

ПРОЕКЦИОННАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ СВЕРХВЫСОКОГО ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРОВ

С. К. Секацкий*, С. В. Чекалин, А. Л. Иванов, В. О. Компанец,

Ю. А. Матвеец, А. Г. Степанов, В. С. Летохов

*Институт спектроскопии Российской академии наук
142092, Троицк, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 19 ноября 1998 г.

При облучении кремниевых nanoострий второй гармоникой импульсного фемтосекундного лазера на титанате сапфира получено сверхвысокое пространственное разрешение двухфотонных фотоэлектронных изображений (до 3 нм, что является наилучшим достигнутым к настоящему времени в фотоэлектронном микроскопе пространственным разрешением). Кроме того, измерено абсолютное значение коэффициента двухфотонного внешнего фотоэффекта.

1. ВВЕДЕНИЕ

Первые эксперименты [1, 2], проведенные сравнительно недавно, показали увеличение возможностей лазерной фотоионизационной проекционной микроскопии: облучая острия игл (с радиусом кривизны $r_c \approx 0.5\text{--}1$ мкм) из монокристаллического LiF, содержащего центры окраски F_2 , непрерывным излучением аргонового лазера, авторы достигли пространственного разрешения ≈ 30 нм и зарегистрировали одиночные центры окраски F_2 , проявляющиеся как светлые пятна в фотоэлектронном изображении острия иглы. Последующий прогресс в этой области следует связывать как с увеличением пространственного разрешения метода, так и с использованием более мощных лазеров для достижения внешнего фотоэффекта, так как интенсивность непрерывных источников, очевидно, недостаточна для получения эффективной фотоэмиссии с большинства образцов.

Анализ характеристик существующих сегодня лазеров показал, что идеальным источником для наблюдения резонансных и нерезонансных двухфотонных фотоэлектронных изображений является фемтосекундный лазер с высокой (мегагерцы и выше) частотой повторения импульсов, в частности, титан-сапфировый фемтосекундный лазер, получивший недавно широкое признание. Генерируемые при помощи такого лазера фемтосекундные импульсы даже без усиления имеют среднюю мощность 3–10 мВт во второй гармонике на длине волны 410 нм, что соответствует энергии кванта $h\nu = 3.02$ эВ. Такие мощность и энергия одиночных импульсов слишком малы, чтобы могли возникнуть проблемы, встречающиеся в сильных электрических полях, такие как оптическое разрушение образцов, их расплавление и т. д. В то же время параметры нашего лазера —

*E-mail: sekats@lls.isan.troitsk.ru

длительность импульса $\tau = 40$ фс, частота повторения импульсов $f = 82$ МГц, размеры пятна $0.01\text{--}0.1$ мм² и соответствующая мощность — обеспечивают интенсивность $I = 10^6\text{--}3 \cdot 10^7$ Вт/см², которой вполне хватает для получения ярких фотоэлектронных изображений широкого диапазона образцов. Более того, использование фемтосекундных лазеров может дать возможность провести эксперименты по визуализации одиночных молекул, имплантированных в матрицу, как это обсуждалось ранее [3, 4], потому что такой подход дает возможность преодолеть сложности, связанные с довольно быстрой передачей энергии возбуждения молекулы окружающей среде. Также заслуживает упоминания потенциальная возможность использования фемтосекундных лазеров для достижения ультравысокого временного разрешения, но обсуждение этого вопроса лежит далеко в стороне от темы настоящей статьи.

Что касается пространственного разрешения проекционной микроскопии, то оно определяется средней кинетической энергией E_0 поперечного движения эмитированного электрона и радиусом кривизны r_c микроострия (см. ниже). Значение E_0 может быть определено как полуразность между одним (или многими в случае многофотонного фотоэффекта) квантом энергии лазерного излучения и работой выхода внешнего фотоэффекта изучаемого образца. Обычно эта разность имеет значение ≈ 1 эВ и не может быть намного ниже. Таким образом, можно предположить, что исследование микроострий с существенно меньшими радиусами кривизны можно рассматривать как регулярный метод по улучшению пространственного разрешения. Ниже мы приведем несколько оценок, которые покажут, что для значения $r_c = 20$ нм пространственное разрешение может достигать значений ≈ 3 нм. Это гораздо лучше, чем пространственное разрешение «классических» фотоэлектронных микроскопов, достигнутое к настоящему времени (здесь мы имеем в виду микроскопы, оборудованные системой электростатических или магнитных линз для формирования увеличенных фотоэлектронных изображений; их пространственное разрешение около 40 нм [5]) и приближается к теоретическому пределу пространственного разрешения фотоэлектронного микроскопа [6].

В настоящей работе сообщается о первой экспериментальной реализации этого подхода. Мы получили фотоэлектронные изображения сверхострых кремниевых nanoострий ($r_c = 20$ нм), облучая их титан-сапфировым фемтосекундным лазером, при этом было продемонстрировано пространственное разрешение ≈ 3 нм. Проанализирована также возможность использования этого микроскопа для проведения количественных измерений двухфотонного внешнего фотоэффекта для изучаемых образцов, и определен его квантовый выход на длине волны 410 нм для кремния.

2. ЛАЗЕРНЫЙ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП

Схематически фотоэлектронный проекционный микроскоп показан на рис. 1. Исследуемый образец представляет собой заостренную иглу с радиусом кривизны равным r_c , которая прочно удерживается в специальном держателе на расстоянии $L = 10$ см от детектора, состоящего из микроканальной пластины и фосфоресцирующего экрана (Hamamatsu Photonics K. K., Япония). К образцу прикладывается напряжение U_0 в диапазоне 0–4 кВ (вход микроканальной пластины заземлен), и, если это напряжение достаточно велико, имеет место эффективная полевая (туннельная) эмиссия электронов с острия иглы. Радиальное электрическое поле, существующее вокруг острия, направляет эмитированные электроны на детектор, формируя на экране увеличенное

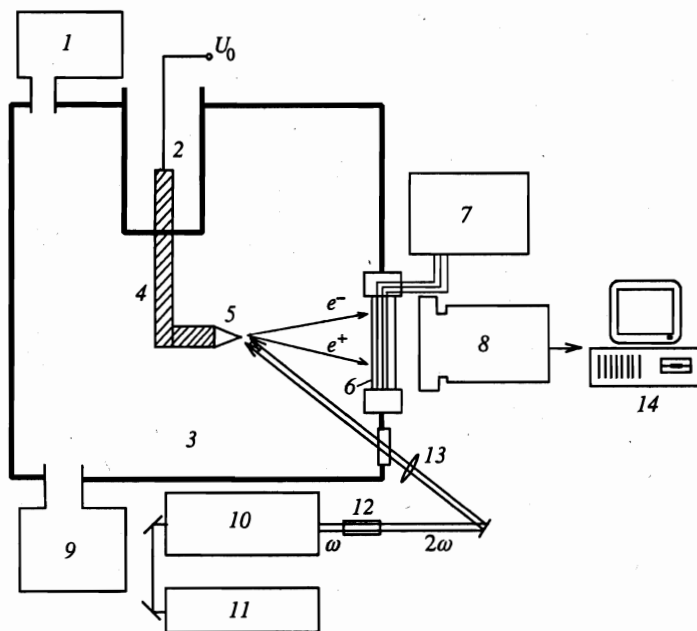


Рис. 1. Схема лазерного фотоэлектронного микроскопа, оборудованного фемтосекундным титан-сапфировым лазером: 1 — система напуска газа; 2 — охлаждающая система на жидком азоте; 3 — вакуумная камера; 4 — электрод; 5 — изучаемое наноострие; 6 — микроканальные пластины и фосфоресцирующий экран; 7 — блок питания; 8 — камера с ПЗС-матрицей; 9 — система откачки; 10 — фемтосекундный титан-сапфировый лазер; 11 — аргоновый лазер; 12 — кристалл KDP; 13 — фокусирующая линза; 14 — система обработки данных «Argus-50»

изображение иглы. Увеличение $K = L/\gamma r_c$, где γ — численный фактор, возникающий из-за отличия геометрии системы от простейшего сферического конденсатора и равный 1.5–2 (см. любую монографию по полевой электрон-ионной микроскопии, для примера [7, 8]). При исследовании фотоэлектронного, а не возникающего при полевой эмиссии изображения острия иглы потенциал иглы уменьшают до уровня, когда туннельная эмиссия электронов из острия равна нулю, при этом электроны испускаются исключительно за счет внешнего фотоэффекта в материале иглы, вызванного излучением второй гармоники титан-сапфирового лазера (параметры лазера указаны во Введении). Как и в случае полевой эмиссии, электрическое поле вокруг острия направляет эмитированные фотоэлектроны на детектор, формируя с таким же увеличением фотоэлектронное, а не полевое изображение острия.

Более детальное описание лазерного проекционного фотоэлектронного микроскопа может быть найдено в статье [1].

Движение эмитированных фотоэлектронов в радиальном электрическом поле проекционного микроскопа может быть легко рассчитано с учетом закона сохранения углового момента [7, 8]:

$$p_\theta = m r^2 \dot{\theta} = \text{const} = m r_c v_0,$$

где m — масса электрона, $v_0 = \sqrt{2E_0/m}$ — начальная скорость поперечного движения

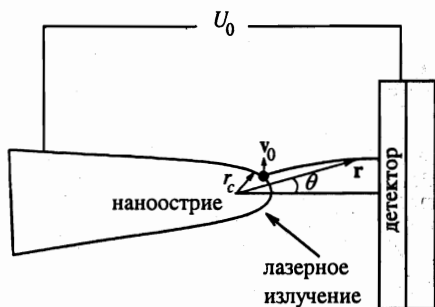


Рис. 2. Иллюстрация движения частиц в микроскопе (не в масштабе) и его пространственная разрешающая способность

этого электрона, E_0 — начальная энергия электрона, θ — угол между r и осью симметрии системы (рис. 2). Опуская несколько простых шагов, можно записать следующее выражение для диаметра пятна, которое представляется как изображение эмитирующего точечного источника на детекторе:

$$d = 2L\theta = 4\gamma r_c \sqrt{E_0/eU_0}. \quad (1)$$

Та же формула может быть использована для оценки пространственного разрешения микроскопа, при этом необходимо помнить, что в расчете нужно использовать среднюю, а не максимальную энергию. Выражение (1) для значения $E_0 = 0.75$ эВ — это половина разности между энергиями двух квантов лазерного излучения ($2h\nu = 6.04$ эВ) и работой выхода кремния 4.5 эВ [9], $r = 20$ нм и $U_0 = 1$ кВ, — дает значение $d \approx 3$ нм.

Заметим, что это значение близко к теоретическому пределу разрешения проекционного микроскопа, определяемому принципом неопределенности Гейзенберга [7, 8]. В самом деле, электрон, эмитированный с площади диаметром d_0 поверхности острия, будет иметь, в соответствии с (1), скорость поперечного движения $v_0 \sim h/2md_0$ и будет изображен на детекторе как окружность диаметром $\gamma r_c \sqrt{h/med_0^2 U_0}$. Общий размер эмитирующей области, таким образом, будет равен

$$d = \sqrt{(Kd_0)^2 + 2\gamma h^2/med_0^2 U_0}. \quad (2)$$

После минимизации этого размера как функции d_0 получим следующую оценку максимально достижимого пространственного разрешения:

$$d_{lim} = 2(\gamma h^2/med_0^2 U_0)^{1/4}. \quad (3)$$

Для наших экспериментальных параметров $d_{lim} \approx 1$ нм, т. е. фундаментальный предел разрешения действительно того же порядка, что и оценка пространственного разрешения (3) для микроскопа.

3. ЭКСПЕРИМЕНТ С КРЕМНИЕВЫМИ ОСТРИЯМИ: ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ И АНАЛИЗ

Высокопроводящие монокристаллические кремниевые микроострия были выращены на грани (111) кремниевого стержня размером $1 \times 1 \times 100$ мм³ в Институте кристаллографии РАН (Москва). Ростовая грань была отполирована и протравлена в растворе

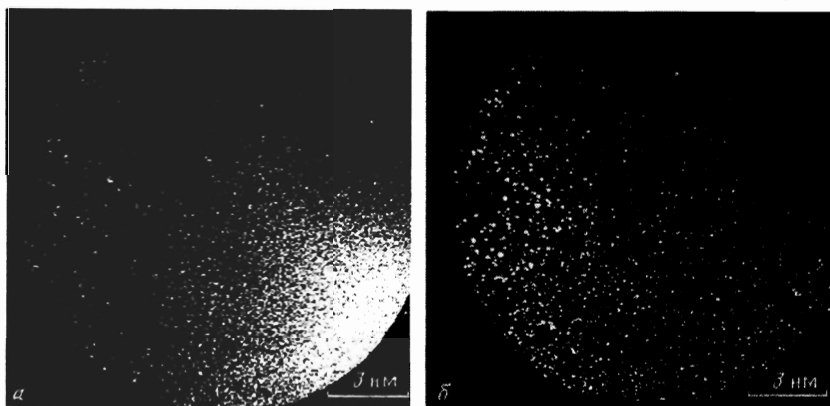


Рис. 3. Эмиссионные изображения ультраострых кремниевых наностроек с радиусом кривизны 20 нм: *a* — лазерное фотоэлектронное изображение, $U_{tip} = 1.0$ кВ, $I \approx 3 \cdot 10^6$ Вт/см², *b* — изображение полевой эмиссии, $U_{tip} = 1.5$ кВ

HF-HNO₃. Ее размер после подготовки к выращиванию был равен около 0.5×0.5 мм². Выращенные микроострия были вначале заострены при помощи мокрого травления, затем они были подвержены повторному температурному окислению с последующим удалением оксида HF. Приготовленные острия высотой 100 мкм имели радиус кривизны меньше 25 нм (острота игл проверялась при помощи электронного микроскопа высокого разрешения, в некоторых случаях острия были настолько острыми, что на кончике иглы можно было видеть даже одиночные атомы кремния [10]). Более подробно методики роста и процедуры заострения описаны в [10].

Лазерное фотоэлектронное изображение ультраострого кремниевого острия показано на рис. 3а. Потенциал острия U_{tip} был недостаточен для полевой эмиссии из наностроек, при этом фототок практически не зависел от потенциала острия и имел квадратичную зависимость от интенсивности излучения (рис. 4). Фототок не наблюдался при облучении импульсами первой гармоники фемтосекундного лазера на титанате сапфира (длина волны 820 нм, энергия фотона 1.56 эВ) вплоть до интенсивностей порядка 10^9 Вт/см².

Эти экспериментальные наблюдения однозначно указывают на тот факт, что фотоэлектронные изображения игл обусловлены двухфотонной фотоэмиссией кремния под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов с энергией квантов 3.02 эВ, а не, например, индуцированной лазером полевой эмиссией кремния, потому что в последнем случае зависимость фототока от потенциала острия была бы намного более резкая, чем квадратичная (такие данные приведены, например, в [11]). Этот вывод вполне согласуется с известными данными по работе выхода кремния $W = 4.5$ эВ [9], так же как и с предыдущими работами по линейному и нелинейному внешнему фотоэффекту в кремнии (см., например, [12, 13] и ссылки, цитируемые там).

Изображение того же самого кремниевого острия, полученное без лазерного облучения за счет полевой эмиссии при более высоком потенциале острия, показано на рис. 3б. В обоих изображениях отсутствует хорошо развитая структура, причем это характерно

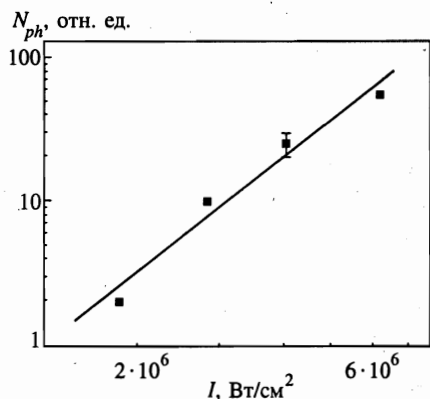


Рис. 4. Фотоэлектрический ток N_{ph} (интегрированный по всему изображению) как функция интенсивности I второй гармоники титан-сапфирового лазера, облучающего кремниевое острие

для всех изученных кремниевых острий. Мы полагаем, что отсутствие четкой структуры связано с аморфным характером поверхности острия. При этом, в отличие от случая хорошо развитой кристаллической структуры поверхности, локальные изменения значений работы выхода намного меньше, и полевые электронные (полевые ионные) изображения не так хорошо структурированы [7, 8]. Такое предположение согласуется с отсутствием высококачественных (с высоким разрешением) изображений в полевом ионном микроскопе этих ультраострых кремниевых игл (было сделано много попыток их наблюдения). Для получения хорошо выраженной кристаллической структуры кремниевое острие необходимы тщательный тепловой отжиг и процедура испарения полем в сверхвысоком вакууме [8, 14].

В то же время для одного из изучаемых кремниевых острий мы наблюдали четкое отличие лазерного фотоэлектронного изображения от полученного с помощью полевой эмиссии (рис. 3). В фотоэлектронном изображении видно яркое пятно, которое отсутствует в изображении полевой эмиссии. Учитывая увеличение микроскопа в данном случае, можно заключить, что размер наблюдаемого объекта не превышает 3 нм. Мы полагаем, что это пятно вызвано наличием сильнопоглощающего дефекта (или нескольких таких дефектов) около поверхности кремниевое острия (глубина выхода фотоэлектронов для кремния оценена как 1.2 нм [12]). Мы имеем в виду примеси, которые могут фотоионизоваться одно- или многофотонным образом под воздействием излучения с длиной волны 410 нм более эффективно, чем чистый беспримесный кремний. Фотоионизация таких примесей может привести к локальному (вблизи примеси) существенному увеличению фототока из кремниевое острия, что и приведет к появлению дополнительного яркого пятна на фотоэлектронных изображениях. Возможность наблюдения одиночных светопоглощающих центров при помощи техники лазерной фотоэлектронной проекционной микроскопии уже продемонстрирована для кристаллов $\text{LiF} : \text{F}_2$, где одиночные дефекты в решетке LiF были видны на фотоэлектронных изображениях острий как яркие пятна с размерами, определяемыми пространственной разрешающей способностью микроскопа [1, 2].

Используя возможности нашей системы регистрации (Argus-50), мы измерили также локальную зависимость фототока от интенсивности облучения для яркого фотоиндуцированного пятна на рис. 3а; при этом наблюдалась квадратичная зависимость $N_{ph}(I)$; аналогичная зависимость наблюдалась для суммарного тока (рис. 4).

Различные примеси на поверхности острия могут проявляться в виде ярких пятен в изображении полевой эмиссии, связанных с эффектами резонансного туннелирования электронов через незанятые примесные энергетические уровни (см., например, [15, 16] и ссылки, цитируемые там). Этого не происходило в нашем случае, что, по всей вероятности, можно объяснить тем фактом, что примесь (дефект) размещена где-то в более глубоких слоях острия, а не непосредственно на поверхности. В этом случае такой центр невидим для полевой эмиссии, но видим для внешнего фотоэлектрического эффекта.

Для кремния известно множество различных типов примесей и дефектов (см., например, [17, 18] и ссылки, цитируемые там), но в настоящее время мы не имеем достаточной информации, чтобы связать наблюдаемое яркое пятно с каким-либо определенным типом дефекта.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОГО ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДВУХФОТОННОГО ВНЕШНЕГО ФОТОЭФФЕКТА

В этой части мы бы хотели заострить внимание на том, что рассматриваемый метод дает также возможность довольно легко и с высокой точностью определить абсолютное значение коэффициента двухфотонного фотоэффекта β_2 для изучаемых материалов. Мы определяем β_2 как коэффициент, который связывает поток фотоэлектронов при двухфотонной фотоэмиссии N_{ph}^{pulsed} [фотоэлектрон/см²·с] с импульсным световым потоком P [фотон/см²·с]: $N_{ph}^{pulsed} = \beta_2 P^2$. Действительно, площадь S области, из которой собраны фотоэлектроны, определяется геометрией микроскопа (расстояние между острием и детектором $L = 10$ см, рабочая область микроканальной пластины имеет диаметр $a = 32$ мм) и может быть легко вычислена:

$$S = (\xi\pi/4)(\gamma a r_c/L)^2 \simeq 0.3r_c^2.$$

Это соотношение просто отражает факт, что размер этой области равен размеру a рабочей области микроканальной пластины, деленному на K ; коэффициент ξ близок к единице и учитывает, что поверхность острия не плоская, а полусферическая (из элементарной геометрии просто вычислить, что для наших экспериментальных условий величина $\xi \simeq 1.03$, так что ею можно пренебречь), пространственными изменениями K можно пренебречь [7, 8]. Хотя размеры эмитирующей области малы, они обычно намного больше типичного значения глубины выхода фотоэлектронов l_{esc} изучаемых материалов (последняя обычно находится в пределах 0.1–10 нм [6], например для кремния $l_{esc} = 1.2$ нм [12]). По этой причине наши результаты можно сравнить с результатами, полученными «классическими» экспериментальными методами, основанными на облучении плоских поверхностей сфокусированным лазерным лучом (см., например, [13, 19, 20] и ссылки, цитируемые там).

Интенсивность лазерного излучения I также может быть легко измерена с высокой точностью, потому что сильная фокусировка в описанных экспериментах не используется. При работе в режиме счета фотоэлектронов при 100-процентной эффективности микроканальной пластины (в случае необходимости можно ввести соответствующий коэффициент) общее число фотоэлектронов в секунду легко измеряется:

$$N_{ph} = \beta_2 P^2 S f \tau = \beta_2 I_0^2 S / (h\nu)^2 f \tau. \quad (4)$$

Для простоты мы ввели здесь среднюю интенсивность лазерного излучения I_0 [Вт/см²], непосредственно измеренную в эксперименте: $P = I_0/h\nu f\tau$. Таким образом, при измерении значения N_{ph} легко вычислить значение β_2 , для наших экспериментальных условий:

$$\beta_2 = N_{ph}(h\nu)^2 f\tau/I_0^2 S = 7.65 \cdot 10^{-43} N_{ph}/I_0^2 S. \quad (5)$$

Используя формулу (5), мы определили для кремния коэффициент двухфотонного внешнего фотоэффекта при воздействии света с длиной волны 410 нм (усредненный): $\beta_2 = 1.5 \cdot 10^{-32}$ см²·с. Такое значение соответствует хорошо известному значению аналогичного коэффициента для длины волны 355 нм: $\beta_2 = 2.5 \cdot 10^{-32}$ см²·с [13].

Измеренный нами коэффициент β_2 лежит в том же диапазоне, что и другие известные значения коэффициентов двухфотонного фотоэффекта для полупроводников и диэлектриков [13, 19, 20]. Это означает, что яркие фотоэлектронные изображения могут быть зарегистрированы также и для этих материалов с помощью фемтосекундного лазера на титан-сапфире, а фотоэлектронный микроскоп, оборудованный таким лазером, становится универсальным инструментом, пригодным для изучения фактически любого металла, полупроводника или диэлектрика. Наш подход имеет дополнительное преимущество по сравнению с другими «классическими» методами измерения внешнего фотоэффекта, потому что мы измеряем не только усредненное значение коэффициента β_2 , но и его локальные значения (с пространственным разрешением до 3 нм). Отметим, что мы пренебрегли отражением света от изучаемой поверхности и изменением угла световой сферы при вычислении значения β_2 , но такое пренебрежение типично для всех методов измерения коэффициента внешнего двухфотонного фотоэффекта.

5. ВЫВОДЫ

Таким образом, приведенные данные убедительно показывают широкие возможности, открывающиеся при использовании фемтосекундных лазеров с мегагерцовой частотой повторения импульсов в лазерной фотоэлектронной проекционной микроскопии: это дает возможность не только получать изображения с ультравысоким пространственным разрешением для широкого класса образцов, но и проводить точные количественные измерения внешнего фотоэффекта. Более того, достигнуто наилучшее на настоящее время пространственное разрешение фотоэлектронного микроскопа (3 нм), близкое к теоретическому значению.

Такие исследования несомненно будут полезными при анализе наноструктур в материалах, измерении локальных значений работы выхода, концентраций дефектов и т. д. Мы полагаем, что двухфотонная фемтосекундная лазерная проекционная микроскопия будет использоваться также для прямого детектирования биомолекул в специально подготовленных матрицах (таких как парафины или их аналоги), как это было кратко упомянуто во Введении.

Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, Министерством обороны США и грантом CRDF RP2-154. Авторы благодарны Hamamatsu Photonics К. К. (Япония) за предоставление необходимого экспериментального оборудования, и также В. В. Жирнову и Е. И. Гиваргизову за изготовление кремниевых острий.

Литература

1. V. N. Konopsky, S. K. Sekatskii, and V. S. Letokhov, *Opt. Comm.* **132**, 251 (1996).
2. С. К. Секацкий, В. С. Летохов, *Письма в ЖЭТФ* **65**, 465 (1997).
3. V. S. Letokhov, in: *Laser Spectroscopy IX*, ed. by M. S. Feld, J. E. Thomas, and A. Mooradian, Academic Press, New York (1989), p. 494.
4. V. S. Letokhov and S. K. Sekatskii, *Appl. Phys. B* **55**, 177 (1992).
5. Staib Instrumente GmbH, Langenbach, Germany, Model PEEM-350.
6. O. H. Griffith and G. F. Rempfer, *Adv. Opt. Electr. Micr.* **10**, 269 (1987).
7. R. Gomer, *Field Emission and Field Ionization*, Harvard Univ. Press, Harvard, USA (1961).
8. T. T. Tsong, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1990).
9. R. M. Broudy, *Phys. Rev. B* **1**, 3430 (1970).
10. E. I. Givargizov, *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**, 449 (1993).
11. V. N. Konopsky, V. V. Zhirnov, N. S. Sokolov et al., *J. de Phys. C* **5-6**, 129 (1996).
12. C. Sebenne, D. Bolmont, G. Guichar, and M. Balkanski, *Phys. Rev. B* **12**, 3280 (1975).
13. T. L. F. Leung and H. M. van Driel, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 683 (1984).
14. H. M. Liu and T. T. Tsong, *J. Appl. Phys.* **63**, 1532 (1987).
15. J. W. Gadzuk, *Phys. Rev. B* **47**, 12832 (1993).
16. V. N. Konopsky, S. K. Sekatskii, and V. S. Letokhov, *J. de Phys. C* **5-6**, 125 (1996).
17. *Deep Centers in Semiconductors*, ed. by S. T. Pantelides, Gordon and Breach Sci. Publ., New York (1986).
18. J. Bourgoin and M. Lannoo, *Point Defects in Semiconductors*, Springer, Berlin (1983).
19. Е. Ф. Лазнева, *Лазерная десорбция*, Изд-во Ленинградского университета, Ленинград (1990).
20. E. M. Logothetis and P. L. Hartman, *Phys. Rev.* **187**, 460 (1969).