

## Лазерная фотоэлектронная проекционная микроскопия органического проводящего полимера

Б. Н. Миронов, С. А. Асеев<sup>1)</sup>, С. В. Чекалин, В. Ф. Иванов<sup>+</sup>, О. Л. Грибкова<sup>+</sup>

*Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия*

*<sup>+</sup>Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 октября 2010 г.

На лазерном фотоэлектронном проекционном микроскопе, созданном на основе концепции В.С. Летохова, с нанометровым пространственным разрешением визуализирован проводящий органический полимер. Фотоэлектронные изображения полианилина (наиболее перспективного представителя электропроводящих полимеров) с увеличением  $\sim 10^5$  получены при облучении фемтосекундными лазерными импульсами 100-нм кварцевого капилляра, на поверхность которого была нанесена пленка данного материала. Использование лазерного излучения с длинами волн 400 и 800 нм позволило проекционным фотоэлектронным методом непосредственно установить существование редокс-гетерогенности органического полимера, обусловленной контактом участков полианилина с различной степенью окисления и оказывающее серьезное влияние на электропроводимость образца.

Концепция лазерного проекционного фотоэлектронного (фотоионного) микроскопа разработана проф. Летоховым как модификация мюллеровской проекционной микроскопии [1] для исследования различных материалов, в том числе органических образцов, что представляет серьезные трудности для автоэмиссионного проектора [2]. Главным недостатком автоэмиссионного проекционного микроскопа проф. Э. Мюллера является использование электрических полей с высокой напряженностью ( $\sim \text{В}/\text{Å}$ ), что приводит к сильной пространственной деформации или даже развалу исследуемых органических образцов. В предложенном Летоховым методе эмиссия электронов или ионов с иглы осуществляется с помощью лазерного излучения, а за электрическим полем остается только функция транспортировки частиц от иглы к детектору и поэтому отпадает необходимость использования сильных электрических полей.

Еще одним очень важным достоинством лазерного метода является его спектральная селективность, позволяющая получить наряду с пространственным разрешением также спектральное, а при использовании ультракоротких лазерных импульсов (УКИ) – и сверхвысокое временное разрешение. Помимо этого, за счет высокой интенсивности и при сравнительно малой энергии УКИ легко осуществить лазерно-индуцированную многофотонную эмиссию при минимальном тепловом нагреве образца. С помощью этого подхода нами были зарегистрированы фото-

электронные изображения нанокластеров молекул органического красителя с пространственным разрешением  $\sim 5$  нм [3]. При этом вместо “классической” острой иглы использовался нанокапилляр, что существенно увеличило стабильность позиционирования органического образца. Кроме того, наблюдение фотоэмиссионного изображения наноапертуры капилляра позволило экспериментально определить коэффициент пространственного увеличения наномикроскопа.

В настоящей работе с помощью такого метода визуализирован полианилин (ПАн), являющийся перспективным материалом в различных областях науки и техники. Как ожидается, его практическое применение в будущем связано с частичной заменой металлических соединений (новые электропроводящие материалы), с изготовлением модуляторов световых потоков (новые электрохромные материалы), с использованием в электролюминесцентных устройствах, а также в составе химических и биологических сенсоров. Широкая потенциальная область приложения данного полимера обусловлена низкой стоимостью сырья, высокой химической устойчивостью, а также его растворимостью в водных растворах.

Структура ПАн и его химический состав во многом определяются степенью окисления полимера, а также уровнем его протонирования [4, 5]. Основными формами, представляющими базовые степени окисления полианилиновых молекул, являются лейкоэмеральдин (полностью восстановленная форма ПАн), пернигранилин (полностью окисленная форма ПАн), а также полуокисленные формы (протоэмеральдин, эмеральдин и нигранилин). В реаль-

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

ном образце контактирующие друг с другом участки с различной степенью окисления, так называемые редокс-гетерогенные структуры, оказывают достаточно сильное влияние на весь комплекс физико-химических свойств полимера, в частности, на величину электропроводности полианилина. Поэтому изучение пространственного распределения областей с различной степенью окисления является весьма актуальным и востребованным.

Напомним, что в самом общем виде возникновение такого типа пространственных неоднородностей было описано английским математиком Тьюрингом [6]. Непосредственно в ПАНе возникновение редокс-гетерогенности обусловлено нелинейным автокаталитическим характером процессов окисления как при синтезе полимера, так и при переходе от низших степеней окисления к высшим. Ранее нами в серии работ [7–12] было показано, что редокс-гетерогенность полуокисленной формы ПАна может существовать на разных уровнях структурной организации вплоть до макроскопической [12]. В этих работах в качестве образца выбран полианилин, синтезированный электрохимическим методом в водном растворе анилина и низкомолекулярной кислоты. На рис.1 представлены данные кельвин-

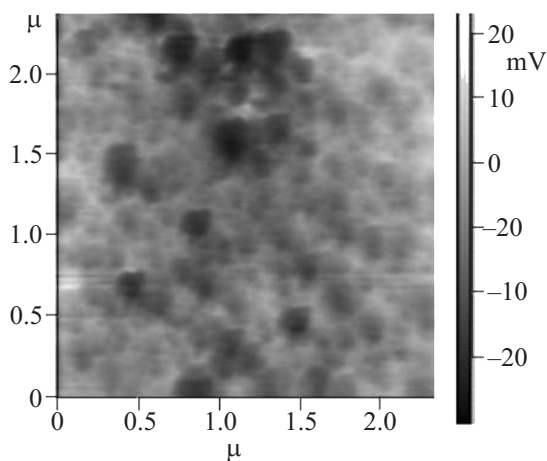


Рис.1. Пространственное распределение работы выхода (относительно работы выхода металлического зонда) на поверхности пленки ПАН толщиной  $\sim 100$  нм, измеренное методом кельвин-микроскопии на воздухе. В качестве материала зонда использована платина. На правой оси приведено соответствие между контактной разницей потенциалов и цветом

микроскопии (идея этого метода описана в работе [13]), полученные путем измерения контактной разности потенциалов между сканирующим вдоль поверхности металлическим зондом и образцом. Здесь

более окисленные области (на рис.1 выделены темным цветом) отделены друг от друга менее окисленными промежутками (обозначены светлым цветом). Наблюдаемый характер пространственного распределения участков с различной степенью окисления свидетельствует в пользу достаточно высокой степени редокс-гетерогенности полуокисленного ПАН в микрометровом и субмикрометровом диапазонах. К основному недостатку этих измерений относятся различного рода искажения вследствие того, что данные от различных участков раstra получены в разные моменты времени.

Лазерная фотоэлектронная проекционная микроскопия позволяет преодолеть эти трудности и установить существование редокс-гетерогенности полианилина, собирая одновременно информацию с различных участков образца. Принципиальная схема микроскопа показана на рис.2. Безмасляный вакуум на

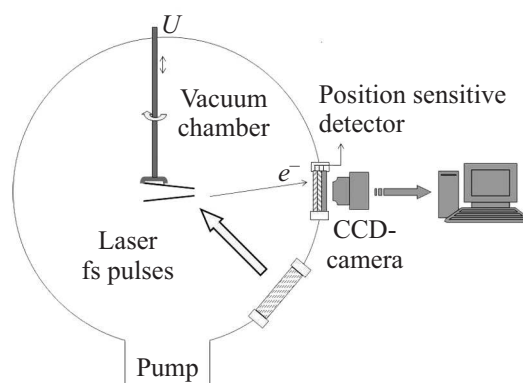


Рис.2. Схема лазерного фотоэлектронного проекционного микроскопа

уровне  $10^{-7}$  мм рт.ст. создается турбомолекулярным насосом. Позиционно-чувствительный детектор заряженных частиц с диаметром активной зоны 28 мм состоит из пары микроканальных пластин и люминофорного экрана, сигнал с которого регистрируется видеокамерой, а затем передается на компьютер, где изображение обрабатывается с использованием специального процессора.

В качестве острей использован коммерчески доступный 100 нм кварцевый капилляр. Процесс нанесения слоя полимера на его поверхность заключается в следующем. Нанокapилляр смачивается  $10^{-2}$  М водным раствором интерполимерного комплекса полианилина с поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропан-сульфоновой кислоты состава 1:2, содержащей поверхностно-активное вещество додецилсульфат натрия в концентрации  $10^{-4}$  М, а затем высушивается. Такая процедура повторялась нами три

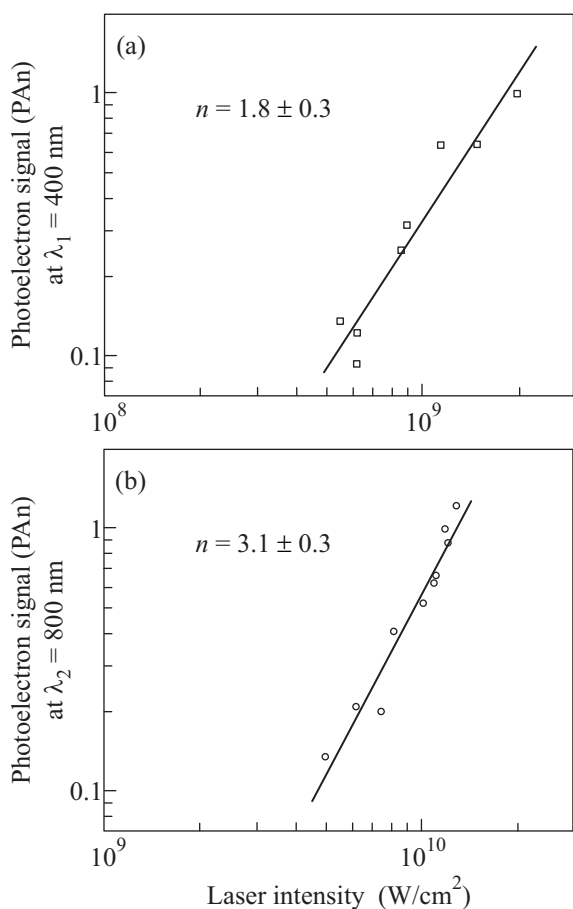


Рис.3. Зависимость фотоэлектронного сигнала от интенсивности при облучении образца фемтосекундным лазерным излучением с длиной волны  $\lambda_1 \cong 400$  нм (а) и  $\lambda_2 \cong 800$  нм (б)

раза. Кроме того, слой полимера наносится также на боковую поверхность капилляра. После этого приготовленный образец крепится к специальному вакуумному вводу. Сборка устанавливается наконечником по направлению к детектору на расстоянии 100 мм. Вакуумный ввод позволяет подводить электрический потенциал  $U$  к острию, а также изменять пространственную ориентацию капилляра. В эксперименте  $U = -3500$  В. Кончик капилляра облучается лазерным излучением с длинами волн  $\lambda_1 \cong 400$  нм или  $\lambda_2 \cong 800$  нм, длительностью импульса короче 100 фс и частотой следования импульсов  $f = 1$  кГц. Максимальная используемая плотность энергии лазерных импульсов составляет величину около  $4 \cdot 10^{-2}$  Дж/см<sup>2</sup>, а интенсивность не превышает  $1.5 \cdot 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>.

В эксперименте наблюдаются степенные зависимости фотоэлектронного тока от интенсивности лазерных импульсов с показателями степени, равными  $1.8 \pm 0.3$  при  $\lambda_1 \cong 400$  нм (рис.3а) и  $3.1 \pm 0.3$  при

$\lambda_2 \cong 800$  нм (рис.3б), свидетельствующие о многофотонности процесса эмиссии фотоэлектронов. Согласно [7], работа выхода для полимера ПАН составляет величину около 4.8 эВ. Поэтому для многофотонной фотоэмиссии требуется более одного кванта света с  $\lambda_1 \cong 400$  нм или не менее 3 квантов при  $\lambda_2 \cong 800$  нм, что хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными.

Фотоэмиссионное изображение апертуры капилляра (рис.4), зарегистрированное с помощью позиционно-чувствительного детектора, позволяет определить коэффициент пространственного

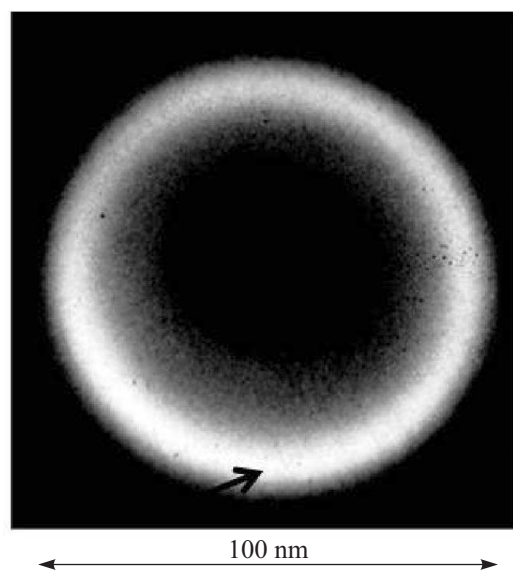


Рис.4. Фотоэлектронное изображение острия 100 нм кварцевого капилляра, покрытого тонким слоем проводящего полианилина, полученное при облучении материала фемтосекундными лазерными импульсами с  $\lambda_1 \cong 400$  нм.  $U = -3500$  В. (При  $\lambda_2 \cong 800$  нм фотоэлектронное изображение наностоия также передает форму апертуры на кончике капилляра.) Стрелка на рисунке указывает местоположение области, представленной в другом масштабе на рис.5

увеличения микроскопа, равный приблизительно  $M \cong 2 \cdot 10^5$ . В увеличенном масштабе фотоэлектронные изображения проводящего полимера представлены на рис.5а ( $\lambda_1 \cong 400$  нм) и на рис.5б ( $\lambda_2 \cong 800$  нм). Ранее для проекционного фотоэлектронного микроскопа в аналогичной геометрии [14] нами экспериментально продемонстрировано пространственное увеличение на уровне  $\sim 10^5$  при облучении металлизированного 100 нм капилляра. Напомним, что в работе [14] мы, в частности, изменяли контролируемым образом диаметр нанопертуры за счет напыления слоя золота определенной толщи-

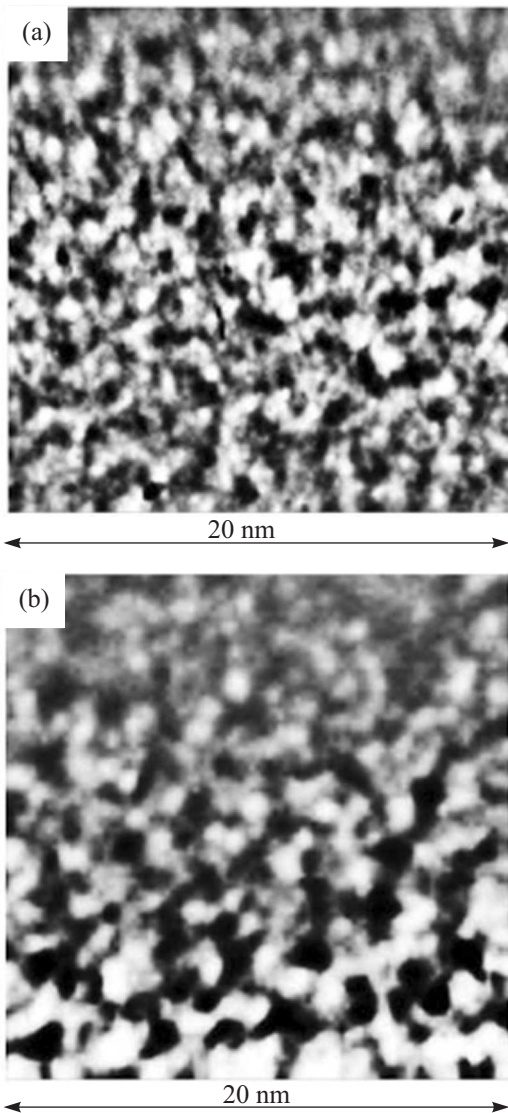


Рис.5. Фотоэлектронные изображения проводящего полиацетилена, полученные при облучении образца лазерным излучением с  $\lambda_1 \cong 400$  нм (а) и с  $\lambda_2 \cong 800$  нм (б)

ны на кварцевый нанокapилляр. Важно подчеркнуть, что при облучении фемтосекундным лазерным излучением “чистого” 100 нм кварцевого капилляра, то есть не покрытого пленкой проводящего материала, фотоэлектронный сигнал отсутствовал.

На рис.5 области с высокой плотностью фотоэмиссионного сигнала представлены светлым цветом, в то время как участки с низкой плотностью фотоэлектронного сигнала - темным цветом. Исследуемая пленка ПАН в своем составе преимущественно содержит неокисленную форму с максимумом поглощения в районе 350 нм (рис.6а) и полуокисленную форму, эффективно поглощающую излучение с длиной вол-

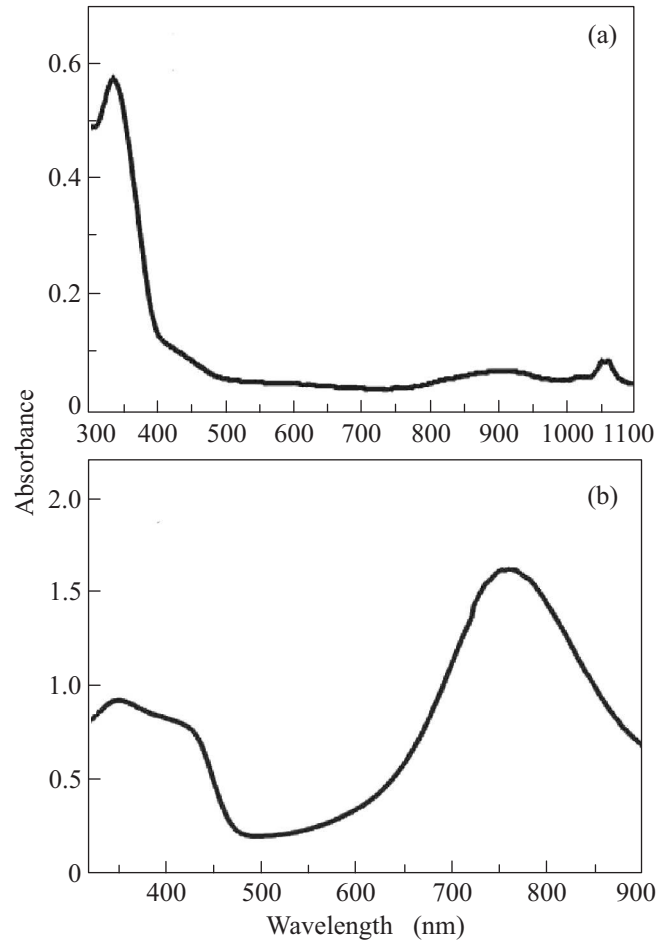


Рис.6. Спектры поглощения полностью восстановленной формы ПАН (лейкоэмеральдина) – (а) и полуокисленной формы (эмеральдина) – (б)

ны как 400 нм, так и 800 нм (рис.6б) [10]. Исходя из достаточно простых соображений при облучении полимера второй гармоникой ( $\lambda_1 \cong 400$  нм), фотоэмиссионные центры на полученном изображении должны быть более плотно упакованными по сравнению с использованием  $\lambda_2 \cong 800$  нм, что и наблюдается в эксперименте (рис.5). Для проверки этого выполнен следующий анализ. Сначала установлен уровень фотоэлектронного сигнала, условно разделяющий светлые и темные участки. В качестве такого уровня принято усредненное количество отсчетов, полученное путем деления общего числа отсчетов на количество элементов изображения (пикселей) в выбранной области. После этого для каждой области (рис.5а и рис.5б) посчитано относительное число пикселей  $N$ , для которых фотоэлектронный сигнал превысил соответствующий данной области уровень. В результате было получено:  $N_1 \cong 0.3$  при использовании  $\lambda_1 \cong 400$  нм (рис.5а) и  $N_2 \cong 0.2$  при  $\lambda_2 \cong 800$  нм

(рис.5b). Это качественно согласуется с тем выводом, что на рис.5а представлено пространственное распределение обеих форм ПАН (неокисленная и полуокисленная), а участки с высокой плотностью фотоэмиссионного сигнала (рис.5b) отображают, в основном, полуокисленную форму.

Таким образом, с помощью лазерного фотоэлектронного проекционного микроскопа с пространственным увеличением на уровне  $10^5$  прямым методом установлена редокс-гетерогенность полианилина в нанометровом масштабе. Этот результат представляет собой значительный теоретический и практический интерес, так как с учетом ранее полученных результатов свидетельствует об экспериментальном подтверждении существования редокс-гетерогенности данного органического полимера фактически от нанометрового до макроскопического диапазонов.

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 09-02-01077-а и # 08-02-00655-а), а также гранта МНТЦ # 3718.

1. V. S. Letokhov, *Phys. Lett. A* **51**, 231 (1975).
2. В.С. Летохов, *Лазерная фотоионизационная спектроскопия*, М.: Наука, 1987.
3. С. А. Асеев, Б. Н. Миронов, С. В. Чекалин, В. С. Летохов, *Письма в ЖЭТФ* **80**, 645 (2004).
4. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, and J. R. Reynolds,

*Handbook of Conducting Polymers*, 2-nd Edition, Marcell Dekker: 1998.

5. *Handbook of conducting polymers. Conjugated Polymers*, 3-rd Edition, Proc. and Applications, Ed. T. A. Skotheim & J. R. Reynolds, A. J. MacDiarmid, CRS Press, 2007.
6. A. Turing, *Phil. Trans. Roy. Soc. London. B* **237**, (641) 37 (1952).
7. V. F. Ivanov, A. A. Nekrasov, O. L. Gribkova, and A. V. Vannikov, *Molecular Scale Inhomogeneity Of Polyaniline*, Abstracts of Fall Meeting of the Materials Research Society, MRS'97, December 1-5, 1997, Boston, USA, Abstract J3.59.
8. V. F. Ivanov, O. L. Gribkova, A. A. Nekrasov, and A. V. Vannikov, *Filament-like structure formation in vacuum thermally evaporated thin films of polyaniline during oxidation in nitric acid*, *Mendeleev Commun.*, 1998, No. 1, p. 4.
9. A. A. Nekrasov, V. F. Ivanov, O. L. Gribkova, and A. V. Vannikov, *Electrochim. Acta* **44**, 2317 (1999).
10. V. F. Ivanov, A. A. Nekrasov, K. V. Cheberyako et al., *On The Nature Of Heterogeneity In Vacuum Deposited Polyaniline Films*, *Proc. Mater. Res. Soc.* **600**, 221 (2000).
11. V. F. Ivanov, K. V. Cheberjako, A. A. Nekrasov, and A. V. Vannikov, *Synthetic Metals* **119**(1-3), 375 (2001).
12. V. F. Ivanov, O. L. Gribkova, S. V. Novikov et al., *Synth. Met.* **152**, 153 (2005).
13. M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921 (1991).
14. Б. Н. Миронов, С. А. Асеев, С. В. Чекалин, В. С. Летохов, *ЖЭТФ* **128**, 732 (2005).