

## Наноструктуры в лазерном эксперименте

В.С.Зуев\*, А.В.Францессон\*\*

*Проанализированы результаты опытов по возбуждению флуоресценции и комбинационного рассеяния в веществе, расположенном вблизи наноструи. Обсуждаются возможности практического применения усиленных наноструи радиационных эффектов. Рассмотрение предваряется кратким изложением принципа действия различного рода современных микроскопов со сканируемой иглой.*

**Ключевые слова:** вынужденное комбинационное рассеяние, наноструктуры, туннельный микроскоп.

Успехи лазерной физики и нелинейной оптики в последние годы во многом связаны с использованием новых активных и нелинейных оптических материалов. Еще недавно такие материалы «конструировались» из атомов и молекул в виде однородных кристаллов, стекол, полимеров, жидких и газовых смесей. В последние годы появилось альтернативное направление – создание материалов, имеющих структурированные объемные характеристики. Макроскопические свойства таких материалов могут быть изменены в желаемом направлении путем замены архитектуры структур микронных размеров архитектурой структур нанометрового масштаба. Структурированные материалы с локальными неоднородностями, много меньшими длины волны  $\lambda$  падающего излучения, проявляют себя как однородные материалы с новыми макроскопическими свойствами.

В работе [1] наблюдалась генерация второй гармоники лазерного излучения ( $\lambda = 1064$  нм) на поверхности пластинки из структурированного монокристалла GaP. Обнаружено более чем стократное увеличение интенсивности 2-й гармоники на пластинке из GaP, в которой путем электрохимического травления проделаны (хаотическим образом) отверстия размером  $\sim 50$  нм в количестве, при котором пористость материала составила 30%. Несмотря на микронеоднородности (точнее сказать, нанонеоднородности), пластинка осталась прозрачной для видимого света. Поры в GaP изменили эффективную симметрию кристалла: если первоначально она была кубической, то после травления стала одноосной тригональной. В результате в кристалле GaP появилась оптическая анизотропия, необходимая для фазового согласования распространения волн 1-й и 2-й гармоник излучения и эффективного преобразования излучения во 2-ю гармонику.

В [2] исследована двумерная структура из параллельных стержней, опирающихся торцами на плоскость. Сте-

ржни (микроколонны, как их называют авторы) имели диаметр 0.3–2.0 мкм, высоту 1.15–7.75 мкм и образовывали однородную структуру в виде пчелиных сот. Каждый стержень представлял собой светоизлучающий диод с гетероструктурой GaInAsP/InP. Было показано, что такая структура позволяет увеличить эмиссию света из полупроводника с очень большим показателем преломления ( $n = 3.38$  на  $\lambda = 1.5$  мкм). Эффективность излучения была увеличена с 2.4% до 22–41%, поскольку полупроводник оказался «разбавленным» пустотами между стержнями, что привело к уменьшению эффективного значения показателя преломления. Авторы работы [2] также рассчитывали на получение эффекта так называемого фотонного кристалла (см. ниже), однако в этих опытах он проявился в слабой степени.

В работе [3] выполнены опыты со структурированной средой из проводящих стерженьков и проводящих колец с разрезом, которая обладает свойствами среды с отрицательным показателем преломления для волн с  $\lambda$ , превышающей структурные неоднородности среды. Природные материалы с такими свойствами не известны. В этой искусственной среде направление фазовой скорости электромагнитной волны противоположно направлению потока энергии.

С конца 70-х годов интенсивно исследуется и практически используется усиленное поверхностное комбинационное рассеяние (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS). Шероховатая поверхность хорошо отражающего металла (Au, Ag, Cu, Al) интенсифицирует и другие радиационные процессы – фотовозбуждаемую флуоресценцию, преобразование во вторую гармонику и т. п., которые в дальнейшем для краткости мы будем называть SE-эффектами. Хорошее представление об этих опытах и их интерпретации можно составить с помощью работы [4] и цитируемой в ней литературы.

Еще одним примером наноструктурированного материала является шероховатая поверхность. Представление о современном состоянии исследований в этой области можно составить на основе литературы, цитируемой в обсуждаемых ниже работах. Нам кажется важным включить в этот список и работу [5], которая отличается тем, что содержит результаты эксперимента на длине волны 100 мкм.

\*Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН, Россия, 117924 Москва, Ленинский просп., 53; эл. почта: zuev@sci.lebedev.ru

\*\*Институт радиотехники и электроники РАН (фрязинская часть), Россия, 141120 Фрязино, Моск. обл., пл. акад. Введенского, 1

В последнее время SE-эффекты изучаются и на изолированных неоднородностях в виде наностерженьков, острых игл и сфер. Как оказалось, сигналы от уединенных неоднородностей не тонут в шумах, а результаты стабильно (лучше, чем на шероховатой поверхности) воспроизводятся. Речь идет о наблюдении радиационных процессов в атомах и молекулах, расположенных вблизи очень тонкого острия. Не будет преувеличением сказать, что речь идет об остриях, которые заканчиваются одним атомом.

Излучение атомов и молекул вблизи материальных тел в последние годы было предметом многочисленных специальных исследований. В этой связи укажем на посвященные данной проблеме монографии [6, 7], а также на пионерскую работу [8]. В [6, 7] можно найти формулы, из которых следует увеличение скорости спонтанного распада атома в одномодовом волноводе. Заметим, однако, что основное внимание авторов работ [6–8] было направлено на исследование замедления спонтанного распада атома. В результате родилось представление о так называемом фотонном кристалле, т. е. кристалле с запрещенной зоной для фотонов [8]. Нас же, напротив, будет интересовать интенсификация спонтанного распада атомов (молекул). Приоритет в этом вопросе, как мы полагаем, принадлежит автору работы [9].

В [9] увеличение скорости спонтанного радиационного распада квантового объекта рассмотрено применительно к ядерному магнитному моменту, спонтанно излучающему вблизи малой металлической сферы с радиусом  $a \ll \lambda$ . Было показано, что вблизи малой сферы скорость спонтанного излучения увеличивается по сравнению со скоростью излучения того же магнитного момента в пространстве без сферы или вдали от нее. Согласно [9], фактор увеличения скорости спонтанного излучения  $f = (\lambda/a)^3$ . Если  $\lambda = 3 \cdot 10^3$  см ( $\nu = 10^7$  с<sup>-1</sup>) и  $a = 10^{-3}$  см, то  $f = (\lambda/a)^3$  превышает  $10^{19}$  и радиационное время жизни магнитного момента изменяется от  $5 \cdot 10^{21}$  с до нескольких минут. В оптическом диапазоне отношение  $\lambda/a$  может быть равно 50 ( $\lambda = 500$  нм,  $a = 10$  нм), и тогда  $f$  окажется равным  $\sim 10^5$ .

Исследование SE-эффектов тесно связано с физическими процессами, имеющими место в микроскопах со сканирующей иглой. В связи с этим кратко рассмотрим устройства с наноостриями и принципы их действия. К таким устройствам относятся сканирующие микроскопы, например электронный туннельный микроскоп

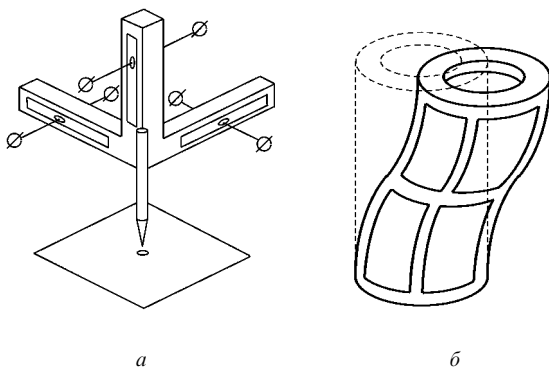


Рис.1. Пьезоэлектрические устройства для прецизионного перемещения по трем координатам – трипод с иглой в вершине (а) и пьезотрубка (сплошной линией показано ее смещенное положение) (б).



Рис.2. Туннельная игла из нержавеющей стали.

(Scanning Tunneling Microscope, STM), атомно-силовой микроскоп (Atomic Force Microscope, AFM) и микроскоп оптического ближнего поля (Scanning Near-field Optical Microscope, SNOM). Не рассматривая особенностей этих микроскопов с точки зрения их уникальной пространственной разрешающей способности, мы уделим основное внимание вопросам усиления напряженности электромагнитного поля и интенсификации радиационных процессов вблизи острия.

Все сканирующие микроскопы с иглой имеют устройство для прецизионного перемещения пробника (инструмента) или объекта по трем координатам. Такие устройства (движители) перемещают объекты с шагом  $0.1$  нм =  $10^{-8}$  см и менее на расстояние  $10-100$  нм, причем с хорошей воспроизводимостью. В качестве движителя может использоваться трипод, элементы которого выполнены из пьезокерамики (рис.1,а), или устройство в виде пьезокерамической трубки (рис.1,б). И в том и другом случае для перемещений используется пьезоэффект в керамике.

Иглы для STM чаще всего изготавливают из вольфрама методом электрохимического травления. На рис.2 приведена электронная микрофотография острия из нержавеющей стали, изготовленного альтернативным способом – посредством затачивания на алмазном круге.

Устройство STM представлено на рис.1,а. К вершине трипода прикреплена металлическая игла из вольфрама, расположенная на расстоянии менее  $1$  нм от проводящей поверхности (объекта). Между иглой и поверхностью прикладывают напряжение около  $1$  В, при этом ток в цепи равен  $\sim 10^{-9}$  А. Сила тока, возникающего в результате туннелирования электронов через промежуток игла–поверхность, резко (экспоненциально) зависит от величины этого промежутка. Если проводящая поверхность имеет рельеф, то при двухкоординатном сканировании он фиксируется либо по изменению величины туннельного тока, либо по продольному перемещению иглы, необходимому для поддержания туннельного тока неизменным. Пространственное разрешение составляет доли нанометра. Эффект туннелирования электронов применяют и в других сканирующих микроскопах.

Для AFM иглы изготавливают методом фотолитографии – травлением кристаллов Si либо SiN. Выбор материала для игл определяется процедурой их изготовления. Дело в том, что скорость травления поверхности монокристалла зависит от ее расположения по отношению к осям симметрии монокристалла. Вдоль некоторых кристаллографических направлений скорость травления выше, а вдоль иных – ниже. Это позволяет изготовить

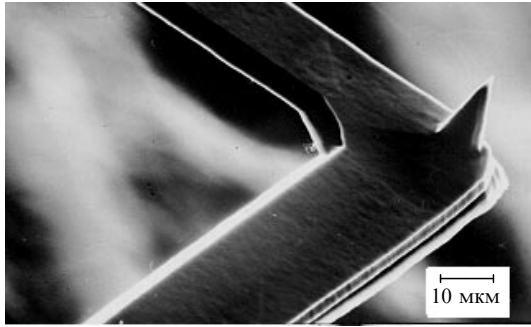


Рис.3. Игла AFM на упругом V-образном рычажке.

микропирамидку с исключительно острой вершиной, выполняющую в атомно-силовом микроскопе роль иглы (рис.3). Высота и диаметр основания иглы равны приблизительно 10–15 мкм. Продольное смещение иглы вызывает деформацию рычажка, которую можно зарегистрировать.

Игла, располагающаяся очень близко от поверхности твердого тела, испытывает действие молекулярных (атомарных) сил. Это силы отталкивания, возникающие в результате реализации запрета Паули для электронов, и дальнедействующие ван-дер-ваальсовы силы, роль которых в данной ситуации менее значительна. Поверхностный рельеф сил отталкивания неоднороден даже на атомно-гладкой поверхности. В AFM возможно наблюдение границ одноатомных слоев роста, квантовых точек и т. п.

В настоящее время в AFM используют U-образный камертон из пьезокварца, к ножке которого прикреплена игла. Камертон снабжен электродами, с их помощью возбуждают механические колебания ножки с иглой; амплитуда колебаний не превышает 0.1 нм. Вблизи поверхности образца игла испытывает трение на атомно-молекулярном уровне, что приводит к уменьшению амплитуды механических колебаний, которое регистрируется с помощью обратного пьезоэффекта. При двумерном сканировании регистрируется рельеф поверхности с атомным разрешением.

Наконец, рассмотрим принцип действия сканирующего микроскопа оптического ближнего поля (SNOM). Однако прежде обсудим вопрос о минимальных пространственных структурах в электромагнитном поле. В оптических изображениях, интерферограммах и голограммах отсутствуют структуры размером меньше  $\lambda = 2\pi/k$  ( $k = \omega/c$  – волновое число). Масштаб пространственных структур определяется проекциями волнового вектора  $\mathbf{k}$  на соответствующие оси. Имеет место равенство

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = (2\pi/\lambda)^2. \quad (1)$$

Здесь все  $k_i^2 \leq k^2$ , поэтому любые структуры поля имеют пространственный масштаб не менее  $n\lambda$  ( $n = 0.3 - 0.5$ ). В данном рассмотрении для простоты будем считать, что  $n = 1$ .

Ситуация становится совершенно иной, если среди пространственных гармоник поля имеются так называемые неоднородные волны вида  $f(x, y, z) \sim \exp(-k_x x) \times \exp(ik_z z)$ ,  $k_y = 0$ . Неоднородной называют волну, у которой плоскость постоянной амплитуды не совпадает с плоскостью постоянной фазы. Примером неоднородной

волны является волна на поверхности призмы полного внутреннего отражения. При удалении по нормали от границы раздела двух сред с разными показателями преломления в сторону среды с меньшим показателем преломления поле экспоненциально убывает. Это означает, что одна из компонент имеет чисто мнимую величину, в силу чего ее квадрат – отрицательная величина. В результате из равенства (1), где для определенности будем считать, что  $k_y^2 = 0$  и  $k_z^2 < 0$  (а ось  $z$  перпендикулярна границе раздела), следует  $k_x^2 > k^2 > 0$ . Таким образом, неоднородные электромагнитные волны могут образовывать структуры с неоднородностями, меньшими и даже много меньшими длинами волны  $\lambda$ .

Примером такой структуры может служить поле осциллирующего элементарного электрического диполя  $\mathbf{p} = p_0 \exp(-i\omega t)$ . Если представить это поле в виде разложения по плоским волнам, то в нем несомненно возникнут неоднородные волны. Ввиду громоздкости мы не приводим этого разложения, а даем только выражения для поля диполя в виде сферических волн:

$$\begin{aligned} E_r &= \frac{p_0}{2\pi\epsilon} \cos\theta \left( \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) \exp[-i(\omega t - kr)], \\ E_\theta &= \frac{p_0}{4\pi\epsilon} \sin\theta \left( \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} - \frac{k^2}{r} \right) \exp[-i(\omega t - kr)], \\ H_\phi &= -i \frac{\omega p_0}{4\pi} \sin\theta \left( \frac{1}{r^2} - \frac{ik}{r} \right) \exp[-i(\omega t - kr)]. \end{aligned} \quad (2)$$

Вдали от диполя ( $kr \gg 1$ ) поле имеет привычную структуру сферической волны с расстояниями  $\lambda$  между максимумами. Вблизи диполя ( $kr \ll 1$ ) поле заметно меняется на расстоянии, много меньшем  $\lambda$ , из-за наличия пропорциональных  $r^{-2}$  и  $r^{-3}$  членов.

Сканирующая микроскопия оптического ближнего поля основана на применении источника света в виде малого ( $\sim 50$  нм) отверстия в непрозрачном экране. Электромагнитное поле за отверстием в проводящем экране эквивалентно полю комбинации электрического и магнитного элементарных диполей [10, 11]. Конечно, диэлектрические свойства металлов на микроволновых и оптических частотах различаются. На микроволновых частотах  $\epsilon \approx i\epsilon''$ , причем  $\epsilon'' \gg 1$ . На оптических частотах  $\epsilon = -\epsilon'$ , причем  $\epsilon' \gg 1$ . Однако, если для граничных условий воспользоваться так называемым условием Леонтовича [12] для тангенциальных составляющих поля

$$\mathbf{E}_t = \left( \frac{\mu}{\epsilon} \right)^{1/2} [\mathbf{H}_t \mathbf{n}], \quad (3)$$

где  $\mathbf{n}$  – нормаль к поверхности раздела сред, то при  $|\epsilon| \gg 1$  мы не обнаружим (приблизительно) различия в граничных условиях для металлов на микроволновых и оптических частотах: и в том и в другом случае  $\mathbf{E}_t = 0$ . При  $\omega \neq 0$  и  $\mathbf{E}_t = 0$  граничное условие  $\mathbf{H}_n = 0$  автоматически следует из уравнения Максвелла  $\text{rot } \mathbf{E} = (i\omega/c)\mathbf{H}$ .

Условия  $\mathbf{E}_t = 0$  и  $\mathbf{H}_n = 0$  одинаковы (приблизительно) в задачах как с идеальными проводниками, так и с идеально отражающими металлами. Это значит, что результаты микроволновой теории можно использовать в оптических задачах. Условие Леонтовича применимо до тех пор, пока глубина проникновения поля в металл ( $\sim 10^{-6}$  см) не превышает радиуса кривизны поверхности [12].

Если между источником света и приемником расположить объект в виде тонкой пленки (непосредственно у источника света), то при сканировании неоднородного объекта будет зарегистрирована его структура с разрешением, равным диаметру отверстия. Целесообразный минимальный диаметр отверстия равен двойной толщине скин-слоя в металле, что составляет  $\sim 10$  нм.

Малое отверстие используют также в качестве приемника. На практике подвижный пробник (источник или приемник) представляет собой пипетку сверхмалого диаметра, изготовленную из диэлектрического световода, заостренного путем вытягивания до разрыва при местном нагревании. Затем на диэлектрическое острие напыляют алюминий, причем так, чтобы на самую вершину острия он не попадал. В сканирующем оптическом микроскопе расстояние от пробника до объекта контролируют либо по туннельному току, как в STM, либо по силе трения, как в AFM. В некоторых случаях (возбуждение неоднородной волной на призме полного внутреннего отражения) расстояние контролируют по величине оптического сигнала.

Пробник в виде металлической микропипетки (лучше сказать – нанопипетки) обладает чрезвычайно малой пропускной способностью: ослабление света в нем составляет  $10^5 - 10^6$  раз. Это ослабление имеет волноводную природу. Дело в том, что полый металлический волновод с диаметром сечения менее длины волны не поддерживает распространяющихся волн [12]. Поле лишь провисает в волновод, экспоненциально убывая вдоль его длины.

В последнее время реализован оптический пробник с тремя последовательно расположенными коническими поверхностями, соосными со световодом [13]. Первые две поверхности концентрируют свет у входа в последний конус малого диаметра и малой длины, в результате чего оказалось возможным приблизительно в 1000 раз увеличить пропускание оптического пробника. У этого пробника длина своей самой узкой части мала и поэтому сигнал ослабляется незначительно.

Наилучшее пространственное разрешение (0.8 нм) достигается в так называемом безапертурном SNOM [14], в котором применяют полупроводниковое острие без металлического покрытия. Вершина острия рассеивает падающее излучение и служит источником света исключительного малого диаметра. Острие испускает дипольную электрическую волну (см. теорию Ми для рассеяния света на малой сфере [12]). Прибор отличается исключительной разрешающей способностью, но и повышенной сложностью, из-за необходимости применения устройства ослабления фоновой засветки.

Способность пропускать электромагнитное излучение можно радикально увеличить, если на оси металлической пипетки поместить коническую металлическую иглу. Новое устройство будет представлять собой коническую коаксиальную линию – биконус (рис.4).

Из микроволновой теории известно, что биконус поддерживает так называемую главную волну, для которой критическая частота  $\omega_{cr}$  равна нулю [15]. Условие  $\omega_{cr} = 0$  означает, что биконус (идеально проводящий) может иметь сколь угодно малое поперечное сечение.

Мы показали (см. [16] и цитируемую там литературу), что биконус малого сечения из хорошо отражающего металла будет работать и на оптических частотах. На рис.4,а показан биконус, образованный двумя коничес-

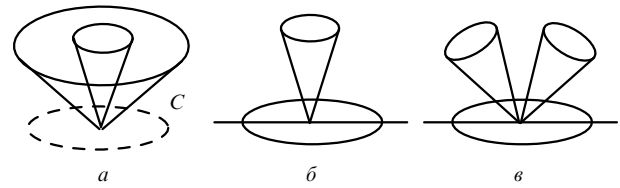


Рис.4. Различные типы биконусов.

кими поверхностями с углами при вершинах каждого из конусов менее  $\pi$ . Проще по конструкции биконус, изображенный на рис.4,б. Он состоит из конической иглы и плоскости. Плоскость есть конус с углом при вершине, равным  $\pi$ . На рис.4,в показан биконус в виде двух игл. Он является конической двухпроводной линией, которая также поддерживает главную волну с критической частотой  $\omega_{cr} = 0$ .

Вернемся к рис.4,а. Можно показать, что циркуляция магнитного поля вдоль кругового контура  $C$ , расположенного соосно с биконусом вблизи его вершины в плоскости, перпендикулярной оси биконуса, будет равна нулю. Этот контур пронизывают два встречных равных по величине тока (во внешнем и внутреннем проводниках-конусах). Это означает, что минимально целесообразный диаметр выходного сечения биконуса больше не определяется толщиной скин-слоя, как это имеет место для металлической пипетки. Данное утверждение легко доказать для биконуса из идеально проводящего металла. На оптических частотах рассмотрение оказывается довольно сложным. Мы предполагаем выполнить экспериментальную проверку этой особенности биконуса.

Перейдем теперь к опытам, выполненным с применением сканирующих микроскопов, в которых была применена игла с предельно острой вершиной. Нас будет интересовать не столько пространственное разрешение сканирующего микроскопа, сколько явления, наблюдаемые в веществе вблизи вершины иглы. В ряде случаев они имеют сходство с явлениями, наблюдаемыми на шероховатой поверхности хорошо отражающего металла (Au, Ag). В последнем случае уединенная шероховатость на поверхности металла эквивалентна игле.

Предлагаемые в [17, 18] идеи экспериментов основаны на представлениях электростатической теории острия, но фактически являются демонстрацией фокусирующего действия оптического биконуса в виде металлического острия и металлической плоскости.

В работе [17] исследуются эффекты взаимодействия между острием иглы и металлической поверхностью в том случае, когда на иглу STM фокусируется импульсное лазерное излучение с  $\lambda = 532$  нм. При плотности потока энергии в лазерном пятне  $10^7$  Вт/см<sup>2</sup> и выше в импульсе длительностью 5 нс на плоской поверхности наблюдалось образование холмиков либо выемок диаметром 30–50 нм. Результат опыта зависел от относительной тугоплавкости материалов иглы и поверхности (Ag, W, Pt и т. п.). По нашему мнению, в [17] продемонстрирована субволновая фокусировка лазерного излучения в вершине биконуса, т. е. на кончике иглы диаметром приблизительно 100 нм.

В работе [18] также исследовался эффект интенсификации лазерного излучения в STM в промежутке между платиновой иглой и проводящей плоскостью. Материалом плоскости служил либо НОПГ – сильно ориентиро-

ванный пиролитический графит, либо золото. Была измерена постоянная составляющая фототока через промежуток игла – проводящая плоскость. Эти измерения дали авторам [18] основание предположить, что оптическое поле вблизи вершины иглы интенсифицируется более чем в 1000 раз по сравнению с полем в лазерном луче. К сожалению, в [18] отсутствует явное выражение для фактора интенсификации, что не дает возможности определить, чему соответствуют эти данные – отношению интенсивностей или напряженностей полей.

В работе [18] природа рассматриваемого эффекта истолкована в терминах электростатической теории проводящего острия (см., напр., [12]). По нашему мнению, работа [18] есть еще одна экспериментальная демонстрация возбуждения сходящейся волны в оптической коаксиальной линии (в оптическом биконусе) и субволновой фокусировки лазерного излучения.

В работе [19] в опытах с STM промежуток металлическая игла – металлическая плоскость возбуждался электромагнитным полем поверхностного плазмона. Обнаружено увеличение оттока мощности от плазмонной волны в том случае, когда игла приближалась на малое ( $< 1$  нм) расстояние к поверхности. Эффект объяснен антенным действием иглы. В иных терминах этот эксперимент есть демонстрация возбуждения расходящейся главной волны, т. е. волны с нулевой критической частотой в оптическом биконусе.

Наибольший интерес представляют SE-эффекты, наблюдаемые в веществе вблизи вершины острой иглы. В ряде случаев они имеют сходство с явлениями, происходящими на шероховатой поверхности хорошо отражающего металла. Причиной возникновения SE-эффектов могут быть как свойства электромагнитного поля, так и явления другой природы, например химической. Ниже мы рассмотрим эффекты, обусловленные электромагнитным полем.

Первый эффект называют антенным эффектом. Локальное возвышение на поверхности металла проявляет себя как приемная или передающая (излучающая) антенна. Эффект антенны можно оценить с помощью формул из теории Ми для рассеяния плоской волны на сфере (см., напр., [20]). Интенсивность суммарного поля (падающая + рассеянная волна) вблизи проводящей сферы диаметром  $\sim \lambda$  увеличивается примерно в 12 раз. Сфера в этом случае действует как приемная антенна.

Элементарный электрический диполь вблизи проводящей сферы диаметром около  $\lambda$  излучает примерно в 20 раз интенсивнее, чем тот же диполь в свободном пространстве. В этом случае сфера действует как излучающая антенна. Эта оценка сделана в дипольном приближении с помощью формул, сходных с формулами теории Ми, однако вместо плоской падающей волны в расчет включена электродипольная расходящаяся волна [21].

Второй эффект называют эффектом молниеотвода. Для русскоязычного читателя, этот термин малопонятен. Мы полагаем, что имеется в виду свечение вершин острых металлических предметов во время грозы («огни святого Эльма»). Оно обусловлено тем, что вблизи острия напряженность поля повышается. Этот эффект хорошо рассчитывается для эллипсоида вращения с размерами, много меньшими  $\lambda$ , по формулам электростатики, в которые следует подставить  $\epsilon$  и  $\mu$  на соответствующей частоте [12]. Поле  $E_{\text{tip}}$  на острие вытянутого эллипсоида вычисляется по формуле

$$E_{\text{tip}} = \frac{(1 - A_a)(\epsilon - 1)}{1 + (\epsilon - 1)A_a} E_L + E_L, \quad (4)$$

где  $E_L$  – поле падающей волны. Для сферы  $A_a = 1/3$ , для сильно вытянутого эллипсоида  $A_a \ll 1$ . При  $(\epsilon - 1)^{-1} \ll A_a$  имеем  $E_{\text{tip}} = (1/A_a + 1)E_L$ , а при  $(\epsilon - 1)^{-1} \gg A_a$  поле  $E_{\text{tip}} = \epsilon E_L$ . И в том и в другом случае поле вблизи эллипсоида более интенсивно, чем вблизи сферы.

Третий эффект называют плазмонным резонансом. Плазмон есть собственная мода движения электронов (электронной плазмы) в металле. Движение электронов порождает электромагнитное поле. Плазмонный резонанс можно увидеть, если обратиться к формуле из теории Ми для рассеяния электромагнитной волны на малой сфере с радиусом  $a \ll \lambda$  [12, 20]:

$$\mathcal{E} \simeq -\frac{2i\epsilon - 1}{3\epsilon + 2}(ka)^3 E_0, \quad (5)$$

где  $\mathcal{E}$  – амплитуда рассеянной (электродипольной) волны. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  здесь отрицательна и зависит от частоты. Для Au и Ag в видимой части спектра имеется область частот, в которой  $\epsilon = -2 + i\epsilon''$ ,  $\epsilon'' \ll 1$ . В этой области  $\mathcal{E}$  оказывается очень большим (возрастает в  $10^4$  раз и более [22]). Это явление и называют плазмонным резонансом. Слагаемое 2 в знаменателе формулы (5) зависит от формы частицы: для эллипсоида оно больше, а частота плазмонного резонанса меньше ( $\epsilon$  растет по абсолютной величине при уменьшении частоты).

Четвертый эффект, эффект Парселла [9], заключается в том, что вблизи малой сферы скорость спонтанного излучения увеличивается по сравнению со скоростью излучения в пространстве без сферы или вдали от нее.

Рассмотрим теперь работы, выполненные в самое последнее время (весна 2000 г.). В работе [23] использовалась не отдельная игла, а суспензия наностерженьков из золота, т. е. фактически множество игл. Диаметр стерженьков составлял  $\sim 20$  нм, а их длина находилась в пределах 40–108 нм. Из микрофотографии, приведенной в [23], видно, что наностерженьки располагаются в объеме суспензии на расстояниях порядка собственной длины.

Флуоресценция наностерженьков из Au, возбуждаемая светом с  $\lambda = 480$  нм, наблюдалась на длинах волн 548–590 нм. У наностерженьков обнаружено  $10^6$ – $10^7$ -кратное увеличение выхода интенсивности флуоресценции по сравнению с выходом интенсивности флуоресценции гладкой поверхности Au.

В работе [24] наблюдалось комбинационное рассеяние света на молекулах ВСВ (brilliant cresyl blue) и  $C_{60}$ . Молекулы ВСВ и  $C_{60}$  были нанесены на поверхность стекла в виде тонкого слоя. К поверхности молекулярной пленки прикасалась (или не прикасалась) острая металлическая игла. В первом случае это была игла из SiN, покрытая тонким слоем серебра, с диаметром закругления вершины менее 50 нм, во втором случае – игла из сплошного золота с диаметром закругления вершины менее 20 нм. Наблюдалось значительное увеличение интенсивности комбинационного рассеяния при прикосновении иглы к исследуемой молекулярной пленке (30-кратное для молекул ВСВ и 40-кратное для  $C_{60}$ ).

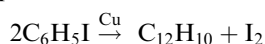
С учетом отношения диаметра лазерного пучка к диаметру вершины соответствующей иглы для ВСВ увеличение интенсивности превышало 2000, а для  $C_{60}$  – 40000.

Игла из SiN без серебряного покрытия не вызывала увеличения сигнала комбинационного рассеяния. Отметим (со ссылкой на [24]), что для  $C_{60}$  имеет место не только эффект электромагнитного поля, но и химический эффект, заключающийся в переносе заряда благодаря контактной разности потенциалов. Он обнаруживал себя вследствие появления новых линий в спектре комбинационного рассеяния.

По нашим представлениям, влияние иглы из SiN без металлического покрытия также должно иметь место, хотя оно должно быть не столь сильным, как для металлической иглы. Влияние иглы из Si на комбинационное рассеяние наблюдалось в опытах, описанных в [25]. В этой работе наблюдалась флуоресценция окрашенной малой диэлектрической сферы вблизи острия безапертурного оптического микроскопа ближнего поля. Острие из Si с радиусом закругления вершины около 5 нм располагалось вблизи сферы из полистирола диаметром 45 нм. Обработка результатов эксперимента позволила предполагать, что острие дает более чем 100-кратное увеличение интенсивности возбуждающего излучения.

В работе [26] наблюдалось комбинационное рассеяние света на поверхности пленки из серы (сера осаждалась из раствора в ацетоне) вблизи острия из золота с диаметром закругления вершины 45 нм. Автор [26] использовал острие от AFM из Si, покрытое слоем Au. В отсутствие острия сигнал комбинационного рассеяния не обнаруживался, тогда как при его наличии он имел хорошее превышение над шумами. Автор [26] считает, что увеличение сигнала комбинационного рассеяния превышает  $10^4$ .

В заключение изложим результаты работы [27], в которой с помощью иглы STM была осуществлена реакция



между двумя изолированными (выделенными с помощью иглы STM) молекулами  $C_6H_5I$ . Реакция катализируется в присутствии меди. На поверхности чистой меди с атомарной ступенькой, различимой в STM, были выделены (с помощью иглы STM) две близко расположенные молекулы  $C_6H_5I$ , прикрепленные к атомарной ступеньке. Игла STM нацеливалась поочередно на каждую из молекул. После локализации молекулы напряжение на игле увеличивалось до 1.5 В, при этом атом I отделялся посредством туннелирования электронов. Энергия этих электронов была достаточной для разрыва связи C–I, но недостаточной для разрыва связей C–C и C–H. Такая же операция была проделана для каждой из молекул  $C_6H_5I$ . Свободные атомы иода отодвигались в стороны туннельной иглой, а затем с ее помощью оба радикала перемещались вдоль атомарной ступеньки на меди на малое расстояние друг от друга.

Однако при сближении радикалов реакции димеризации не произошло: оказалось возможным разъединить радикалы  $C_6H_5$ . Затем радикалы были вновь приведены в соприкосновение, а напряжение на туннельной игле было увеличено до 0.5 В. Радикалы  $C_6H_5$  повернулись валентными связями друг к другу, стерические затруднения исчезли и радикалы объединились в единую молекулу  $C_{12}H_{10}$ . Этот факт был подтвержден тем, что новое образование двигалось как единое целое, не распадаясь на две части. Соответствующие возбуждения можно, по нашему мнению, осуществить и с помощью фотонов.

В заключение отметим, что опыты, в которых наблю-

далось значительное увеличение интенсивности сигнала комбинационного рассеяния либо сигнала флуоресценции в веществе вблизи металлического или полупроводникового острия, представляются нам чрезвычайно важными как с физической, так и практической точки зрения. На их основе, несомненно, можно сформулировать совершенно четкие теоретические модели и затем установить физические механизмы природы усиленных поверхностью радиационных процессов. По-видимому, здесь вскоре будут получены новые результаты.

С другой стороны, выполненные опыты вне зависимости от того, как их интерпретировать теоретически, открывают дорогу для очень интересных применений, среди которых мы выделим следующие два. Первое – это анализ веществ, в том числе в исчезающе малых количествах (сотни молекул в образце), посредством наблюдения спектров комбинационного и гиперкомбинационного рассеяния либо спектров флуоресценции. Идея о наблюдении спектров комбинационного и гиперкомбинационного рассеяния была высказана авторам настоящей статьи В.С.Гореликом. Эта же идея стала нам известна позднее из [26]. Предполагается, что при полете к Марсу (проект NASA под названием 2001 Mars Surveyor) будут использованы как AFM, так и приборы для регистрации комбинационного рассеяния. Последние способны анализировать исчезающе малые пробы вещества.

Второе применение мы видим в создании сверхъёмкого накопителя информации. Авторство данного предложения будет принадлежать нам, если не обнаружатся предшественники. Представим себе поверхность кристалла, около которой расположена игла, т. е. устройство пространственного разрешения атомного масштаба. С помощью иглы можно различать отдельные молекулы (или атомы) в узлах кристаллической решетки. Состояние молекулы можно изменять тем или иным способом.

Пусть есть два состояния молекулы, различающиеся комбинационным спектром. Изменяя состояние молекулы, можно записать биты 0 и 1, причем хранилищем бита будет отдельная молекула. Молекула в состоянии 1 соотносится с битом 0, а в состоянии 2, с отличающимся комбинационным спектром, – с битом 1.

При чтении (или записи) информации используется эффект острой иглы. Комбинационный спектр возникает лишь в том случае, когда вершина иглы оказывается в непосредственной близости от соответствующей молекулы. Выберем расстояние между молекулами равным 0.3 нм. На поверхности кристалла может находиться порядка  $10^{15}$  молекул на  $1 \text{ см}^2$ . Значит,  $1 \text{ см}^2$  может содержать  $1.25 \cdot 10^{14}$  бит или  $7.8 \cdot 10^{14}$  байт/кв.дюйм, что приблизительно составляет  $10^6$  гигабайт на 1 кв.дюйм.

Авторы благодарят А.В.Виноградова за внимание к работе. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 00-02-17459 и № 00-02-16655).

1. Tiginyanu I.M., Kravetsky I.V., Monecke J., Cordts W., Marowsky G., Hartnagel H.L. *Appl.Phys.Letts.*, **77**, 2415 (2000).
2. Baba T., Inoshita K., Tanaka H., Yonekura J., Ariga M., Matsutani A., Miyamoto T., Koyama F., Iga K. *J.Lightwave Techn.*, **17**, 2113 (1999).
3. Smith D.R., Padilla W., Vier D.C., Nemat-Nasser S.C., Schultz S. *Phys.Rev.Letts.*, **84**, 4184 (2000).
4. Boyd G.T., Raising Th., Leite J.R.R., Shen Y.R. *Phys.Rev.B*, **30**, 519 (1984).
5. Shulman A.Ya. *Phys.Stat.Sol.(a)*, **175**, 279 (1999).
6. Быков В.П., Шепелев Г.В. *Излучение атомов вблизи материальных тел* (М., Наука, 1986).

7. Bykov V.P. *Radiation of atoms in a resonant environment* (World Scientific, Singapore, 1993).
8. Yablonovitch E. *Phys.Rev.Letts*, **58**, 2059 (1987).
9. Purcell E.M. *Phys.Rev.*, **69**, 681 (1946).
10. Bethe H. *Phys.Rev.*, **66**, 163 (1944).
11. Bouwkamp C.J. *Physica*, **12**, 467 (1946).
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред* (М., Наука, 1982).
13. Yatsui T., Kourogi M., Ohtsu M. *Appl.Phys.Letts*, **73**, 2090 (1998).
14. Martin Y., Zenhausern F., Wickramasinghe H.K. *Appl.Phys.Letts*, **68**, 2475 (1996).
15. Schelkunoff S.A. *Electromagnetic waves* (D.van Nostrand Co., Inc., New York, 1947).
16. Зуев В.С., Францессон А.В. *Письма в ЖЭТФ*, **72**, 115 (2000).
17. Jersch J., Dickmann K. *Appl.Phys.Letts*, **68**, 868 (1996).
18. Bragas A.V., Landi S.M., Martinez O.E. *Appl.Phys.Letts*, **72**, 2075 (1998).
19. Specht M., Pedarnig J.D., Heckl W.M., Hansch T.W. *Phys.Rev.Letts*, **68**, 476 (1992).
20. Stratton J.A. *Electromagnetic theory* (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1941).
21. Иванов Е.А. *Дифракция электромагнитных волн на двух телах* (Минск, Наука и техника, 1968).
22. Wokaun A., Gordon J.P., Liao P.F. *Phys. Rev. Letts*, **48**, 957 (1982).
23. Mohamed M.B., Volkov V., Link S., El-Sayed M.A. *Chem.Phys.Letts*, **317**, 517 (2000).
24. Stockle R.M., Suh Y.D., Deckert V., Zenobi R. *Chem.Phys.Letts*, **318**, 131 (2000).
25. Hamann H.F., Gallagher A., Nesbitt D.J. *Appl.Phys.Letts*, **76**, 1953 (2000).
26. Anderson M.S. *Appl.Phys.Letts*, **76**, 3130 (2000).
27. Hla S.-W., Bartels L., Meyer G., Rieder K.-H. *Phys.Rev.Letts*, **85**, 2777 (2000).