta r_{xy})$ с аргументом, соответствующим значению $k_{xy}(\omega)$ в выражении (15). В отличие от упрощённого представления, что граница маски является це-

почкой источников расходящихся на открытой поверхности SiC элементарных волн [300], метод интегрирования функции Грина (с учётом фазы элементарных источников, определяемых фазой волны накачки в месте их расположения) автоматически даёт правильную амплитуду волн, генерируемых попутно с падающей лазерной волной или навстречу ей.

Было обнаружено [301], что двумерные "частицы" поляритон-активной поверхности SiC, сформированные отверстиями в непрозрачной металлической маске (Au), размер которых меньше длины волны, демонстрируют значительно большую поляризуемость, чем бесконечная открытая поверхность SiC. Амплитуда поля, записанного над такими "частицами", в 5–7 раз превышает амплитуду, записанную над просто поверхностью SiC. Если бы не утечка энергии поляритонных колебаний из "частицы" в глубину кристалла, для максимального увеличения амплитуды поляритонных колебаний было бы разумно принять отношение $\omega_T/\Gamma \simeq 130$. Увеличение амплитуды колебаний на частоте, близкой к фоновому резонансу, теоретиков тоже не удивляет [302].

Относительно собираемого sSNOM сигнала над поверхностью кристаллического SiC было установлено, что множитель $\alpha_{\text{eff}}^{(n)}$ в выражении (6) и (11), величина которого определяется диэлектрической проницаемостью среды $\varepsilon_{\text{SiC}}(\omega)$, играет заметную роль. Если сделать кристаллический SiC аморфным, подвергнув некоторые области поверхности SiC бомбардировке ионами Be^{2+} , то такие области обеспечивали в 15–20 раз менее яркий sSNOM-сигнал [303], выделенный в фототоке по обычной теперь методике. Между тем глубина такого аморфного слоя невелика, так что возбуждение и распространение SPhP-волн под такими аморфизированными участками поверхности происходит ничуть не хуже, что видно на открытом SiC, когда волна выходит из-под аморфной плёнки. Впрочем, фазовую скорость фонон-поляритонной волны такая плёнка чуть уменьшает [296], сообразно замене ε_v на $\varepsilon_{\text{amSiC}}$ в выражении (15). В этом отношении эксперимент подобен размещению тонкой диэлектрической плёнки MoS_2 на поверхности поляритон-активного SiC, как описано в работе [290].

Было показано [129, 295], что в случае с поверхностными фонон-поляритонными волнами над кристаллическим SiC множитель $\alpha_{\text{eff}}^{(n)}$ в (11) можно считать постоянным на всей поверхности образца. С учётом соотношения высоты затухания $\delta_{z(\text{ab})}(\omega)$ амплитуды локального поля над поверхностью образца в (13) и размаха "вертикальных" колебаний иглы 100–150 нм амплитуду поля в точке расположения иглы можно для экспериментов с поверхностью SiC считать независимой от высоты иглы над поверхностью. В итоге было показано [297], что сигнал sSNOM, регистрируемый в экспериментах на поверхности SiC в диапазоне лазерных частот 880–970 см^{-1} как комплексное число, пропорционален самому локальному полю $E_{\text{loc}}(x, y)$ в (6), с его амплитудой и фазой. В возбуждённой на краю металлической маски SPhP-волне на поверхности кристаллического SiC, затухающей по мере удаления от источника, амплитуда и фаза регистрируемого sSNOM сигнала описывает на комплексной плоскости сходящуюся спираль круглой формы.

Небольшое изменение диэлектрической проницаемости в (14), вносимое друдевским слагаемым в скобках,

может сыграть заметную роль в формировании волновода для поверхностной фонон-поляритонной волны [304]. На сколе образца, подложка которого состояла из легированного ($n_N = 9 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) карбида кремния, эпитаксиально был выращен нелегированный слой SiC ($N_n = 9 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$) толщиной 9,9 мкм. При облучении образца светом, направленным вдоль полосы "обнажения", генерируемые фонон-поляритонные волны не покидали области шириной 9,9 мкм, образованной поверхностью нелегированного слоя, образуя в нём структуру, соответствующую поперечной моде волновода. Для повышения оптической однородности образца, перед полировкой со стороны эпитаксиального слоя к нему был плотно приклеен такой же образец SiC, так что слаболегированный слой получался зажат легированным SiC с обеих сторон. Волноводное запираение поверхностной волны наблюдалось только на оптических частотах 925–936 см^{-1} , ближе к LO-краю полосы остаточных лучей, где разница $\varepsilon_{\text{SiC}}(\omega)$ для легированного и нелегированного SiC велика по сравнению с единицей, и практически отсутствовало на частотах 880–900 см^{-1} , где эта разница незаметна.

Что касается длины волны и скорости затухания фонон-поляритонных волн, бегущих по открытой поверхности SiC, которую облучает лазерный луч, было установлено [295, 296], что на частотах, близких к ω_L (см. рис. 19б) действительная часть $k'_{xy}(\omega \rightarrow \omega_L)$ волнового вектора растёт (волна делается короче) и при этом затухание (k''_{xy}) растёт стремительно. Линия "поверхностные фононы-поляритоны" (рис. 19б) не похожа на тонкий забор. В области частот, близких к ω_L , она ближе к воображаемой линии, проведённой по гребню невысокого холма [305]. Распределение действительной части волнового вектора напоминает забор только на частотах вблизи ω_T (узкая высокая линия на дисперсионной кривой (см. рис. 19)).

Большая ширина сечения зависимости $k'_{xy}(\omega)$ линией $\omega = \text{const}$ означает снижение требований к волновому синхронизму для падающей на поверхность поляритонного кристалла волны, достаточных для того, чтобы возбудить бегущую поверхностную фонон-поляритонную волну. Мы предполагаем [305], что аналитическое описание такого процесса состоит в вычислении скалярного произведения (интеграла перекрытия) k -спектра внешнего лазерного поля (он описывается дельта-функцией $\delta(k - (\omega/c) \sin \theta)$, где θ — угол падения возбуждающего луча) и собственной функции (16) однородной задачи о поверхностном поляритоне. Если отбросить одинаковую для обеих функций зависимость $\exp(i\omega t)$ от времени, останется совместное интегрирование комплексной синусоиды $\exp(ik_{xy}(\omega)x)$, затухающей в направлении распространения волны накачки x (15), (16) и проекции волнового вектора накачки на плоскость образца $\exp(ix(\omega/c) \sin \theta)$. Дисперсионная кривая (например, рис. 19б) становится при таком подходе не графиком, а двумерной картой. Каждая точка с координатами $\{k_x, \omega\}$ становится в данном случае числом, "какова окажется амплитуда поляритонной волны, если её возбуждать падающим светом с проекцией волнового вектора ровно k_x и частотой ровно ω ", как это представлено, например, цветом на рис. 21, 26. Фурье-образ затухающей синусоиды — лоренцева функция, её действительная часть тем шире на оси k_x , чем больше затухание волны (16), определяемое $k''_{xy}(\omega)$.

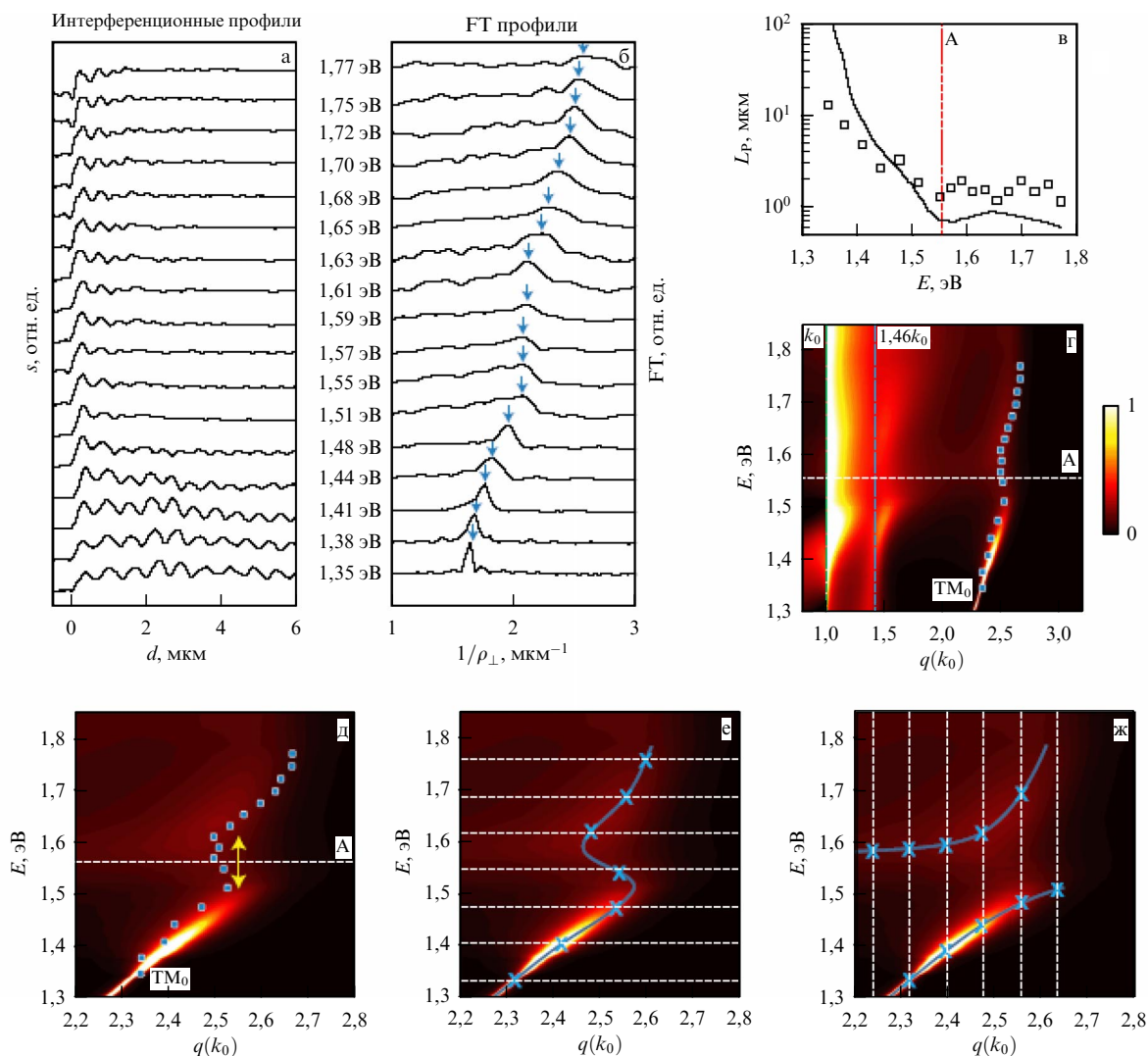


Рис. 21. Анализ дисперсии волн, бегущих в волноводе MoSe₂ (154 нм) на подложке SiO₂. (а) Профили амплитуды сигнала sSNOM, записанные на частотах 1,35–177 эВ по мере удаления d от начала волновода. (б) Стрелки показывают максимум в БПФ-спектре от рис. а. (в) Длина затухания L_p , измеренная (квадратные точки) и вычисленная (сплошная кривая). (г) Экспериментально полученные точки (синие квадратики) нанесены на вычисленную для MoSe₂/SiO₂ кривую дисперсии. Вертикальные линии соответствуют закону дисперсии света в вакууме и в SiO₂, горизонтальная линия А обозначает энергию экситонного перехода. (д) Увеличенный фрагмент рисунка г. Рисунки (е) и (ж) с сечениями $\text{Im } E = 0$ и $\text{Im } q = 0$ приведены для иллюстрации дополнительных рассуждений в настоящей статье. [292].

14.2. Экситон-поляритонные волны на поверхности MoSe₂

В слоистом кристалле MoSe₂ высока вероятность поглощения света с рождением экситона и испускания света при его излучательной рекомбинации (см. обзор [278]). При этом вероятность безызлучательной рекомбинации низка. В итоге электромагнитная волна, распространяющаяся по поверхности кристалла, оказывается поляритонном — неразрывной смесью электромагнитного поля и поляризации возбуждённых носителей. В работе [292] с помощью sSNOM была записана амплитуда напряжённости локального поля экситон-поляритонной волны, наблюдаемой над поверхностью волновода толщиной 150 нм (рис. 21), размещённого на подложке Si/SiO₂. Такая волна возбуждалась косо падающей волной лазерного луча, и по мере удаления от начала волноводной плёнки в эксперименте с помощью sSNOM наблюдалась синусоидальная вариация амплитуды sSNOM-сигнала (фазу не записывали) с постепенным экспоненциальным затуханием. Периодичность распределения, как и в [129,

296], обусловлена биениями в локальном поле $E_{\text{loc}} = E_{\text{las}} + E_{\text{SW}}$ (6), возбуждающем дипольные колебания в зондирующей игле. Биения возникают между полем волны E_{las} , пришедшей прямо к игле в виде лазерного луча, и полем E_{SW} бегущего по волноводу поляритона, который состоит из волн, возбуждённых лазерным светом где-то в других точках волновода, а затем достигших области иглы. Пространственный период наблюдаемой по мере удаления от торца волновода волны зависит от направления лазерного луча по отношению к поверхностному световоду. Складывается впечатление, что в данном эксперименте толщина поляритон-активной среды волновода была достаточной, чтобы присутствие иглы не искажало волны над исследуемым объектом.

Для разных длин волн облучающего света ($h\nu = 1,35\text{--}177$ эВ) были записаны кривые зависимости амплитуды сигнала sSNOM от расстояния до начала волновода (рис. 21а). Из этих кривых были получены спектры волновых векторов с помощью БПФ (рис. 21б).

Из этих же данных была построена длина затухания L_p (рис. 21в). Обозначенные стрелочками на рис. 21б точки дисперсионной кривой нанесены на вычисленную теоретически кривую дисперсии (рис. 21г). Вертикальные линии здесь соответствует дисперсии света в вакууме $c_{vac} = \omega/k$ и в SiO_2 : $c_{SiO_2} = \omega/1,46k$. Горизонтальная линия А на рис. 21г соответствует энергии экситонного пика.

14.3. Поляритонные волны на поверхности hBN

В последнее время возрос интерес к исследованию гексагонального нитрида бора (hBN) [306, 307]. По поводу применения hBN в нанооптике см. обзоры: [308], в частности, по экситонным резонансам [278, 309].

Закон дисперсии электромагнитных волн в среде $\omega(\mathbf{k})$ в результате решения уравнений Максвелла оказывается семейством поверхностей $\omega(\mathbf{k}) = const$. В изотропном случае $\omega = ck/\sqrt{\epsilon(\omega)}$, где закон дисперсии электромагнитных волн в среде $\omega(\mathbf{k})$ записывается как $\omega = (c/n)k$, где $n = \sqrt{\epsilon(\omega)}$. Это семейство поверхностей в пространстве волновых векторов \mathbf{k} напоминает сферические слои лука.

В слоистом кристалле hBN диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\omega)$ является тензором, и компоненты диагонализированного тензора $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}$ имеют противоположный знак. В результате поверхности равной частоты на трёхмерном законе дисперсии $\omega(\mathbf{k})$ электромагнитных волн оказываются гиперболами (рис. 22). Возможно образование гиперболического поляритона типа I (рис. 22а (лев.)), если $Re(\epsilon_{zz}) < 0$ и $Re(\epsilon_{xx,yy}) > 0$, или типа II (рис. 22а (прав.)), если, наоборот, $Re(\epsilon_{zz}) > 0$ и $Re(\epsilon_{xx,yy}) < 0$.

Групповая скорость \mathbf{v}_g электромагнитных волн определяется выражением $\mathbf{v}_g = \partial\omega/\partial\mathbf{k}$, и поэтому фактическое распространение лучей (вектор Пойнтинга) направлено перпендикулярно поверхности конуса $\omega(\mathbf{k}) = const$, т.е. происходит фокусировка световой энергии вдоль определённых направлений, почти независимо от направления волновых векторов, образующих эту группу состояний.

В средах, в которых диэлектрическая функция отрицательна, возможна субволновая фокусировка излучения (рис. 23), как, например, было показано для SiC [275]. Аналогичное измерение было проделано в [311] над пластиной hBN толщиной $h = 395$ нм.

Закон дисперсии для поляритонной волны, возбуждаемой в слое hBN толщиной 110 нм на подложке ZnSe при облучении его "снизу" (из подложки), был получен в [312]. В добавление к обычной геометрии, когда плёнка окружена воздухом, измерения были проделаны и для плёнки, над которой диэлектриком является тяжёлая вода D₂O. Измеренный на четырёх лазерных частотах (1486 см⁻¹, 1493 см⁻¹, 1500 см⁻¹, 1600 см⁻¹) закон дисперсии ожидаемо сдвинулся в сторону больших волновых векторов. Поскольку прибор позволяет одновременно измерять и амплитуду, и фазу, точки измеряемого волнового сигнала по мере удаления от "источника" описывают затухающую спираль довольно круглой формы, как и в [297].

Закон дисперсии был получен также обычным для описанных в этом разделе работ методом в статье [313]. Фонон-поляритоны возбуждали на краю исследуемой плёнки падающим косо к поверхности лазерным пучком, с помощью sSNOM получали карту затухающих по мере распространения от края плёнки волн и затем с по-

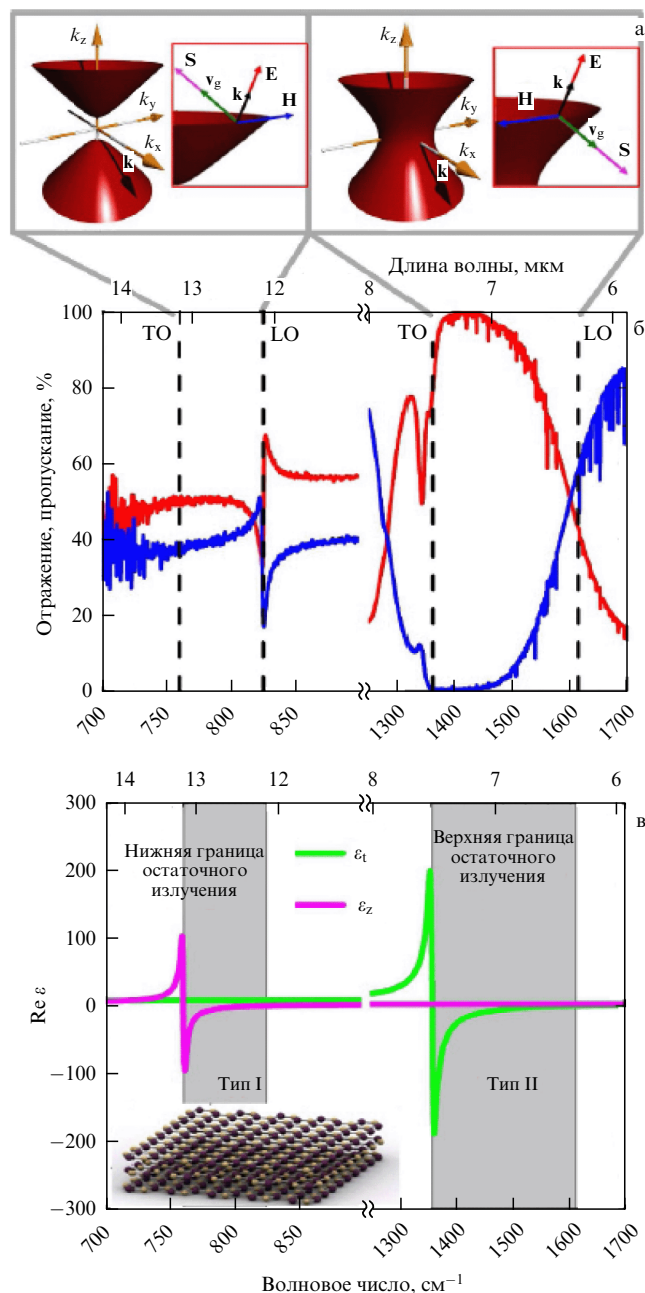


Рис. 22. Поведение природного гиперболического материала hBN. (а) Равночастотные поверхности гиперболической среды типа I (слева) и типа II (справа). Показаны поля \mathbf{E} , \mathbf{H} , волнового вектора \mathbf{k} , групповой скорости \mathbf{v}_g и вектора Пойнтинга \mathbf{S} в гиперболическом поляритоне. (б) Спектры ИК-отражения (красная кривая) и пропускания (синяя кривая) 900 нм hBN слоя на BaF₂ подложке толщиной 500 мкм. Частоты оптических TO и LO фононов двух фононных мод hBN отмечены штриховыми линиями. (в) Действительная часть ϵ в hBN. Две полосы остаточных лучей (разного типа) отмечены серым цветом [310].

мощью фурье-преобразования находили типичную для используемой длины волны длину волнового вектора.

В работе [314] в диапазоне частот $\nu = 1400 - 1550$ см⁻¹ (длина волны $\lambda = 6,45 - 7,15$ мкм) был исследован образец, представляющий собой массив нанорезонаторов — полосок hBN толщиной 30–40 нм и шириной 80–180 нм на подложке из прозрачного в ИК-диапазоне CaF₂. Было проделано сравнение спектров поглощения таких массивов в традиционной оптике и сканирование образца с

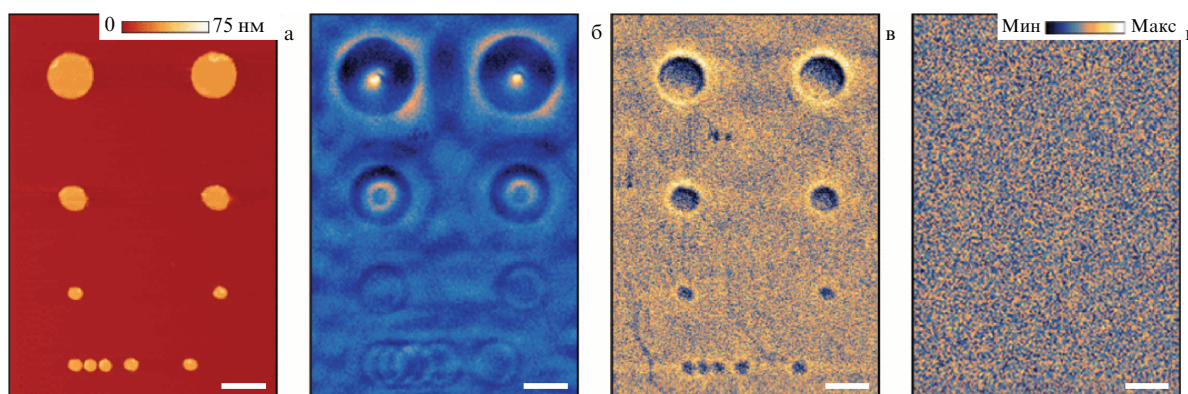


Рис. 23. Субдифракционная фокусировка волн в слое hBN. (а) Изображение золотых дисков на SiO₂/Si подложке, сформированных с помощью электронной литографии. (б) sSNOM изображения этих дисков через пластину hBN толщиной 395 нм на частоте лазера 1515 см⁻¹ ($\lambda = 6,6$ мкм). Кольца на изображениях концентричны с золотыми дисками. (в) sSNOM-изображение того же участка, но на частоте лазера 1610 см⁻¹ ($\lambda = 6,2$ мкм), на которой поляритоны распространяются почти вертикально. (г) Когда частота лазера равна 1740 см⁻¹ ($\lambda = 5,7$ мкм), вообще никакого изображения не видно. Белый отрезок масштаба изображения на всех рисунках 1 мкм [311].

помощью sSNOM. Была исследована роль покрывающего нанорезонаторы слоя органического полупроводника СВР [315].

14.4. Поляритонные волны на поверхности графена

Графен привлекает в последние десятилетия большой интерес как кристаллическая среда с особыми свойствами электронных зон. Подробные обзоры по поводу sSNOM-исследований графена и ему подобных материалов можно найти в [143, 316–318].

Довольно часто чешуйки графена (однослойные или двухслойные) кладут на подложку в виде узкой косы. В отношении физики возбуждения плазмон-поляритонной волны на графене весьма распространённой является точка зрения [319], что мощность внешней возбуждающей волны (когерентной волны излучения перестраиваемого лазера) принимает преимущественно металлизированная игла, затем она в точке касания возбуждает плазмонные волны в графене. Те расходятся концентрически от точки возбуждения до тех пор, пока не отразятся от границы (графеновой плёнки на поверхности подложки). Несмотря на ничтожность толщины слоя графена (1–2 монослоя), граница чешуйки графена отражала в экспериментах плазмон-поляритонную волну достаточно эффективно. Отражённые от границы поверхностные поляритонные волны частично возвращаются по графену на иглу и модифицируют амплитуду/фазу дипольных колебаний в ней.

Рассуждая в такой парадигме, исследователи часто формируют из графеновой плёнки узкую полосочку (регулярный массив полосочек) [320] или косу с малым углом раскрытия [319, 321]. В определённом месте полоски, ширина которого соответствует резонансу Фабри–Перо, детектируемая sSNOM амплитуда плазмон-поляритонной волны заметно возрастает, и это позволяет относительно точно построить закон дисперсии плазмонных волн на поверхности графена.

Поддав на чешуйку графена электрический потенциал (по отношению к подложке) исследователь может, как в полевом транзисторе, управлять положением уровня Ферми в области возле "затвора" (рис. 24). Коническая форма зонной структуры графена обуславливает радикальное изменение его электронных свойств при этом, в

первую очередь за счёт изменения концентрации носителей, имеющих энергию на поверхности Ферми и способных участвовать в плазмонном отклике при формировании поляритона. Впервые такой эксперимент с графеном был осуществлён, по-видимому, в работе [319].

Перестройка электронного спектра на поверхности Ферми (той части спектра электронов, которая способна определять плазмонный отклик вещества) путём приложения внешнего напряжения на "затвор" через диэлектрический слой использована была в [322]. Графен в эксперименте лежал на изолирующем слое hBN толщиной 10 нм, расположенном, в свою очередь, на подложке Si/SiO₂. Под слоем hBN находилась проводящая углеродная нанотрубка ("затвор"), к которой авторы работы могли по своему произволу подвести напряжение. Показано, что при подаче напряжения на нанотрубку область графена над ней начинала отражать бегущую по поверхности графена плазмон-поляритонную волну (рис. 25). Приложение управляющего напряжения использовали также в [201]. Плёнка графена была расположена на подложке Si/SiO₂. Использование Cu:Ge детектора и синхротрона позволило авторам наблюдать кроме пика 1200 см⁻¹, соответствующего асимметричной вибрационной моде Si–O в SiO₂, также пик 460 см⁻¹, соответствующий изгибной моде колебаний Si–O. Приложение электрического смещения модифицирует наблюдаемый спектр гибридных плазмонных состояний плёнки графена на SiO₂.

В работе [323] слой графена был зажат между двумя слоями нитрида бора hBN (27 нм "снизу" и 5 нм "сверху"), и весь этот сэндвич лежал на поверхности подложки, на которой было сформировано рядом три металлических затвора (AuPd) с небольшими щелями (100 нм) между ними. Ширина полоски среднего затвора составляла 150 нм. Для запуска плазмон-поляритонной волны волной лазерного света, падающей на образец наклонно, рядом со всей структурой на поверхность была напылена металлическая полоска. Показано, что подача на средний затвор напряжения 5–10 В приводит к изменению фазовой скорости бегущей над затвором плазмон-поляритонной волны.

В статье [324] применение sSNOM позволило различить электронные свойства кристаллографических модификаций (Zigzag and Armchair edges) края графеновой

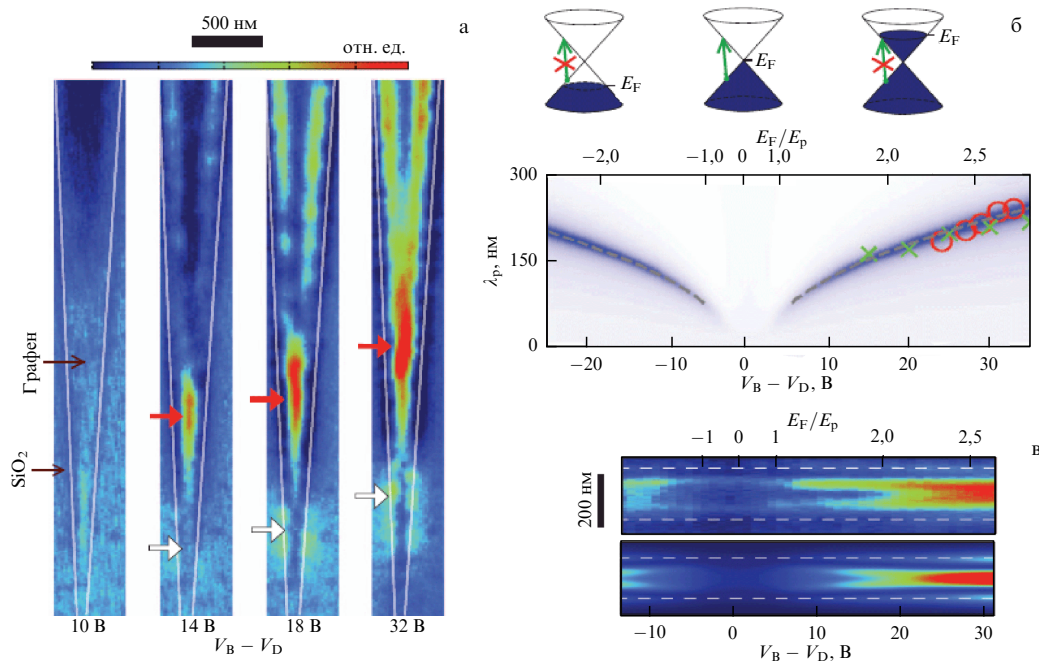


Рис. 24. (а) Карта ASNM-отклика (длина волны 11,06 мкм) графеновой косы на поверхности подложки Si/SiO₂ при различных потенциалах подложки. (б) Уровень заполнения зон в графене в зависимости от приложенного потенциала. (в) Зависимость резонансной длины волны плазмон-поляритона от потенциала подложки [319].

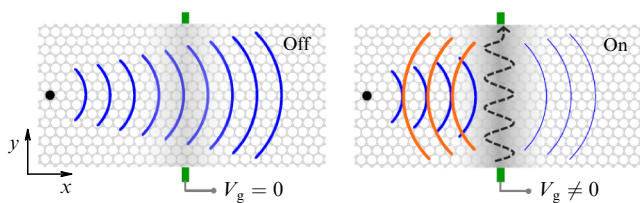


Рис. 25. Отражение плазмон-поляритонной волны от области графена, обогащённой зарядами, под действием изолированного "затвора" [322].

наноленточки, отличающихся друг от друга расположением двойных связей между крайними атомами углерода [325, 326]. Впрочем, следует иметь в виду, что вне глубокого вакуума эти краевые связи под действием воздуха могут быть, например, гидrogenизированы [327] или как-то ещё химически модифицированы.

В статье [328] чешуйка графена, исходно положенная на сетчатую мембрану Au/Si₃N₄ (размер пор 500 нм), смачивалась снизу водой (мембрана с графеном положена на воду). В статье с помощью sSNOM были получены спектры ASNM-сигнала для поверхности графена, лежащего на металле, и для участков, под которыми снизу была вода.

Плазмонные волны (правда, с очень большим затуханием) наблюдались на границе слоя пентацена поверх графена [329].

Микроскопия ближнего оптического поля была использована авторами [330] при исследовании созданных ими новых структур — островков перовскита ABX₃, как авторы поясняют: A = CH₃NH₃⁺, B = Pb²⁺ и X = {Cl⁻/I⁻/Br⁻}, выращенных на плёнке графена. Под действием света эти островки приобретают заряд и модулируют проводимость слоя графена под собой, работая как полевой транзистор.

Возможность широкой перестройки длин волн в параметрическом генераторе света позволила обеспечить спектроскопию графеновых слоёв различной толщины [182]. Использование в этой работе sSNOM позволило получить карту распределения толщины слоёв графена по поверхности образца. Появление в 2ML-графене параболических несприкасающихся подзон (как в диэлектрике), между которыми имеется щель шириной около 0,37 В и между которыми возможен оптический переход, обусловило наблюдения пика проводимости. Полученные с помощью sSNOM карты участка поверхности, где имеются 1ML, 2ML и 3ML слои графена, показали для разных длин волн, что контраст изображения заметно меняется при переходе от энергии светового кванта 0,282 эВ (меньше 0,37 эВ) до 0,5 эВ (больше 0,37 эВ).

14.5. Гибридизация поляритонных волн

И графен [331], и слоистый нитрид бора (hBN) [332] относятся к гиперболическим материалам, в которых диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{xx,yy}$ в плоскости плёнки и в направлении, перпендикулярном ей, ϵ_{zz} , имеют разный знак. Подробнее по гиперболическим материалам вообще [333, 334] и по гиперболическим метаматериалам [335, 336] см. указанные обзоры.

Чешуйки графена толщиной 1–2ML представляют собой весьма слабую поляритонную среду, поскольку число зарядов (электронов), участвующих в поляризации и взаимодействующих с электромагнитным полем, исчезающе мало. Это означает, что при размещении графенового слоя на подложке из поляритон-активной среды в законе дисперсии наблюдаемых на поверхности поляритонных волн обязательно будут проявляться поляритонные свойства такой подложки [338, 339]. Пример подобной гибридизации законов дисперсии поверхностных поляритонных волн представлен на рис. 26. На ри-

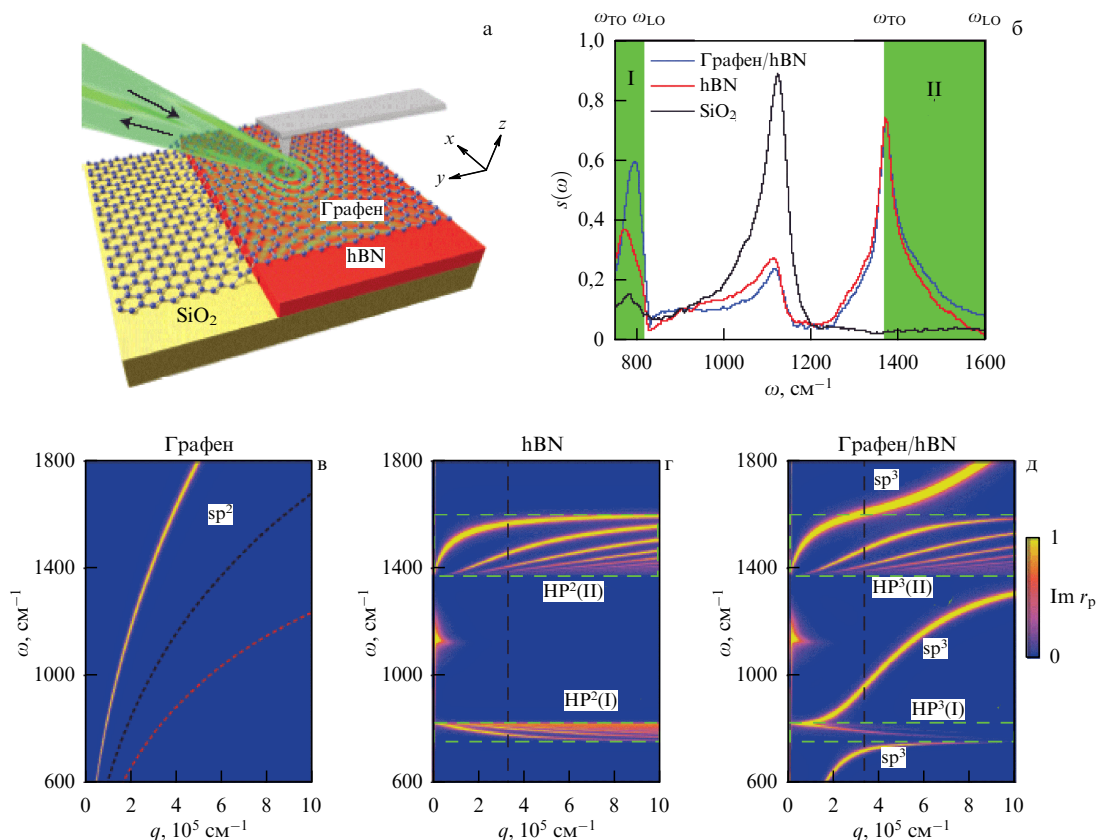


Рис. 26. Гибридизация гиперболического поляритонного отклика в графене на нитриде бора. (а) Схема эксперимента [337]. Луч пере-страиваемого лазера падает на sSNOM иглу и на образец вокруг. Слой графена частично покрывает плёнку нитрида бора (hBN), лежащую на подложке SiO₂/Si, а частично лежит на самой подложке. Дисперсионные кривые подложки hBN и графена на ней (г) и (д) соответствуют расчётам [332].

сунке показаны законы дисперсии для графена, лежащего на подложке из нитрида бора.

Подробный обзор исследований плазмоники графена на SiC-подложке можно найти в [288], в том числе о гибридизации поляритонных состояний. Кривая дисперсии поверхностной поляритонной волны графеновой плёнки на 3С–SiC лежит почти горизонтально, и асимптотой на этом графике зависимости частоты от волнового вектора является частота ω_T решётчных колебаний в SiC. Последнее означает, что, выбрав рабочую частоту света поближе к данной асимптоте, можно довести длину поверхностной фонон-поляритонной волны почти до нуля. В [288] вычислена "добротность" поляритонной волны (отношение длины затухания к длине волны) для графена, чистой поверхности SiC и графена на поверхности SiC (рис. 28). Показано, со ссылкой на результаты статьи [340], что при некоторой манипуляции с положением уровня Ферми в графене (путём подачи электрического смещения на графен, как было сделано в [201, 319, 322]) значение "добротности" поляритонной волны для графена на SiC может быть доведено на частоте ω_T решётчного резонанса SiC до уровня 10⁴–10⁵, достижимого для самого SiC на указанной частоте. При вычислениях были использованы данные хорошего обзора по поверхностным фонон-поляритонам [289].

В статье [341] рассмотрено образование суперлинзы в слое hBN на SiC, граничащем на поверхности SiC со слоем графена. Предсказано, что изображение точечного источника волн, испускающего концентрические

волны на слое графена ($v_{\text{las}} = 817 \text{ cm}^{-1}$), после преломления на границе плёнок сфокусируются где-то в точке на плёнке графена. Утверждается, что подача напряжения на графен, смещающего в нём уровень Ферми, позволит электрически управлять преломлением на границе плёнок. После полосы графена в статье предложено разместить на поверхности подложки SiC диэлектрик с большим значением ϵ , например Ge.

15. Поля над нанорезонаторами

Возможности полупроводниковой технологии и успехи в плазмонике пробудили в конце 1990-х гг. огромный интерес к нанорезонаторам — структурам разной геометрической конфигурации, позволяющим сфокусировать электромагнитное поле на световых длинах волн в точку, размер которой значительно меньше длины волны [342]. Ожидалось (и, как мы сегодня видим, сбылось), что такие структуры позволят многократно повысить эффективность излучения объектов, например, молекул, в расходящиеся волны дальних световых полей, или наоборот — повысить эффективность детектора в отношении приёма световых волн. Например, в [343] рассматривалась антенна из металлических нанополос, подводящая улавливаемое ею поле к ниобиевому сверхпроводящему болометру. В статье не ограничились именно полосами: были исследованы антенны в виде дипольной "бабочки" с треугольными или хитроумно зазубренными "крыльшками", спиральные конфигурации

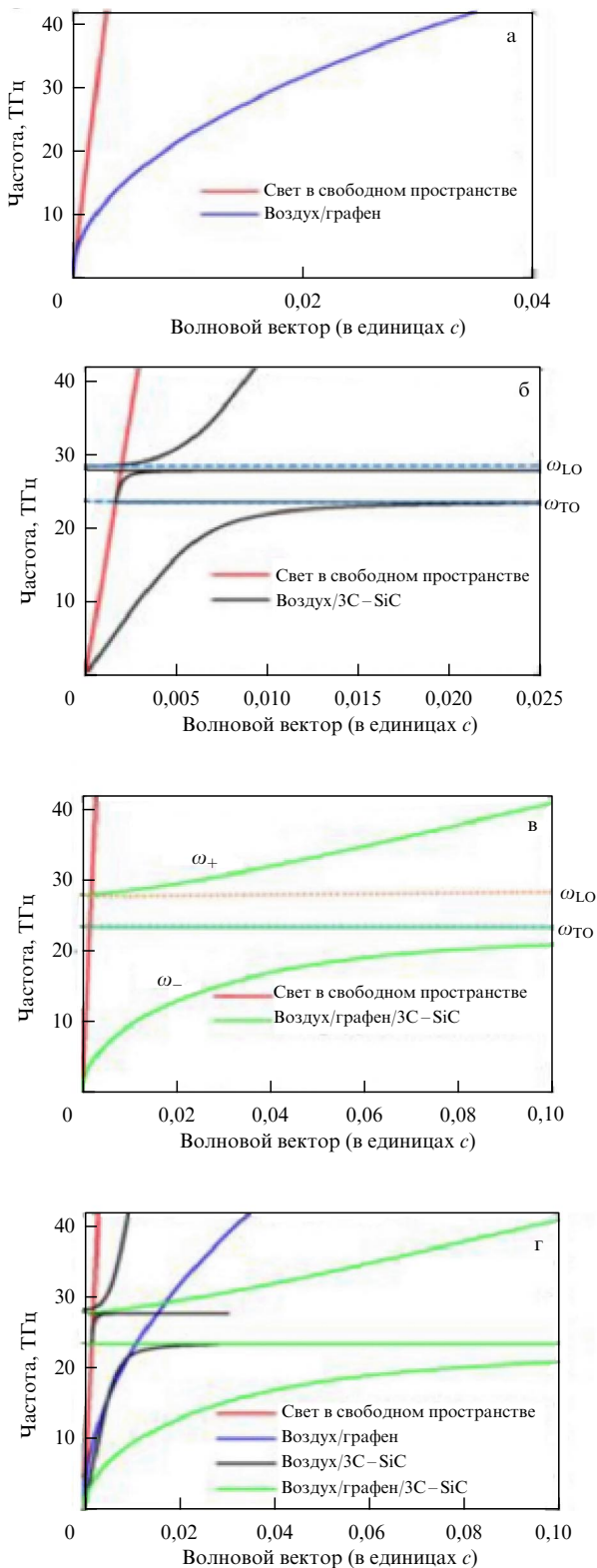


Рис. 27. Дисперсионные кривые для (а) свободной плёнки графена, (б) поверхностного фонов-поляритона в 3С-SiC, (в) гибридизация состояний для системы "воздух-графен-3С-SiC". (г) Сравнение дисперсионных кривых для света в вакууме (красные кривые), графена в воздухе (синие), голой поверхности 3С-SiC (чёрные) и графена на 3С-SiC (зелёные).

проводников для добавления индуктивности и уменьшения размеров. Учёные формировали на подложке металлические диски, сближая их и варьируя ширину и про-7 УФН, т. 194, № 194

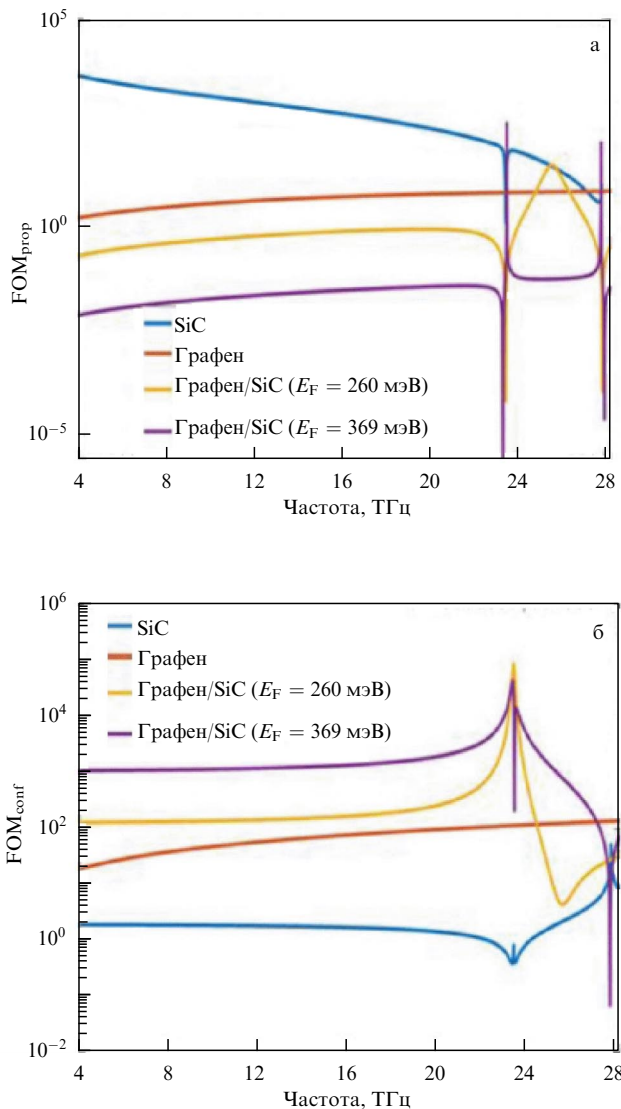


Рис. 28. Отношение действительной и мнимой частей волновых параметров (FOM) для поверхностных волн, эквивалентное добротности в теории колебаний. (а) "Добротность" бегущей поляритонной волны. (б) Отношение длины волны $\lambda(\omega)$ к параметру затухания поля $\delta_{ab}(\omega)$ в направлении нормали к поверхности. Параметры поверхностной волны в системе "графен/SiC" (жёлтая и сиреневая линии) вычислены при разных положениях уровня Ферми в графене [288]. Диэлектрические параметры 3С-SiC использованы из обзора [289].

водимость перемычек между ними. Теоретики считали [344, 345], экспериментаторы измеряли спектры поглощения [346, 347]. К делу подключились и владельцы sSNOM: представилась возможность получить действительное распределение полей в нанопроводах, где роль играют одни плазмоны, с помощью прибора, чувствительного к световым полям на поверхности, причём с пространственным разрешением в плоскости образца 1 нм. Оказалось, что sSNOM эти плазмонные поля отлично "видит", поскольку чувствительность позволяет. Сигнал чистый. Но изображаемое sSNOM распределение полей совершенно не такое, как предсказывала теория, и даже совершенно не соответствующее результатам дальнепольных экспериментов. Там, где экспериментаторы видели в спектрах пропускания дипольных наноструктур явный провал, sSNOM не показывает ничего особенного.



Рис. 29. Схема эксперимента [351]. Антенна "волновой канал" (Yagi-Uda), сфабрикованная золотом на стекле. На структуру направлен расфокусированный луч лазера ($\lambda = 1,064$ мкм) в s-поляризации (зелёные стрелки параллельно поверхности) под скользящим углом (серая стрелка, направлена справа на структуру). Компоненты ближних полей, нормальные к поверхности (вертикальные красные и синие стрелки) могут связаться с острой иглой и с её помощью быть рассеяны в дальнее поле.

Оказалось, что металлизированная игла размером в 5–10 мкм, обильно покрытая прекрасно проводящими платиной или золотом, является слишком грубым инструментом для исследования плазмонных колебаний в проволочке шириной в 50–200 нм. Были предприняты изящные попытки на длине волны 1,064 мкм сделать иглу "оптически полегче" [92], изготовив её из фуллереновой трубки, однако большого согласия с теоретическими расчётами и дальнепольными экспериментами это не принесло. Иглу "полегче" применили и пробовали в р-поляризации и в относительно недавней работе [348]. В указанной работе авторы использовали чисто кремниевую иглу, не покрытую металлом. Поскольку протяжённая игла хорошо взаимодействует с теми дальнепольными электромагнитными модами, в которых вектор \mathbf{E} направлен параллельно игле, экспериментаторы по привычке облучали иглу тоже волнами р-поляризации (в которых вектор \mathbf{E} нормален к поверхности) [349, 350].

Дело заметно улучшилось благодаря скрещению направления поляризации (рис. 29). В эксперименте [351] поляризация излучения, возбуждающего колебания в антенне "волновой канал" (Yagi-Uda), была установлена s-типа (вектор \mathbf{E} направлен вдоль поверхности, что оптимально для возбуждения дипольных колебаний в директорах и диполе антенны), а собираемое излучение принимали в р-поляризации, у которой вектор \mathbf{E} сонаправлен с иглой и нормален к поверхности. В итоге мощное поле накачки почти не возбуждает колебаний в зондирующей игле само. Между тем локальные поля, возникающие вокруг элементов антенны как проявление дипольных колебаний в них, как раз имеют заметную нормальную к поверхности компоненту, и способны эффективно возбудить в игле единые плазмонные колебания на весь её размер, легко излучаемые во внешнее поле. В работе [352] излучение на длине волны $\lambda = 9,6$ мкм, возбуждающее дипольные колебания в металлических нанорезонаторах (антеннах), подавалось снизу через прозрачную на данной длине волны (Si) подложку. С точки

зрения симметрии поверхности это была s-поляризация (вектор \mathbf{E} падающей волны был направлен в плоскости образца). В качестве сигнала авторы собирали волны р-поляризации, рассеянные иглой в эфир под действием плазмонных колебаний в металле элементов нанорезонатора. В качестве исследуемых структур были использованы протяжённые полоски резонансной четвертьволновой длины, а также диски и треугольники. Авторы сообщили о хорошем соответствии наблюдаемого с помощью sSNOM поведения нанорезонаторов измеренным традиционным способом спектрам поглощения и теоретическим ожиданиям. В эксперименте [353] возбуждающее колебание излучение подавалось снизу (из подложки Si), а игла переизлучала в эфир поле, возникающее вокруг отверстия-бабочки в золотой плёнке на поверхности. После разделения поляризаций в эксперименте совпадение измеренной амплитуды – фазы полей в нанорезонаторах с теоретическими предсказаниями стало гораздо более заметным. В работе была исследована конфигурация плазмонных мод вокруг отверстия-бабочки в зависимости от поляризации падающей снизу волны (угол относительно "бабочки" вокруг нормали к поверхности). Из подложки было направлено облучающее поле и в эксперименте [350]. В нём исследовали роль перемычки-нагрузки в антенном диполе, изменяя её сечение. Одновременно с разделением поляризаций исследователи перешли из видимого диапазона длин волн в средний ИК (5–15 мкм), так что размер исследуемых антенн стал заметно больше. В итоге электронов, участвующих в поляризации антенных элементов, сделалось также больше по сравнению с числом электронов в металлическом покрытии иглы.

В работе [355] золотые антенны в форме буквы Н (dogbone) разного размера были нанесены на поверхность образца. Излучение традиционной для sSNOM р-поляризации (вектор \mathbf{E} вдоль иглы) было направлено вдоль перекладины буквы Н, и это позволяло возбуждать дипольные колебания в образовавшейся нанорезонантной структуре. Близко под поверхностью были расположены квантовые слои $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$, окружённые барьерным слоем $\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$. Толщина квантового слоя была в двух случаях подобрана так, чтобы попадать резонансом межзонного перехода в полосу частот исследования нанорезонантной структуры или не попадать. В случае отсутствия влияния межзонного перехода на нанорезонантную структуру кривая частотной перестройки (положение частоты резонанса в зависимости от размера антенны) имеет более или менее монотонный вид. Когда оптическая частота межзонного перехода в квантовом слое попадала на диапазон частот антенны, исследователи наблюдали с помощью sSNOM гашение амплитуды колебаний и гибридизацию состояний.

Наблюдению бегущих мод щелевого плазмонного волновода, сформированного на поверхности диэлектрика парой золотых "полуплоскостей", посвящена работа [354]. Длина волны лазера, возбуждающего бегущие вдоль щели волны, составляла $\lambda = 1425–1525$ нм. Разделению поляризаций посвящено адекватное внимание (рис. 30). Возбуждение плазмонных колебаний в дипольной антенне на входе волновода осуществлялось лазерным светом, падающим на структуры из подложки. Наблюдение полей, возникших в двумерном волноводе (как обычно в sSNOM, преимущественно компоненты E_{loc} , нормальной к поверхности), производилось с помощью объектива, собирающего излучение с иглы в касательном

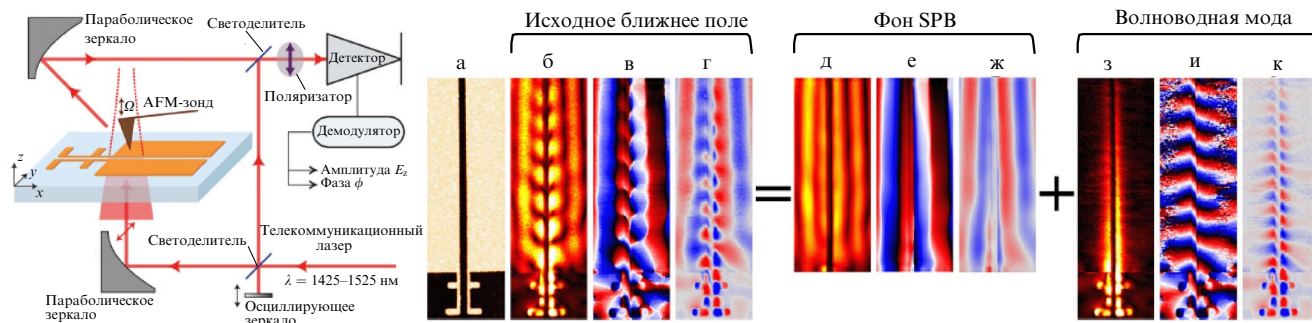


Рис. 30. Наблюдение плазмон-поляритонной волны, возбуждённой лазером в дипольной антенне и затем бегущей по щелевому волноводу. Длина волны лазера $\lambda = 1425\text{--}1525$ нм. (а) Топография, (б) амплитуда, (в) фаза и (г) синфазная квадратура сырых данных sSNOM. (д–ж) Амплитуда, фаза и синфазная квадратура поля засветки, (з–к) sSNOM сигнал от собственно волноводной моды.

по отношению к поверхности образца направлению. К тому же авторы вычли из наблюдаемого распределения сигнала паразитную (для них) компоненту плазмонной волны, возбуждаемой лазерным светом прямо на щели по всей её длине и бегущей от щели в обе стороны (видимо, её авторы назвали словом "background", которое мы бы перевели в данном случае как "засветка"). Аналогичный эксперимент с плазмонным волноводом (только имеющим вид двух параллельных металлических полос на подложке) был проделан в [356]. И в этом случае авторы уделили достойное внимание разделению поляризаций возбуждающей и собираемой световых волн. Возбуждаемые входным полуволновым диполем бегущие и стоячие волны в двупроводной линии (в том числе затухание при распространении) прекрасно наблюдались в эксперименте. Разделению поляризаций сигнала и накачки уделили также внимание в [357], исследуя плазмонные моды в наночастицах Au и Ag. Поля бегущей плазмонной волны над щелью записаны также в [358]. Наноантенны, предназначенные в перспективных моделях HDD для того, чтобы сфокусировать в нанометровую область ИК-луч с целью нагреть ферромагнитный слой при записи почти до температуры Кюри, исследованы в [83].

В качестве материала для наноантенны не обязательно использовать металл. В [359] антенноподобный диполь (длина от 0,230 мкм до 1,72 мкм) был сделан из нитрида бора (hBN) на подложке $\text{SiO}_2(250 \text{ нм})/\text{Si}$. Пересобрать установку в борьбе за разделение поляризаций возбуждающего и собираемого лучей авторы не стали. Сканирование распределения локального (нормального к поверхности) электромагнитного поля было представлено в работе, изображения представляли собой, несомненно, стоячие волны, ожидаемые из традиционной радиофизики. Однако естественной попытки сравнения нанонаблюдений со спектрами поглощения, полученными традиционным путём, в статье не было предпринято. В работе [360] антенна была сформирована из золота, но подложкой для неё была взята плёнка hBN толщиной 55 нм, лежащая в свою очередь на совершенно бесцветном в этом диапазоне CaF_2 . Для разных длин волн возбуждающего света были получены с помощью sSNOM распределения полей над золотой полоской, и построена кривая дисперсии антенны на hBN, в целом задаваемая решёточными колебаниями hBN. Была получена карта волн, растекающихся по поверхности hBN-слоя, которые исходно были запущены от антенны.

Закономерным продолжением исследования амплитуды нормального поля над наноантенной стало возбуждение плазмонных колебаний циркулярно поляризованным светом над спиральным проводником [362].

Повысить эффективность приёма электромагнитного поля из дальнепольных мод падающего излучения на терагерцевый графеновый болометр помогла наноантенна [197]. Болометр был сформирован по методике [363] и антенна-бабочка (радиус сегментов около 150 мкм) должна была увеличить эффективность приёма в терагерцевом диапазоне. Структура была исследована с помощью sSNOM. Авторы корректно облучали структуру волной s-поляризации (вектор E направлен вдоль поверхности), а излучение, рассеянное сканирующей иглой над исследуемой структурой, регистрировали в р-поляризации (вектор E нормален к поверхности и сонаправлен с осью иглы).

16. Суперлинзы: изображения с sSNOM

Среда, в которой коэффициент преломления $n = \sqrt{\epsilon}$ отрицателен, демонстрирует необычный эффект при преломлении на границе такой среды с "нормальной" оптической средой, в которой $n > 1$. В соответствии с законом Снелла $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$ проекция волнового вектора на границе таких сред меняет знак, и в результате расходящаяся от точечного источника волна становится сходящейся [364]. Если правильно подобрать толщину одной из сред, на её поверхности можно наблюдать распределение электромагнитного поля, соответствующее изображению точечного источника, расположенного далеко в глубине образца. Такие суперлинзы наблюдались с помощью sSNOM уже во многих работах с использованием разных материалов: SiC [275], SrRuO₃ [365], hBN (см. рис. 23) [311, 366], BaTiO₃ [367], в металле (Al) [368, 369]. Относительно старый обзор на эту тему — [22], свежий — [370].

17. Спектроскопия с помощью sSNOM

Для владельцев первых моделей sSNOM [8, 74] очевидным способом изменять при желании рабочую длину волны было перестроить лазер на другую линию и проделать всё сканирование поверхности вновь. Появление перестраиваемых квантово-каскадных полупроводниковых лазеров (QCL) или параметрических генераторов (ОРО, ОРГ) на принципах нелинейной оптики не

изменило тактику применения sSNOM радикально [128, 133, 134, 268, 371–373]. Причина была в том, что при монохроматическом источнике когерентного света и оптическом гомо(гетеро)динировании рассеянной зондирующей иглой волны разность хода в интерферометре изменялась в лучшем случае на одну длину волны. При наличии во всей sSNOM системе только одной длины волны фазор E_{det} на рис. 3 определялся в основном вращением фазора E_{ref} . Таким образом, фазор суммарного поля $E_{\text{det}} = E_{\text{ref}} + E_{\text{scatt}}$ мог на комплексной плоскости находиться на двух почти совпадающих окружностях: "есть контакт" и "нет контакта", в зависимости от величины и направления фазора E_{scatt} . Из геометрии очевидно, что при наличии измеренной амплитуды высших гармоник достаточно было измерить координату такой общей окружности всего в двух точках, повернув фазу опорного луча, например, на 90° . Для этого в гомодинирующей схеме достаточно было сдвинуть зеркало опорного луча всего на $\lambda/4$, а при определённой ловкости (установив модулирующее фазу зеркало на отражение пучка и по дороге к зеркалу на конце опорного плеча, и обратно) — и на $\lambda/8$. Понятно, что при существовании в схеме Майкельсона сколько-нибудь некогерентного излучения такой простой метод выделения сигнала работать уже не может.

Ситуация изменилась после установки в схеме Майкельсона компонентов для полноценного перемещения опорного зеркала на несколько сантиметров (на сотни тысяч характерных для эксперимента длин волн), как это делается в Фурье-спектрометрах [131]. Разумеется, для различения собственно ближнепольного отклика иглы и вообще рассеянного образом света в сигнале фотодетектора исследователи выделяли высшую гармонику частоты колебаний иглы f_{ip} перед тем, как оптический сигнал подать на процессор фурье-спектрометра в качестве интерферограммы. Собираемый сигнал в такой схеме был слаб (угловая яркость глобара оставляет желать лучшего), однако вскоре в качестве источника ИК-излучения был использован синхротрон (с узкой диаграммой направленности излучения) и сигнала для спектроскопии оказалось достаточно. Наличие в схеме Майкельсона длинноходного зеркала позволяет к тому же совместить спектроскопию с пикосекундным временным разрешением [185].

В статье [187] наноспектроскопия была использована для определения ориентации кристаллитов органического полупроводника *perylene-tetracarboxylic dianhydride* (PTCDA). В качестве источника авторы использовали имевшийся неподалёку синхротрон, а также квантовый каскадный лазер, расположенный прямо в лаборатории. Для собственно спектральных измерений они воспользовались фурье-спектрометром. Синхротрон в качестве источника был использован также в [186]. В статье сообщается о спектроскопическом исследовании кристаллов CrPS_4 с помощью sSNOM, которое позволило идентифицировать колебательные моды в объёмных нанобразцах, а также в образцах нанокристаллов, имеющих толщину от одного до нескольких кристаллических монослоёв.

В добавление к недоступному для большинства исследователей синхротрону было предложено [374] использовать в качестве источника излучения широкополосный DFG-лазер. В цитируемой статье ширина линии была 350 см^{-1} при возможности перестройки её центра

$1200\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$. Для спектроскопии был использован коммерческий фурье-спектрометр. Как и в других случаях применения фурье-спектрометра совместно с sSNOM, на его вход в качестве сигнала интерферограммы подавали выделенную в фототоке компоненту, соответствующую непервой гармонике частоты колебаний иглы. Авторы отмечают, что угловая яркость лазера многократно превышает угловую яркость глобара [131], и это дало им возможность записывать спектр каждой точки сканируемой поверхности, оставаясь в рамках удовлетворительного времени сканирования. В повседневной жизни такая возможность сомнительна (потребуется петабайты ёмкости винчестера и долгие часы накопления), однако в качестве демонстрации возможностей экспериментальной установки смотрится вполне убедительно. В качестве объектов в данном исследовании были использованы фтор-кополимер, акрил-кополимер, полистироловые шарики, срез человеческого волоса и др. Спектральное разрешение 35 см^{-1} кажется для фурье-спектроскопии скромным, однако для демонстрационных экспериментов оно вполне высоко.

В статье [375] решёточные колебания в BiFeO_3 на частотах 5 ТГц (64 мкм), 13 ТГц (23 мкм) и 16 ТГц (18 мкм) были исследованы путём постепенного подвода зондирующей иглы sSNOM к поверхности кристалла. Источником облучения для установки sSNOM был лазер на свободных электронах.

В отношении спектроскопии волн, излучаемых иглой sSNOM в момент хорошей "ёмкостной связи" через её остриё с исследуемой поверхностью, меньше проблем вызывает у исследователей выбор тепловой (термической) радиации, упомянутой ранее [237].

Богатая коллекция спектров полимерных образцов, полученных с помощью методики PiFM (AFM-IR), приведена в [376].

18. TERS (Tip Enhanced Raman Scattering)

Особой областью применения ASNOM является TERS — спектроскопия комбинационного рассеяния объектов, оказавшихся в электромагнитных полях острия сканирующей иглы. Как и в ближнепольной микроскопии "неупругого" (без изменения длины волны) рассеяния света (sSNOM), которому посвящён данный обзор, основным физическим принципом, обеспечившим высокую чувствительность метода, является многократное (на 5–8 порядков) возрастание эффективности взаимодействия точечного объекта (молекулы, кристалла) с дальнепольными световыми модами, даваемое металлизированной иглой. Этой области деятельности посвящены сотни статей (например, обзор [56] содержит 244 ссылки), так что она требует отдельного изучения. Многочисленные обзоры можно найти по ссылкам [56–62, 377–379].

С точки зрения электродинамики, в отношении TERS можно сделать те же общие комментарии, что и в отношении sSNOM. Методика приносит радикальное повышение чувствительности, за которое иногда приходится платить однородным уширением линий (вызванным соответствующим укорочением времени высвечивания уровней) и изменением правил отбора по сравнению с одиночной молекулой в поле пролетающей плоской световой волны. Кроме того, многократное увеличение числа совершаемых оптических переходов приводит к

ускоренному "выцветанию" под действием света склонных к этому объектов, например, красителей.

19. Заключение. Выводы

Безапертурная микроскопия ближнего оптического поля (ASNOM) за последнее десятилетие стала рутинной техникой исследования локальных электромагнитных свойств поверхности. Её использование, как в одиночку, так и совместно с другими экспериментальными методами, отражено во многих сотнях статей. Изобилие опубликованных в последние годы статей побудило авторов обзора выделить методы ASNOM с неупругим рассеянием света (TERS и ASNOM-люминесценцию) в отдельную область и оставить их за рамками подробного рассмотрения. Разрешающая способность ASNOM составляет типично 10–30 нм в плоскости исследуемой поверхности. Спектральный диапазон, как правило, лежит в области $\lambda = 5–15$ мкм.

Игла, используемая в качестве сканирующего зонда, в подавляющем большинстве случаев представляет собой кремниевую иглу для AFM, размещённую (выращенную) на балке-кантилере длиной 100–200 мкм, шириной 5–15 мкм и толщиной 3–5 мкм, выступающем из чипа-носителя. Для увеличения эффективности взаимодействия с ближнепольными (ответственными за взаимодействие с исследуемым объектом) и дальнепольными (ответственными за приём и излучение электромагнитных волн в окружающий мир) модами, остриё иглы покрывают обычно металлом. Сама игла, представляющая собой вытянутую пирамиду, чувствительна в основном к электромагнитным модам приповерхностного поля, имеющим поляризацию вектора E_{loc} перпендикулярно к поверхности.

Выдающееся преимущество методики ASNOM состоит в многократном усилении (на 5–8 десятичных порядков) взаимодействия исследуемых объектов со световыми волнами. Особенно ярко это преимущество методики проявляется в явлениях неупругого рассеяния света: в люминесценции и комбинационном рассеянии (TERS), которые мы вынуждены были оставить за рамками настоящего обзора. Между тем и в исследованиях поверхностных волн (упругое рассеяние света) чувствительность sSNOM поразила бы воображение учёного 1970-х годов, позволяя получать чёткие и ясные изображения волновых явлений в монослоях вещества (графена, нитрида бора и др.), размер которых порой составляет несколько ангстрем, или отдельных органелл в живых клетках. Методика sSNOM позволила убедительно построить законы дисперсии поверхностных волн, при различных частотах лазерного облучения измеряя комплексное значение волнового вектора (с длиной волны и затуханием).

Спектроскопия выделенной с помощью зондирующей иглы точки (размер исследуемой области 10–40 нм), осуществляемая, как правило, в ИК-диапазоне ($\lambda = 5–15$ мкм) и/или в терагерцевом диапазоне, позволяет получать количественно обоснованные знания о биологических объектах (молекулах, белках, клетках), о полупроводниковых структурах и о доменах сложных твёрдых тел (кополимеров, минералов), о микровкраплениях.

Существует несколько теоретических моделей, описывающих электромагнитное преобразование волн, вос-

принимаемых из внешнего мира и излучаемых во внешний мир, в локальные поля, существующие непосредственно между остриём иглы и образцом. Хотя в деталях эти теоретические модели и отличаются между собой, простота описываемого объекта (вытянутая металлическая игла и точечный объект под ней) обеспечивает между исследователями согласие в целом.

Тем не менее методику ASNOM нельзя назвать хрестоматийно-завершённой. Например, определение с помощью sSNOM комплексного значения диэлектрической функции образца под иглой в общем случае остаётся спорным. Не существует общепринятого подхода, позволяющего оператору sSNOM утверждать: "Тут у вас золотой контакт, тут изолятор SiO_2 , тут голый кремний, причём вот в этой области он имеет n-легирование $3,14 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а в этой области мы видим p-легирование с концентрацией $2,72 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ". Похоже, что даже знак легирования (p- или n-типа) методика не способна определить в полупроводнике: заряды электронов в плазме отрицательны, и под действием локального поля они смещаются в одну сторону, заряды дырок положительны, но и их смещение под действием локального поля происходит в противоположную сторону.

19.1. Как должен выглядеть идеальный ASNOM?

На взгляд пользователя, современная система sSNOM, по-видимому, должна соответствовать следующим требованиям:

— должна в целом быть похожей на сканирующую систему несложного AFM;

— принцип работы датчика касания при сканировании — вполне неплохо зарекомендовал себя AFM-режим TappingModeTM. Между тем режим JumpingModeTM нерезонансного периодического подвода иглы открывает дополнительные возможности для ASNOM, хотя, возможно, и ценой быстроедействия;

— объектив, фокусирующий возбуждающий луч на иглу и собирающий рассеянное иглой излучение, должен быть зеркальным (чтобы сохранить способность ASNOM работать одновременно в ближнем, среднем, дальнем ИК и видимом диапазонах) [124]. Он должен обеспечивать возможность грубого (ручного) и точного (электронного) позиционирования фокуса по отношению к игле, с учётом неточности положения игл при их замене;

— упомянутое выше электронное позиционирование объектива должно, по-видимому, осуществляться пьезостолком с размахом перемещения около 100 мкм по каждой из осей. Пьезосканеры должны быть подключены к контроллеру SPM, и он должен иметь возможность организовать растровое сканирование по любой паре из трёх координат перемещения объектива. Это позволит при настройке прибора автоматизировать поиск наилучшего положения фокуса объектива по отношению к зондирующей игле. Контроллер должен в данной конфигурации обеспечивать затем установку объектива в заданную пользователем точку, соответствующую найденному положению;

— оптическая схема должна включать в себя интерферометр (предпочтительно Майкельсона) для повышения уровня сигнала оптическим гомо(гетеро)динированием. Опорное плечо интерферометра должно допускать изменение длины по крайней мере на половину рабочей длины волны, с периодом модуляции порядка нескольких мс. Электроника, детектирующая ближне-

польную компоненту сигнала в фототоке, должна использовать по крайней мере два положения зеркала опорного луча (две фазы гомодинирующего сигнала), чтобы раскрыть в полной мере способность AS NOM измерять одновременно амплитуду и фазу сигнала;

— возможно дополнительное присутствие в интерферометре элемента, позволяющего изменить длину второго плеча на несколько см, 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, монохроматичным и иметь чистую поперечную структуру ТЕМ₀₀, поскольку от всего перечисленного зависят шумовые вариации регистрируемого оптическим гомодинированием сигнала;

— фотодетектор, регистрирующий оптический сигнал, и электроника предусилителя такого сигнала должны иметь достаточную полосу пропускания, чтобы не вносить амплитудных и фазовых искажений на частотах высших гармоник частоты колебаний зондирующей иглы. Разумеется, большую роль играет линейность отклика фотоприёмника.

Во многих экспериментах могут также оказаться полезными возможность подать электрический сигнал на образец, возможность нагрева или охлаждения образца, возможность наполнить оптический путь непоглощающим газом.

Все приведённые выше требования осуществимы, и эти элементы уже присутствуют, вместе или по отдельности, в удачных конструкциях самодельных или промышленных AS NOM.

Благодарности. Один из авторов пользуется случаем поблагодарить Ф. Кайлманна как учителя, и Р. Хилленбранда за его помощь в обучении безапертурной ближнепольной микроскопии. Авторы благодарят А.А. Элбакян, чей вклад в подготовку обзора находят неопределимым.

Список литературы

- Binnig G, Rohrer H "Scanning tunneling microscope", US Patent 4,343,993 (1982); <https://patents.google.com/patent/US4343993>
- Binnig G, Quate C F, Gerber Ch *Phys. Rev. Lett.* **56** 930 (1986)
- Martin Y, Wickramasinghe H K *Appl. Phys. Lett.* **50** 1455 (1987)
- Pohl D W, Denk W, Lanz M *Appl. Phys. Lett.* **44** 651 (1984)
- Dürig U, Pohl D W, Rohner F J. *Appl. Phys.* **59** 3318 (1986)
- Betzig E et al. *Biophys. J.* **49** 269 (1986)
- Wickramasinghe H K, Williams C C "Apertureless near field optical microscope", US Patent 4,947,034 (1990); <https://patents.google.com/patent/US4947034>
- Zenhausern F, O'Boyle M P, Wickramasinghe H K *Appl. Phys. Lett.* **65** 1623 (1994)
- Zenhausern F, Martin Y, Wickramasinghe H K *Science* **269** 1083 (1995)
- Denk W, Pohl D W *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** 510 (1991)
- Betzig E et al. *Science* **251** 1468 (1991)
- Betzig E, Finn P L, Weiner J S *Appl. Phys. Lett.* **60** 2484 (1992)
- Zhong Q et al. *Surf. Sci.* **290** L688 (1993)
- Putman C A J et al. *Appl. Phys. Lett.* **64** 2454 (1994)
- Elings V B, Gurley J A "Tapping atomic force microscope", US Patent 5,412,980 (1995); <https://patents.google.com/patent/US5412980A>
- Ash E A, Nicholls G *Nature* **237** 510 (1972)
- Courjon D, Bainier C *Rep. Prog. Phys.* **57** 989 (1994)
- Hecht B et al. *J. Appl. Phys.* **81** 2492 (1997)
- Novotny L, Stranick S J *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57** 303 (2006)
- Pettinger B "Tip-Enhanced Raman Spectroscopy (TERS)", in *Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications* (Topics in Applied Physics, Vol. 103, Eds K Kneipp, M Moskovits, H Kneipp) (Berlin: Springer-Verlag, 2006) pp. 217–240, https://doi.org/10.1007/3-540-33567-6_11
- Казанцев Д В и др. *УФН* **187** 277 (2017); Kazantsev D V et al. *Phys. Usp.* **60** 259 (2017)
- Adams W, Sadatgol M, Güney D *AIP Adv.* **6** 100701 (2016)
- Chen X et al. *Adv. Mater.* **31** 1804774 (2019)
- Abbe E *Archiv mikrosk. Anatomie* **9** 413 (1873) <https://doi.org/10.1007/BF02956173>
- Obermüller C, Karrai K *Appl. Phys. Lett.* **67** 3408 (1995)
- Syngé E H *London Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **6** 356 (1928)
- Syngé E H *London Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **13** 297 (1932)
- Betzig E, Isaacson M, Lewis A *Appl. Phys. Lett.* **51** 2088 (1987)
- Fischer U Ch, Pohl D W *Phys. Rev. Lett.* **62** 458 (1989)
- Specht M et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 476 (1992)
- Massey G A *Appl. Opt.* **23** 658 (1984)
- Gerton J M et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 180801 (2004)
- Казанцев Д В и др. *Письма в ЖЭТФ* **63** 523 (1996); Kazantsev D V et al. *JETP Lett.* **63** 550 (1996)
- Kazantsev D V et al. *Ultramicroscopy* **71** 235 (1998)
- Guttruff G et al. *Phys. Status Solidi A* **164** 291 (1997)
- Kazantsev D et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** 689 (1998)
- Betzig E, Chichester R J *Science* **262** 1422 (1993)
- Ambrose W P et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 160 (1994)
- Valaskovic G A, Holton M, Morrison G H *Appl. Opt.* **34** 1215 (1995)
- Bethe H A *Phys. Rev.* **66** 163 (1944)
- Bouwkamp C J *Philips Res. Rep.* **5** 401 (1950)
- Novotny L, Hafner C *Phys. Rev. E* **50** 4094 (1994)
- Taylor R S et al. *Rev. Sci. Instrum.* **69** 2981 (1998)
- Gurbatov S et al. *Sci. Rep.* **8** 3861 (2018)
- Berndt R, Gimzewski J K *Phys. Rev. B* **48** 4746 (1993)
- Smolyaninov I I, Moskovets E V *Phys. Lett. A* **165** 252 (1992)
- Chen Y T et al. *Sci. Rep.* **6** 21482 (2016)
- Lee Y et al. *Nanoscale* **9** 2272 (2017)
- Frolov A Yu et al. *Nano Lett.* **17** 7629 (2017)
- Ordal M A et al. *Appl. Opt.* **24** 4493 (1985)
- Hamann H F, Gallagher A, Nesbitt D J *Appl. Phys. Lett.* **73** 1469 (1998)
- Batchelder J S, Taubenblatt M A *Appl. Phys. Lett.* **55** 215 (1989)
- Bründermann E, Havenith M *Annu. Rep. Prog. Chem. C* **104** 235 (2008)
- Anderson M S *Appl. Phys. Lett.* **76** 3130 (2000)
- Hayazawa N et al. *Opt. Commun.* **183** 333 (2000)
- Mrdenović D et al. *Nanoscale* **15** 963 (2023)
- Shao F, Zenobi R *Anal. Bioanal. Chem.* **411** 37 (2019)
- Verma P *Chem. Rev.* **117** 6447 (2017)
- Pozzi E A et al. *Chem. Rev.* **117** 4961 (2017)
- Zrimsek A B et al. *Chem. Rev.* **117** 7583 (2017)
- Shi X et al. *Chem. Rev.* **117** 4945 (2017)
- Kumar N et al. *EPJ Tech. Instrum.* **2** 9 (2015)
- Wiecha M M, Soltani A, Roskos H G, in *Terahertz Technology* (Eds B You, J-Y Lu) (Rijeka: IntechOpen, 2022) Ch. 2, <https://doi.org/10.5772/intechopen.99102>
- Rosner B T, van der Weide D W *Rev. Sci. Instrum.* **73** 2505 (2002)
- Hammiche A et al. *Appl. Spectrosc.* **53** 810 (1999)
- Dazzi A, Prater C B *Chem. Rev.* **117** 5146 (2017)
- Quaroni L *Anal. Chem.* **92** 3544 (2020)
- Pilling M, Gardner P *Chem. Soc. Rev.* **45** 1935 (2016)
- 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)

71. Brehm M et al. *Nano Lett.* **6** 1307 (2006)
72. Bridger P M, McGill T C *Opt. Lett.* **24** 1005 (1999)
73. Inouye Y, Kawata S *Opt. Lett.* **19** 159 (1994)
74. Knoll B, Keilmann F *Nature* **399** 134 (1999)
75. Hillenbrand R, Knoll B, Keilmann F *J. Microscopy* **202** 77 (2001)
76. Antoniewicz P R *J. Chem. Phys.* **56** 1711 (1972)
77. Chaumet P C, Nieto-Vesperinas M *Phys. Rev. B* **61** 14119 (2000)
78. Madrazo A et al. *J. Opt. Soc. Am. A* **15** 109 (1998)
79. Hillenbrand R, Keilmann F *Phys. Rev. Lett.* **85** 3029 (2000)
80. Hillenbrand R, Keilmann F *Appl. Phys. B* **73** 239 (2001)
81. Mie G *Ann. Physik* **330** 377 (1908)
82. Renger J et al. *Phys. Rev. B* **71** 075410 (2005)
83. Otto L M et al. *J. Appl. Phys.* **123** 183104 (2018)
84. Siddiquee A M et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 9476 (2020)
85. Nan C et al. *Appl. Spectrosc. Rev.* **56** 531 (2021)
86. Novotny L, Hecht B *Principles of Nano-Optics* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2006) <https://doi.org/10.1017/CBO9780511813535>
87. Moon K et al. *Opt. Express* **19** 11539 (2011)
88. Labardi M, Patanè S, Allegrini M *Appl. Phys. Lett.* **77** 621 (2000)
89. Maghelli N et al. *J. Microscopy* **202** 84 (2001)
90. Cvitkovic A, Ocelic N, Hillenbrand R *Opt. Express* **15** 8550 (2007)
91. Amarie S, Keilmann F *Phys. Rev. B* **83** 045404 (2011)
92. Hillenbrand R et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 368 (2003)
93. McLeod A S et al. *Phys. Rev. B* **90** 085136 (2014)
94. Jiang B-Y et al. *J. Appl. Phys.* **119** 054305 (2016)
95. Bohren C F, Huffman D R "Electromagnetic theory", in *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: Wiley-VCH Verlag, 1998) pp. 12–56, Ch. 02, <https://doi.org/10.1002/9783527618156.ch2>
96. Zhang L M et al. *Phys. Rev. B* **85** 075419 (2012)
97. Renger J et al. *J. Opt. Soc. Am. A* **21** 1362 (2004)
98. Cvitkovic A et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 060801 (2006)
99. Fei Z et al. *ACS Photon.* **4** 2971 (2017)
100. Mester L et al. *Nat. Commun.* **11** 3359 (2020)
101. Luan Y et al. *Phys. Rev. Applied* **13** 034020 (2020)
102. Программные продукты Comsol, <https://www.comsol.ru/>
103. Chui S T et al. *Phys. Rev. B* **97** 081406 (2018)
104. Neacsu C C et al. *Phys. Rev. B* **73** 193406 (2006)
105. Chui S T, Du J J, Yau S T *Phys. Rev. E* **90** 053202 (2014)
106. Chui S T, Wang S, Chan C T *Phys. Rev. E* **93** 033302 (2016)
107. Peng Z et al. *Appl. Sci.* **13** 3400 (2023)
108. Averbuch I Sh et al. *Opt. Commun.* **174** 33 (2000)
109. Girard C, Dereux A *Phys. Rev. B* **49** 11344 (1994)
110. Porto J A et al. *Phys. Rev. B* **67** 085409 (2003)
111. Boudarham G, Kociak M *Phys. Rev. B* **85** 245447 (2012)
112. Jin J *The Finite Element Method in Electromagnetics* 3rd ed. (Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2014)
113. Brehm M et al. *Opt. Express* **16** 11203 (2008)
114. Martin O J F, Girard C *Appl. Phys. Lett.* **70** 705 (1997)
115. Леонтович М, Левин М *ЖТФ* **14** 481 (1944)
116. 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)
117. Jackson J D *Classical Electrodynamics* 3rd ed. (New York: Wiley, 1999)
118. Novotny L, Bian R X, Xie X S *Phys. Rev. Lett.* **79** 645 (1997)
119. Zayats A V *Opt. Commun.* **161** 156 (1999)
120. Martin Y C, Hamann H F, Wickramasinghe H K J. *Appl. Phys.* **89** 5774 (2001)
121. Sánchez E J, Novotny L, Xie X S *Phys. Rev. Lett.* **82** 4014 (1999)
122. Dombi P et al. *Rev. Mod. Phys.* **92** 025003 (2020)
123. Казанцев Д В и др. *Изв. РАН. Сер. физ.* **81** 1709 (2017); Kazantsev D V et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **81** 1511 (2017)
124. Keilmann F, Hillenbrand R "Spiegeloptik für nahfeldoptische Messungen", Patent DE 10 2006 002 461 A1 (2007); <https://patents.google.com/patent/DE102006002461A1/>
125. Vaez-Iravani M, Toledo-Crow R *Appl. Phys. Lett.* **62** 1044 (1993)
126. Gomez L et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **23** 823 (2006)
127. Stebounova L, Akhremitchev B B, Walker G C *Rev. Sci. Instrum.* **74** 3670 (2003)
128. Taubner T, Hillenbrand R, Keilmann F *J. Microscopy* **210** 311 (2003)
129. Казанцев Д В *Письма в ЖЭТФ* **83** 380 (2006); Kazantsev D V *JETP Lett.* **83** 323 (2006)
130. Labardi M et al. *Rev. Sci. Instrum.* **79** 033709 (2008)
131. Huth F et al. *Nat. Mater.* **10** 352 (2011)
132. Bechtel H A et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 7191 (2014)
133. Berweger S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **135** 18292 (2013)
134. Keilmann F, Hillenbrand R *Philos. Trans. R. Soc. A* **362** 787 (2004)
135. Hillenbrand R, Keilmann F *Appl. Phys. Lett.* **80** 25 (2002)
136. Wang L, Xu X G *Nat. Commun.* **6** 8973 (2015)
137. Xu X G, Tanur A E, Walker G C J. *Phys. Chem. A* **117** 3348 (2013)
138. Wang H et al. *AIP Adv.* **7** 055118 (2017)
139. Govyadinov A A et al. *ACS Nano* **8** 6911 (2014)
140. Mooshammer F et al. *ACS Photon.* **7** 344 (2020)
141. Patoka P et al. *Opt. Express* **24** 1154 (2016)
142. Ocelic N, Huber A, Hillenbrand R *Appl. Phys. Lett.* **89** 101124 (2006)
143. Atkin J M et al. *Adv. Phys.* **61** 745 (2012)
144. Казанцев Д В, Казанцева Е А *Приборы и техника эксперимента* (2) 79 (2022); Kazantsev D V, Kazantseva E A *Instrum. Exp. Tech.* **65** 273 (2022)
145. S-SNOM Imaging and Spectroscopy, <http://www.neaspec.com/assets/sSNOM-imaging-and-spectroscopy-measurement-report.pdf>; <https://www.attocube.com/en/products/microscopes/nanoscale-imaging-spectroscopy/technology/sSNOM>
146. Wagner M, Mueller T *Microscopy Today* **24** (3) 44 (2016)
147. Kim Z H et al. *Nano Lett.* **7** 2258 (2007)
148. Esteban R et al. *Nano Lett.* **8** 3155 (2008)
149. Meyer G, Amer N M *Appl. Phys. Lett.* **53** 1045 (1988)
150. Alexander S et al. *J. Appl. Phys.* **65** 164 (1989)
151. Evans D R, Craig V S J *J. Phys. Chem. B* **110** 5450 (2006)
152. Guild J J. *Sci. Instrum.* **1** 198 (1924)
153. Schmalz G Z. *Vereins Deutscher Ingenieure* **73** 1461 (1929)
154. Lebedev P *Ann. Physik* **311** 433 (1901)
155. Колли Р, Протокол 44 заседания Секции физико-математических наук Общества естествоиспытателей при Императорском Казанском университете (1885)
156. Meyers Großes Konversations-Lexikon. Spiegelablesung (Leipzig, 1909) s. 732, <http://www.zeno.org/Meyers-1905/A/Spiegelablesung>
157. Казанцев Д В, Казанцева Е А *Приборы и техника эксперимента* (5) 120 (2014); Kazantsev D V, Kazantseva E A *Instrum. Exp. Tech.* **57** 631 (2014)
158. Kazantsev D V, Ryssel H *Mod. Instrum.* **2** (2) 33 (2013)
159. Karrai K, Grober R D *Appl. Phys. Lett.* **66** 1842 (1995)
160. Giessibl F J *Appl. Phys. Lett.* **73** 3956 (1998)
161. Mertz J, Marti O, Mlynek J *Appl. Phys. Lett.* **62** 2344 (1993)
162. Казанцев Д В *Приборы и техника эксперимента* (4) 168 (2005)
163. Sulchek T et al. *Appl. Phys. Lett.* **76** 1473 (2000)
164. Albrecht T R et al. *J. Appl. Phys.* **69** 668 (1991)
165. Dürig U, Steinauer H R, Blanc N J. *Appl. Phys.* **82** 3641 (1997)
166. Giessibl F J *Rev. Mod. Phys.* **75** 949 (2003)
167. Taniguchi K, Kanemitsu Y *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 575 (2005)
168. Moldovan-Doyen I C et al. *Appl. Phys. Lett.* **98** 231112 (2011)
169. Yang H U et al. *Rev. Sci. Instrum.* **84** 023701 (2013)
170. Hu D et al. *Appl. Phys. Lett.* **120** 161101 (2022)
171. Danzebrink H-U et al. *Appl. Phys. A* **76** 889 (2003)
172. Kazantsev D V *Ultramicroscopy* **71** 191 (1998)
173. Kazantsev D V et al. *J. Microscopy* **209** 199 (2003)
174. Wickramasinghe H "Frost on cold sample in vacuum cryostat", Частное сообщение (1998)
175. Qazilbash M M et al. *Science* **318** 1750 (2007)
176. Döring J et al. *Appl. Phys. Lett.* **105** 053109 (2014)
177. Frenzel A et al. *Phys. Rev. B* **80** 115115 (2009)
178. Loza-Alvarez P et al. *Opt. Lett.* **24** 1523 (1999)
179. Hegenbarth R et al. *J. Opt.* **16** 094003 (2014)
180. O'Donnell C F et al. *IEEE J. Select. Top. Quantum Electron.* **24** 1601409 (2018)
181. Vainio M, Halonen L *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 4266 (2016)
182. Wirth K G et al. *ACS Photon.* **8** 418 (2021)
183. Hojo M, Tanaka K *Sci. Rep.* **11** 17986 (2021)
184. Lahnehan D J et al. *Opt. Express* **25** 20421 (2017)
185. Xu X G, Raschke M B *Nano Lett.* **13** 1588 (2013)

186. Neal S N et al. *2D Mater.* **8** 035020 (2021)
187. Muller E A et al. *Sci. Adv.* **2** e1601006 (2016)
188. Bechtel H A et al. *Surf. Sci. Rep.* **75** 100493 (2020)
189. Knoll B et al. *Appl. Phys. Lett.* **70** 2667 (1997)
190. Huber A J et al. *Nano Lett.* **8** 3766 (2008)
191. Pizzuto A et al. *Opt. Express* **29** 15190 (2021)
192. Wiecha M M, Kapoor R, Roskos H G *APL Photon.* **6** 126108 (2021)
193. Zhan H et al. *Appl. Phys. Lett.* **91** 162110 (2007)
194. Von Ribbeck H-G et al. *Opt. Express* **16** 3430 (2008)
195. Eisele M et al. *Nat. Photon.* **8** 841 (2014)
196. Maissen C et al. *ACS Photon.* **6** 1279 (2019)
197. Soltani A et al. *Light Sci. Appl.* **9** 97 (2020)
198. Adam A J L et al. *Opt. Express* **16** 7407 (2008)
199. Wiecha M M et al. *Nanoscale Adv.* **3** 1717 (2021)
200. Yao S et al. *Adv. Opt. Mater.* **8** 1901042 (2020)
201. Khatib O et al. *ACS Photon.* **5** 2773 (2018)
202. Kang T, Bahk Y-M, Kim D-S *Nanophotonics* **9** 435 (2020)
203. Казанцев Д В, Казанцева Е А *Приборы и техника эксперимента* (1) 144 (2020); Kazantsev D V, Kazantseva E A *Instrum. Exp. Tech.* **63** 133 (2020)
204. Mester L, Govyadinov A A, Hillenbrand R *Nanophotonics* **11** 377 (2021)
205. Elings V B, Gurley J A "Jumping probe microscope", US Patent 5,266,801 (1993); <https://patents.google.com/patent/US5266801>
206. Wang H et al. *Nat. Commun.* **9** 2005 (2018)
207. Jones A C et al. *Nano Lett.* **10** 1574 (2010)
208. Nörenberg T et al. *APL Photon.* **6** 036102 (2021)
209. Nonnenmacher M, O'Boyle M P, Wickramasinghe H K *Appl. Phys. Lett.* **58** 2921 (1991)
210. Norton P *Opto-Electron. Rev.* **10** (3) 159 (2002)
211. Rogalski A *Rep. Prog. Phys.* **68** 2267 (2005)
212. Lei W, Antoszewski J, Faraone L *Appl. Phys. Rev.* **2** 041303 (2015)
213. Theocharous E, Ishii J, Fox N P *Appl. Opt.* **43** 4182 (2004)
214. Piotrowski J, Gawron W *Infrared Phys. Technol.* **38** 63 (1997)
215. Dazzi A et al. *Opt. Lett.* **30** 2388 (2005)
216. Fu W, Zhang W *Small* **13** 1603525 (2017)
217. Giliberti V et al. *Nanoscale* **8** 17560 (2016)
218. Dazzi A, Glotin F, Carminati R *J. Appl. Phys.* **107** 124519 (2010)
219. Katzenmeyer A M et al. *Anal. Chem.* **87** 3154 (2015)
220. Hassenkam T et al. *Nature* **548** 78 (2017)
221. Yang J et al. *Nat. Commun.* **8** 2179 (2017)
222. Tang J et al. *Appl. Surf. Sci.* **393** 299 (2017)
223. Qin N et al. *Nat. Commun.* **7** 13079 (2016)
224. Paluszkiwicz C et al. *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.* **139** 125 (2017)
225. Stan G et al. *Beilstein J. Nanotechnol.* **8** 863 (2017)
226. Rikanati L, Dery S, Gross E *J. Chem. Phys.* **155** 204704 (2021)
227. Khanikaev A B et al. *Nat. Commun.* **7** 12045 (2016)
228. Wang H, Wang L, Xu X G *Nat. Commun.* **7** 13212 (2016)
229. Calandrini E et al. *Appl. Phys. Lett.* **109** 121104 (2016)
230. Strelcov E et al. *Sci. Adv.* **3** e1602165 (2017)
231. Chen J et al. *Bioconjugate Chem.* **28** 81 (2017)
232. Almajhadi M A, Uddin S M A, Wickramasinghe H K *Nat. Commun.* **11** 5691 (2020)
233. Jones A C, Raschke M B *Nano Lett.* **12** 1475 (2012)
234. Planck M *Verhandl. Deutschen Phys. Gesellschaft* **2** 202 (1900)
235. Рытов С М, Кравцов Ю А, Татарский В И *Введение в статистическую радиофизику Ч. 2. Случайные поля* (М.: Наука, 1978); Пер. на англ. яз.: Rytov S M, Kravtsov Yu A, Tatarskii V I *Principles of Statistical Radiophysics* Vol. 3 (Berlin: Springer-Verlag, 1989)
236. Peragut F et al. *Optica* **4** 1409 (2017)
237. Kajihara Y, Kosaka K, Komiyama S *Rev. Sci. Instrum.* **81** 033706 (2010)
238. Peragut F et al. *Appl. Phys. Lett.* **104** 251118 (2014)
239. Stanciu S G et al. *ACS Omega* **7** 11353 (2022)
240. Tranca D E et al. *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.* **14** 47 (2018)
241. Barnett J et al. *Nano Lett.* **21** 9012 (2021)
242. Melitz W et al. *Surf. Sci. Rep.* **66** 1 (2011)
243. Huber A J et al. *Adv. Mater.* **19** 2209 (2007)
244. Taubner T, Keilmann F, Hillenbrand R *Opt. Express* **13** 8893 (2005)
245. Jung L et al. *Opt. Express* **24** 4431 (2016)
246. Rodenbücher C et al. *Sci. Rep.* **10** 17763 (2020)
247. Kaltenecker K J et al. *Sci. Rep.* **11** 21860 (2021)
248. Morin F J *Phys. Rev. Lett.* **3** 34 (1959)
249. Mott N F *Rev. Mod. Phys.* **40** 677 (1968)
250. Huffman T J et al. *Phys. Rev. B* **97** 085146 (2018)
251. Liu M et al. *Phys. Rev. B* **91** 245155 (2015)
252. Gilbert Corder S N et al. *Phys. Rev. B* **96** 161110 (2017)
253. Nishida J et al. *Nat. Commun.* **13** 1083 (2022)
254. Dönges S A et al. *Nano Lett.* **16** 3029 (2016)
255. Qazilbash M M et al. *Phys. Rev. B* **79** 075107 (2009)
256. Gruverman A L, Hatano J, Tokumoto H *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 2207 (1997)
257. Döring J et al. *Nanoscale* **10** 18074 (2018)
258. Hubert C, Levy J *Appl. Phys. Lett.* **73** 3229 (1998)
259. Lu X et al. *Adv. Electron. Mater.* **4** 1700377 (2018)
260. Stiegler J M et al. *Nano Lett.* **10** 1387 (2010)
261. Xu X G et al. *Nat. Commun.* **5** 4782 (2014)
262. Jiang J-H et al. *Opt. Express* **25** 25059 (2017)
263. Gilburd L et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 289 (2016)
264. Xu X G, Gilburd L, Walker G C *Appl. Phys. Lett.* **105** 263104 (2014)
265. Xu X G et al. *J. Phys. Chem. C* **120** 1945 (2016)
266. Huber A J, Wittborn J, Hillenbrand R *Nanotechnology* **21** 235702 (2010)
267. Drude P *Ann. Physik* **306** 566 (1900)
268. Stiegler J M et al. *ACS Nano* **5** 6494 (2011)
269. Shah S A, Baldelli S *Acc. Chem. Res.* **53** 1139 (2020)
270. Wang H, Xie Q, Xu X G *Adv. Drug Delivery Rev.* **180** 114080 (2022)
271. Kanevche K et al. *Commun. Biol.* **4** 1341 (2021)
272. Lucidi M et al. *GigaScience* **9** g1aa129 (2020) <https://doi.org/10.1093/gigascience/g1aa129>
273. Zancajo V M R et al. *Anal. Chem.* **92** 13694 (2020)
274. Blat A et al. *Anal. Chem.* **91** 9867 (2019)
275. Taubner T et al. *Science* **313** 1595 (2006)
276. Yang Z et al. *Small* **17** 2005814 (2021)
277. Basov D N et al. *Nanophotonics* **10** 549 (2020)
278. Perea-Causin R et al. *APL Mater.* **10** 100701 (2022)
279. Basov D N, Fogler M M, Garcia de Abajo F J *Science* **354** aag1992 (2016)
280. Lyddane R H, Sachs R G, Teller E *Phys. Rev.* **59** 673 (1941)
281. Barron T H K *Phys. Rev.* **123** 1995 (1961)
282. Ruppin R, Englman R *Rep. Prog. Phys.* **33** 149 (1970)
283. Mills D L, Burstein E *Rep. Prog. Phys.* **37** 817 (1974)
284. Sasaki Y et al. *Phys. Rev. B* **40** 1762 (1989)
285. Bimberg D et al. *Physics of Group IV Elements and III-V Compounds* (Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series. Condensed Matter) (Berlin: Springer, 1981)
286. Feldman D W et al. *Phys. Rev.* **170** 698 (1968)
287. Harima H, Nakashima S, Uemura T *J. Appl. Phys.* **78** 1996 (1995)
288. Rufangura P et al. *J. Phys. Mater.* **3** 032005 (2020)
289. Caldwell J D et al. *Nanophotonics* **4** 44 (2015) <https://doi.org/10.1515/nanoph-2014-0003>
290. Dubrovkin A M et al. *Nat. Commun.* **9** 1762 (2018)
291. Dubrovkin A M et al. *Nat. Commun.* **11** 1863 (2020)
292. Hu F et al. *Nat. Photon.* **11** 356 (2017)
293. Li P et al. *Science* **359** 892 (2018)
294. Chabal Y J, Sievers A J *Appl. Phys. Lett.* **32** 90 (1978)
295. Huber A et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 081103 (2005)
296. Казанцев Д В *Письма в ЖЭТФ* **83** 380 (2006); Kazantsev D V *JETP Lett.* **83** 323 (2006)
297. Kazantsev D V, Ryssel H *Appl. Phys. A* **113** 27 (2013)
298. Salomon L et al. *Phys. Rev. B* **65** 125409 (2002)
299. Huber A J, Ocelic N, Hillenbrand R *J. Microscopy* **229** 389 (2008)
300. Huber A J et al. *Appl. Phys. Lett.* **92** 203104 (2008)
301. Казанцев Д В, Казанцева Е А *Письма в ЖЭТФ* **107** 532 (2018); Kazantsev D V, Kazantseva E A *JETP Lett.* **107** 512 (2018)
302. Rockstuhl C, Salt M G, Herzig H P *J. Opt. Soc. Am. B* **22** 481 (2005)
303. Ocelic N, Hillenbrand R *Nat. Mater.* **3** 606 (2004)
304. Kazantsev D, Ryssel H *J. Appl. Phys.* **127** 123103 (2020)
305. Kazantsev D *Mater. Sci. Forum* **645–648** 547 (2010) <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.645-648.547>
306. Geick R, Perry C H, Rupprecht G *Phys. Rev.* **146** 543 (1966)
307. Cassabois G et al. *Phys. Rev. X* **12** 011057 (2022)
308. Ogawa S, Fukushima S, Shimatani M *Materials* **16** 2005 (2023)

309. Lynch J et al. *J. Appl. Phys.* **132** 091102 (2022)
 310. Caldwell J D et al. *Nat. Commun.* **5** 5221 (2014)
 311. Dai S et al. *Nat. Commun.* **6** 6963 (2015)
 312. Virmani D et al. *Nano Lett.* **21** 1360 (2021)
 313. Kim K S et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 2902 (2017)
 314. Autore M et al. *Light Sci. Appl.* **7** 17172 (2018)
 315. Glaser T et al. *Organic Electron.* **14** 575 (2013)
 316. Low T et al. *Nat. Mater.* **16** 182 (2017)
 317. Li X et al. *Appl. Phys. Rev.* **4** 021306 (2017)
 318. Backes C et al. *2D Mater.* **7** 022001 (2020)
 319. Chen J et al. *Nature* **487** 77 (2012)
 320. Fei Z et al. *Nano Lett.* **15** 8271 (2015)
 321. Gerber J A et al. *Phys. Rev. Lett.* **113** 055502 (2014); arXiv:1404.4668
 322. Yan H et al. *Nano Lett.* **14** 4581 (2014)
 323. Woessner A et al. *Nat. Photon.* **11** 421 (2017)
 324. Duan J et al. *Adv. Mater.* **30** 1800367 (2018)
 325. Nakada K et al. *Phys. Rev. B* **54** 17954 (1996)
 326. Kim J et al. *ACS Omega* **3** 17789 (2018)
 327. Wassmann T et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 096402 (2008)
 328. Lu Y-H et al. *Nano Lett.* **19** 5388 (2019)
 329. Hu F et al. *Nano Lett.* **19** 6058 (2019)
 330. Wang Y et al. *Adv. Opt. Mater.* **3** 1389 (2015)
 331. Ji Z, Li Z-Y, Liang W *Europhys. Lett.* **140** 26001 (2022)
 332. Kumar A et al. *Nano Lett.* **15** 3172 (2015)
 333. Takayama O, Lavrinenko A V *J. Opt. Soc. Am. B* **36** F38 (2019)
 334. Huo P et al. *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801616 (2019)
 335. Shekhar P, Atkinson J, Jacob Z *Nano Convergence* **1** 14 (2014)
 336. Aigner A et al. *Light Sci. Appl.* **11** 9 (2022)
 337. Dai S et al. *Nat. Nanotechnol.* **10** 682 (2015)
 338. Fei Z et al. *Nano Lett.* **11** 4701 (2011)
 339. Wagner M et al. *Nano Lett.* **14** 894 (2014)
 340. Lu W B et al. *Opt. Express* **21** 10475 (2013)
 341. Zhang Q et al. *Opt. Express* **27** 18628 (2019)
 342. Schuller J A et al. *Nat. Mater.* **9** 193 (2010)
 343. González F J, Boreman G D *Infrared Phys. Technol.* **46** 418 (2005)
 344. Aizpurua J et al. *Phys. Rev. B* **71** 235420 (2005)
 345. Søndergaard T, Bozhevolnyi S I *Phys. Status Solidi B* **245** 9 (2008)
 346. Rechberger W et al. *Opt. Commun.* **220** 137 (2003)
 347. Muskens O L et al. *Opt. Express* **15** 17736 (2007)
 348. Usui S et al. *J. Phys. Chem. C* **121** 26000 (2017)
 349. Olmon R L et al. *Opt. Express* **16** 20295 (2008)
 350. Schnell M et al. *Nat. Photon.* **3** 287 (2009)
 351. Dorfmueller J et al. *Nano Lett.* **11** 2819 (2011)
 352. Schnell M et al. *J. Phys. Chem. C* **114** 7341 (2010)
 353. Schnell M et al. *Nano Lett.* **10** 3524 (2010)
 354. Andryieuski A et al. *Nano Lett.* **14** 3925 (2014)
 355. Wang C-F et al. *Nano Lett.* **19** 4620 (2019)
 356. Krenz P M et al. *Opt. Express* **18** 21678 (2010)
 357. Rang M et al. *Nano Lett.* **8** 3357 (2008)
 358. Sarriugarte P et al. *ACS Photon.* **1** 604 (2014)
 359. Alfaro-Mozaz F J et al. *Nat. Commun.* **8** 15624 (2017)
 360. Pons-Valencia P et al. *Nat. Commun.* **10** 3242 (2019)
 361. Schnell M et al. *Nano Lett.* **16** 663 (2016)
 362. Kusch P et al. *Nano Lett.* **17** 2667 (2017)
 363. Lundeberg M B et al. *Science* **357** 187 (2017)
 364. Pendry J B *Phys. Rev. Lett.* **85** 3966 (2000)
 365. Kehr S C et al. *Nat. Commun.* **2** 249 (2011)
 366. Li P et al. *Nat. Commun.* **6** 7507 (2015)
 367. Kehr S C et al. *ACS Photon.* **3** 20 (2016)
 368. Fang N et al. *Science* **308** 534 (2005)
 369. Kawata S, Inouye Y, Verma P *Nat. Photon.* **3** 388 (2009)
 370. Барышникова К В и др. *УФН* **192** 386 (2022); Baryshnikova K V et al. *Phys. Usp.* **65** 355 (2022)
 371. Huth F et al. *Nano Lett.* **12** 3973 (2012)
 372. Xu X G et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 1836 (2012)
 373. Amenabar I et al. *Nat. Commun.* **4** 2890 (2013)
 374. Amenabar I et al. *Nat. Commun.* **8** 14402 (2017)
 375. Wehmeier L et al. *Appl. Phys. Lett.* **116** 071103 (2020)
 376. Dos Santos A C V D, Lendl B, Ramer G *Polymer Testing* **106** 107443 (2022)
 377. Treffer R et al. *Biochem. Soc. Trans.* **40** 609 (2012)
 378. Deckert V J. *Raman Spectrosc.* **40** 1336 (2009)
 379. Bailo E, Deckert V *Chem. Soc. Rev.* **37** 921 (2008)

Scattering-type apertureless scanning near-field optical microscopy

D.V. Kazantsev^(1,2,a), E.A. Kazantseva^(3,b)

⁽¹⁾ Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation

⁽²⁾ National Research University Higher School of Economics, ul. Myasnitskaya 20, 101000 Moscow, Russian Federation

⁽³⁾ Moscow Technological University, prosp. Vernadskogo 78, 119454 Moscow, Russian Federation

E-mail: ^(a) kaza@itep.ru, ^(b) kanele19@gmail.com

Recent advances in apertureless scanning near-field optical microscopy (ASNOM) operating in the scattering-type scanning mode (sSNOM) are reviewed. Principles of ASNOM operation, technical solutions, distortions, and interference types characteristic of sSNOM-based instruments and theoretical models underlying the sSNOM technique are discussed. Methods for detecting the probing field effect on a sample under a tip (for example, thermal expansion) have been created; numerous studies have been conducted in the THz and microwave ranges. Material-contrast surface imaging is being successfully developed and nanoscale surface areas are being explored using spectroscopic methods. Progress in visualizing standing and running plasmon- and phonon-polariton waves over the surface of solid and 2D objects, including van-der-Waals materials and graphene, are presented. Hybridization of polariton states due to the interaction of carriers in a thin 2D object with those in a substrate has been discovered. Spatial resolution of ASNOM devices (1–20 nm) during the last 5–8 years has virtually remained the same.

Keywords: near-field optical microscopy, nanostructures, spectroscopy, ASNOM, sSNOM

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

Bibliography — 379 references

Received 26 May 2023, revised 4 October 2023

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **194** (6) 630–673 (2024)

Physics – Uspekhi **67** (6) (2024)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.02.039652>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2024.02.039652>