

## ЛАЗЕРНАЯ ФОТОИОННАЯ ФОТОСЕЛЕКТИВНАЯ МИКРОСКОПИЯ С РАЗРЕШЕНИЕМ 5 НМ

*С.К.Секацкий<sup>1)</sup>, Д.В.Серебряков, В.С.Летохов*

*Институт спектроскопии РАН,  
142092 Троицк, Московская область, Россия*

Поступила в редакцию 19 февраля 1998 г.

Достигнута спектральная селективность в методе полевой ионной микроскопии с пространственным разрешением около 5 нм и времяпролетным определением масс фотоионов. При облучении острий, изготовленных из красных светофильтров излучением лазера на парах меди, зарегистрированы находящиеся в прозрачной стеклнной матрице светопоглощающие  $CdS_xSe_{1-x}$  нанокристаллиты, проявляющиеся на фотоионных изображениях в виде ярких пятен на темном фоне.

PACS: 61.16.Fk, 61.46.+w, 78.50.-w

Метод автоионной зондовой микроскопии (Field Ion Atom Probe Microscopy), позволяющий не только исследовать с атомарным разрешением острия из различных металлов и сплавов, но и проводить идентификацию единичных испаряемых с острия атомов по времени их пролета до детектора, является в настоящее время общепризнанным и во многом уникальным методом анализа различных проблем в материаловедении, металлургии, физике полупроводников и т. д. (см., например, [1] и цитируемые там ссылки). Возможности этого метода существенно расширились при использовании с начала 80-х годов импульсных лазеров для облучения исследуемых острий: импульсный нагрев острий лазерным облучением индуцирует импульсное же полеовое испарение и десорбцию с них, что позволяет как улучшить временное (а следовательно, и масс-) разрешение метода, так и расширить круг доступных для исследования образцов.

Однако все работы, выполненные методом атомного зонда при использовании импульсных лазеров, были сделаны при исследовании сильно и "неселективно" поглощающих образцов (металлы, сплавы, хорошо поглощающие используемое излучение полупроводники, нанесенные на металлические острия толстые пленки красителя и т. п.), разогрев которых приводит к "структурно и элементарно неселективной" полевой десорбции (испарению) материала образца. Старая же и многообещающая идея лазерно-селективной фотоионной проекционной микроскопии, базирующейся на селективной одно- или многоступенчатой фотоионизации и фотоотрыве избранных молекул или даже светопоглощающих фрагментов больших молекул (хромофоров) [2], осталась нереализованной.

В настоящей работе мы сообщаем о достижении реальной спектральной (лазерной) селективности в методе лазерной проекционной фотоионной микроскопии. Были зарегистрированы фотоионные изображения, формирующиеся при облучении изготовленных из красных светофильтров острий, излучением импульсного лазера на парах меди. Локальный разогрев находящихся в прозрачной стеклнной матрице

---

<sup>1)</sup> e-mail: sekats@isan.troitsk.ru

светопоглощающих  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  наночастиц приводил к локальному полевому испарению атомов из окрестностей этих частиц, что позволило наблюдать отдельные наночастицы в виде ярких пятен на темном квазиоднородном фоне.

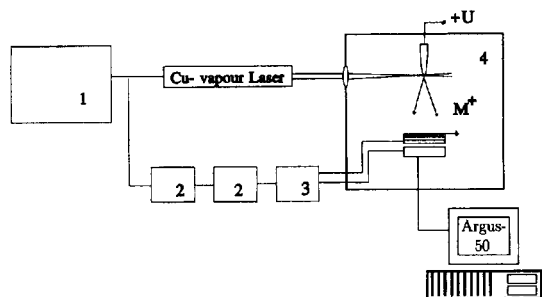


Рис.1. Схема лазерного фотоионного проекционного микроскопа: 1 – источник питания лазера на парах меди, 2 – генераторы импульсов, 3 – импульсный источник питания детектора

Схема лазерного фотоионного микроскопа приведена на рис. 1. Использовался тот же микроскоп, который ранее применялся нами при наблюдении единичных  $F_2$ -центров окраски на остриях LiF игл [3, 4]. Основные отличия заключались в том, что в данной работе использовался импульсный лазер на парах меди (частота повторения импульсов 8.8 кГц, длительность импульса 18 нс, мощность до 5 Вт, длины волн генерации лазера – 511 нм (60%) и 572 нм (40%)), регистрировались фотоионы, а не фотоэлектроны, и была реализована простая схема регистрации времени пролета ионов от острия до детектора. Исследуемые острия готовились методом травления фрагментов красных светофильтров (цветное оптическое стекло КС-11 и КС-15) в концентрированной или разбавленной до концентрации в 10 – 20% плавиковой кислоте. Перед травлением образцы светофильтров подвергались термическому прогреву в муфельной печи при температуре 700 – 800°С в течение 5 – 7 ч с целью получения образца с известным средним радиусом  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  микрокристаллитов – известно, что такой отжиг позволяет довести значения среднего радиуса до величины в 10 – 20 нм и более [5, 6].

Лазерное излучение фокусировалось на острие в площадку площадью  $S \approx 0.1 \text{ мм}^2$ . Вход детектора, в качестве которого использовалась сборка "микроканальная пластинка (МКП) – фосфорный экран", предоставленная компанией Хамамацу Фотоникс Япония, заземлялся, а на острие подавался постоянный потенциал  $U$ , лежащий в диапазоне 0 + 20 кВ. Получаемые изображения снимались CCD камерой и анализировались специализированным процессором Аргус-50 компании Хамамацу Фотоникс.

Радиальное электрическое поле направляет эмиттируемые частицы массой  $M$  на детектор, на котором формируется увеличенное в  $K = L/\gamma r$  раз изображение острия [1] ( $L$  – расстояние от острия до детектора,  $r$  – радиус кривизны острия,  $\gamma$  – численный коэффициент, равный 1.5 - 2). Пространственное разрешение микроскопа  $d$  определяется наличием у эмиттируемых частиц средней кинетической энергии движения в поперечном направлении  $E_0$  и составляет [1]

$$d \approx 4\gamma r \sqrt{\frac{E_0}{eU}}. \quad (1)$$

Для полевых ионизационных изображений величина  $E_0$  определяется температурой острия  $kT$ ,  $E_0 \approx kT$  [1], так что для  $T \approx 400 \text{ К}$  (см. ниже),  $r = 400 \text{ нм}$ ,  $U = 10 \text{ кВ}$ ,

с хорошей точностью равно [1]

$$t = L\sqrt{\frac{M}{2eU}}. \quad (2)$$

Для регистрации времени пролета ионов мы использовали предоставленную нам компанией Хамамацу Фотоникс К. К. схему импульсного питания МКП, которая позволяла открывать МКП для регистрации сигнала на время до 100 нс, при этом момент открытия МКП устанавливался с контролируемой задержкой по отношению к началу лазерного импульса с точностью не хуже 100 нс при помощи генераторов задержки.

Фотоионное изображение острия иглы, изготовленной из фрагмента стекла КС-11, приведено на рис. 2а. Поток фотоионов  $N_{ph.ion}$  быстро и нелинейно возрастал при увеличении как интенсивности облучения  $I$ , так и потенциала острия  $U$  и не регистрировался при отсутствии лазерного излучения во всем диапазоне потенциалов острия. Зависимость  $N_{ph.ion}(I)$  приведена на рис. 3а, зависимость  $N_{ph.ion}(U)$  – на рис. 3б. Указанные нелинейные зависимости типичны для экспериментов по зондовой автоионной микроскопии и объясняются стимулированием полевого испарения/десорбции из острия в результате его нагрева лазерным излучением [1].

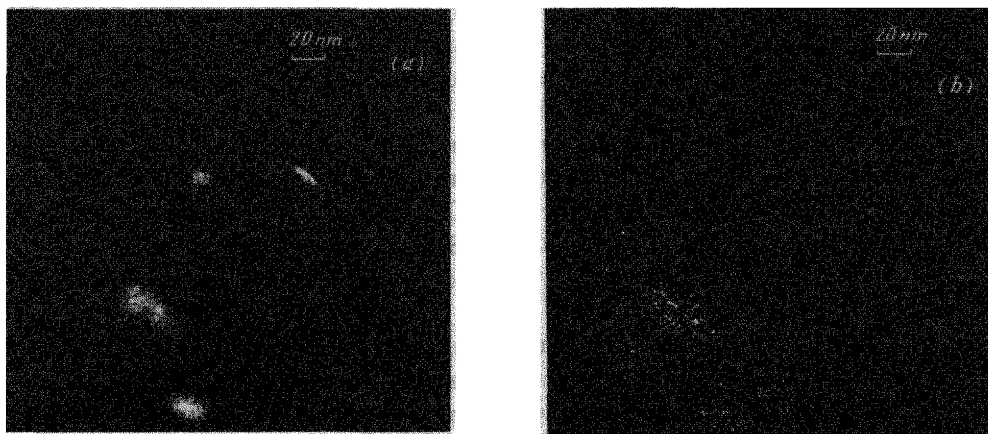


Рис. 2. Лазерно-стимулированное фотоионное изображение изготовленного из стекла КС-11 острия с радиусом кривизны порядка 400 нм: а – полученное во всем диапазоне времен задержки по отношению к лазерному импульсу, б – полученное в диапазоне времен задержки 700 – 1000 нс

На рис. 2б приведено фотоионное изображение того же острия, полученное в импульсном режиме со следующими параметрами: МКП открывалась для регистрации сигнала через 700 нс после лазерного импульса на 300 нс. Видно, что на этом изображении присутствует большая часть четко различимых пятен, видимых и на рис. 2а.

Никакой четкой структуры не было видно на изображениях, полученных в окне регистрации с задержкой от 0 до 600 нс по отношению к лазерному импульсу и в окнах, открывающихся на 1 мкс и более после лазерного импульса, хотя слабое бесструктурное фотоионное изображение и удавалось выделить на фоне шумов при длительном накоплении и в этих окнах регистрации. Исходя из формулы (2), это

свидетельствует о том, что получаемое изображение формировалось относительно тяжелыми ионами с массами, находящимися в диапазоне 100 – 200 а. е. м., тогда как легкие ионы вроде Na, Si, SiO, SiO<sub>2</sub>, наблюдавшиеся ранее при автоионной микроскопии (покрытых хромом) прозрачных оптических стекол и обуславливавшие их фотоионные изображения [7], не вносили существенного вклада в фотоионные изображения красных светофильтров. Как раз в указанном диапазоне времен задержки должны попадать на детектор тяжелые ионы Cd (масса 112 а. е. м., время пролета 760 нс), CdS (144 а. е. м., 860 нс), CdSe (191 а. е. м., 1 мкс), полевого испарения которых можно ожидать в нашем случае по аналогии со многими известными работами, посвященными лазерной десорбции из CdS, CdSe и аналогичных материалов (см., например, [8] и цитируемые там ссылки). Что же касается "фоновых" фотоионных изображений, то они, по всей видимости, объясняются некоторым стационарным разогревом образца под действием лазера на парах меди, обладающего очень высокой частотой повторения импульсов.

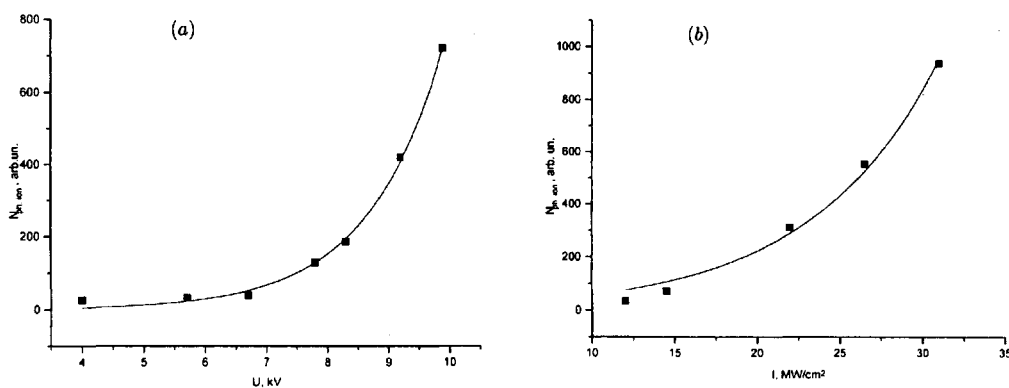


Рис. 3. Зависимость фотоионного тока  $N_{ph.ion}$  от: а – потенциала острия (интенсивность облучения –  $3 \cdot 10^7$  В/см<sup>2</sup>), б – интенсивности облучения (потенциал острия 9.9 кВ)

Работы, посвященные анализу температуры разогрева поглощающих примесей под действием лазерных импульсов (см., например, [9]), дают следующую оценку максимального разогрева включения радиусом  $R$  как функции интенсивности облучения  $I$ :

$$\Delta T = \frac{I\sigma}{4\pi R\chi} \quad (3)$$

Здесь  $\sigma$  – сечение поглощения света примесью,  $\chi$  – коэффициент теплопроводности прозрачной матрицы. Если для оценки величины  $\sigma$  использовать простейшую формулу

$$\sigma \simeq \pi R^2 \cdot kR = \pi kR^3, \quad (4)$$

то для включения радиусом 10 нм мы получаем  $\sigma \simeq 3 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup> (здесь  $k \simeq 10^5$  см<sup>-1</sup> – коэффициент линейного поглощения материала примеси.) Подставляя средние для стекол данные [9]  $\chi \simeq 0.01$  В/см·К, получаем для  $I = 3 \cdot 10^7$  В/см<sup>2</sup>,  $\Delta T = 80$  К. Заметим, что оценка (4) справедлива, если длительность импульса  $t_{puls}$  больше времени установления температуры в матрице [9]  $\tau = \rho c R^2 / \pi \chi = 60$  пс, что в наших условиях, безусловно, выполняется. (Здесь  $\rho \sim 3$  г/см<sup>3</sup> и  $c \sim 0.6$  Дж/г·К – типичные "средние" для стекол значения плотности и теплоемкости [10].)

Таким образом, разогрев относительно больших поглощающих  $\text{CdS}_x\text{Se}_y)_x$  нанокристаллитов не слишком велик. Тем не менее, он представляется, как это следует из практики зондовой автоионной микроскопии [1], достаточным для стимулирования полевого испарения атомов из примесей. Следует отметить также, что ввиду того, что геометрия нашей задачи сильно отличается от случая "поглощающее включение в неограниченном объеме", разогрев может быть и заметно больше того, который дается формулой (3) – см. [11]. Так как разогрев включений тем больше, чем больше их диаметр  $c$  (из формул (3) и (4) следует, что  $\Delta_0 \propto c^3$ ), то, очевидно, лишь только относительно большие нанокристаллиты  $\text{CdS}_x\text{Se}_y)_x$  будут хорошо видны в нашем проекционном фотоионном микроскопе, как это и имеет место в действительности.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что лазерная (спектральная) селективность в методе полевой ионной микроскопии действительно была достигнута – при облучении исследуемых образцов визуализировывались только светопоглощающие включения  $\text{CdS}_x\text{Se}_y)_x$ .

В заключение авторы благодарят Н.С.Копылову за помощь в термообработке образцов красных светофильтров, А.Л.Иванова и В.О.Компанца за помощь в работе с лазерами и компанию Хамамацу Фотоникс К.К., Япония за предоставленное экспериментальное оборудование. Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства обороны США.

- 
1. T.T.Tsong, *Atom-Probe Field Ion Microscopy*, Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1990.
  2. В.С.Летохов, Квант. электр. **2**, 930 (1975).
  3. V.N.Konopsky, S.K.Sekatskii, and V.S.Letokhov, *Appl. Surf. Sci.* **94/95**, 148 (1996).
  4. С.К.Секацкий, В.С.Летохов, Письма в ЖЭТФ **65**, 441 (1997).
  5. В.В.Голубков, А.И.Екимов, А. А. Онущенко, В.А.Цехомский, ФХС **7**, 397 (1981).
  6. H.Shinojima, J.Yumoto, N.Uesugi et al., *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1519 (1989).
  7. G.L.Kellog, *J. Appl. Phys.* **53**, 6383 (1982).
  8. Э.Ф.Лазнева, *Лазерная десорбция*, Л.: Изд-во ЛГУ, 1990.
  9. М.Ф.Колдунов, А.А.Маненков, И.Л.Покотило, Изв. РАН, сер. физ. **59** N. 12, 72 (1995).
  10. Л.И.Демкина, *Физико-химические основы производства оптического стекла*, Л.: Химия, 1976, гл. 7.
  11. М.Ф.Колдунов, А.А.Маненков, И.Л.Покотило, Квант. Электр. **17**, 523 (1990).