

Фотоэлектронная фемтосекундная лазерная проекционная микроскопия органических наноконплексов

С. А. Асеев, Б. Н. Миронов, С. В. Чекалин, В. С. Летохов

Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 29 сентября 2004 г.

Методом фемтосекундной лазерной проекционной микроскопии визуализированы органические наноконплексы, полученные путем нанесения раствора органического красителя Кумарин-153 (Coumarin-153) на поверхность металлического острия. В качестве острой иглы использован кварцевый 100-нм капилляр, на который был напылен слой никеля. Изображение сквозного отверстия в капилляре служит удобным реперным сигналом при анализе полученных результатов. В эксперименте достигнуто пространственное разрешение на уровне приблизительно равном 5 нм.

PACS: 06.60.Jn, 68.37.-d, 79.60.Jv

Получение пространственного разрешения на уровне единиц нанометров является одной из важнейших задач в нанооптике [1]. Развитие таких методов представляет огромный интерес для изучения наноструктурных материалов. В качестве одного из методов для достижения этой цели может быть использована лазерная фотоэлектронная проекционная микроскопия. Ключевыми конструктивными элементами проектора служат острая игла (радиус кривизны которой может быть существенно меньше, чем длина волны лазерного излучения) и позиционно-чувствительный детектор заряженных частиц. Между иглой и детектором прикладывается определенная разность потенциалов. Испускаемые под действием лазерного света, направленного на острие, электроны двигаются в радиальном электрическом поле. Обычно глубина выхода фотоэлектронов составляет величину, равную нескольким нм [2]. Поэтому объектом изучения является поверхность острия. В результате проекционного эффекта в плоскости детектора может быть получено увеличенное в 10^4 – 10^6 раз фотоэлектронное изображение облученной наноструктуры. Таким способом ранее были выполнены наблюдения единичных центров окраски на поверхности кристалла LiF [3].

Данная работа имела целью оптическую визуализацию органических наноконплексов с использованием метода лазерной проекционной фемтосекундной фотоэлектронной микроскопии. Исследуемые наноструктуры получены на поверхности металлического острия после нанесения раствора молекул красителя Кумарин-153 (C153) в этиловом спирте. Вероятность фоторазложения молекулы при такой

геометрии эксперимента существенно уменьшается, так как на металлической поверхности происходит быстрое тушение возбужденных электронных молекулярных состояний [4, 5]. Используемый органический краситель принадлежит к семейству перспективных хромофоров для биологических макромолекул [6].

Эксперимент выполнен на установке, описанной в статье [3]. Упрощенная схема представлена на рис.1. Для создания острия использованы коммерчески-

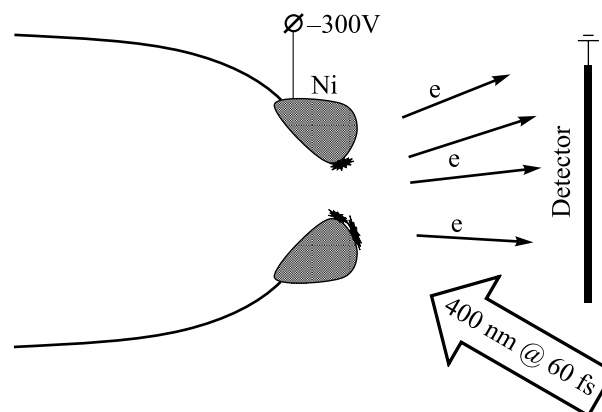


Рис.1. Принципиальная схема эксперимента. Звездочками изображены органические наноконплексы

доступные кварцевые капилляры (μ TIPTM, WPI, Израиль) диаметром $d = 100$ нм, на которые был напылен слой никеля определенной толщины. Внутри вакуумной установки приготовленный капилляр ориентирован острием к детектору заряженных частиц. Расстояние между кончиком и детектором равно $L = 7$ см. Ориентация капилляра может быть изменена в пределах $\pm 10^\circ$ с помощью специально-

го вакуумного ввода. В эксперименте используется фемтосекундное ($\tau_p \cong 60$ фс) лазерное излучение с длиной волны $\lambda \cong 400$ нм (излучение попадает в полосу поглощения раствора органического красителя С153 [7]) и частотой следования лазерных импульсов $\cong 76$ МГц. Энергия в импульсе составляет величину в диапазоне 0.03–0.3 нДж. Фокусировка излучения осуществляется при помощи линзы ($f_L \cong 12$ см). Использование импульсов фемтосекундной длительности позволяет осуществить эффективную лазерно-индуцированную эмиссию фотоэлектронов без значительного теплового нагрева образца.

На первом этапе получены фотоэлектронные изображения двух покрытых никелем капилляров (рис.2). Для этого к облученному острию прикладывается невысокий отрицательный потенциал $\varphi_{\text{Tip}} = -300$ В. Толщина напыленного слоя определяется экспозицией процесса напыления и составляет 25 нм в первом случае (рис.2а) и 40 нм во втором (рис.2б). На основании этих данных разница в диаметрах сквозных отверстий приблизительно равняется величине $\Delta d \cong 30 \pm 5$ нм. Детектируемый фотоэлектронный сигнал зависит линейным образом от энергии лазерного излучения (рис.3а). В нашем случае внешнее статическое поле ($F \sim 1$ В/нм) уменьшает работу выхода φ_{WF} , которая для никеля составляет величину, равную $\varphi_{\text{WF}} \cong 4.6$ эВ [8], и позволяет осуществить однофотонную электронную эмиссию с металлической поверхности квантом света с $\lambda = 400$ нм.

Для расчета коэффициента увеличения k воспользуемся выражением для коэффициента увеличения фотоэлектронной проекционной микроскопии [9]:

$$k \cong L/(\eta^* r^* \theta), \quad (1)$$

в котором r – радиус капилляра, а фактор $\theta \cong 1.5$ [9]. В этом выражении дополнительный множитель η учитывает сжатие изображения центральной области кончика капилляра за счет сходящихся силовых линий. Если предположить, что $\eta \cong 2$, получим, что коэффициент увеличения приблизительно равняется величине $k \cong 4.7 \cdot 10^5$.

В используемом методе основная ошибка измерения (характерных) размеров наноструктуры, в конечном счете и определяющая пространственное разрешение данного метода, связана с наличием у фотоэлектрона ненулевой поперечной начальной скорости. Действительно, электрон, обладающий ненулевой начальной энергией E_0 , регистрируется на детекторе с пространственной неопределенностью, равной

$$\phi \cong 2L(E_0/e\varphi_{\text{Tip}})^{1/2}. \quad (2)$$

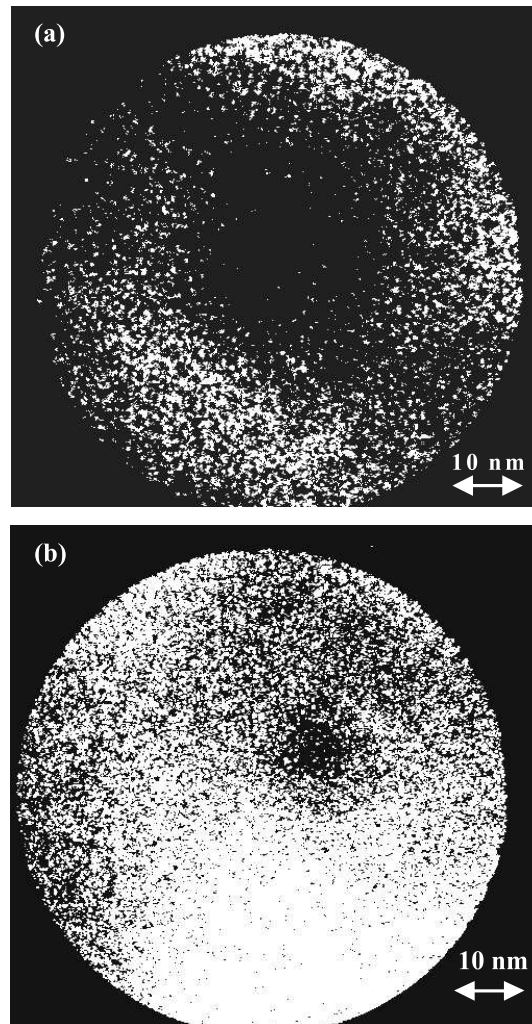


Рис.2. Фотоэлектронное изображение кварцевого 100-нанометрового капилляра, напыленного слоем никеля толщиной 25 нм (при времени наблюдения приблизительно равно 1.5 мин) – (а) и слоем толщиной 40 нм (при времени наблюдения приблизительно равно 3 мин) – (б)

При $E_0 \leq 0.1$ эВ ошибка измерения приблизительно будет равна $\Delta \cong \phi/k \leq 5$ нм, что должно позволить проводить измерения нанообъектов с характерным размером вплоть до ~ 5 –10 нм.

Анализ изображений, представленных на рис.2, выполнен с использованием формулы (1). В результате получаем, что диаметры наблюдаемых отверстий составляют величины $d_{25\text{nm}} \cong 35 \pm 5$ нм (рис.2а) и $d_{40\text{nm}} \cong 11 \pm 5$ нм (рис.2б), соответственно. Таким образом, разница в диаметрах отверстий равна $\Delta d \cong 24 \pm 7$ нм, что совпадает в пределах указанных ошибок с величиной, полученной ранее, исходя из соотношения между размером отверстия и толщиной напыления. Подчеркнем, что достаточно хоро-

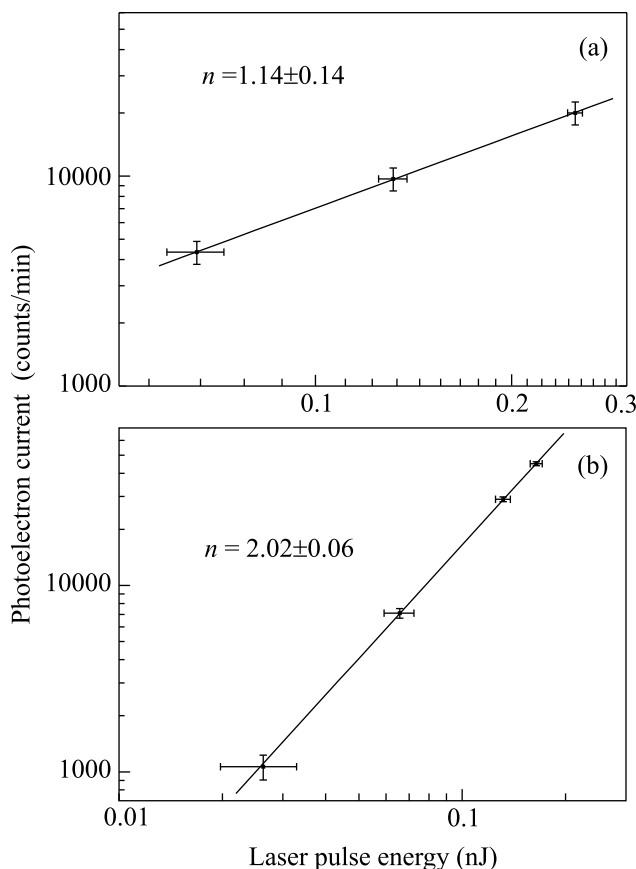


Рис.3. Зависимость фотозлектронного тока как функция от энергии лазерного импульса для: (а) капилляра, покрытого слоем никеля толщиной 40 нм; (б) металлизированного капилляра с нанесенным на поверхность раствором органического красителя Кумарин-153. Экспериментальные результаты представлены точками. На рисунке также указаны ошибки измерений. Линии передают линейную (рис.3а) и квадратичную (рис.3б) зависимости фототока от энергии лазерного излучения

шее совпадение свидетельствует в пользу сделанных нами ранее предположений.

Были выполнены также измерения, основанные на пропускании электронного пучка сквозь капилляр. Для этой цели в капилляр с тыльной стороны вставлялся эмиттер на основе жгута кремниевых нанотрубок (элемент не показан на рис.1). Разумно предположить, что в такой геометрии регистрируемое количество электронов на выходе из капилляра определяется площадью сквозного отверстия. Отношение электронных сигналов, полученных для наших образцов, равно $i_{25\text{nm}}/i_{40\text{nm}} \cong 5$. На основании этого отношение диаметров отверстий приблизительно равняется $d_{25\text{nm}}/d_{40\text{nm}} \cong 2.2$, что также достаточно хорошо согласуется с данными, полученными другим

способом. Более подробные измерения, выполненные с таким эмиттером, будут опубликованы отдельно.

На втором этапе покрытый слоем никеля кварцевый капилляр обмакивался в раствор молекул красителя С153 в этиловом спирте (с концентрацией $n \cong 2.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), а затем высушивался. При облучении приготовленного таким способом образца фемтосекундным 400-нанометровым излучением наблюдалась квадратичная зависимость фотозлектронного тока от энергии лазерного импульса (рис.3б). Согласно данным работы [10], потенциал ионизации молекулы органического красителя составляет величину $\geq 7 \text{ эВ}$. Поэтому для фотоионизации такой молекулы в присутствии статического поля ($F \sim 1 \text{ В/нм}$) требуется не менее 2 квантов света. Важно подчеркнуть, что до нанесения органического раствора на образец зависимость фототока от энергии лазерного излучения была линейной (рис.3а).

При повышении энергии лазерного импульса с 0.16 нДж до 0.28 нДж нами наблюдалось движение комплекса молекул красителя по поверхности острия (рис.4). Наблюдавшееся перемещение произошло приблизительно за 1 мин. Этот процесс, по видимому, связан с нагревом образца (напомним, что используемая мощность лазерного излучения равняется $0.28 \text{ нДж} \cdot 76 \text{ МГц} = 21 \text{ мВт}$).

При энергии 0.28 нДж/имп выполнена дополнительная серия измерений. На рис.5а представлена зависимость координаты x (ось x определена на рис.4б), соответствующей центру тяжести фотозлектронного изображения наноструктуры, от времени облучения. При этом также наблюдалось заметное падение во времени фотозлектронной эмиссии (рис.5б). Сравнение данных, представленных на двух рисунках (рис.5а и рис.5б), позволяет констатировать, что падение фотозлектронного сигнала и уменьшение скорости перемещения наноструктуры происходило на приблизительно равном временном интервале. Это может быть связано как с фоторазрушением отдельных молекул органического красителя и соответствующим уменьшением нагрева наноконтекста, так и с десорбцией отдельных фрагментов наноконтекста под действием лазерного излучения [11].

Подчеркнем, что экспериментальные данные, представленные на рис.5б, достаточно хорошо описываются уравнением экспоненциального распада с характерным временем распада, приблизительно равным 1 мин. Из найденного выражения следует, что в начальный для этого измерения момент времени фотозлектронный сигнал составлял величину, равную $170000 \pm 16000 \text{ отсч/мин}$. В предположении квадратичной зависимости (рис.3б), при

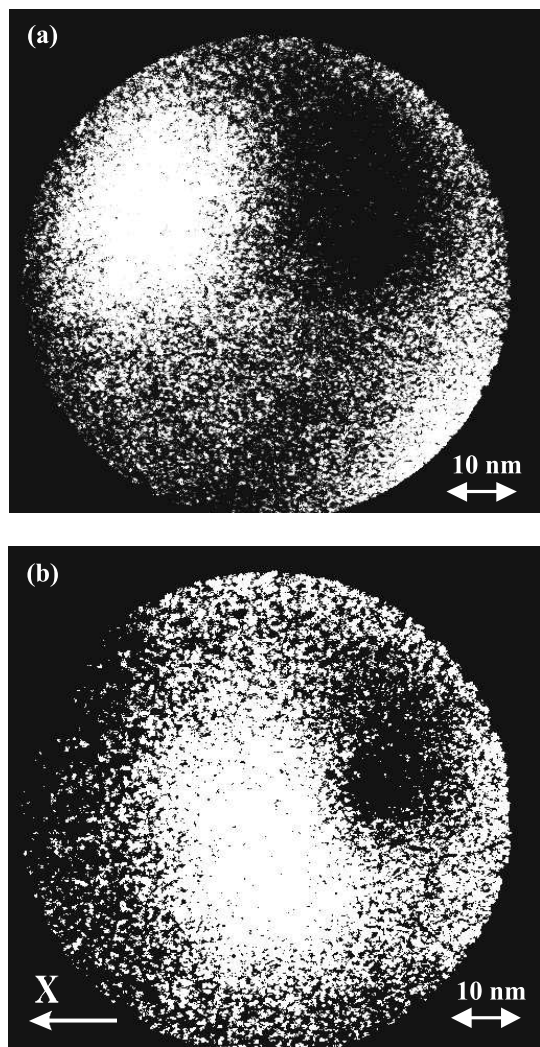


Рис.4. Фотоэлектронное изображение капилляра с наноконкомплексом на поверхности острия, полученное при энергии лазерного импульса, равной: (а) 0.16 нДж; (б) 0.28 нДж

энергии 0.28 нДж/имп в начальный для рис.5б момент времени можно ожидать сигнала на уровне 133000 ± 20000 отсч/мин. (В последней оценке также предполагается, что пространственная неоднородность эффективности регистрации позиционно-чувствительным детектором ускоренных фотоэлектронов может достигать 10% от общего числа отсчетов.) Обратим внимание на совпадение двух результатов в пределах указанных ошибок. На основании этого можно предположить, что перескок наноконкомплекса, представленный на рис.4, произошел без заметного падения фотоэмиссионного сигнала. А это исключает возможность объяснения такого процесса за счет молекулярной десорбции. Напомним, что сравнительно небольшое переме-

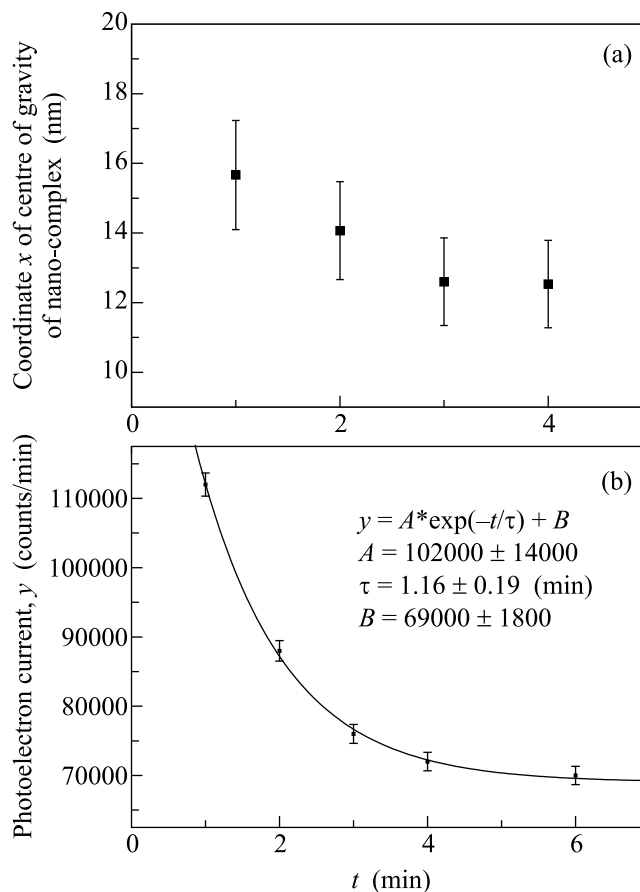


Рис.5. Зависимости координаты x центра тяжести изображения наноконкомплекса (а) и фотоэлектронного тока (б) от времени при облучении образца лазерными импульсами с энергией, равной 0.28 нДж. Ось x определена на рис.4б. Экспериментальные данные (время накопления 30 с) представлены на рис. точками. Интерполяция экспериментальных данных представлена линией. На рисунке также указаны ошибки измерений

щение центра тяжести наноструктуры, показанное на рис.5а, сопровождалось значительным падением фотоэлектронной эмиссии (рис.5б) и вполне могло быть следствием десорбции отдельных фрагментов под действием интенсивного лазерного излучения.

Таким образом, нами экспериментально продемонстрирована возможность оптической визуализации органического наноконкомплекса на поверхности nanoострия методом фотоэлектронной проекционной микроскопии. Визуализация отверстия 10 нм с использованием лазерного излучения позволяет говорить о достаточно высоком пространственном разрешении (на уровне 5 нм), достигнутом в эксперименте. Авторы благодарят С. К. Секацкого за предоставленные кварцевые 100-нанометровые капилляры.

Работа выполнена при поддержке гранта Минпромнауки (# 40.020.1.1.1163).

-
1. S. Kawata, M. Ohtsu, and M. Irie, *Nano-Optics*, Berlin: Springer, 2002.
 2. O. H. Griffith and G. F. Rempfer, *Adv. Opt. Electron. Microsc.* **10**, 269 (1987).
 3. V. N. Konopsky, S. K. Sekatskii, and V. S. Letokhov, *Appl. Surf. Sci.* **94/95**, 148 (1996); *Opt. Commun.* **132**, 251 (1996).
 4. Sh. Nie and St. R. Emory, *Science* **275**, 1102 (1997).
 5. K. H. Drexhage, *Journ. Luminesc.* **1**(2), 693 (1970).
 6. P. K. Chowdhury et al., *Photochemistry and photobiology* **79**(5), 440 (2004).
 7. *Lambdachrome Laser-grade Dyes Data sheets*. I-st Edition U. Brackmann, Lambda Physik GmbH, D-3400 Gottingen, 1986.
 8. *Физические величины*. Справочник, под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова, М.: Энергоатомиздат, 1991.
 9. Э. В. Мюллер, Т. Т. Цонг, *Полевая ионная микроскопия. Полевая ионизация и полевое испарение*, М.: Наука, 1980.
 10. И. В. Соколова и др. *Опт. и спектр.* **79**(3), 460 (1995).
 11. В. С. Антонов, В. С. Летохов, Ю. А. Матвеев, А. Н. Шибанов, *Поверхность* **1**, 54 (1982).