

## ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

# Сканирующая фотоэлектронная микроскопия с использованием острого зонда-капилляра

Б.Н.Миронов, А.П.Черкун, С.А.Асеев, С.В.Чекалин

*Экспериментально продемонстрированы возможности нового типа сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) для двух различных образцов. Метод основан на использовании острого капилляра, который может одновременно выступать как «классический» зонд в СЗМ, так и управляемый тонкий канал для транспортировки к детектору испущенных поверхностью заряженных частиц. В эксперименте фотоэлектроны пропущены сквозь диэлектрический полый конический зонд с радиусом апертуры 1 мкм и зарегистрированы микроканальными пластинами в разных точках исследуемой проводящей поверхности, облученной второй гармоникой фемтосекундного титан-сапфирового лазера. В результате удалось визуализировать профиль поверхности образца с субволновым пространственным разрешением. Данный метод позволяет контролируемо перемещать пространственно-локализованные пучки электронов, ионов, нейтральных атомов (молекул), мягкого рентгеновского излучения и открывает возможности для исследований в области нанолокальной фотодесорбции молекулярных ионов.*

**Ключевые слова:** фемтосекундное лазерное излучение, фотоэлектронная микроскопия, зонд-капилляр.

## 1. Введение

Применение полых иглы с каналом вдоль ее оси обеспечивает широкие возможности для сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), которые не могут быть реализованы при исследовании образца с помощью «классического» острия. В этих условиях эксперименты могут проводиться с помощью пропущенных сквозь полую иглу разнообразных пучков: электронов, ионов, нейтральных атомов и молекул, а также коротковолнового электромагнитного излучения, например мягкого рентгеновского излучения. Фактически тонкий канал здесь выступает как универсальный коллиматор. При этом в рамках такого подхода можно как модифицировать поверхность образца, так и исследовать ее рельеф, регистрируя пропущенный пучок в разных точках исследуемого образца. Естественно, что тонкие каналы можно создавать в разных по своим геометрическим размерам и химическому составу твердотельных структурах.

Так, ранее эксперименты в области пропускания многозарядных ионов [1] и электронов [2] сквозь микроотверстия в диэлектрических материалах (трековые каналы в полимерных пленках [1]) проводились в рамках создания перспективных элементов для управления пучками заряженных частиц, не требующих применения электрических и магнитных полей [3]. В этих работах показано, что зарядка внутренней поверхности диэлектрика играет достаточно важную роль при распространении внутри такого канала многозарядных ионов, когда необходимо избежать столкновений пучка со стенками. Для транспортировки пучков электромагнитного излучения определенный интерес представляют проводящие материалы.

Тонкий проводящий канал успешно зарекомендовал себя как основа перспективного точечного источника коротковолнового электромагнитного излучения ультракороткой длительности, формируемого с помощью фемтосекундных световых импульсов с высокой частотой следования от лазерного генератора [4, 5].

В качестве одиночного канала может выступать острый капилляр, изготовленный из диэлектрического материала. Разработанная процедура вытягивания конического острия позволяет формировать полые иглы, обладающие разными геометрическими размерами: в лабораторной версии величина диаметра сквозного отверстия на кончике может составлять вплоть до 10 нм [6]. Существуют коммерчески доступные кварцевые капилляры диаметром 0.1 мкм. Коллимация пучков в таком капилляре позволила сформировать пространственно-локализованные ступки электронов [7, 8], ионов [9] и мягкого рентгеновского излучения [10]. С помощью такого капилляра удалось впервые осуществить лазерную фотоэлектронную проекционную микроскопию органического образца [11] и установить существование редокс-гетерогенности органического проводящего полимера, обусловленной контактом участков полианилина с различной степенью окисления [12]. В этой работе кварцевый капилляр с нанесенным на его поверхность слоем проводящего органического полимера на основе полианилина был иглой проекционного микроскопа. На следующем этапе оказалось целесообразным исследовать возможности метода СЗМ при использовании пустотелого острия-капилляра.

Использование тонкого капилляра в качестве полого зонда не является единственно возможным решением: так, зондом в сканирующей оптической и микроволновой микроскопии может быть плоская микроструктура с очень маленькой апертурой [13]. Однако эта схема имеет свои ограничения. Плоскую диафрагму практически невозможно подвести в область контакта с поверхностью, обладающей изрезанным рельефом. Помимо этого, мо-

Б.Н.Миронов, А.П.Черкун, С.А.Асеев, С.В.Чекалин. Институт спектроскопии РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк, ул. Физическая, 54; e-mail: chekalin@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 27 февраля 2017 г.

гут возникнуть трудности с контролируемым подводом сфокусированного лазерного пучка к части исследуемого образца, сопряженной с областью «захвата» фотоэлектронного сигнала.

В настоящей работе представлены результаты исследования двух проводящих образцов с помощью сканирующей вакуумной фотоэлектронной микроскопии, когда испущенные под действием лазерного излучения электроны направляются полым острием конической формы на детектор и регистрируются в разных точках исследуемой поверхности. Ранее этим методом была продемонстрирована возможность достижения субволнового пространственного разрешения на примере образца из гадолиния [14]. Цель настоящей статьи – более детальное описание проведенного нами эксперимента, включая исследование новым методом пространственно-периодической золотой микроструктуры.

## 2. Схема эксперимента

Схема эксперимента приведена на рис.1. Вакуумная камера откачивается турбомолекулярным насосом до вакуума  $\sim 10^{-7}$  мм рт. ст. Внутри камеры помещен сканирующий микроскоп на основе пьезомодулей, снабженный кварцевым капилляром с диаметром апертуры на кончике 2 мкм. Микроскоп разработан и собран в Институте спектроскопии РАН. Для устранения влияния на результаты измерения колебаний, связанных с работой вакуумных насосов, в приборе предусмотрена пружинная вибро-развязка. Для решения проблемы неразрушающего контакта микронной либо субмикронной апертуры жесткого капилляра с поверхностью зонда-капилляра в процессе сканирования и проведения многочисленных циклов измерений с одним и тем же зондом применена специальная конструкция датчиков контакта, основанная на квар-

цевых резонаторах [14, 15]. Это позволило достичь такой же высокой чувствительности и быстродействия, как в атомно-силовой микроскопии. Область сканирования прибора может достигать размеров  $20 \times 20$  мкм. Точность позиционирования зонда при работе вакуумного оборудования лежит на уровне нескольких десятков нанометров.

Экспериментальная установка укомплектована позиционно-чувствительным детектором заряженных частиц на основе пары микроканальных пластин (МКП) и люминофора. В эксперименте использована сопряженная с детектором высокочувствительная схема регистрации, позволяющая интегрировать поток прошедших сквозь полевой зонд фотоэлектронов. К металлическому образцу приложен отрицательный (выталкивающий) потенциал. Для отсечки не прошедших сквозь острие электронов с целью предотвращения их попадания на детектор устанавливался специальный экран, состоящий из нескольких металлических пластин. В результате регистрировался импульсный сигнал, отражающий локальную эмиссионную способность исследуемой поверхности. Шаг сканирования составлял несколько десятков нанометров.

Металлический образец облучался второй гармоникой фемтосекундного титан-сапфирового лазера ( $\lambda = 400$  нм), работавшего с частотой следования импульсов 1 кГц. В эксперименте использовался линейно поляризованный лазерный пучок. Длительность лазерных импульсов была около 70 фс.

Для демонстрации работы фотоэлектронного сканирующего микроскопа был выбран образец гадолиния, имевший заострение с субмикронной шероховатостью. Пруток с «треугольной» вершиной в вертикальном положении вклеивался в капельку эпоксидного клея на подложке, и к нему подводился подпружиненный электрический контакт для подачи потенциала, ускоряющего электроны ( $U = -130$  В).

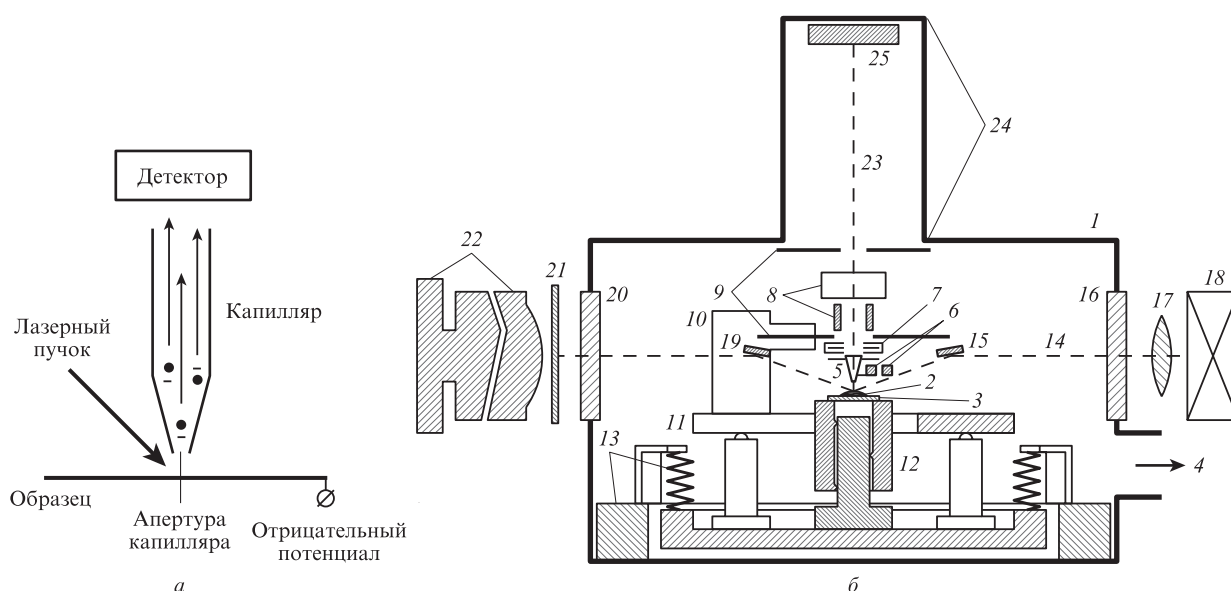


Рис.1. Принципиальная схема эксперимента (а) и схема конструкции сканирующего фотоэмиссионного микроскопа (б): 1 – корпус вакуумной камеры; 2 – образец; 3 – подложка с отрицательным электрическим потенциалом; 4 – вакуумная откачка; 5 – кварцевый конический капилляр, вклеенный в пластину; 6 – рожки камертона датчика контакта; 7 – электростатическая линза для фокусировки на микроканальные пластины (МКП); 8 – электростатические XY-отклоняющие пластины; 9 – экраны для блокировки паразитного сигнала; 10 – поворотный-трансляционный консольный механизм, который связывает сборочный узел, включающий элементы 5, 6, 7, 8, 15 и 19 со столиком XY-сканера; 11 – столик XY-сканера; 12 – каретка Z-сканера с образцом; 13 – пружинный подвес сканера; 14 – лазерный пучок; 15, 19 – алюминиевые зеркала; 16 – кварцевое окно; 17 – фокусирующая электростатическая линза; 18 – система позиционирования лазерного пучка; 20 – выходное окно; 21 – светофильтр для ослабления лазерного пучка; 22 – зрительная труба с телекамерой; 23 – траектория фотоэлектронов, летящих вдоль оси; 24 – времяпролетный тубус; 25 – МКП.

Лазерное излучение с помощью линзы с фокусным расстоянием около 0.3 м было сфокусировано в пятно диаметром около 40 мкм, которое покрывало острый участок образца долина. Световой пучок направлялся в микроскоп горизонтально и прецизионной регулировкой зеркал наводился в область кончика капилляра, помещенного над образцом Gd. Сканирование капилляром-зондом осуществлялось в районе острой части образца; при этом зонд не выходил за пределы фокального пятна.

Для поиска самой высокой точки металлического прутка, установленного вертикально, был выполнен цикл измерений при перекрытом лазерном пучке. После каждого измерения капилляр перемещался посредством программы в прогнозируемую на основе полученных данных более высокую область образца. Затем выполнялось очередное сканирование образца в плоскости. Так продолжалось до тех пор, пока самая высокая точка прутка не оказывалась приблизительно в центре области сканирования микроскопа. Проведение эксперимента в верхней точке позволяло контролировать процесс наведения острофокусированного лазерного пучка на кончик капилляра при помощи вспомогательной телекамеры и зрительной трубы. Кроме того, в верхней точке образца напряженность ускоряющего электроны электростатического поля должна быть направлена вдоль оси капилляра, что способствует баллистическому пролету фотоэлектронов сквозь такой зонд.

При настройке прибора использовалась электростатическая линза (рис.1,б), позволявшая сфокусировать фотоэлектронный пучок в области позиционно-чувствительного детектора. В результате фотоэмиссионный сигнал представлял собой яркое пятно. В качестве дополнительного контроля применялись отклоняющие металлические пластины, изменявшие положение этого пятна на детекторе в плоскости  $XU$ .

В процессе сканирования образца гадолиния, облученного лазерным пучком, регистрировалась карта локальной фотоэмиссионной способности металлической поверхности с изрезанным рельефом. Эти данные затем сравнивались с результатами, полученными без лазерного излучения в режиме «классического» сканирующего микроскопа (режим shear force), когда тонкий капилляр выполнял функции острого зонда.

На втором этапе в качестве образца использовался золотой отражающий слой компакт-диска (CD), с которого предварительно было снято покрытие из пластика. Исследуемая поверхность представляла собой подобие дифракционной решетки с периодом 1.6 мкм и прямоугольной формой штрихов, покрытых тонким слоем золота. Заметим, что диаметр апертуры зонда превышал период металлической структуры. Образец облучался широким лазерным пучком с диаметром 4 мм. Угол падения пучка составлял около  $70^\circ$ . Ускоряющий потенциал относительно корпуса камеры  $U = -300$  В. Для повышения быстродействия и надежности измерений рельеф поверхности образца в режиме shear force и карта его локальной фотоэмиссионной способности регистрировались одновременно.

### 3. Полученные результаты и их обсуждение

Результаты сканирования вершины острого прутка гадолиния в режиме shear force представлены на рис.2,а. Время сканирования составило около 6 мин, а шаг скани-

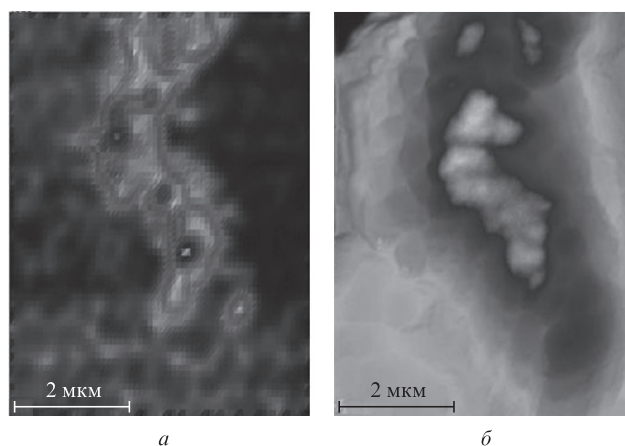


Рис.2. Топография поверхности образца гадолиния в «классическом» зондовом режиме (а) и изображение этой поверхности в фотоэлектронном режиме, когда заряженные частицы были пропущены сквозь двухмикронный кварцевый капилляр (б).

рования – 25 нм. Характерная форма «сапога» отражает рельеф исследуемого образца.

Изображение, полученное в фотоэлектронном режиме (рис.2,б), имеет схожие с показанным на рис.2,а основные черты. При этом время сканирования было около 13 мин, а шаг сканирования – 80 нм. Обратим внимание на наличие ярких пятен, диаметр которых оказался около 400 нм, что существенно меньше размера апертуры полого зонда. Эти особенности присутствуют на обоих кадрах. Такая корреляция может свидетельствовать в пользу наличия

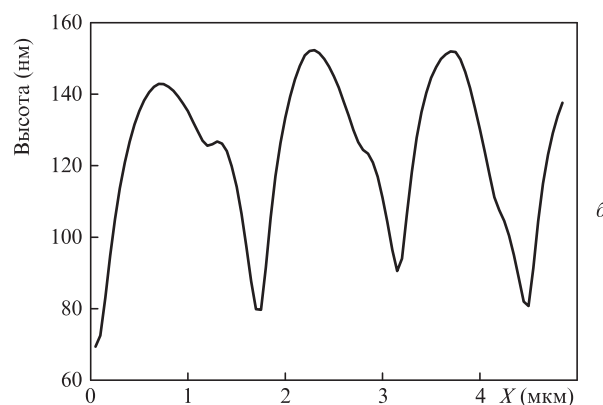
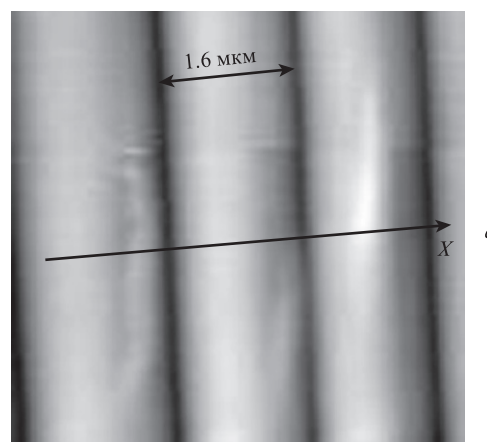


Рис.3. Изображение пространственно-периодической золотой микроструктуры, полученное методом shear force (а) и сечение изображения вдоль оси  $X$ , усредненное по всем строкам сканирования (б).

выступа, либо впадины субмикронного размера на вершине образца.

Для более наглядной иллюстрации возможностей метода обратимся к результатам, полученным нами при использовании пространственно-регулярной золотой микроструктуры (рис.3,4). Изображение локальной эмиссионной способности (рис.4,а) достаточно хорошо согласуется с изображением рельефа (рис.3,а), что подтверждает объективность фотоэлектронного изображения. Как оказалось, фотоэлектронное изображение полос имеет фронты 200 нм (рис.4,б), что на порядок меньше диаметра апертуры и в два раза меньше длины волны лазерного излучения, облучающего микроструктуру. Также из полученных результатов следует, что внутренняя поверхность диэлектрического капилляра при облучении лазером образца заряжается электронами, в результате чего может наблюдаться падение фотоэлектронного сигнала. Это наглядно проиллюстрировано в левой части рис.4,а, где присутствует темная полоса, отражающая уменьшение количества зарегистрированных электронов. Дело в том, что возврат зонда каждый раз после сканирования очередной строки осуществляется сравнительно быстрым бесконтактным способом, а поэтому сопровождается неизбежной зарядкой кончика капилляра за счет эмитированных электронов. В процессе сканирования при контакте острия с проводящей поверхностью происходит разрядка с восстановлением уровня фотоэлектронного сигнала.

На первый взгляд, пространственное разрешение данного типа СЗМ должно определяться размером аперту-

ры на кончике капилляра-зонда. Однако оно может быть существенно выше, что продемонстрировано экспериментально. Для возможного объяснения примем во внимание, что в «классическом» режиме *shear force*, когда острие имеет явно несимметричную форму, возможности микроскопа определяются характерными размерами выступа на кончике капилляра.

Как продемонстрировано экспериментально, метод обеспечивает высокую степень детализации при проведении исследований. Отметим, что его пространственное разрешение может быть улучшено за счет использования капилляра-зонда с диаметром 0.1 мкм либо за счет напыления тонкого слоя металла на кончик диэлектрического острия. В плане развития метода представляет определенный интерес исследование возможностей капилляров из слабопроводящих материалов. Для повышения быстроты действия микроскопа возможно будет целесообразным использовать фемтосекундное лазерное излучение с мегагерцевой частотой следования импульсов, например, от лазерного источника Mai Tai.

#### 4. Заключение

Таким образом, метод на основе пропускания фотоэлектронов сквозь тонкий диэлектрический капилляр и детектирования фотоэлектронного сигнала в разных точках исследуемого образца, облучаемого фемтосекундным лазерным излучением, позволяет получить изображение поверхности, качественно идентичное результатам, полученным с помощью «классического» сканирующего зондового микроскопа. Возможности данного подхода продемонстрированы для двух проводящих образцов, обладающих различным рельефом и имеющих разный химический состав. Достигнутое пространственное разрешение лежит в районе  $\sim 200$  нм, что меньше длины волны лазерного излучения, облучающего образец, и существенно меньше диаметра апертуры на кончике зонда. В дальнейшем представляется целесообразным перейти к работе с капиллярами с апертурой  $\sim 100$  нм, что позволит экспериментально реализовать импульсную нанолокальную фотодесорбцию молекулярных ионов и объединить ее с времяпролетной масс-спектрометрией. Соответствующая концепция «нанорубанка», сформулированная В.С.Летоховым в 2000-х гг., нацелена на развитие высокочувствительной микроскопии органических молекулярных структур на поверхности, когда необходимо определить пространственно-химический состав исследуемого образца с высокой степенью детализации. Для фотодесорбции молекулярных ионов предполагалось использовать ультракороткие лазерные импульсы, реализовать многофотонные процессы без существенного теплового разогрева образца и понизить порог фотоотрыва молекулярных ионов от поверхности [16, 17]. Пропускание импульсного пучка фотоионов сквозь управляемый капилляр-зонд открывает возможности для достижения высокого пространственного разрешения.

Работа выполнена при частичной поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН №2 «Актуальные проблемы физики низких температур».

1. Stolterfoht N., Bremer J.-H., Hoffmann V., Hellhammer R., Fink D., Petrov A., Sulik B. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 133201 (2002).
2. Das S., Dassanayake B.S., Winkworth M., Baran J.L., Stolterfoht N., Tanis J.A. *Phys. Rev. A*, **76**, 042716 (2007).

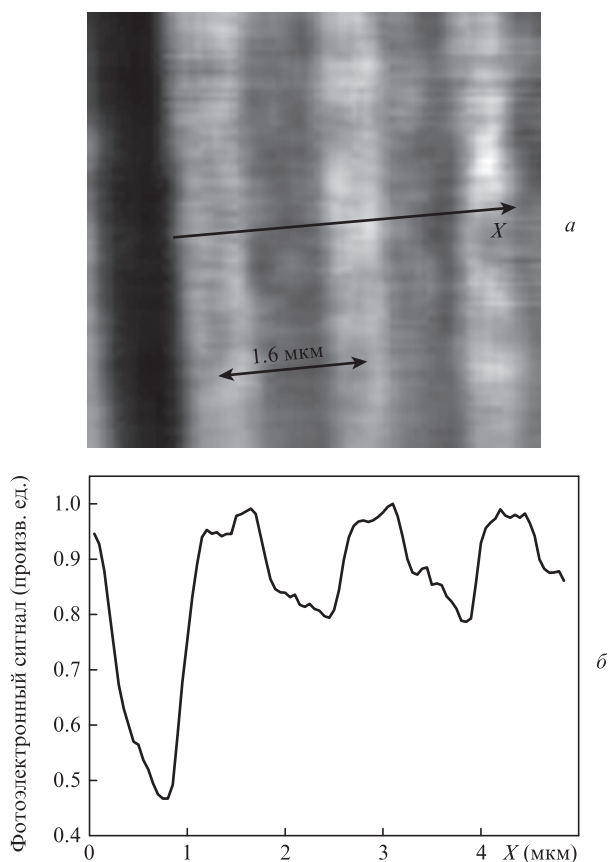


Рис.4. Карта локальной фотоэмиссионной активности пространственно-периодической золотой микроструктуры, полученная при детектировании фотоэлектронного сигнала сквозь полый зонд (а), а также сечение фотоэлектронного изображения вдоль оси X, усредненное по всем строкам сканирования (б).

3. Matefi-Tempfli S., Matefi-Tempfli M., Piraux L., Juhasz Z., Biri S., Fekete E., Ivan I., Gall F., Sulik B., Viktor G., Palinkas J., Stolterfoht N. *Nanotechnology*, **17**, 3915 (2006).
4. Park In.-Y., Kim S., Choi J., Lee D.-H., Kim Y.-J., Kling M.F., Stockman M.I., Kim S.-W. *Nat. Photonics.*, **5**, 677 (2011).
5. Choi J., Kim S., Park In.-Y., Lee D.-H., Han A., Kim S.-W. *New J. Phys.*, **14**, 103038 (2012).
6. Grams M.P., Cook A.M., Turner J.H., Doak R.B. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 930 (2006).
7. Миронов Б.Н., Асеев С.А., Чекалин С.В., Летохов В.С. *Письма в ЖЭТФ*, **83**, 435 (2006).
8. Aseyev S.A., Mironov B.N., Chekalin S.V., Letokhov V.S. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 112513 (2006).
9. Асеев С.А., Миронов Б.Н., Чекалин С.В., Летохов В.С. *Письма в ЖЭТФ*, **87**, 422 (2008).
10. Aseyev S.A., Mironov B.N., Chekalin S.V. *J. Chem. Phys.*, **139**, 144202 (2013).
11. Миронов Б.Н., Асеев С.А., Чекалин С.В., Летохов В.С. *ЖЭТФ*, **128**, 732 (2005).
12. Миронов Б.Н., Асеев С.А., Чекалин С.В., Иванов В.Ф., Грибкова О.Л. *Письма в ЖЭТФ*, **92**, 859 (2010).
13. Ash E.A., Nicholls G. *Nature*, **237**, 510 (1972).
14. Черкун А.П., Миронов Б.Н., Асеев С.А., Чекалин С.В. *Письма в ЖЭТФ*, **99**, 683 (2014).
15. Cherkun A.P., Serebryakov D.V., Sekatskii S.K., Morozov I.V., Letokhov V.S. *Rev. Sci. Instrum.*, **77**, 033703 (2006).
16. Козлов А.А., Летохов В.С., Матвеев Ю.А., Чекалин С.В., Ярцев А.П. *Письма в ЖЭТФ*, **47**, 294 (1988).
17. Letokhov V.S. *Laser Control of Atoms and Molecules* (Oxford: University Press, 2007).