

Десорбция органического проводящего полимера мягким рентгеновским излучением, созданным с помощью фемтосекундного лазера

Б. Н. Миронов, С. А. Асеев, С. В. Чекалин, В. Ф. Иванов⁺, О. Л. Грибкова⁺

Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Россия

⁺ Институт электрохимии им. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 сентября 2012 г.

На примере проводящего органического полимера полианилина (ПАн) экспериментально продемонстрирована возможность десорбции сложных молекулярных комплексов мягким рентгеновским излучением, сформированным в результате облучения твердотельной мишени острогофокусированным *единичным* фемтосекундным лазерным импульсом с энергией на уровне нескольких мДж. С использованием времяпролетного масс-спектрометра проведено сравнение рентгеновской десорбции и фотодесорбции ПАн фемтосекундными лазерными импульсами. Полученные результаты открывают возможность исследования поверхности с пространственным наноразрешением и высокой элементной (химической) селективностью, а также наблюдения процесса фотодесорбции с высоким временным разрешением.

Одной из последних идей В.С. Летохова стала концепция “нанорубанка” для высококонтрастной микроскопии больших органических молекул на поверхности, основанная на сочетании потенциально возможной нанолокальной десорбции молекулярных ионов и времяпролетной *on-line* масс-спектрометрии. Изначально для ионизации и отрыва молекулярных ионов от поверхности предполагалось облучать образец ультракороткими световыми лазерными импульсами. Это позволило бы осуществлять эффективным образом многофотонные процессы без значительного теплового разогрева образца, а также понизить порог фотоотрыва ионов [1, 2].

Однако трудности в достижении субволнового пространственного разрешения существенно усложняют реализацию процесса нанолокальной десорбции в случае использования излучения в видимой или ИК-области спектра. Одним из возможных путей преодоления этого препятствия является использование коротковолнового излучения, например мягкого рентгена (МР: ≈ 80 эВ–2 кэВ) ультракороткой длительности, который может быть сформирован в плазме при облучении твердотельной мишени острогофокусированными фемтосекундными лазерными импульсами. Во-первых, это открывает возможность получения ультракоротких рентгеновских сгустков и, соответственно, последующего исследования процесса фотодесорбции с высоким временным разрешением. Эффективность конвертации лазерного излучения в рентген в этом случае можно существенно повысить за счет предимпульса, попадающего на мишень за время $\tau \sim 10$ пс до основного лазерного им-

пульса [3]. Сформированное коротковолновое излучение можно затем пропустить сквозь диэлектрический капилляр [4], диаметр апертуры на кончике которого составляет величину менее 100 нм [5]. Это позволит создать “точечный” источник МР, пригодный для прецизионного перемещения вдоль поверхности с помощью вакуумного пьезотранслятора [6].

Во-вторых, в отличие от фотодесорбции, при рентгеновской десорбции заряд образующихся молекулярных ионов, как правило, равен 1. Это существенно упрощает расшифровку времяпролетных масс-спектров. Это свойство экспериментально продемонстрировано при работе с синхротронным излучением [7]. Насколько нам известно, синхротрон *до сих пор* является единственным типом источника, используемым для исследования процесса десорбции в области МР-излучения. Поэтому представляет несомненный интерес нахождение альтернативного, более *простого* пути получения мягкого рентгена, достаточно интенсивного для того, чтобы реализовать фотоотрыв молекулярных ионов с поверхности. Экспериментальная демонстрация десорбции молекулярных ионов мягким рентгеновским излучением, сформированным с помощью настольного фемтосекундного лазера, и является предметом настоящей работы. В качестве образца нами использовался органический проводящий полимер, синтезированный в Институте электрохимии им. Фрумкина РАН [8].

Эксперимент был выполнен в камере, откачиваемой турбомолекулярным насосом до вакуума лучше чем 10^{-7} мм рт.ст. Линейно поляризованное лазерное излучение с длиной волны 0.8 мкм, длитель-

ностью импульса около 40 фс и энергией в импульсе около 3 мДж фокусировалась оптической линзой с фокусным расстоянием 23 см на медную мишень, помещенную в вакуум (рис. 1). При измеренном диамет-

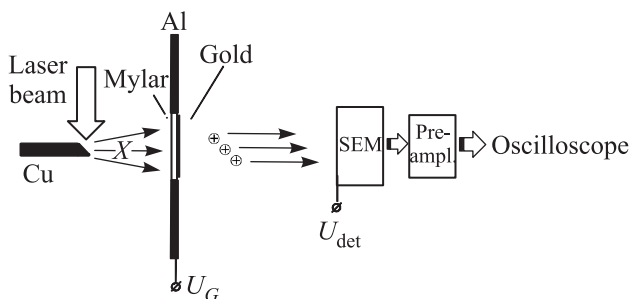


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. Полианилин нанесен на подложку со стороны золотой пленки

ре фокального пятна 36 мкм интенсивность лазерного излучения в его центре могла достигать величины $\sim 10^{16}$ Вт/см².

Образованная плазма являлась источником коротковолновых квантов, часть из которых с длиной волны менее $\lambda \approx 60 \text{ \AA}$ ($E \approx 200$ эВ) пропускалась сквозь тонкопленочную подложку (фильтр). Фильтр был закреплен в специальном алюминиевом экране и представлял собой лавсановую 3-микронную пленку с нанесенным на нее золотым напылением толщиной ~ 120 нм (исключающим попадание рассеянного на фотокатоде света на полианилин). К подложке прикладывался ускоряющий потенциал $U_G = +4$ кВ. Алюминиевый экран препятствовал попаданию ионов меди из плазменного источника на детектор. Рассчитанное пропускание подложки (рис. 2) определяет спектр излучения нашего рентгеновского источника. При энергии кванта $E \approx 280$ эВ коэффициент пропускания достигает величины около 0.2 [9]. Расстояние от медной мишени до подложки 20 мм, а от нее до первого динода детектора около 150 мм, что составляет времяпролетную базу масс-спектрометра для анализа фотодесорбированных с подложки молекулярных ионов.

Для детектирования ионов использовался вторичный электронный умножитель ВЭУ-2, соединенный с усилителем. На первый динод ВЭУ был приложен потенциал $U_{\text{det}} = -3.6$ кВ. После усиления сигнал регистрировался цифровым осциллографом. Представленные в данной работе наблюдения осуществлялись в режиме одиночного фемтосекундного лазерного импульса.

В основной части работы проводилось сравнение фотоионных сигналов от подложки без полианилина (“чистая” подложка) и с нанесенным раствором орга-

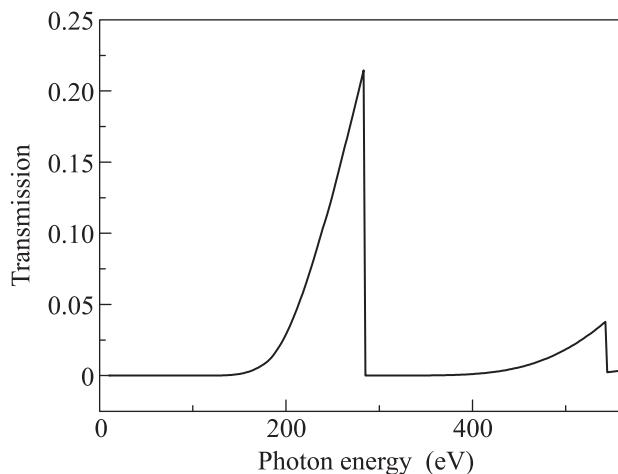


Рис. 2. Пропускание лавсановой пленки толщиной 3 мкм с нанесенным на нее 120-нанометровым золотым слоем, рассчитанное с помощью [9]

нического полимера ПАН. После его нанесения образец высушивался и помещался в вакуумную камеру. Важно отметить, что в нашем эксперименте после 1–2 первых рентгеновских импульсов, удаляющих с поверхности легколетучие примеси, фотоионный сигнал, полученный в результате последующей рентгеновской десорбции, оставался стабильным с точностью 10% в течение следующих $\sim 10^2$ лазерных импульсов.

При облучении МР “чистой” подложки наблюдался одиночный основной пик (тонкая линия на рис. 3а и б), который, вероятно, обусловлен рентгеновской фрагментацией подложки и, соответственно, фотоотрывом атомов лавсана и золота. Если же на подложку был нанесен образец с органическим полимером, то распределение фотоионов во времени оказывалось представленным несколькими пиками (рис. 3, толстая линия). Полианилин состоит из повторяющихся N-фенил-п-фенилендиаминных и хинондииминных блоков, причем в составе каждого блока имеется 2 бензольных кольца и 2 атома азота [8]. Стрелка на рис. 3а соответствует положению молекулярного фотоиона $(\text{C}_6\text{H}_6\text{N})^+$.

Зависимость полного фотоионного сигнала, регистрируемого в результате рентгеновской десорбции, от энергии фемтосекундных лазерных импульсов показана на рис. 4. “Насыщение” фотоионного сигнала при энергии лазерного импульса около 2 мДж не связано с работой детектора ионов. По всей видимости, оно обусловлено “истощением” тонкого фотодесорбирующего слоя.

В эксперименте по фотодесорбции образец облучался одиночными острогофокусированными фемто-

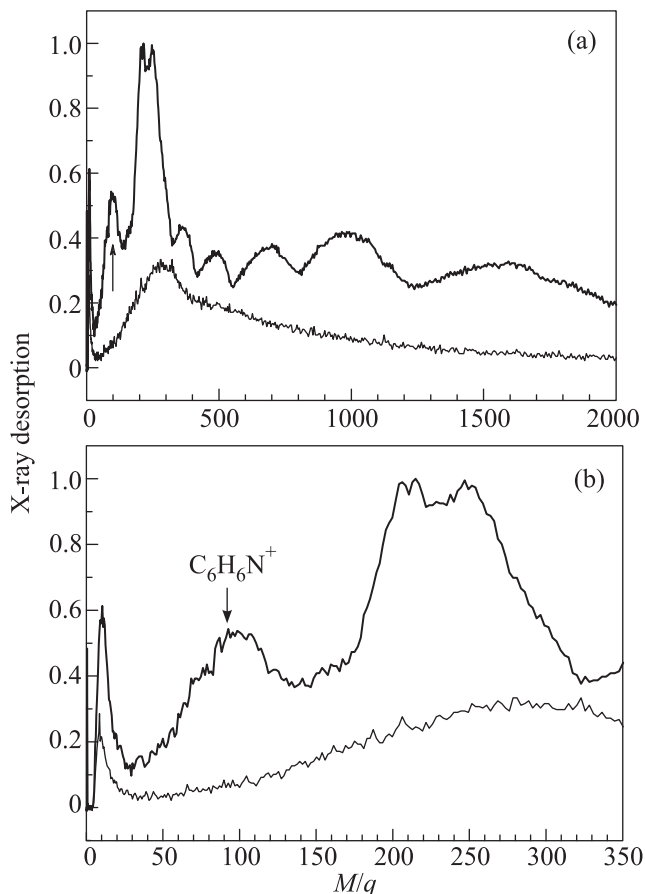


Рис. 3. Времяпролетные масс-спектры, полученные при облучении рентгеновским импульсом “чистой” подложки (тонкие линии) и подложки с органическим полимером (толстые линии). (а) – Обзорный масс-спектр. (б) – Фрагмент масс-спектра для $M/q < 350$. Стрелка на рис. За соответствует положению молекулярного фотоиона ($C_6H_6N^+$)

секундными лазерными импульсами с длиной волны 800 нм и энергией в районе 0.02 мДж. При этом интенсивность лазерного излучения в фокусе достигала $I_{thr} \sim 4 \cdot 10^{12}$ Вт/см². Эта величина соответствует порогу фотодесорбции данного полимера. При уменьшении интенсивности лазерного излучения до $0.9I_{thr}$ фотоионный сигнал исчезал. Полученный масс-спектр представлен на рис. 5. Отметим, что при облучении ПАН излучением 800 и 400 нм масс-спектры качественно не отличались. Переход от тяжелых масс (см. рис. 3) к существенно более легким (рис. 5) демонстрирует отличие режима “мягкой” десорбции рентгеновским импульсом от плазменного характера фотодесорбции интенсивным лазерным излучением видимого диапазона, приводящей к более глубокой фрагментации полианилина.

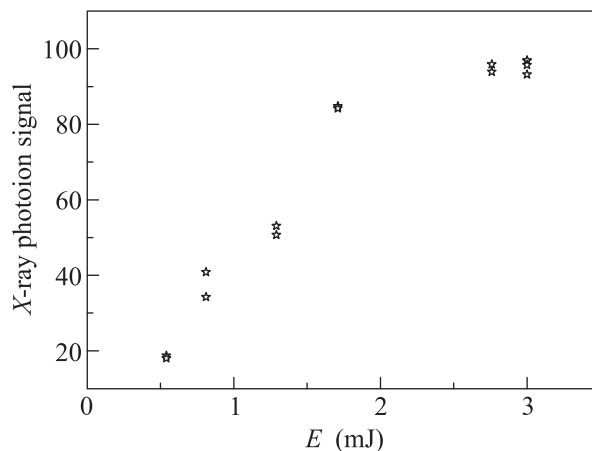


Рис. 4. Зависимость полного фотоионного сигнала, регистрируемого в результате рентгеновской десорбции, от энергии фемтосекундного лазерного импульса, облучающего медную мишень

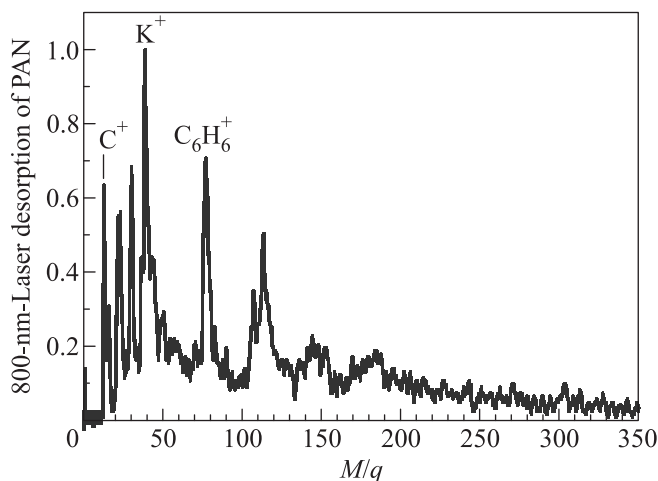


Рис. 5. Времяпролетный масс-спектр, полученный при облучении полианилина фемтосекундными лазерными импульсами с $\lambda = 800$ нм. Тяжелые массы ($M/q \sim 10^3$) в масс-спектре отсутствуют

Итак, в настоящей работе с помощью компактного импульсного рентгеновского источника на основе фемтосекундного лазера впервые продемонстрирована возможность фотодесорбции сложных молекулярных комплексов, входящих в состав проводящего органического полимера. При этом использовалась металлическая мишень, облучаемая ультракороткими лазерными импульсами с энергией на уровне нескольких мДж/имп. Подчеркнем, что наш образец помещался всего в нескольких сантиметрах от плазменного источника МР. Это позволило существенно увеличить вероятность десорбции и проводить измерения в режиме одиночного задающего фемтосекунд-

ного лазерного импульса. При этом разрушения самой подложки ионами из плазменного источника визуально не наблюдалось. Использование рентгеновского сгустка, создаваемого в результате коллимации мягкого рентгеновского импульса в кварцевом 100-нанометровом капилляре, откроет возможность изучения сложных молекулярных комплексов на поверхности с высоким пространственным разрешением и высокой химической селективностью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант # 11-02-00796).

1. А. А. Козлов, В. С. Летохов, Ю. А. Матвеев и др., Письма в ЖЭТФ **47**(6), 294 (1988).
2. V.S. Letokhov, *Laser Control of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 2007.
3. С. В. Гасилов, А. Я. Фаенов, Т. А. Пикуз и др., Письма в ЖЭТФ **87**(5), 286 (2008).
4. Б. Н. Миронов, С. А. Асеев, С. В. Чекалин, *Создание компактного наноисточника мягкого рентгена на основе использования фемтосекундного лазерного излучения*, в сб. науч. тр. VII Международной научной конференции *Лазерная физика и оптические технологии* (17–19 июня, 2008, Минск), **II**, 125 (2008).
5. M. P. Grams, A. M. Cook, J. H. Turner, and R. V. Doak, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 930 (2006).
6. А. П. Черкун, Б. Н. Миронов, С. А. Асеев, С. В. Чекалин, *Вакуумный зондовый сканирующий микроскоп на основе полого микроострия*, в сб. науч. тр. XVI Международного симпозиума *Нанопизика и нанозлектроника* (2012, Н.Новгород), **2**, 465 (2012).
7. Y. Mera, T. Fujiwara, K. Ishizaki et al., *Japanese J. of Appl. Phys.* **49**, 105104 (2010).
8. Б. Н. Миронов, С. А. Асеев, С. В. Чекалин и др., Письма ЖЭТФ **92**(11), 860 (2010).
9. CXRO Data of Lawrence Berkeley National Laboratory: http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html.