

П И С Ь М А
В ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИОСНОВАН В 1965 ГОДУ
ВЫХОДИТ 24 РАЗА В ГОДТОМ 65, ВЫПУСК 6
25 МАРТА, 1997

Письма в ЖЭТФ, том 65, вып.6, стр.441 - 444

© 1997г. 25 марта

НАБЛЮДЕНИЕ ОДИНОЧНОГО ЛАЗЕРНО-ВОЗБУЖДЕННОГО
ЦЕНТРА НА ОСТРИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ИГЛЫС.К.Секацкий¹⁾, В.С.ЛетоховИнститут спектроскопии РАН
142092 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 18 февраля 1997 г.

Методом лазерной фотоэлектронной проекционной микроскопии исследованы острия игл из фторида лития. Реализована такая ситуация, когда в районе острия наблюдается единственный источник электронов атомного размера – F_2 -центр окраски. В связи с хорошими флуоресцентными свойствами этих центров данные иглы могут применяться в качестве активного элемента сканирующего флуоресцентного микроскопа, использующего эффект резонансной передачи энергии электронного возбуждения.

PACS: 61.72.Ff, 79.60.-i, 82.50.Fv

Методы флуоресцентной спектроскопии, использующие явление резонансного диполь-дипольного переноса энергии электронного возбуждения (Fluorescence Resonance Energy Transfer – FRET), в настоящее время широко применяются для анализа структуры и взаимного расположения сложных, в первую очередь биологических, объектов (см., например, [1, 2] и цитируемые там ссылки). Недавно нами было предложено использовать явление резонансной передачи энергии электронного возбуждения от одноатомных флуоресцирующих центров для создания нового сканирующего флуоресцентного микроскопа с нанометровым пространственным разрешением и высокой чувствительностью [3, 4]. Для этого необходимо острую иглу (активный элемент) микроскопа, содержащую в области апертуры единичные флуоресцирующие центры, сканировать на расстоянии, меньшем характерного радиуса диполь-дипольного переноса энергии электронного возбуждения r_0 от исследуемого образца, и обычным способом в дальней зоне регистрировать флуоресценцию образца. В типичном случае величина r_0 лежит в области от долей нанометра до нескольких нанометров,

¹⁾ e-mail: sekats@lls.isan.troitsk.ru

и поскольку методика сканирования игл на таких расстояниях от образцов в целом уже хорошо разработана в практике сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии, то важнейшим на пути реализации предлагаемого FRET-микроскопа представляется создание острых игл, содержащих в районе острия единичные флуоресцирующие центры.

В данной работе сообщается о наблюдении единственного F_2 -центра окраски в окрестности острия LiF-иглы. Поскольку F_2 -центры окраски в кристаллах LiF обладают при комнатной температуре близким к единице квантовым выходом флуоресценции (максимум на длине волны 670 нм, полуширина 2250 см^{-1} , сечение в максимуме $7 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ [5]), представленные результаты можно рассматривать как первую реализацию активных элементов FRET-микроскопа.

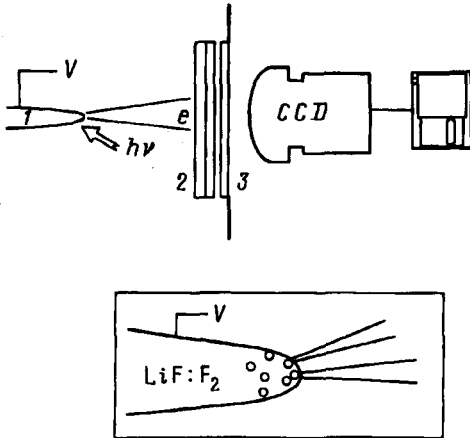


Рис.1. Идея метода лазерной фотоэлектронной проекционной микроскопии: 1 – заостренный фрагмент кристалла LiF : F_2 , содержащий поглощающие лазерное излучение $h\nu$ центры окраски, 2 – микроканальная пластина, 3 – флуоресцентный экран. На врезке с большим увеличением изображено острие LiF : F_2 -иглы и проиллюстрирован процесс получения фотоэлектронных изображений единичных F_2 -центров окраски

Острия LiF-игл исследовались методом лазерной фотоэлектронной проекционной микроскопии, который, как было показано ранее, позволяет визуализировать близкие к поверхности поглощающие лазерное излучение центры [6, 7]. Идея метода представлена на рис.1. Острые, с радиусом кривизны острия $r \approx 0.6 - 1 \text{ мкм}$, иглы приготавливались из фрагментов синтезированных в Институте общей физики РАН кристаллов LiF : F_2 методом травления в концентрированной соляной кислоте. Приготовленные иглы использовались в качестве катодов лазерного фотоэлектронного проекционного микроскопа: на иглу подавалось напряжение $U = 0 - 4 \text{ кВ}$ и регистрировались фотоэлектронные изображения острия, создаваемые электронами, эмитируемыми при их облучении сфокусированным излучением непрерывного аргонового лазера. В качестве детектора использовалась сборка МКП – флуоресцентный экран; оптическое изображение на выходе сборки снималось телекамерой и анализировалось специализированным процессором Аргус-50 фирмы Хамамацу Фотоникс К.К., Япония.

Расстояние от острия иглы до детектора $L = 10 \text{ см}$ определяло коэффициент увеличения микроскопа $M = L/\chi r$, составляющий величину $3 \cdot 10^4 \div 10^5$ (здесь χ – численный коэффициент, равный 1.5–2 (см., например, [8]). Пространственное разрешение микроскопа определялось наличием у эмитируемых фотоэлектронов некоторой энергии поперечного движения E_{\perp} и составляло [8]

$$d \approx 2r\chi\sqrt{E_{\perp}/eU}, \quad (1)$$

что при $E_1 \sim 1 \text{ эВ}$ дает $d \approx 40 \text{ нм}$. Дополнительная информация о конструкции фотоэлектронного микроскопа и подготовке образцов, а также подробная аргументация в пользу интерпретации наблюдаемого фототока как селективной лазерной фотоионизации F_2 -центров окраски может быть найдена в [7] и здесь не приводится. Отметим лишь, что сама кристаллическая LiF-матрица прозрачна для используемого лазерного излучения, тогда как F_2 -центры окраски эффективно поглощают свет в данной спектральной области; процесс селективной лазерной фотоионизации этих центров окраски наблюдался ранее, и его основные закономерности были исследованы в [9].

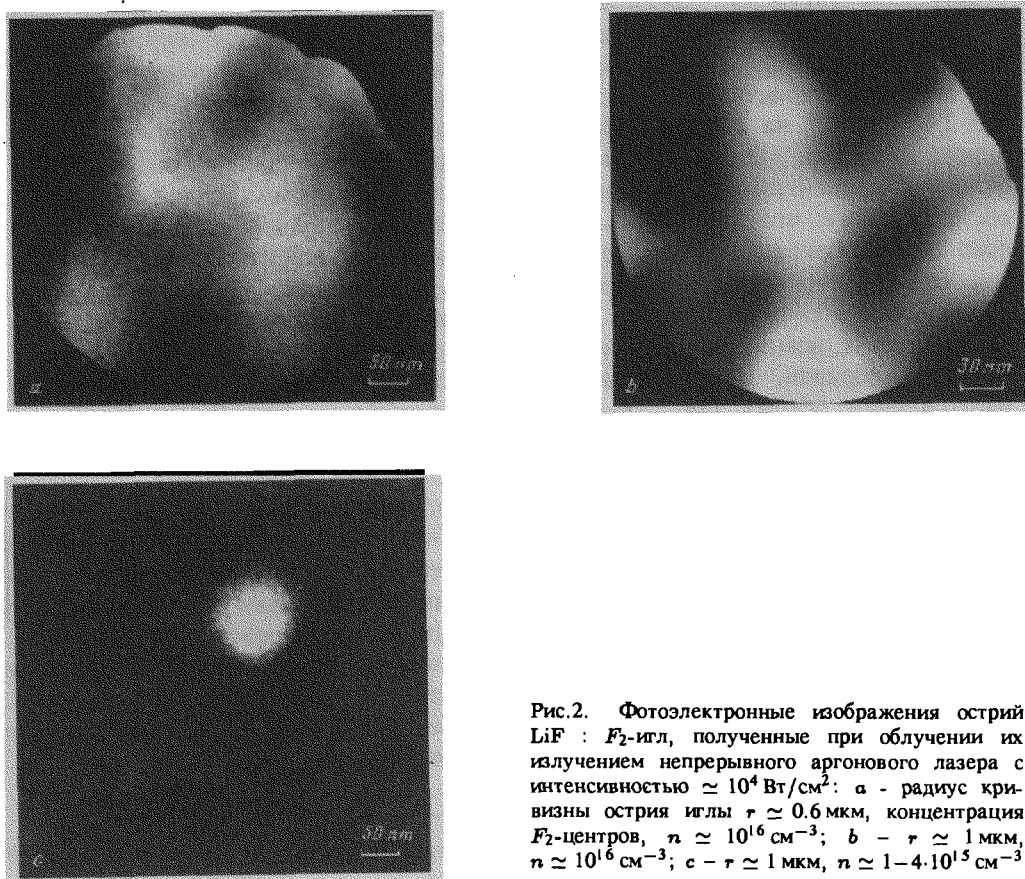


Рис.2. Фотоэлектронные изображения острий LiF : F_2 -игл, полученные при облучении их излучением непрерывного аргонового лазера с интенсивностью $\approx 10^4 \text{ Вт/см}^2$: а - радиус кривизны острия иглы $r \approx 0.6 \text{ мкм}$, концентрация F_2 -центров, $n \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$; б - $r \approx 1 \text{ мкм}$, $n \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$; в - $r \approx 1 \text{ мкм}$, $n \approx 1-4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$

Фотоэлектронные изображения острий различных LiF : F_2 -игл представлены на рис.2; иглы отличаются друг от друга как радиусами кривизны острия (а следовательно, и коэффициентом увеличения микроскопа), так и концентрацией n F_2 -центров окраски. Большая неопределенность в значении n на рис.2с связана с тем, что исходные образцы кристаллов LiF : F_2 с номинальной концентрацией F_2 -центров окраски $\approx 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ были окрашены весьма неоднородно, и концентрация F_2 -центров в острие зависела от того, из какой конкретной части исходного кристалла была изготовлена игла.

Если для глубины выхода фотоэлектронов из кристаллов фторида лития l_{esc} использовать величину в 3–10 нм, следующую из литературных данных [10–12], то наблюдаемые расстояния l_0 между отдельными яркими пятнами

рис.2а, б хорошо соответствуют оценке

$$l_0 \simeq (nl_{esc})^{-1/2}. \quad (2)$$

Действительно, для $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ формула (2) дает $l_0 \simeq 100 - 170 \text{ нм}$ – то есть единичные центры окраски должны хорошо разрешаться для игл с радиусом кривизны $\sim 0.6 \text{ мкм}$ (рис.2б) и быть близки к разрешению для игл с $r \simeq 1 \text{ мкм}$ (рис.2а). Нерегулярность расположения F_2 -центров на рисунках отражает случайный характер генерации дефектов в кристаллах LiF при их радиационном окрашивании.

При дальнейшем уменьшении концентрации F_2 -центров в образце можно реализовать ситуацию, когда величина l_0 близка к радиусу кривизны острия r и в окрестности острия находится единственный центр окраски, что и показывает рис.2с. Для нескольких других острий, изготовленных из того же исходного кристалла LiF : F_2 с усредненной концентрацией F_2 -центров $n \simeq 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ на фотоэлектронных изображениях не было видно ни одного центра эмиссии. Это, а также данные, полученные для других LiF игл с большей концентрацией F_2 -центров, соответствуют тому вполне ожидаемому обстоятельству, что при небольшом, порядка 1–5, среднем ожидаемом количестве центров окраски в поле зрения микроскопа $\langle n \rangle$, реально наблюдаемое для конкретного образца число центров окраски должно испытывать большие флуктуации и сильно меняться для различных игл, изготовленных из исходных фрагментов с номинально одинаковой концентрацией дефектов.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о практическом изготовлении острых LiF : F_2 -игл, в окрестности острия которых находится всего один центр окраски. Указанные иглы могут использоваться в качестве активных элементов сканирующих флуоресцентных микроскопов, использующих явление резонансного диполь-дипольного переноса энергии электронного возбуждения. Эти же иглы представляют интерес и как источник электронов для электронной голографии (см., например, [13]), поскольку представляют собой яркие лазерно-индуцированные источники электронов атомного размера.

Авторы благодарны В.Н.Конопскому за помощь в проведении экспериментов, Т.Т.Басиеву за предоставление образцов кристаллов LiF : F_2 и компании Хамамацу Фотоникс К.К. за предоставленное экспериментальное оборудование. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства обороны США.

1. C.Gohlke, A.I.H.Murchie, D.M.J.Lilley, and R.M.Clegg, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **91**, 11660 (1994).
2. E.A.Jares-Erijman and T.M.Jovin, J. Mol. Biol. **257**, 597 (1996).
3. С.К.Секацкий, В.С.Летохов, Письма в ЖЭТФ **63**, 311 (1996).
4. S.K.Sekatskii and V.S.Letokhov, Appl. Phys. **B63**, 525 (1996).
5. Т.Т.Басиев, С.В.Миров, and В.В.Оаико, IEEE J. of QE **24**, 1052 (1988).
6. В.Н.Конопский, С.К.Секацкий, В.С.Летохов, Письма в ЖЭТФ **60**, 691 (1994).
7. V.N.Konopsky, S.K.Sekatskii, and V.S.Letokhov, Appl. Surf. Sci. **94/95**, 148 (1996).
8. R.Gomer, *Field emission and field ionization*, Cambridge, MA: Harvard Univ. Press, 1961.
9. В.С.Летохов, С.К.Секацкий, Опт. и спектроск. **76**, 303 (1994).
10. А.В.Александров, Е.Д.Алукер, И.А.Васильев и др., *Введение в радиационную физико-химию поверхности щелочно-галогидных кристаллов*, Рига: Зинатне, 1989.
11. А.А.Майсте, А.М.Е.Саар, Б.А.Саркин, М.А.Эланго, Опт. и спектроск. **38**, 738 (1975).
12. В.Quirim, W.Schwarz, Z.Wu et al., Appl. Phys. Lett. **60**, 1831 (1992).
13. A.Tomomura, *Electron holography*, Berlin: Springer, 1994.