

Микроскопия фотоионизационных процессов

С.А.Асеев, Б.Н.Мионов, В.Г.Мионогин, А.П.Черкун, С.В.Чекалин

Продemonстрирован метод, сочетающий ионизацию свободных молекул остросфокусированным фемтосекундным лазерным излучением с проекционной микроскопией в расходящемся электрическом поле. Электрическое поле создано в вакууме между металлической иглой и плоским позиционно-чувствительным детектором заряженных частиц. Метод позволяет исследовать фотоионизационные процессы в разреженных газовых средах с субдифракционным пространственным разрешением и может быть использован также для измерения профиля остросфокусированного лазерного пучка высокой интенсивности. В демонстрационном эксперименте, в котором фемтосекундное лазерное излучение с пиковой интенсивностью $\sim 10^{14}$ Вт/см² сфокусировано в вакууме вблизи миллиметрового острия в пятно диаметром 40 мкм, достигнуто пространственное разрешение ~ 2 мкм. Согласно нашим оценкам, использование более острой иглы позволит обеспечить субмикронное пространственное разрешение, что является важным условием для пространственной диагностики остросфокусированного излучения коротковолновой ВУФ и рентгеновской областей спектра.

Ключевые слова: лазерная ионизация атомов и молекул, проекционная ионная микроскопия.

1. Введение

Полевая эмиссионная и ионная микроскопия, изобретённая Э.Мюллером и позволившая впервые достичь атомного разрешения [1], является весьма эффективным инструментом для исследования поверхности тугоплавких металлов [2]. К основным элементам проекционного микроскопа (ПМ), который служит для этих целей, относятся очень острая металлическая игла с радиусом кривизны $r \sim 10$ нм и позиционно-чувствительный детектор, в промежутке между которыми имеется ускоряющее, сверхсильное непосредственно вблизи острия, расходящееся электрическое поле. Принцип формирования изображения участка поверхности острия основан на разлёте образованных в результате полевой эмиссии заряженных частиц радиально вдоль силовых линий – от острия до детектора, т.е. на проекционном принципе, который при достаточно малых значениях r обеспечивает высокое пространственное увеличение прибора ($C \sim 10^4 - 10^6$). Однако для исследования многих материалов, в том числе сложных органических молекул, этот метод малоприменим из-за искажения (вплоть до разрушения) их структуры в сильных статических электрических полях вблизи эмиттирующей поверхности [3].

Использование лазерного излучения в ПМ позволяет избежать этих отрицательных эффектов, а также получить спектральную информацию об объекте исследования, на что впервые указал В.С.Летохов [3]. Кроме того, Летоховым было предложено реализовать в одном эксперименте высокие временное и пространственное разре-

шения [4] за счёт использования лазерных УКИ в ПМ. В отличие от автоэмиссионной схемы, электроны (или ионы), формирующие изображение, могут образовываться при селективном лазерном возбуждении с последующей ионизацией участка молекулы с определённой молекулярной связью. При этом радиальное статическое электрическое поле в лазерном ПМ выполняет лишь «транспортную» функцию. Для достижения одновременно нанометрового пространственного и пико(фемто)секундного временного разрешений было предложено, в частности, использовать несколько лазерных УКИ с определённой временной задержкой между ними. Отметим, что указанный метод позволил бы отслеживать динамику небольшой группы молекул или даже отдельной молекулы (в отличие от дифракционных методов [5], использующих рентгеновские или электронные УКИ, с помощью которых регистрируется динамика, усреднённая по достаточно большому ансамблю молекул).

С помощью предложенной схемы была продемонстрирована возможность получения фотоионных изображений с увеличением $\sim 10^3$ при селективном возбуждении молекул красителя [6]. Однако предельное пространственное разрешение прибора, определяемое разбросом (~ 10 эВ) начальных значений кинетической энергии десорбированных с поверхности молекулярных фотоионов, вместе с разрушающим характером исследования seriously ограничивают возможности метода. Поэтому фотоэлектронный режим ПМ во многих случаях является более предпочтительным.

Вместо классической иглы может быть использовано полое остриё, например кварцевый нанокапилляр. После нанесения на такой капилляр слоя проводящего органического полимера к кончику острия можно подвести электростатический потенциал и исследовать образец методом проекционной лазерной фотоэлектронной микроскопии [7]. Полое остриё также позволяет сформировать пространственно сжатые электронные пучки за счёт про-

С.А.Асеев, Б.Н.Мионов, В.Г.Мионогин, А.П.Черкун, С.В.Чекалин.
Институт спектроскопии РАН, Россия, Москва, 142190 Троицк,
ул. Физическая, 5; e-mail: chekalin@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 24 декабря 2012 г., после доработки – 24 января 2013 г.

пускания фотоэлектронных импульсов сквозь наноклапиль [8]. Воздействие на пролетевшие электроны интенсивных, острогофокусированных лазерных УКИ приводит к рассеянию фотоэлектронного пучка за счёт действия на электроны силы Гапонова–Миллера, что вместе с проекционным принципом позволяет получать пространственное и временное разрешения в одном эксперименте [9].

Ионная мода в ПМ представляет определённый интерес для следующего применения. Дело в том, что проекционный принцип оказывается достаточно перспективным способом исследования фотоионизации атомов, молекул (или кластеров) в сильном лазерном поле. Как будет показано ниже, для этого даже не требуется использование слишком острой иглы. Проекционная микроскопия фотоионизационных процессов в газах в значительной степени расширяет область возможного применения ПМ.

Нерезонансная ионизация свободных атомов и молекул в высокоинтенсивном лазерном поле стала предметом отдельного направления в физике, начиная с известной теоретической работы Келдыша [10]. Предложенный в [10] формализм позволил корректно оценить вероятность ионизации атома водорода в зависимости от интенсивности лазерного излучения [11], а также выделить два режима фотоионизации: многофотонная и туннельная (полевая). Впоследствии данный формализм удалось распространить на более сложные атомные и даже молекулярные системы. Одним из самых впечатляющих следствий туннельной фотоионизации стал, пожалуй, процесс генерации аттосекундных импульсов с длительностью менее 10^{-15} с в спектральной области на стыке ВУФ и мягкого рентгеновского диапазонов [12].

Для повышения интенсивности электромагнитного излучения аттосекундных сгустков необходима их фокусировка. Следовательно, в пределе, полученные пучки будут иметь субмикронные поперечные размеры. Измерение временных характеристик аттосекундных импульсов может быть выполнено с помощью уже разработанных методов [12], но их пространственная диагностика в настоящее время представляет серьёзные трудности. Это во многом связано с тем, что разрешение приёмников коротковолнового излучения ограничено размером единичного элемента регистрирующей матрицы (пикселя), который в лучшем случае равен нескольким микрометрам. Это обуславливает интерес к разработке иного подхода, позволяющего осуществлять полную пространственно-временную диагностику аттосекундных импульсов.

Вероятность фотоионизации зависит как от параметров лазерного излучения, так и, во многом, от свойств самой мишени (атомов, молекул или кластеров), что является предметом многочисленных исследований [12]. В экспериментальном аспекте исследование процесса фотоионизации в сильном лазерном поле сталкивается с принципиальной трудностью, заключающейся в том, что фотоионный сигнал, как правило, собирается со всего фокального пятна, в которое фокусируется лазерный пучок. Поэтому ионы, попавшие на детектор, рождаются в областях с разной интенсивностью лазерного излучения, что в значительной степени затрудняет прямое сравнение экспериментальных и теоретических результатов. В связи с этим с экспериментальной точки зрения представляется важным разработать метод, позволяющий «заглянуть внутрь» фокуса высокоинтенсивного лазерного пучка. Не-

давно было предложено возможное решение этой проблемы с помощью достаточно высокотехнологического оборудования [13].

Однако, как будет показано в настоящей работе, существует альтернативный способ наблюдения фотоионизационных процессов в газовой среде с субдифракционным пространственным разрешением. Он основан на проекционном принципе с использованием металлического острия с радиусом кривизны десятки – сотни микрометров. Такой подход является более простым по сравнению с применением, например, времепролётного рефлектрона с 10-микронной апертурой [13] и не требует процедуры «сканирования», при которой каждый раз, при определённом потенциале на электростатическом зеркале этого рефлектора, только часть информации регистрируется детектором. Это позволяет увеличить точность измерения, а также в принципе подойти к решению проблемы диагностики одиночных высокоинтенсивных лазерных импульсов.

2. Экспериментальная часть

Схема эксперимента показана на рис.1. Источником фотоионов является процесс фотоионизации молекул остаточного газа в вакуумной установке. Сформированный ионный сгусток распространяется в вакууме в расходящемся электрическом поле между серебряной иглой с радиусом кривизны 0.5 мм и плоским детектором. Для регистрации использовалась позиционно-чувствительная схема на основе пары микроканальных пластин с диаметром активной области 25 мм и люминофорного экрана. Изображение с люминофора регистрируется видеокамерой и передаётся на компьютер. Расстояние от кончика иглы до детектора L составляет 150 мм. К игле подводится электрический потенциал $U_i = 10$ кВ. Микроскоп помещен в камеру, откачиваемую турбомолекулярным насосом до вакуума $\sim 10^{-7}$ мм рт. ст.

В эксперименте использовалось лазерное излучение с длиной волны $\lambda = 800$ нм, длительностью импульсов $\tau \approx 40$ фс, частотой их следования $f = 1$ кГц и энергией импульса до нескольких сотен микроджоулей. Лазерный пучок сфокусирован линзой с фокусным расстоянием 230 мм в вакуум на расстоянии $l \approx 0.1$ мм от кончика иглы. Согласно измерениям, выполненным на воздухе с помощью стандартного анализатора профиля лазерного пучка (интенсивность в лазерном пучке существенно меньше, чем при прямых измерениях в вакууме), диаметр фокального пятна на полувысоте d равен ~ 40 мкм. При ионизации молекул остаточного газа в камере интенсивность лазерного пучка в центре фокального пятна I_0

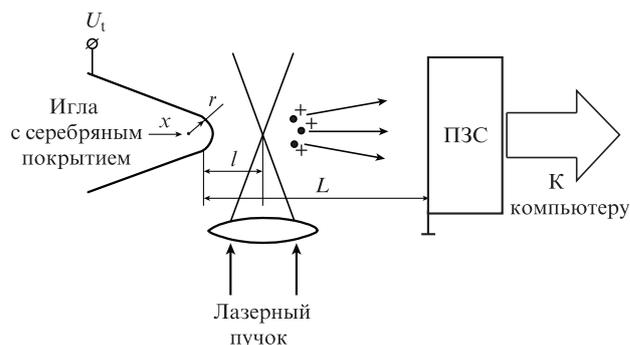


Рис.1. Схема эксперимента.

достигает 3×10^{14} Вт/см². С помощью времяпролётного масс-спектрометра показано, что в нашем случае преобладает сигнал от H_2O^+ . (Такие измерения выполнены в той же вакуумной камере, но с использованием вакуумного электронного умножителя вместо позиционно-чувствительного детектора.)

Напомним, что увеличение ПМ определяется известной формулой [3]

$$C = L/(kr), \quad (1)$$

где поправочный коэффициент k учитывает отличие геометрии схемы от сферической, поскольку используется плоская схема регистрации вместо малодоступного детектора сферической формы. Для определения k и для калибровки микроскопа на кончик иглы накладывалась никелевая сетка с размером ячейки 60 мкм. Процедура выполнена нами без применения клея. Затем эта игла помещалась в вакуум, и к ней подводился отрицательный потенциал $U_1 = -8$ кВ, что давало возможность регистрировать фотоэлектронный сигнал на детекторе. Для этого остриё облучалось сфокусированным лазерным излучением с длиной волны 800 нм и интенсивностью $\sim 10^{10}$ Вт/см². Вследствие разных значений работы выхода серебра и никеля, $W_{\text{Ag}} \approx 4.3$ эВ и $W_{\text{Ni}} \approx 5$ эВ [2], процесс фотоэлектронной эмиссии был соответственно либо трёхфотонным, либо четырёхфотонным. Фотоэлектронное изображение никелевой сетки на позиционно-чувствительном детекторе было более тёмным, что позволило напрямую определить поправочный коэффициент для нашей геометрии: $k \approx 2$. При этом увеличение C достигало ~ 150 .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изображение фотоионного сигнала на позиционно-чувствительном детекторе, а также его сечение вдоль оси x показаны на рис.2. Из рис.2,б видно, что экспериментальный контур достаточно хорошо аппроксимируется гауссовым распределением. Профиль сфокусированного лазерного пучка в нашем случае также может быть аппроксимирован этим распределением. Поэтому прибли-

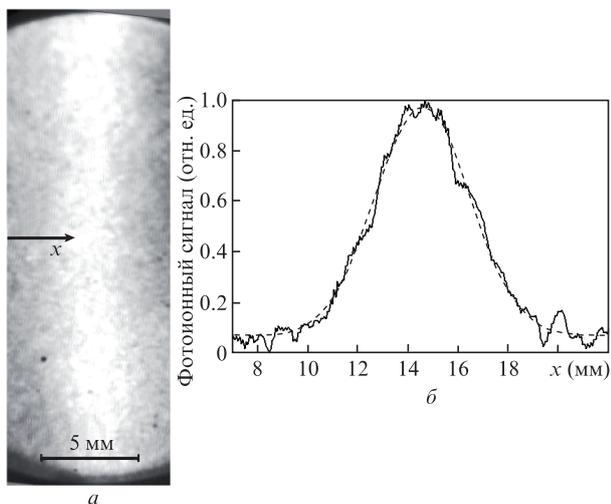


Рис.2. Сигнал позиционно-чувствительного детектора, полученный при фотоионизации молекул воды в вакууме (а), и сечение изображения этого сигнала вдоль оси x (б). Штриховая кривая – аппроксимация экспериментальных данных гауссовым распределением.

жение, в котором используется гауссово распределение, является естественным для настоящей работы. Это существенно упрощает анализ экспериментальных данных и позволяет проводить расчёты в аналитическом виде.

Интенсивность в фокальном пятне описывается функцией

$$I = I_0 \exp(-2r^2/w_0^2), \quad (2)$$

где $w_0 \approx 36$ мкм – радиус пучка для наших условий. Напомним, что эта величина измерена лазерным профилометром. При этом конфокальный параметр, или глубина фокусировки $2\pi w_0^2/\lambda$ достигает ~ 9 мм, что примерно на порядок превышает диаметр остроя.

В приближённом виде вероятность фотоионизации молекулы воды

$$P \propto I^n, \quad (3)$$

где $n \approx -2/[3\sqrt{I_{\text{au}} \ln I_{\text{au}}}] - 0.25$; безразмерная величина $I_{\text{au}} \approx I/3.5 \times 10^{16}$ Вт/см². Нами учтено, что для туннельной фотоионизации скорость процесса [14]

$$P_{\text{tun}} \sim \exp[-0.67/\sqrt{I_{\text{au}}}] I_{\text{au}}^{1/4}. \quad (4)$$

Пренебрегая кулоновским расталкиванием (при наших экспериментальных условиях в фокальном пятне находилось всего около 100 молекул), получаем, что ширина наблюдаемого на детекторе гауссова распределения

$$w_{\text{obs}} \approx C^* w_0 / \sqrt{n}, \quad (5)$$

где $C^* = L/[k(r+l)] \approx 125$.

Здесь следует сделать одно немаловажное замечание. В эксперименте объёмное изображение проецируется на плоский экран. Для анализа мысленно разобьём весь объём на отдельные слои, при этом плоскость каждого слоя ортогональна плоскости детектора. Проецируя слой, т.е. двумерное распределение $f(r)$, обладающее центром симметрии, скажем, на ось y в плоскости детектора, получаем зависимость вида $\int f(\sqrt{x^2 + y^2}) dx$, которая в общем случае не воспроизводит исходную функцию $f(r)$. Важным исключением из этого является гауссово распределение. Иначе для восстановления $f(r)$ необходимо выполнить деконволюцию плоского изображения и, например, использовать алгоритм, основанный на инверсии Абеля, подобно тому, как это осуществляется при анализе начального распределения по скоростям электронов, фотоэмиттированных из атомных или молекулярных мишеней (velocity map imaging [15]).

Как уже было сказано, использование гауссова распределения позволяет упростить анализ. Так, из формулы (5) сразу получаем $w_0 \approx 35 \pm 5$ мкм, что находится в хорошем согласии с данными лазерной профилометрии. Погрешность $\Delta w_0 \approx 5$ мкм связана с неточностью аппроксимации экспериментального контура на рис.2,б гауссовым распределением по методу наименьших квадратов.

Пространственное разрешение в нашем методе ограничено компонентой начальной скорости, перпендикулярной ускоряющему электрическому полю. Ион, обладающий ненулевой начальной энергией δK , будет зарегистрирован на детекторе с пространственной неопределённостью

$$\delta \approx L\sqrt{\delta K/(eU_t)}. \tag{6}$$

Это приводит к погрешности измерения

$$\Delta_{\text{obs}} \approx \delta/C \approx kr\sqrt{\delta K/(eU_t)}. \tag{7}$$

В нашем случае для $k = 2$, $r = 0.5$ мм, $\delta K \approx 30$ мэВ и $eU_t = 10$ кэВ, пренебрегая кулоновским расталкиванием в фотоионном сгустке, вследствие разброса по энергии при комнатной температуре получаем $\Delta_{\text{obs}} \approx 1.6$ мкм, что по порядку величины совпадает с $\Delta\omega_0$. Напомним, что как δK , так и, следовательно, Δ_{obs} можно уменьшить, если проводить измерения в импульсной охлаждённой газовой струе.

Пространственное разрешение может быть кардинально улучшено при использовании более острой иглы. Из выражения (7) следует, что для иглы с радиусом острия $r \approx 30$ мкм пространственное разрешение $\Delta_{\text{obs}} \approx 0.1$ мкм. Следует отметить, что для такого микроострия прямое экспериментальное определение поправочного коэффициента k в формуле (1) может оказаться довольно непростой задачей: коэффициент увеличения для острой иглы с $r \approx 30$ мкм достигает 2500.

4. Применения метода

В данном разделе мы рассмотрим два возможных применения развиваемого метода. Во-первых, это измерение профиля импульсного рентгеновского сгустка на выходе из диэлектрического микрокапилляра. Отметим, что для манипуляции микроисточником рентгеновского излучения может быть использован созданный в нашей лаборатории вакуумный микроскоп (рис.3). Он предназначен для

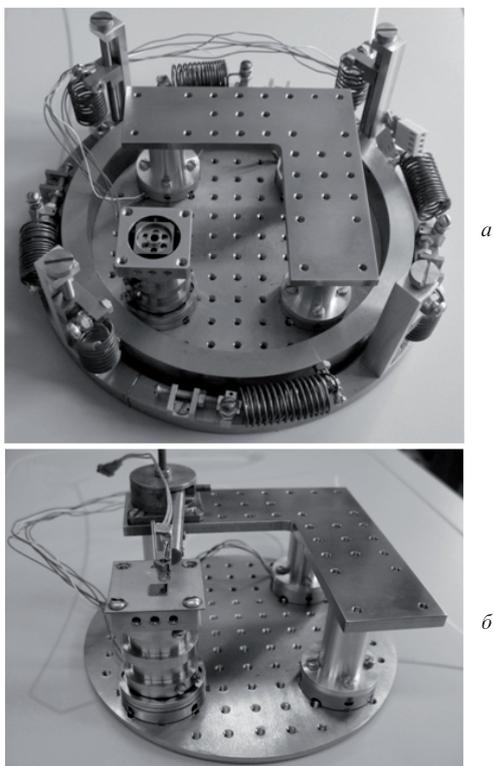


Рис.3. Вакуумный сканирующий зондовый микроскоп с полым остриём: фотоснимки микроскопа без капилляра (а) и с капилляром, но без пружинного подвеса (б).

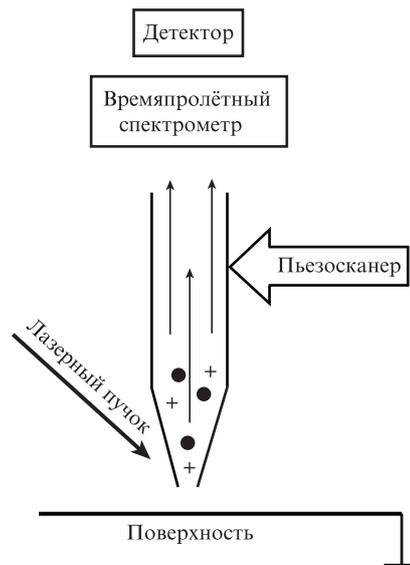


Рис.4. Схема нанолокальной фотодесорбции молекулярных ионов.

исследования нанолокальной лазерной десорбции сложных молекулярных комплексов и имеет две интересные потенциальные возможности. Во-первых, плоская поверхность с образцом облучается импульсным лазерным излучением, а образованные молекулярные ионы сквозь микрокапилляр направляются на детектор времяпролётного масс-спектрометра (рис.4). Однако для видимого спектрального диапазона размеры облучаемой лазерным излучением области существенно превышают апертуру капилляра d_a , которая для кварцевого коммерчески доступного полого острия может быть равна 100 нм и менее [16]. Поэтому для того, чтобы избежать потери информации, необходимо обеспечить усиление электромагнитного поля непосредственно под остриём.

В другой геометрии можно пропускать рентгеновский импульс сквозь капилляр и таким образом обеспечивать как высокое пространственное разрешение, так и полную сбор информации. Ранее экспериментально нами продемонстрирована возможность десорбции молекулярных комплексов мягким рентгеновским излучением, сформированным в результате облучения твёрдотельной мишени остросфокусированным единичным фемтосекундным лазерным импульсом с энергией ~ 1 мДж. Это позволяет исследовать поверхность с высоким пространственным разрешением в сочетании с высокой элементной (химической) селективностью, а также наблюдать процесс фотодесорбции в реальном времени [17].

Однако при этом вопрос о самом пространственном разрешении остаётся открытым. Дело в том, что мягкое рентгеновское излучение может проходить сквозь тонкие стенки на кончике капилляра. Поэтому диаметр рентгеновского пучка может не совпадать с размером микроапертуры. Для измерения поперечного сечения рентгеновского сгустка может быть применён подход, описанный в настоящей работе.

Использование сканирующего вакуумного зондового микроскопа позволит в дальнейшем наблюдать фотоэмиссионные процессы на плоской поверхности с субдифракционным (вплоть до 10 нм) пространственным разрешением. При этом предполагается пропускать фотоэлектроны, образованные при облучении образца лазерным излучением, сквозь капилляр. Ещё раз отметим, что

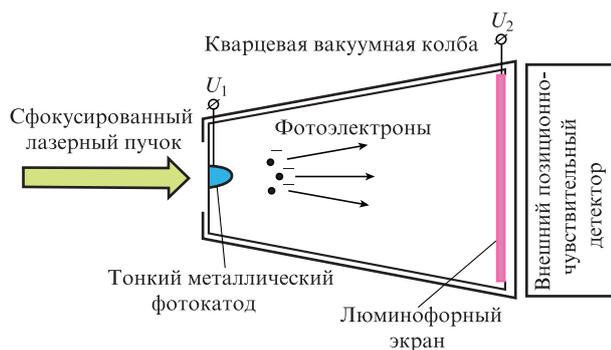


Рис.5. Схема широкополосного лазерного профилометра. (Отметим, что существует принципиальная возможность заводить лазерное излучение через боковую поверхность колбы.)

согласно [16] диаметр апертуры на кончике полого диэлектрического острия может быть уменьшен до 10 нм.

Во-вторых, наш метод может быть использован для пространственной диагностики лазерного излучения в широком спектральном диапазоне. Фактически этот диапазон определяется спектральным пропусканием окна, разделяющего вакуум и воздух. Возможная схема профилометра приведена на рис.5. Профилометр представляет собой откачанную кварцевую колбу, в которой имеется фотокатод (тонкоплёночное металлическое напыление на выступе с радиусом закругления $\sim 0.1-0.5$ мм) и детектор (люминофор с тонким проводящим напылением). В целях калибровки профилометра на поверхность катода могут быть нанесены специальные прорезы. Для работы прибора на электрические вводы фотокатода и люминофорного экрана необходимо подать большую разность потенциалов, около 10 кВ. Информацию с детектора можно записать в компьютер, используя стандартную схему записи с помощью чувствительной ПЗС-видеокамеры. Важным достоинством такого прибора является возможность напрямую диагностировать фокальную область остросфокусированных лазерных пучков микронного размера без использования дополнительной оптики, преобразующей размеры лазерного пучка.

5. Заключение

В настоящей работе предложен и экспериментально опробован метод, позволяющий исследовать фотоиони-

зационные процессы в атомах, молекулах и небольших кластерах с высоким, субдифракционным пространственным разрешением. Показано, что использование металлической иглы с субмиллиметровым остриём и стандартной позиционно-чувствительной схемы регистрации ионов достаточно для прямой визуализации остросфокусированного лазерного излучения в вакууме с пространственным увеличением ~ 100 . Разрешение такого метода не ограничено размером элементарной ячейки (пикселя) приёмника, регистрирующего изображение профиля пучка, а также спектральным диапазоном обычных ПЗС-матриц. Согласно нашим оценкам, для пространственной нанодиагностики остросфокусированного аттосекундного импульса потребуется остриё, радиус кривизны которого ~ 10 мкм. При этом коэффициент увеличения будет достигать нескольких тысяч.

Работа частично поддержана программой Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их приложения» и грантами РФФИ № 11-02-00796 и 10-02-00469.

1. Muller E.W. *Z. Physik*, **131**, 136 (1951).
2. Oura K., Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V., Katayama M. *Surface Science – An Introduction* (Berlin: Springer-Verlag, 2003).
3. Letokhov V.S. *Phys. Lett. A*, **51**, 231 (1975).
4. Letokhov V.S. *Laser Control of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 2007).
5. Srinivasan R., Feenstra J.S., Park S.T., Xu S., Zewail A.H. *Science*, **307**, 558 (2005).
6. Chekalin S.V., Letokhov V.S., Likhachev V.S., Movshev V.G. *Appl. Phys. B*, **33**, 57 (1984).
7. Миронов Б.Н., Асеев С.А., Чекалин С.В., Иванов В.Ф., Грибкова О.Л. *Письма в ЖЭТФ*, **92** (11), 860 (2010).
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., Миногин В.Г., Чекалин С.В., Летохов В.С. *Письма в ЖЭТФ*, **90** (1), 15 (2009).
10. Келдыш Л.В. *ЖЭТФ*, **47** (5), 1946 (1964).
11. Bohan A., Piraux B., Ponce L., Taïeb R., Veniard V., Maquet A. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 113002 (2002).
12. Krausz F., Ivanov M. *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 163 (2009).
13. Schultze M., Bergues B., Schröder H., Krausz F., Kompa K.L. *New J. Phys.*, **13**, 033001 (2011).
14. Tong X.M., Zhao Z.X., Lin C.D. *Phys. Rev. A*, **66**, 033402 (2002).
15. Eppink A.T.J.B., Parker D.H. *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 3477 (1997).
16. Grams M.P., Cook A.M., Turner J.H., Doak R.B. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 930 (2006).
17. Миронов Б.Н., Асеев С.А., Чекалин С.В., Иванов В.Ф., Грибкова О.Л. *Письма в ЖЭТФ*, **96**, 670 (2012).