

ЛАЗЕРНАЯ ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ФОТОЭМИССИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ КАПИЛЛЯРНЫХ НАНООСТРИЙ СО СВЕРХВЫСОКИМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

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

*Институт спектроскопии Российской академии наук
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 19 мая 2005 г.

При помощи нанолокализованного электронного пучка, эмитированного кремниевыми нанотрубками, получено изображение апертуры кварцевого 100-нм капилляра. Такой микрокапилляр, но уже с никелевым покрытием, использован в качестве острия для визуализации помещенных на нем органических наноструктур методом фотоэлектронной фемтосекундной лазерной проекционной микроскопии. При этом зависимость фотоэлектронного сигнала от плотности энергии фемтосекундного лазерного импульса изменяется после нанесения на острие наноконструкций органического соединения. Анализ фотоэмиссионного изображения микрокапилляра показывает, что в эксперименте достигнуто пространственное разрешение, равное 5 нм.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие оптических методов, не ограниченных дифракционным пределом, представляет большой интерес для изучения наноконструктивных материалов. В рамках нанооптики достижение нанометрового пространственного разрешения является первостепенной задачей [1]. Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия (SNOM) в стандартном исполнении основана на использовании субволновой апертуры, сквозь которую освещается образец [2]. Рассеянный образцом свет регистрируется детектором. Для формирования изображения исследуемую наноструктуру помещают на сканируемой подложке вблизи субволнового отверстия на расстоянии в несколько нм. В большинстве случаев достигнутое таким способом разрешение лежит в диапазоне между 30 и 100 нм. Отметим, что развиваются также методы безапертурной ближнепольной микроскопии.

Сверхвысокое пространственное разрешение в нанооптике может быть обеспечено комбинацией проекционной эмиссионной микроскопии с селективными лазерными фотоэмиссионными методами [3].

В этой геометрии поверхность острой иглы с радиусом кривизны много меньшим λ (длины волны лазера) проецируется на позиционно-чувствительный детектор за счет радиального движения эмитированных из острия под действием лазерного излучения заряженных частиц (для фотоэлектронов глубина выхода обычно равна нескольким нм [4]). В результате в плоскости детектора получается увеличенное до макроскопических размеров (несколько см) фотоэмиссионное изображение поверхности облучаемого нанострия. Использование лазерных импульсов фемтосекундной длительности является важным, поскольку позволяет осуществить эффективную лазерно-индуцированную фотоэмиссию без существенного теплового нагрева образца.

Капиллярное нанострие имеет ряд преимуществ по сравнению с классической, топографически более простой, иглой. Во-первых, в этом случае изображение апертуры (под апертурой понимаем здесь сквозное отверстие) микрокапилляра может быть использовано в качестве удобного реперного сигнала. Во-вторых, острая игла с углублением в центральной части интересна тем, что такое углубление является перспективной наноямой для органического нанокластера. При этом наличие

*E-mail: isanfemto@yandex.ru

правильно подобранной наноямы, характерный размер которой можно изменять за счет напыления на капилляр тонкой пленки определенной толщины, будет естественным образом препятствовать блужданию облучаемой органической наноструктуры по поверхности. В-третьих, через апертуру можно подводить к образцу дополнительно электроны, тем самым осуществляя подзарядку при исследовании слабопроводящей наноструктуры в режиме фотоэлектронной проекционной микроскопии. Следует отметить, что нанолокализованный электронный пучок на выходе из микрокапилляра, получаемый с помощью внутреннего холодного катода, можно использовать также для визуализации апертуры самого капилляра.

Целью данной работы является микроскопия диэлектрической апертуры и органической наноструктуры на кончике 100-нм кварцевого капилляра. В следующем разделе описаны экспериментальная техника и способы приготовления nanoострий. Затем приведены результаты, полученные с кварцевым микрокапилляром при использовании фемтосекундного лазерного излучения и нанолокализованного электронного пучка. В Заключении обсуждаются экспериментальные результаты.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Схема лазерного проекционного микроскопа представлена на рис. 1. В установке безмасляный вакуум на уровне 10^{-7} мм рт. ст. создается магнито-разрядным насосом «Норд» (производство России). Острая игла и позиционно-чувствительный детектор заряженных частиц являются

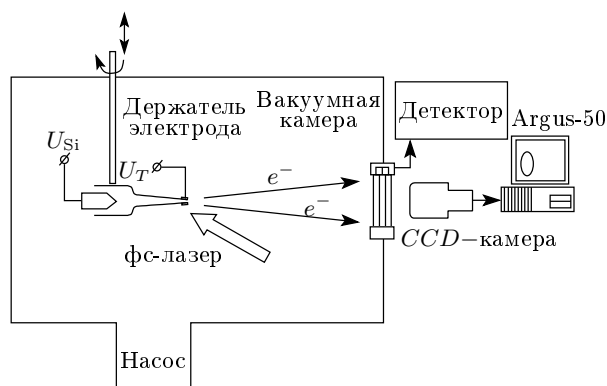


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки

ключевыми элементами такого микроскопа. Позиционно-чувствительный детектор (Hamamatsu Photonics К. К., Япония) включает в себя пару микроканальных пластин диаметром 28 мм и люминофорный экран. Сигнал с люминофора регистрируется видеокамерой и затем передается на компьютер, где обрабатывается с использованием процессора Argus-50.

Для создания острия использованы коммерчески доступные 100-нм кварцевые (μ TIPTM, WPI, Израиль) и 1-мкм стеклянные (Пушино, Россия) микрокапилляры. Во вспомогательной вакуумной камере (не показана на рис. 1) с помощью магнетрона (производство России) можно нанести на кончик такого капилляра слой никеля, толщина которого определяется экспозицией напыления. Последующий процесс приготовления органических наноструктур на поверхности острия заключается в следующем. Покрытый никелем микрокапилляр обмакивается в раствор молекул органического красителя C153 (Кумарин-153) в этиловом спирте (в эксперименте используется концентрация $n_{C153} \approx 2.4 \cdot 10^{19}$ см⁻³), а затем высушивается. Заметим, что используемый органический краситель принадлежит к семейству перспективных хромофоров для биологических макромолекул [5].

Приготовленный образец крепится к специальному вакуумному вводу с использованием переходного металлического кольца. С тыльной стороны в основание капилляра вставлен жгут кремниевых нанотрубок, образующих внутренний эмиттер электронов. Острие и эмиттер снабжены отдельными электрическими вводами. Внутри основной вакуумной установки собран модуль (микрокапилляр + внутренний холодный эмиттер) ориентирован острием к позиционно-чувствительному детектору заряженных частиц. Специальный вакуумный ввод позволяет при необходимости изменить ориентацию острия в пределах $\pm 10^\circ$, а также его положение по высоте (рис. 1). В большинстве измерений расстояние между кончиком и детектором составляет приблизительно $L = 7$ см.

В эксперименте использовано фемтосекундное лазерное излучение (длина волны $\lambda \approx 400$ нм, длительность импульса $\tau_p \approx 100$ фс, частота следования импульсов $f \approx 76 \cdot 10^6$ имп./с). Отметим, что 400-нм свет эффективно поглощается молекулами органического красителя C153 [6]. Для получения 400-нм излучения фундаментальное 800-нм излучение от фемтосекундного генератора (разработка ООО «Авеста», Россия), накачиваемого непрерывным лазером Millenia (Spectra Physics, США),

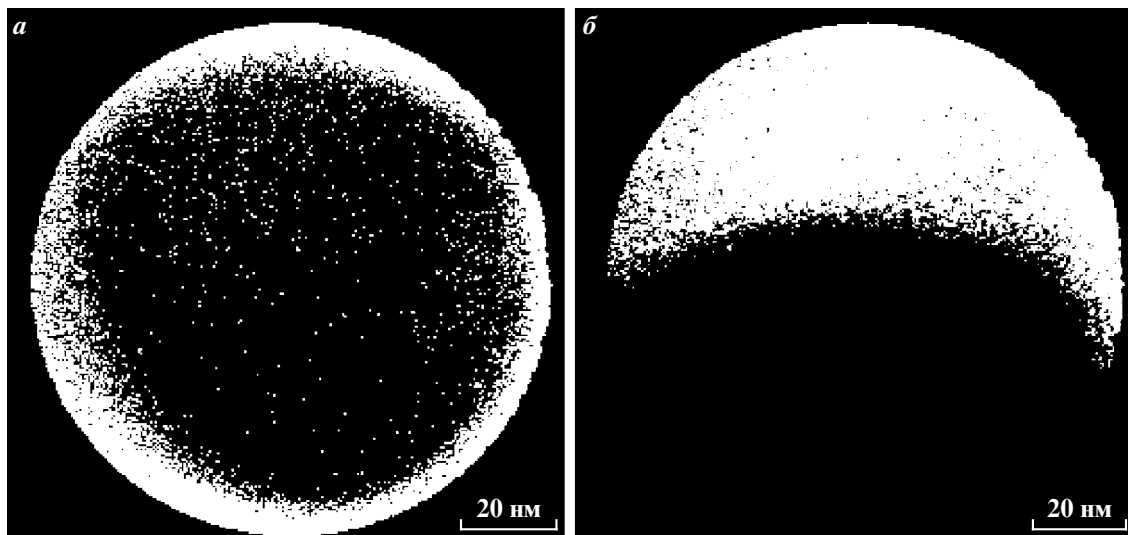


Рис. 2. Изображение апертуры 100-нм кварцевого капилляра, полученное с помощью нанолокализованного пучка электронов: *a* — при нормальной ориентации наноострия, *b* — при смещенном положении острия

фокусируется в нелинейный кристалл ВВО, где осуществляется генерация второй гармоники. Энергия импульса второй гармоники равна приблизительно 0.3 нДж и может быть ослаблена с помощью нейтрального металлического фильтра. Фокусировка лазерного пучка осуществляется внешней кварцевой линзой с фокусным расстоянием $f_L \approx 12$ см. Излучение подводится к острию через вакуумное окно.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На первом этапе выполнены измерения с ненапыленным 100-нм кварцевым микрокапилляром. Для этого на внутренний эмиттер прикладывается отрицательный электрический потенциал $U_{Si} = -1.6$ кВ, а на диэлектрическое острие потенциал не подается (рис. 1). При этом на позиционно-чувствительном детекторе регистрируется пучок электронов от кремниевых нанотрубок, пропускаемый сквозь апертуру капилляра. Распределения электронной плотности, полученные для двух ориентаций острия относительно детектора, представлены на рис. 2.

Кольцеобразное распределение эмиссионного тока (рис. 2*a*) может быть объяснено на основании следующих несложных качественных рассуждений. Для упрощения заменим микрокапилляр на конусообразный цилиндр с большим аспектным отношением (рис. 3). Разумно предположить, что встроенный катод с нанотрубками испускает электроны в широкий телесный угол (порядка 1 ср). При этом доля

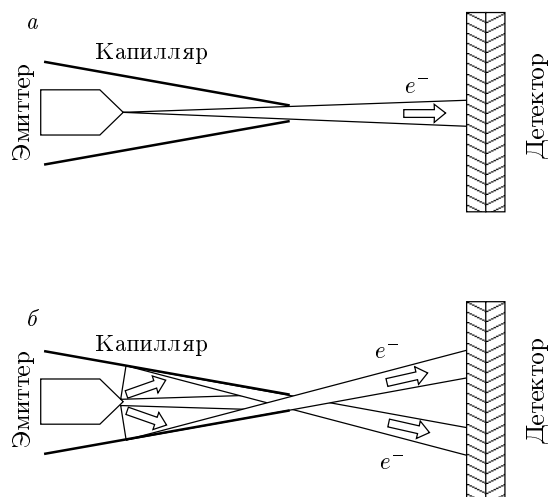


Рис. 3. Схема, поясняющая формирование нанолокализованного электронного пучка на выходе из микрокапилляра: *a* — при бесстолкновительном движении эмитированных электронов, *b* — в результате неупругих отражений от стенок капилляра

электронов, которые вылетают из такого цилиндра без столкновений со стенками (рис. 3*a*), невелика. Эта величина пропорциональна d^2 , где d — диаметр апертуры. Основная же часть эмитированного электронного пучка попадает на стенки в непосредственной близости от эмиттера (рис. 3*b*). Электроны, полученные в результате неупругого отражения и вторичной электронной эмиссии [7, 8] на внутренней по-

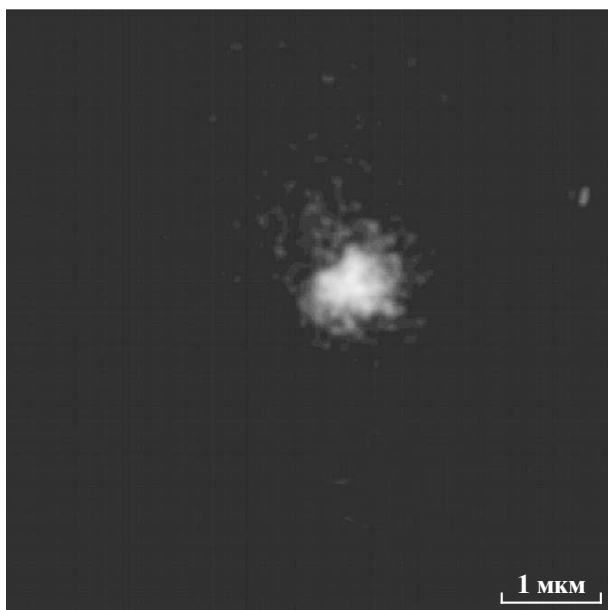


Рис. 4. Изображение апертуры 1-мкм стеклянного капилляра, полученное с помощью эмитированного нанотрубками пучка электронов

верхности микрокапилляра и не испытавшие далее столкновений со стенками, вносят, на наш взгляд, основной вклад в детектируемый сигнал для 100-нм острия. Легко понять с помощью рис. 3б, что распределение электронной плотности в этом случае должно иметь форму кольца, что и наблюдается в эксперименте. Заметим, что уменьшение кинетической энергии электронов при многократных неупругих столкновениях со стенками приведет к существенному падению эффективности регистрации таких электронов, поэтому в первом приближении их можно не учитывать.

Коэффициент увеличения при выполненном измерении нетрудно определить из приведенных экспериментальных данных. Он равен приблизительно $M_E \approx 3 \cdot 10^5$. Анализ электронного распределения, представленного на рис. 2б, позволяет оценить также достигнутое пространственное разрешение. Величина размытия внутренней части кольца составляет $v \approx 1.5$ мкм. На основании этого пространственное разрешение равно $v/M_E \approx 5$ нм.

При пропускании электронного пучка сквозь 1-мкм стеклянный капилляр распределение электронной плотности в плоскости детектора получается другим (рис. 4). Действительно, согласно нашей модели (рис. 3б), величина сигнала, обусловленного бесстолкновительным вылетом эмитирован-

ных электронов из микрокапилляра, должна быть на два порядка больше для 1-мкм отверстия по сравнению с предыдущим случаем. Отсутствие же кольцеобразного сигнала на рис. 4 связано с тем, что соответствующие электроны не попадают на детектор, так как размер кольца в эксперименте больше диаметра микроканальной пластины. Невысокое качество представленного изображения может быть следствием низкого пространственного разрешения на уровне 100 нм, а также неоднородности поперечного сечения пучка эмитированных электронов. Предполагая, что пятно на рис. 4 является изображением 1-мкм апертуры, можно оценить коэффициент увеличения, который в этом случае приблизительно равен величине $M_{EG} \approx 5 \cdot 10^3$. Отметим, что электронный пучок, полученный таким способом, характеризуется достаточно неплохой расходимостью, приблизительно равной $\alpha \approx 4 \cdot 10^{-2}$ рад.

Нанолокализованный пучок электронов на выходе из 100-нм капилляра может быть использован для визуализации наноструктур, закрепленных вблизи такого острия, путем создания тенеграмм. Подчеркнем, что существует также возможность генерации ультракороткого цуга электронов посредством облучения внутреннего катода (в качестве холодного катода целесообразно использовать единичную острую иглу) лазерными фемтосекундными импульсами. Это позволит осуществить электронную микроскопию наноструктуры с высоким временным разрешением и, например, использовать такой нанолокализованный пучок для электронного возбуждения образца в сочетании с фемтосекундным лазерным излучением.

На втором этапе с помощью лазерного излучения получены фотоэмиссионные изображения двух 100-нм кварцевых микрокапилляров, покрытых слоем никеля различной толщины (рис. 5). Толщина напыленного слоя составляет 25 нм в первом случае (рис. 5а) и 40 нм во втором (рис. 5б). Поэтому разница в диаметрах апертур приблизительно равняется величине $\Delta d \approx 30 \pm 5$ нм, что будет использовано в последующем анализе. В эксперименте $U_{Si} = 0$ (внутренний катод выключен), а к острию прикладывается невысокий отрицательный потенциал $U_T = -300$ В, который необходим для эффективной регистрации эмитированных фотоэлектронов. Заметим, что детектируемый фотоэлектронный сигнал зависит линейным образом от плотности энергии лазерного излучения (рис. 6а). Это связано с тем, что внешнее статическое поле ($F \sim U_T/3d \approx 1$ В/нм) уменьшает работу выхода $e\varphi_{WF}$, которая для никеля составляет величину,

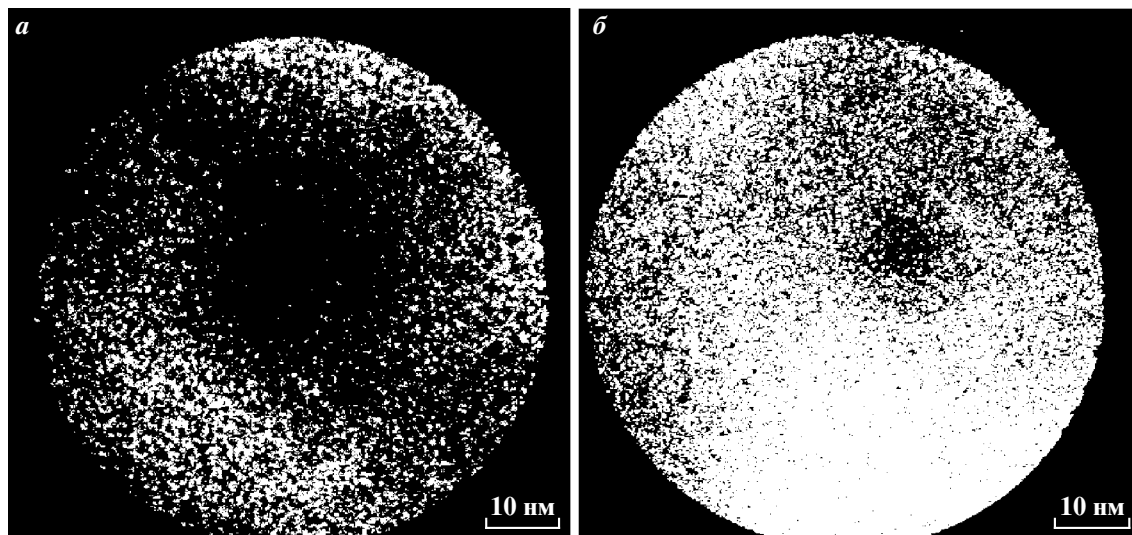


Рис. 5. Фотоэлектронное изображение кварцевого 100-нм капилляра с напыленным слоем никеля толщиной 25 нм (при времени наблюдения $t \approx 1.5$ мин) (а) и толщиной 40 нм (при времени наблюдения $t \approx 3$ мин) (б)

равную $e\varphi_{WF} \approx 4.6$ эВ [7], и тем самым позволяет осуществить однофотонную электронную эмиссию с металлической поверхности 400-нм квантом света.

Для анализа полученных изображений необходимо сначала определить коэффициент увеличения микроскопа M_L . Вычислим его по формуле, которая получена на основе выражения для коэффициента увеличения классического эмиссионного проекционного микроскопа [9]:

$$M_L \approx \frac{L}{\eta r \theta}, \quad (1)$$

где r — радиус острия, а множитель $\theta \approx 1.5$ [9]. В этом выражении дополнительный множитель η обусловлен отличием поля от радиального вблизи апертуры микрокапилляра. Он учитывает сжатие изображения центральной области капилляра за счет сходящихся силовых линий. Предполагая, что $\eta \approx 2$, коэффициент увеличения приблизительно равняется величине $M_L \approx 4.7 \cdot 10^5$. Далее мы проверим справедливость этой оценки.

Пространственное разрешение микроскопа связано с наличием у эмитированного электрона поперечной по отношению к статическому электрическому полю вблизи острия начальной скорости v . Действительно, электрон, обладающий ненулевой начальной энергией $E_0 = mv^2/2$, регистрируется на детекторе с пространственной неопределенностью

$$\delta \approx 2L(E_0/eU_T)^{1/2}. \quad (2)$$

При $E_0 \leq 0.1$ эВ ошибка измерения приблизительно равна $\Delta \approx \delta/M_L \leq 5$ нм. Это должно позволить проводить измерения наноструктур, обладающих характерным размером вплоть до размеров приблизительно 5–10 нм, что достаточно для визуализации небольших кластеров развиваемым методом.

На основании формулы (1) выполним анализ фотоэмиссионных изображений, представленных на рис. 5. В результате получаем, что диаметры апертур составляют величины $d_{25 \text{ нм}} \approx 35 \pm 5$ нм (рис. 5а) и $d_{40 \text{ нм}} \approx 11 \pm 5$ нм (рис. 5б) соответственно для 25-нм и 40-нм напыления. Таким образом, разница в диаметрах отверстий равна $\Delta d \approx 24 \pm 7$ нм, что совпадает в пределах указанных ошибок с величиной, полученной ранее на основании соотношения между размером отверстия и толщиной напыления. Достаточно хорошее совпадение свидетельствует в пользу сделанных нами ранее предположений.

Фотоэмиссионное изображение металлизированного капиллярного наноструя после нанесения на него органических наноструктур представлено на рис. 7. Вероятность фоторазложения молекулы на такой подложке существенно уменьшается, так как на металлической поверхности происходит быстрое тушение возбужденных электронных молекулярных состояний [10, 11]. При облучении подготовленного образца фемтосекундным излучением наблюдается квадратичная зависимость фотоэлектронного тока от плотности энергии лазерного импульса (рис. 6б). Согласно работе [12], потенциал ионизации моле-

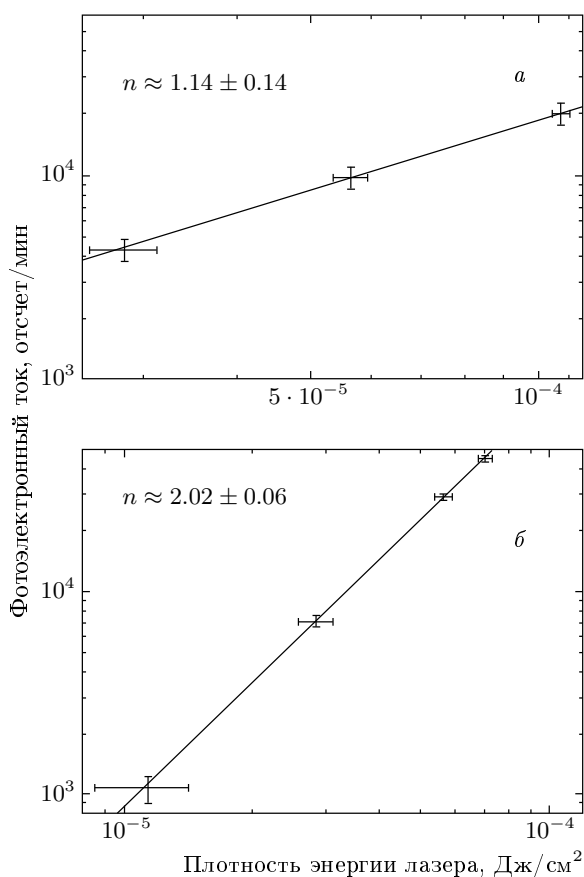


Рис. 6. Зависимость фотоэлектронного тока от плотности энергии лазерного импульса для капилляра, покрытого слоем никеля толщиной 40 нм (а) и металлизированного капилляра с нанесенным на поверхность раствором органического красителя Кумарин-153 (б). Экспериментальные результаты представлены точками. На рисунке также указаны ошибки измерений. Линии передают линейную (рис. 2а) и квадратичную (рис. 2б) зависимости фототока от плотности энергии лазерного излучения

кулы органического красителя составляет величину более 7 эВ, и для фотоотрыва электрона от такой молекулы требуется несколько квантов света с $\lambda = 400$ нм. Подчеркнем, что до нанесения органического соединения на острие зависимость фототока от плотности энергии лазерного импульса была линейной (рис. 6а).

Характерный размер органического наноконплекса, представленного на рис. 7, составляет несколько десятков нм. Для его визуализации использовано фемтосекундное излучение с энергией в импульсе $E = 0.16$ нДж. Наши измерения показывают, что при $E = 0.28$ нДж наноконплекс начинает

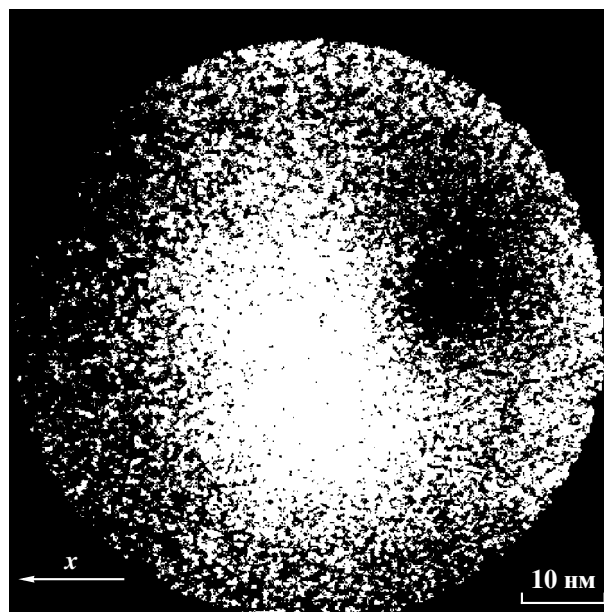


Рис. 7. Фотоэлектронное изображение острия микрокапилляра с органической наноструктурой на его поверхности

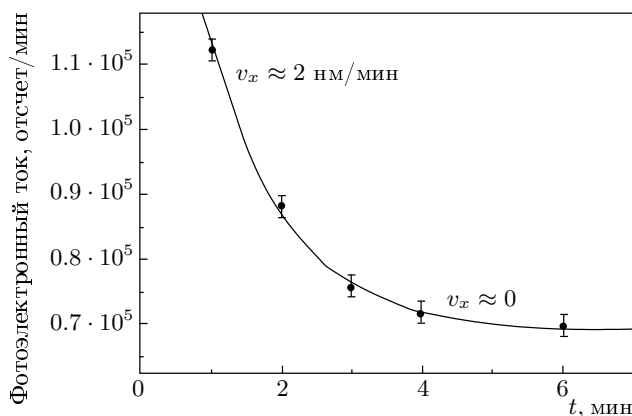


Рис. 8. Зависимость фотоэлектронного тока от времени при облучении образца лазерными импульсами с энергией равной 0.28 нДж. Экспериментальные данные (время накопления 30 с) представлены на рис. точками. На графике указаны ошибки измерений. Интерполяция экспериментальных данных представлена линией $y = 102000e^{-t/1.16} + 69000$, v_x — проекция скорости перемещения наноконплекса вдоль оси x (ось x определена на рис. 7)

перемещаться по поверхности острия. При этом также происходит уменьшение фотоэмиссионного тока, которое хорошо описывается экспоненциальной зависимостью от времени облучения (рис. 8). На наш взгляд, такое поведение является следствием

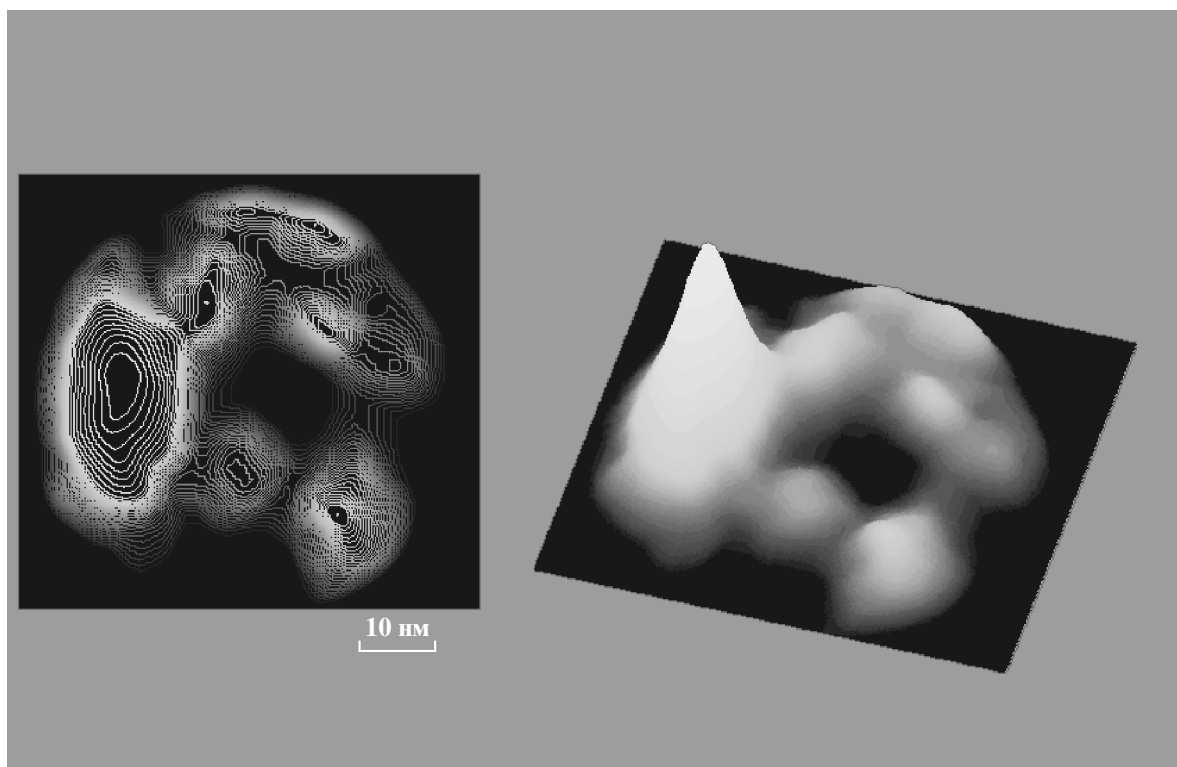


Рис. 9. Фотоэлектронное изображение переориентированного микрокапилляра с наноконplexами на поверхности острия. Используемый для построения рисунка контраст не позволяет передать изображение апертуры, которая находится в центральной части картины. На правой панели (которая дублирует левую панель рисунка и приведена для наглядности) высота трехмерной структуры соответствует величине фотоэлектронного сигнала

нагрева образца с сопутствующим процессом фоторазрушения или десорбции отдельных фрагментов органической наноструктуры.

При помощи вакуумного ввода (рис. 1) можно изменить ориентацию капилляра относительно детектора так, чтобы вывести изображение апертуры к центру детектора. Полученное фотоэмиссионное распределение представлено на рис. 9 (контраст, используемый для создания этого рисунка, не позволяет передать изображение самой апертуры). Обратим внимание, что изображения наноструктур с характерными размерами 5–10 нм являются тусклыми по сравнению с основным пятном (сигналом от приблизительно 20-нм органического комплекса). Это может быть связано с проявлением $\Delta \approx 5$ нм пространственного разрешения микроскопа. Действительно, в предельном случае с уменьшением размера нанобъекта (менее Δ) количество эмитированных электронов от объекта уменьшается, но характерный размер изображения остается неизменным.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе выполнена успешная визуализация органического наноконplexа и диэлектрической наноапертуры на острие 100-нм кварцевого капилляра. С помощью метода фемтосекундной фотоэлектронной проекционной микроскопии (с коэффициентом увеличения $M_L \approx 4.7 \cdot 10^5$) получено изображение приблизительно 20-нм структуры, состоящей из молекул органического красителя Кумарин-153. Показано, что при повышении энергии лазерного импульса происходит перемещение такого наноконplexа, сопровождаемое уменьшением его фотоэмиссионной способности. Такое уменьшение достаточно хорошо описывается экспоненциальной зависимостью с постоянной времени распада, приблизительно равной 1 мин. Подчеркнем, что визуализация 10-нм апертуры металлизированного острия с помощью лазерного излучения свидетельствует о достаточно высоком пространственном разрешении (на уровне $\Delta \approx 5$ нм), достигнутом в эксперименте.

Использование внутреннего холодного катода на основе массива кремниевых нанотрубок позволяет создать на выходе из диэлектрического 100-нм капиллярного острия нанолокализованный пучок электронов. С его помощью построено изображение апертуры кварцевого микрокапилляра. Коэффициент увеличения при этом составляет величину приблизительно равную $M_E \approx 3 \cdot 10^5$ (обратим внимание, что коэффициент увеличения и пространственное разрешение, полученные двумя методами, оказались близкими). Такой электронный пучок может быть использован для создания тенеграмм закрепленных вблизи апертуры наноструктур. Следует отметить, что облучение внутреннего эмиттера лазерными импульсами фемтосекундной длительности позволит получать нанолокализованный ультракороткий цуг электронов.

Авторы благодарят С. К. Секацкого за предоставленные кварцевые 100-нм микрокапилляры. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-02-16900-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Kawata, M. Ohtsu, and M. Irie, *Nano-Optics*, Springer, Berlin (2002).
2. M. Paesler and P. Moyer, *Near-Field Optics: Theory, Instrumentation and Application*, John Wiley & Sons (1996).
3. V. S. Letokhov and S. K. Sekatskii, in *Adv. in Laser Physics*, ed. by V. S. Letokhov and P. Meystre, Harwood Acad. Publishers, (2000), p. 85.
4. O. H. Griffith and G. F. Rempfer, *Adv. Opt. Electron. Microsc.* **10**, 269 (1987).
5. P. K. Chowdhury et al., *Photochem. and Photobiol.* **79**, 440 (2004).
6. *Lambdachrome Laser-grade Dyes Data Sheets, First Edition*, ed. by U. Brackmann, Lambda Physik GmbH, Göttingen (1986).
7. *Физические величины. Справочник*, под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва (1991).
8. И. М. Бронштейн, Б. С. Фрайман, *Вторичная электронная эмиссия*, Наука, Москва (1969).
9. Э. В. Мюллер, Т. Т. Цонг, *Полевая ионная микроскопия. Полевая ионизация и полевое испарение*, Наука, Москва (1980).
10. Sh. Nie and St. R. Emory, *Science* **275**, 1102 (1997).
11. К. Н. Drexhage, *J. Luminesc.* **1**, 693 (1970).
12. И. В. Соколова и др., *Опт. и спектр.* **79**, 460 (1995).