

БЛИЖНЕПОЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ С СУБВОЛНОВЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

С. С. Харинцев^{a,b}, Г. Г. Хоффманн^{b,c**}, Е. Лоос^{b**},
Г. де Вит^{b**}, П. С. Дорожкин^d, М. Х. Салахов^a*

^a Казанский государственный университет
420008, Казань, Россия

^b Eindhoven University of Technology
P. O. Box 513, 5600 MB, Eindhoven, The Netherlands

^c University of Duisburg-Essen
D-45117, Essen, Germany

^d Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 10 апреля 2007 г.

Исследуются разрешающие возможности ближнепольной спектроскопии комбинационного рассеяния, основанной на эффекте гигантского усиления электрического поля вблизи наноразмерного металлического зонда. В качестве тестового образца используются пучки одностенных углеродных нанотрубок на стекле. Показано, что этот метод обеспечивает субволновое пространственное разрешение приблизительно 50 нм и демонстрирует усиление комбинационного рассеяния порядка 10^4 .

PACS: 42.62.Fi, 42.65.-k, 42.65.An

1. ВВЕДЕНИЕ

Методы оптической спектроскопии являются основополагающими при изучении свойств и структуры вещества. Из-за существования дифракционного предела Аббе порядка $\lambda/2n$ (λ — длина волны излучения, n — показатель преломления) эти методы не могут быть использованы при изучении объектов с субволновым разрешением. Существующие способы улучшения пространственного разрешения в видимом диапазоне (например, метод смещения частот, генерация второй гармоники и др.) не позволяют исследовать наноструктуры.

Существование эванесцентных волн в ближнем поле (на расстояниях, меньших 100 нм от границы раздела двух сред) позволяет преодолеть дифракционный барьер и, следовательно, достичь сверхвысокого пространственного разрешения в оптической

спектроскопии [1–3]. Практическая реализация этого подхода стала возможной благодаря комбинации двух методов: оптической спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии [1–5]. Ключевую роль в этом методе играет наноразмерный зонд, помещаемый вблизи (~ 3 нм) поверхности исследуемого образца. В отличие от традиционной оптической спектроскопии разрешающая способность определяется геометрией зонда, а не апертурой оптических элементов. Именно поэтому этот метод часто называют безапертурной ближнепольной оптической микроскопией [1–5]. По принципу формирования оптического изображения обычно рассматривают метод локального рассеяния и метод локального возбуждения [4]. В первом случае эванесцентное поле вблизи наноразмерных структур рассеивается с помощью зонда и регистрируется в дальнем поле «обычной» оптикой. Во втором случае зонд, помещенный в сильно сфокусированный лазерный пучок, локально усиливает электромагнитное поле вблизи кончи-

*E-mail: red@ksu.ru

**G. G. Hoffmann, J. Loos, G. de With

ка иглы вследствие резонансного возбуждения локализованных поверхностных плазмонов. Дополнительный вклад в усиление поля дают геометрическая сингулярность кончика иглы и химический эффект адсорбированных молекул [4–7]. Усиленное поле рассеивается на наноразмерных структурах и детектируется в дальнем поле. В общем случае оптическое изображение в дальнем поле формируется вследствие совокупного действия рассмотренных выше эффектов (интерференция различных вкладов), поэтому интерпретация результата измерения может представлять сложную задачу.

В отличие от широко используемых на практике методов электронной микроскопии рассматриваемый подход позволяет не только визуализировать исследуемый объект, но и *in situ* получить информацию об его химическом строении, составе, конформационном состоянии на нанометровой шкале. В связи с этим в последнее время интенсивно развивается метод ближнеполюсной спектроскопии комбинационного рассеяния (БСКР) [4, 5, 8–14].

Целью данной работы является демонстрация эффекта гигантского усиления электромагнитного поля и сверхвысокого пространственного разрешения метода БСКР на примере одностенных углеродных нанотрубок. Выбор последних обусловлен тем, что нанотрубка представляет собой идеальную квазиодномерную трубчатую графитовую структуру диаметром 0.5–3 нм и длиной до несколько микрон. С другой стороны, мы имеем дело с хорошо изученным спектром комбинационного рассеяния (КР) углеродных нанотрубок, который состоит из сильных спектральных линий, отнесенных к нормальным модам графитовой решетки. Важно отметить, что наблюдение спектра КР от одной нанотрубки возможно благодаря высокой плотности электронных состояний, близких к сингулярностям ван Хофа [15–17]. Резонансное КР дает возможность получить информацию о структуре нанотрубки путем идентификации атомных координат единичной ячейки (n, m) . Изучая параметры спектральных линий, мы можем определить такие параметры нанотрубок как их диаметр, хиральность, энергию возбуждения, локальные дефекты и др. [18, 19].

2. ТЕОРИЯ

Возбуждение резонансных плазмонов в металлических структурах играет основную роль в ближнеполюсной оптической спектроскопии [1–5]. Задача рассеяния электромагнитного излучения на сфери-

ческих субволновых частицах была аналитически решена в работах Ми [20]. Решение уравнения Максвелла в квазистатическом пределе для сферических металлических зондов дает следующие выражения для электрических полей внутри и вне металлической сферы, \mathbf{E}_{in} и \mathbf{E}_{out} , при условии, что внешнее поле \mathbf{E}_0 однородно [1]:

$$\mathbf{E}_{in} = \frac{2\varepsilon_m}{\varepsilon_{tip} + 2\varepsilon_m} E_0 \mathbf{e}_z, \quad (1)$$

$$\mathbf{E}_{out} = E_0 \mathbf{e}_z + \frac{\varepsilon_{tip} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{tip} + 2\varepsilon_m} \times \times \frac{R^3}{r^3} E_0 (2\mathbf{e}_r \cos \theta + \mathbf{e}_\theta \sin \theta). \quad (2)$$

Здесь \mathbf{e}_z , \mathbf{e}_θ , \mathbf{e}_r — единичные векторы, R — радиус сферы, ε_{tip} и ε_m — диэлектрические проницаемости соответственно сферы и окружающей среды. Рассеянное поле выражается вторым членом в уравнении (2) и эквивалентно полю дипольного момента, помещенного в центр сферы:

$$\mathbf{p} = \alpha \varepsilon_m \mathbf{E}_0, \quad (3)$$

где

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon_{tip} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{tip} + 2\varepsilon_m} \quad (4)$$

— поляризуемость сферы. Из последнего уравнения следует, что при выполнении резонансного условия

$$\varepsilon_{tip} = -2\varepsilon_m \quad (5)$$

поляризуемость становится сингулярной и поле, излучаемое диполем, усиливается. На основе выражения для поляризуемости (4) можно записать выражения для сечения рассеяния и поглощения в дальнем поле [1]:

$$C_{sc} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad \text{и} \quad C_{abs} = k \operatorname{Im} \alpha. \quad (6)$$

Вблизи металлической сферы существует дополнительная компонента электрического поля, которая не связана с распространением электромагнитной волны (вектор Пойтинга равен нулю). Интегрируя интенсивность электрического поля по поверхности сферы, получим выражение для сечения ближнеполюсного рассеяния [1] как функцию размера частицы:

$$C_{near}(R) = \frac{\alpha^2}{6\pi} \left(\frac{3}{R^4} + \frac{k^2}{R^2} + k^4 \right). \quad (7)$$

Из уравнения (5) следует, что диэлектрическая проницаемость материала зонда играет центральную роль при выполнении резонансного условия в дипольном приближении. Существуют два вклада в диэлектрическую проницаемость металлов. Один из них связан со свободными электронами, $\varepsilon_e(\omega)$, другой — с межзонными переходами, $\varepsilon_{ib}(\omega)$. Если принять модель свободных электронов Друде [1], диэлектрическая проницаемость может быть представлена в виде суммы двух составляющих:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_e(\omega) + \varepsilon_{ib}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_{bulk}\omega} + \varepsilon_{ib}(\omega), \quad (8)$$

где

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e} \right)^{1/2}$$

— плазменная частота, Γ_{bulk} — постоянная затухания.

Когда размер R металлической частицы меньше длины l_e свободного пробега электронов (электроны сталкиваются преимущественно с границами частицы), диэлектрическая проницаемость частицы отличается от заданной формулой (8) и является функцией ее размера. Чтобы учесть этот эффект, необходимо изменить постоянную затухания следующим образом [1]:

$$\Gamma = \Gamma_{bulk} + \frac{Av_F}{R}, \quad (9)$$

где v_F — скорость Ферми, A — константа, учитывающая форму частицы. Например, для серебра мы имеем $\text{Im} \varepsilon(\omega) = 0.23 + 2.64/R$ ($\lambda_{exc} = 488$ нм) [13].

Для меди, серебра и золота ключевыми являются следующие переходы: $3d \rightarrow 4sp$, $4d \rightarrow 5sp$, $5d \rightarrow 6sp$, при этом свободные электроны находятся в состояниях соответственно $4s$, $5s$, $6s$. Преимущество использования в оптических измерениях этих металлов как основного материала для изготовления нанозондов заключается в том, что их плазмонный резонанс лежит в видимой области спектра [1–5]. Кроме того, необходимо иметь в виду, что диэлектрическая проницаемость металла зависит от длины волны возбуждения света. Например, для золота $\varepsilon = -2.2 + 3.8i$ ($\lambda_{exc} = 488$ нм), $\varepsilon = -6.3 + 2.0i$ ($\lambda_{exc} = 540$ нм), $\varepsilon = -25 + 1.5i$ ($\lambda_{exc} = 800$ нм) [4]. Оптимальный режим возбуждения плазмонов в золоте имеет место в ближней ИК-области.

Основными характеристиками ближнепольной оптической спектроскопии являются оценка фактора усиления электрического поля и пространственное разрешение. Последнее определяется радиусом

кривизны зонда R и может достигать нескольких нанометров. В настоящее время существует несколько подходов для оценки эффекта усиления электрического поля в ближнем поле [2]. Для того чтобы идентифицировать плазмонный эффект и оценить вызванное им усиление, мы предлагаем использовать следующую оценку:

$$F = \frac{(I_{near} - B_{near}) - (I_{far} - B_{far}) \frac{d_{spot}^2}{d_{tip}^2}}{I_{far} - B_{far}}, \quad (10)$$

где I_{near} , B_{near} и I_{far} , B_{far} — соответственно интенсивность и фон в ближнем (зонд подведен к образцу) и в дальнем (зонд отведен от образца) полях, d_{spot} — размер лазерного пятна ($\sim \lambda$), d_{tip} — размер зоны ближнепольного взаимодействия ($d_{tip} = \sqrt{2Rh}$, h — расстояние между зондом и образцом [21]). Важно отметить, что оценка (10) является грубой, поскольку не учитывает многие эффекты (имеющие место в наноразмерных структурах), которые связаны с затуханием Ландау, геометрией зонда, длиной волны возбуждения и поляризацией.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

На рис. 1 показана оптическая схема сканирующего ближнепольного оптического наноскопа NTEGRA SPECTRA (НТ-МДТ), который был использован в наших экспериментах. Линейно поляризованный лазерный свет (632.8 нм) после прохождения через плазменный фильтр и расширитель пучка отражается широкополосным фильтром и направляется через светоделитель и диафрагму в инвертированный оптический микроскоп. 100-кратный иммерсионный объектив с числовой апертурой Ч.А. = 1.3 фокусирует лазерный пучок в пятно диаметром меньше, чем 300 нм. Зонд управляется механизмом обратной связи в режиме латеральных сил и поддерживается в среднем на высоте около 3 нм. Ближнепольное изображение исследуемого объекта формируется путем дискретного сканирования xy -столиком при сохранении фиксированного положения зонда относительно лазерного пятна. Рассеянный и отраженный свет собирается тем же самым объективом и направляется назад по тому же оптическому пути. Проходя через диафрагму и светоделитель, свет регистрируется либо с помощью фотомножителя, либо после прохождения широкополосного фильтра, системы узкополосных фильтров и светофильтра с помощью термически охлаждаемой ПЗС-матрицы. Все спектры КР были зарегистрированы в диапазоне $150\text{--}3000$ см^{-1} со спектральным

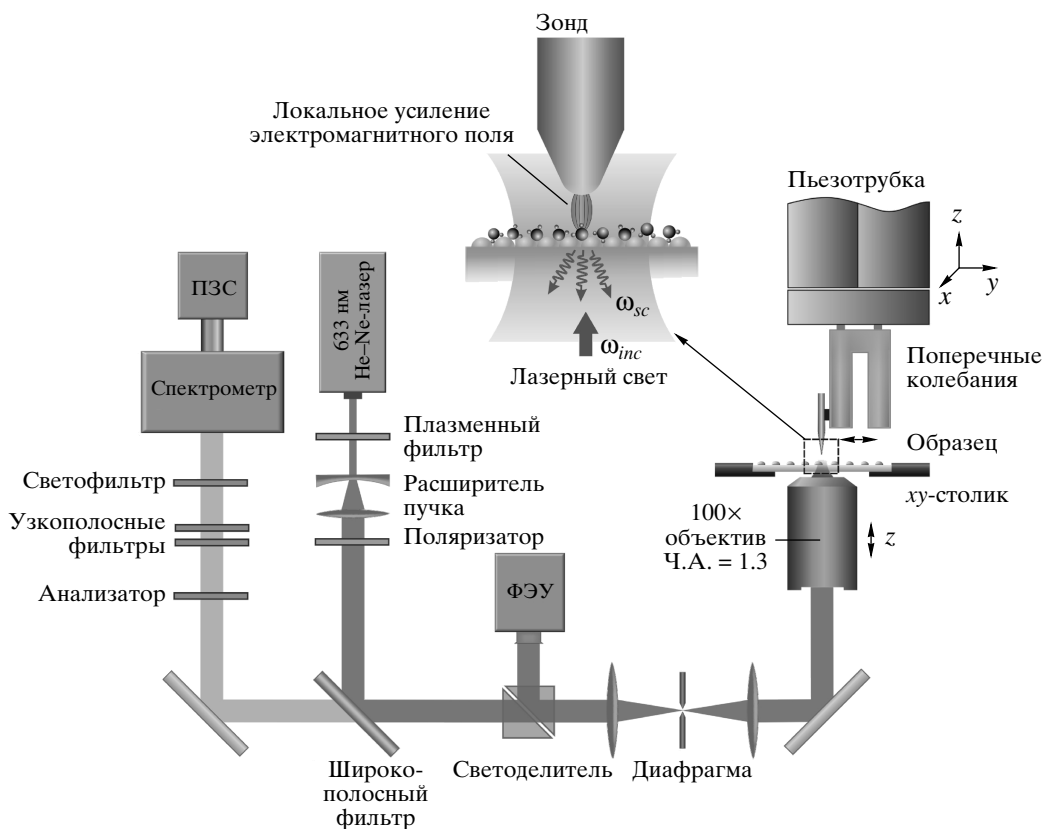


Рис. 1. Оптическая схема сканирующего ближнепольного наноскопа

разрешением $\sim 15 \text{ см}^{-1}$. Время накопления сигнала составляло 500 мс на пиксел, мощность на образце — 100 мкВ. С помощью этой экспериментальной установки можно регистрировать: 1) топографию, фазовый контраст и др. в режимах атомно-силовой микроскопии и микроскопии латеральных сил, 2) конфокальное оптическое изображение, 3) спектр КР и КР-изображение (в том числе флуоресценцию), 4) усиленный зондом спектр КР и КР-изображение (усиление/тушение флуоресценции).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для демонстрации эффекта гигантского усиления электрического поля и тестирования субволнового пространственного разрешения с помощью ближнепольного оптического наноскопа (см. далее рис. 3) мы использовали одностенные углеродные нанотрубки (HiPCo, Carbon Nanotechnology Inc.), которые представляют собой квазиодномерный объект с сильными характеристическими линиями комбинационного рассеяния. Образец был приготовлен пу-

тем смешивания 0.05 г порошка углеродных нанотрубок и 20 г дихлорметана, после чего раствор находился под воздействием ультразвука мощностью 20 Вт при температуре 0°C в течение 60 мин. Из раствора была получена тонкая пленка на покровном стекле методом центрифугирования со скоростью 300 об./мин в течение 120 с.

Зонды, используемые в эксперименте, были изготовлены путем электрохимического травления проволоки из чистого (99.999%) золота в растворе 37% HCl и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1 : 1) при постоянном напряжении 2.4 В [22]. На рис. 2 показаны общий вид зонда (а) и его кончика (б), полученные с помощью соответственно сканирующего электронного микроскопа JSM-840A (JEOL) при 10 кВ и просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения TECNAI G2 20 (FEI) при 200 кВ. Как видно из рис. 2 радиус зонда составляет приблизительно 14 нм. Появление однородной оболочки вокруг кончика иглы обусловлено углеродосодержащим загрязнением из камеры сканирующего электронного микроскопа. Влияние этой оболочки на усиление электромагнитного поля пока не изучено.

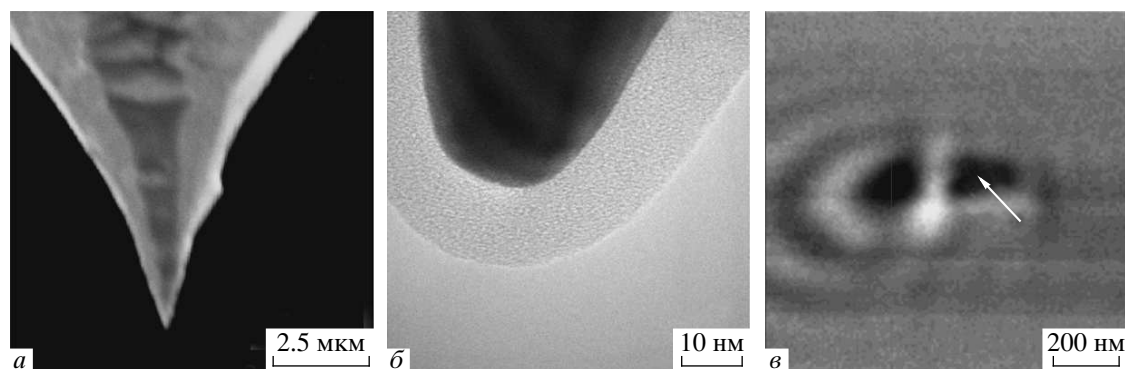


Рис. 2. Изображения зонда (*а*) и его кончика (*б*), полученные с помощью соответственно сканирующего электронного микроскопа и просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения. *в*) Конфокальное оптическое изображение зонда при его сканировании стеклянной поверхности

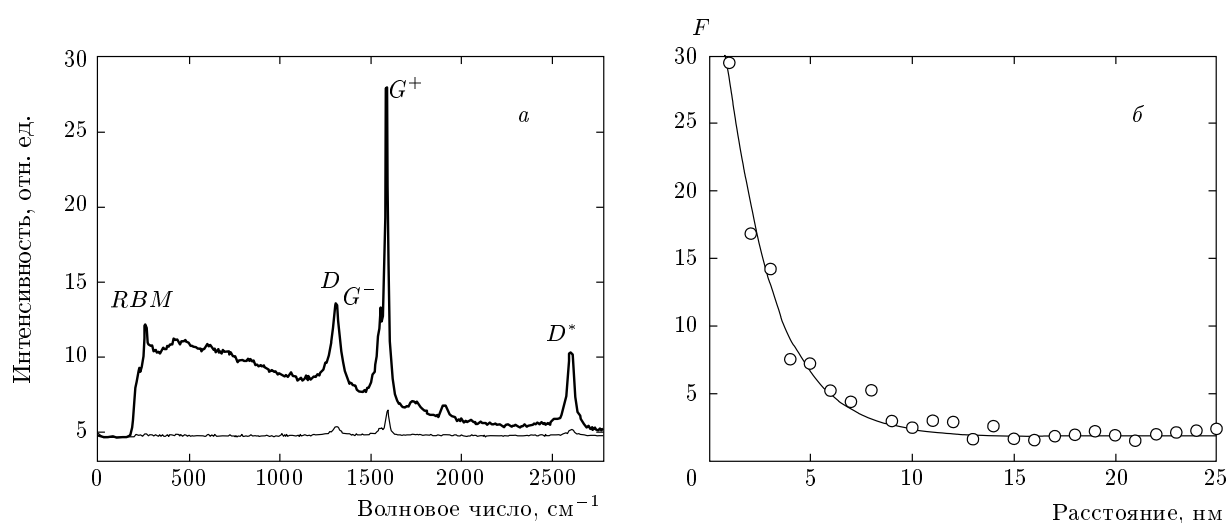


Рис. 3. *а*) Спектры комбинационного рассеяния углеродных нанотрубок в случаях взаимодействия (тонкая линия) и отсутствия взаимодействия (жирная линия) зонда с образцом. *б*) Усиление интенсивности спектральной линии ($\Delta\nu = 1594 \text{ см}^{-1}$) в зависимости от расстояния между зондом и образцом

Для усиления электрического поля с помощью плазмонного эффекта необходимо, чтобы поляризация лазерного излучения была параллельна оси зонда (*p*-поляризация). Однако в инвертированной конфигурации (см. рис. 1) это условие не выполняется, поскольку направление поляризации перпендикулярно оси зонда (*s*-поляризация). Тем не менее реализовать резонансное возбуждение поверхностных плазмонов можно благодаря продольной компоненте электромагнитного поля, которая имеет место на краях перетяжки сильно сфокусированного лазерного пучка (гауссова мода, TEM_{00}) [23, 24]. Конфокальное оптическое изображение зонда при его сканировании стекла (см. рис. 2*в*) демонстрирует резонанс-

ное поглощение энергии падающей световой волны в виде двух минимумов, расположенных вдоль направления поляризации. В этом случае зарядовая плотность на поверхности зонда, осциллирующая с той же частотой, что и возбуждающее поле, распределяется симметрично относительно оси кончика иглы, в результате чего на ней возникает конструктивная интерференция электрического поля. Таким образом, чтобы достичь максимального плазмонного эффекта, необходимо поместить металлический зонд в один из двух минимумов, расположенных на краях лазерного пятна. В силу того что зонд может быть ориентирован под некоторым углом к оптической оси и/или иметь несимметричную форму, энер-

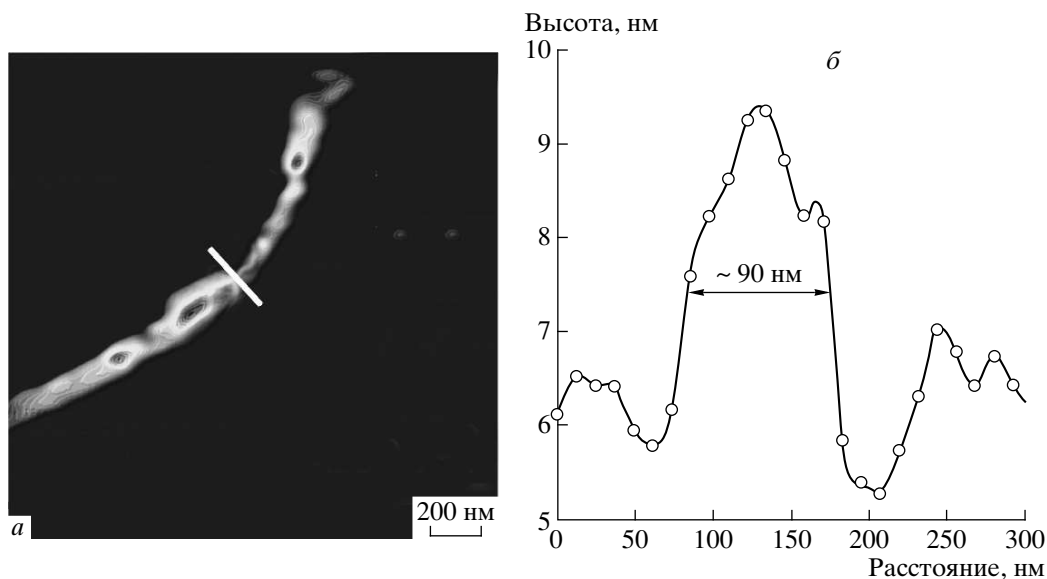


Рис. 4. Атомно-силовое изображение связки углеродных нанотрубок (а) и его сечение вдоль белого отрезка (б)

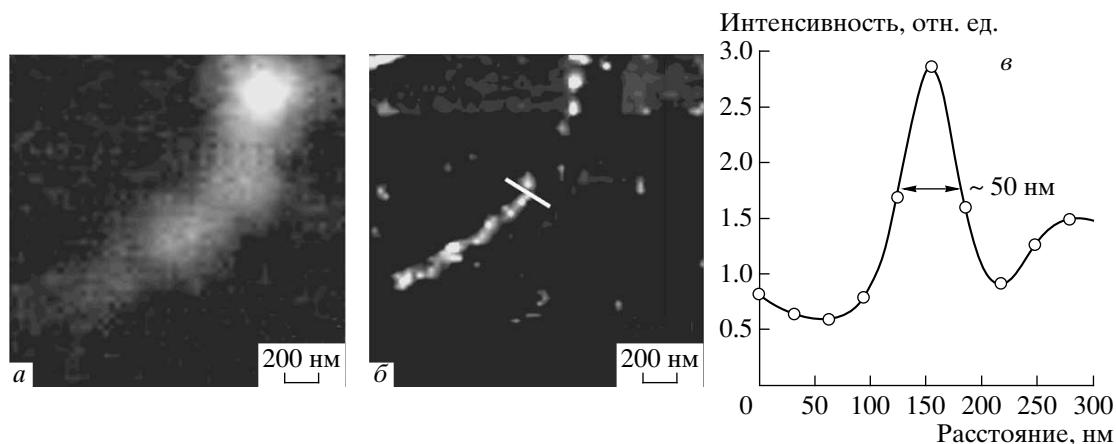


Рис. 5. Конфокальное оптическое изображение (а) и ближнеполюсное КР-изображение ($\Delta\nu = 258 \text{ см}^{-1}$) связки углеродных нанотрубок (б), в — сечение вдоль белого отрезка

гия будет поглощаться неравномерно и, следовательно, усиление, создаваемое зондом, будет зависеть от выбора минимума. В нашем случае максимальное усиление сигнала достигается в минимуме, указанном стрелкой на рис. 2в.

Важно отметить, что интенсивность продольной компоненты поля приблизительно в 5 раз меньше интенсивности поперечной компоненты в центре пучка. Чтобы усилить продольную компоненту поля, необходимо использовать лазерные моды высоких порядков, например, гауссов-эрмитовый пучок, TEM_{10} [23]. В работах [23, 24] было показано, что

в радиально поляризованном лазерном свете интенсивность продольной компоненты, сконцентрированной в центре пучка, в два раза выше интенсивности поперечной компоненты.

Спектр КР углеродных нанотрубок состоит из трех характеристических мод [18, 19]: RBM -линия ($100\text{--}300 \text{ см}^{-1}$); D -линия ($\sim 1310 \text{ см}^{-1}$) и ее первый обертон D^* ($\sim 2606 \text{ см}^{-1}$); G^+ ($\sim 1587 \text{ см}^{-1}$) и G^- -линии ($\sim 1559 \text{ см}^{-1}$). На основе анализа линии RBM можно определить диаметр нанотрубки (колебания атомов углерода совершаются в радиальном направлении), ее структуру (n, m) и, соответствен-

но, хиральность. G -линия дает информацию о типе нанотрубки: металлическая или полуметаллическая. По невязке ($G^+ - G^-$) можно определить диаметр нанотрубки, поскольку G^- -колебание обусловлено движением атомов углерода в тангенциальном направлении, перпендикулярном оси нанотрубки. Структурные дефекты и неупорядоченности определяются параметрами D -линии и ее первым обертоном D^* .

Спектры КР углеродных нанотрубок, полученные с использованием зонда и без него в режиме микроскопии латеральных сил, изображены на рис. 3. Из полученных данных можно оценить по формуле (10) параметр усиления линий КР для пяти рассмотренных выше мод: ~ 9750 (RBM), ~ 7500 (D -линия), ~ 9750 (D^* -линия), ~ 9000 (G^+ -линия), ~ 10500 (G^- -линия). Таким образом, усиление сигнала является неоднородным для разных мод. Небольшой фон в области $200\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ обусловлен отраженным от зонда светом.

В режиме атомно-силовой микроскопии топография пучка углеродных нанотрубок на стекле и ее сечение вдоль отрезка показаны на рис. 4. Как видно из рис. 4, латеральное разрешение составляет приблизительно 90 нм и обусловлено конволюцией зонда и структуры пучка углеродных нанотрубок. По высоте сечения можно предположить, что этот пучок состоит по крайней мере из 2–3 нанотрубок. То же самое следует из сложной структуры RBM -линии ($\sim 258\text{ см}^{-1}$) (см. рис. 3), на основе которой мы однозначно идентифицируем количество и диаметр нанотрубок: $d = 0.9 \pm 0.2$ нм. На рис. 5 представлено конфокальное КР-изображение (RBM -мода, $\Delta\nu = 258\text{ см}^{-1}$) связки нанотрубок, показанной на рис. 4а, без зонда (рис. 5а) и с зондом (рис. 5б). Как и следовало ожидать, в первом случае пространственное разрешение ограничивается дифракционным пределом, приблизительно равным 300 нм. Во втором случае пространственное разрешение оценивается по ширине профиля на полувысоте и составляет примерно 50 нм (см. рис. 5в). Таким образом, БСКР улучшает пространственное разрешение в пять раз по сравнению с конфокальной оптической микроскопией. Из сравнения рис. 4 и рис. 5 следует, что между топографией и ближнепольным КР-изображением наблюдается сильная корреляция. Однако распределение интенсивности вдоль пучка углеродных нанотрубок не коррелирует с топографией. Это можно объяснить тем, что трубки по-разному переплетены и формируют пучок, состоящий из трубок разного диаметра. С другой стороны, вдоль нанотрубки может нарушаться резонансное условие на длине волны возбуждения

($\lambda_{exc} = 632.8$ нм). Таким образом, БСКР позволяет избежать усреднения спектра комбинационного рассеяния от всего пучка нанотрубок и обеспечивает возможность локального исследования его структуры со сверхвысоким пространственным разрешением.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы продемонстрировали возможности ближнепольной спектроскопии комбинационного рассеяния, основанной на эффекте гигантского усиления электрического поля вблизи наноразмерного зонда, путем достижения пространственного разрешения около 50 нм и усиления сигнала комбинационного рассеяния порядка 10^4 . Таким образом, этот метод представляет собой эффективный инструмент для проведения локального неdestructивного химического анализа вещества на нано- и/или субмикронном масштабе. Несмотря на то что в последнее время многим исследователям удалось добиться аналогичных результатов, говорить о потоковых измерениях при решении прикладных задач (например, в химии и биологии) еще рано. Это связано, прежде всего, с многопараметрическим характером данного метода. Наибольшую сложность представляет влияние формы и размера зонда на усиление сигнала комбинационного рассеяния. Поэтому одной из актуальных задач ближнепольной оптической спектроскопии является изучение влияния геометрии зонда на плазмонные эффекты в различных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nano-Optics*, ed. by S. Kawata, M. Ohtsu, and M. Irie, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2002).
2. P. N. Prasad, *Nanophotonics*, J. Wiley & Sons, New Jersey (2004).
3. D. Courjon, *Near-Field Microscopy and Near-Field Optics*, Imperial College Press, London (2003).
4. L. Novotny and S. J. Stranick, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **57**, 303 (2006).
5. A. Hartschuh, M. R. Beversluis, A. Bouhelier et al., *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **362**, 807 (2004).
6. A. Champion and P. Kambhampati, *Chem. Soc. Rev.* **27**, 241 (1998).
7. Z. Q. Tian, *J. Raman Spectr.* **36**, 466 (2005).

8. C. Vannier, B. Yeo, J. Melanson, and R. Zenobi, *Rev. Sci. Instr.* **77**, 023104 (2006).
9. F. Zenhausern, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasingha, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1623 (1994).
10. G. P. Gucciardi, S. Trusso, C. Vasi et al., *Appl. Opt.* **42**, 2724 (2003).
11. W. X. Sun and Z. X. Shen, *J. Raman Spectr.* **34**, 668 (2003).
12. D. Bulgarevich and M. Futamata, *Appl. Spectr.* **58**, 757 (2004).
13. D. Richards, R.G. Milner, F. Huang et al., *J. Raman Spectr.* **34**, 663 (2003).
14. B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi et al., *J. Raman Spectr.* **36**, 541 (2005).
15. M. A. Pimenta, A. Marucci, S. D. Brown et al., *J. Mater. Res.* **13**, 2396 (1998).
16. A. G. Souza Filho, A. Jorio, G. G. Samsonidze et al., *Nanotechnology* **14**, 1130 (2003).
17. C. Jiang, J. Zhao, H. A. Therese et al., *J. Phys. Chem.* **107**, 8742 (2003).
18. N. Hayazawa, T. Yano, H. Watanabe et al., *Chem. Phys. Lett.* **376**, 174 (2003).
19. N. Anderson, P. Anger, A. Hartschuh, and L. Novotny, *Nanoletters* **6**, 744 (2006).
20. G. Mie, *Ann. Phys.* **25**, 377 (1908).
21. V. N. Konopsky, K. E. Kouyanov, and N. N. Novikova, *Ultramicroscopy* **88**, 127 (2001).
22. B. Ren, G. Picardi, and B. Pettinger, *Rev. Sci. Instr.* **75**, 837 (2004).
23. L. Novotny, M. R. Beversluis, and K. S. Youngworth, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5251 (2001).
24. A. Bouhelier, M. R. Beversluis, and L. Novotny, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4596 (2003).