

07

## **Влияние азотсодержащих заместителей на фрагментацию производных перилена при лазерном облучении**

© А.С. Комолов, С.А. Комолов, Э.Ф. Лазнева, А.М. Туриев

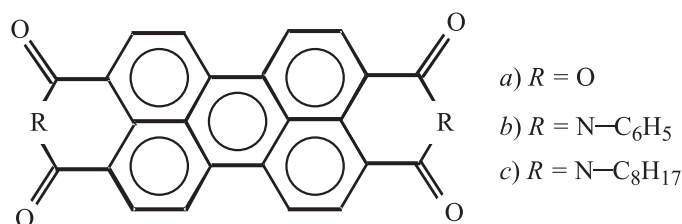
Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ)

E-mail: akomolov07@ya.ru

Поступило в Редакцию 21 июля 2011 г.

Исследовано влияние азотсодержащих заместителей, таких как фенилимид и актилимид, на характер фрагментации молекул производных перилена при лазерном воздействии методом лазерно-стимулированной десорбции. Замена центрального атома кислорода в ангидриде карбоксильной группы в составе молекулы перилена тетракарбоксильной кислоты диангидрид (PTCDA) на атом азота сопровождается подавлением десорбционного сигнала  $\text{CO}_2$  и преимущественной десорбцией окиси углерода. В десорбционном сигнале обнаружены частицы, соответствующие фрагментам периленового ядра молекул и фрагментам ароматических и алифатических заместителей. В незначительном количестве в десорбционном потоке наблюдались частицы, соответствующие целым молекулам.

В последнее время наблюдается существенный прогресс в разработке устройств на основе органических полупроводниковых материалов: фотодиоды, фотовольтаические ячейки, сенсорные элементы [1–3]. Среди методик изучения свойств тонких органических пленок можно выделить лазерно-десорбционную масс-спектрометрию, которая позволяет не только исследовать элементный состав органического материала, но и позволяет целенаправленно изменять его свойства путем лазерной модификации органических молекул в процессе формирования нанораз-

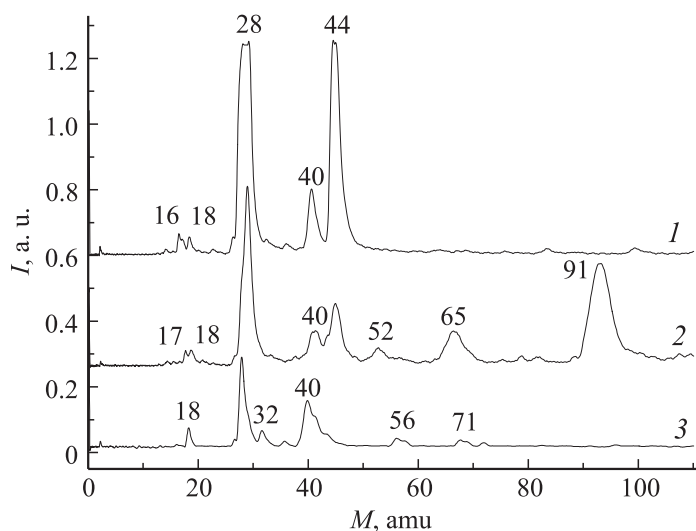


**Рис. 1.** Структура молекул: *a* — PTCDA, *b* — PTCDI(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, *c* — PTCDI(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>.

мерных органических структур [4]. В предлагаемой работе приведены результаты сравнительного исследования фрагментации тонких пленок производных перилена, вакуумно осажденных на поверхность арсенида галлия GaAs (001) под действием лазерного излучения с длиной волны 532 nm (энергия кванта 2.34 eV), длительностью 10 ns в диапазоне энергий в импульсе от 0.2 до 24 mJ/cm<sup>2</sup>.

В работе использовали термически осажденные пленки на основе следующих молекул (рис. 1): перилен тетракарбокисильной кислоты диангидрид (PTCDA), перилен тетракарбокисильной кислоты диимид дифенил (PTCDI(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), перилен тетракарбокисильной кислоты диимид диоктил (PTCDI(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>), приобретенных в компании Sigma-Aldrich. Для исследуемых пленок излучение с энергией кванта 2.34 eV попадает в область собственного поглощения [3], что позволяет при одинаковых энергиях лазерного возбуждения сравнить закономерности фрагментации исследуемых молекул. Структурное различие молекул состоит в замещении центрального атома кислорода в ангидриде карбокисильного терминала на атом азота и в присоединении дополнительных ароматического либо алифатического заместителя (рис. 1). Образцы с тремя сравнимаемыми молекулярными покрытиями крепились на держателе и с помощью механизма перемещения поочередно подводились в рабочую позицию в область фокусировки лазерного луча. Десорбируемые с поверхности под действием одиночного лазерного импульса частицы направлялись в режиме прямого пролета к входу времяпролетного масс-анализатора, где осуществлялось их разделение по массам.

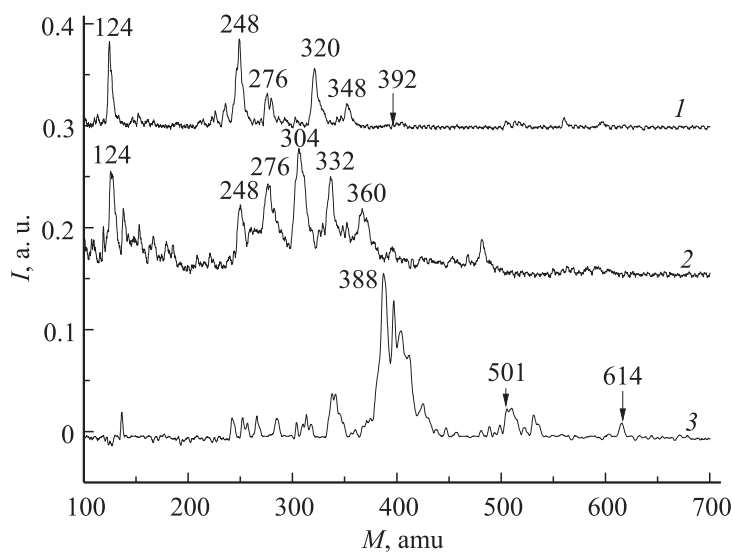
При сравнительно низких энергиях лазерного импульса 0.8 mJ/cm<sup>2</sup> с поверхности PTCDA преобладает выход легких фрагментов: массы



**Рис. 2.** Масс-спектры легких фрагментов, десорбированных с поверхности пленок PTCDA (кривая 1), PTCDI(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (кривая 2) и PTCDI(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> (кривая 3) при облучении лазерным излучением с энергией кванта 2.34 eV.

$M = 28$  и  $M = 44$  (рис. 2, кривая 1). После учета вклада в спектр остаточных газов пик  $M = 28$  остался преобладающим по сравнению с пиком  $M = 44$ : сохраняется некоторый паритет между интенсивностями этих сигналов с незначительным преобладанием  $M = 28$ , что также связано с появлением в спектрах слабого сигнала атомарного кислорода (рис. 2, кривая 1). Полученные закономерности фрагментации молекул PTCDA согласуются с результатами работы [5] и позволяют представить этот процесс следующим образом. При фотовозбуждении карбоксильная часть молекулы PTCDA распадается и десорбируется преимущественно в виде двух (CO и CO<sub>2</sub>), а реже в виде трех (CO, O, CO) частиц. Этот вывод основан на сравнении интенсивности десорбции двуокиси углерода с суммарной интенсивностью окиси углерода и кислорода с учетом аппаратной функции.

По аналогии с работой [5] рассмотрим закономерности фрагментации молекул производных перилена, исследованных в нашей работе. В случае молекул PTCDI(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> в дополнение к фрагмен-



**Рис. 3.** Масс-спектры тяжелых фрагментов, десорбированных с поверхности пленок PTCDA (кривая 1), PTCDI(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (кривая 2) и PTCDI(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> (кривая 3) при облучении лазерным излучением с энергией кванта 2.34 eV.

там, наблюдаемым при распаде молекул PTCDA ( $M = 248$ -перилен,  $M = 124$ -ацетилен,  $M = 44$ -CO<sub>2</sub> и  $M = 28$ -CO) наблюдается устойчивая десорбция фрагмента NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ( $M = 91$ ) и значительное ослабление сигнала CO<sub>2</sub> (рис. 2 и 3, кривые 1 и 2). Очевидно, что замена центрального атома кислорода в ангидриде карбоксильного терминала на атом азота должна сопровождаться исчезновением десорбционного сигнала CO<sub>2</sub>. В эксперименте наблюдается его сильное ослабление, а слабый остаточный сигнал CO<sub>2</sub> (рис. 2, кривая 2) можно объяснить либо присутствием на поверхности адсорбированных молекул CO<sub>2</sub>, либо неполным замещением кислорода атомами азота при синтезе молекул. Образование молекулярных фрагментов CO и CO<sub>2</sub> можно наблюдать также и в области десорбции тяжелых масс (рис. 3), что проявляется в их отщеплении от молекулярного ядра. В масс-спектре PTCDA (рис. 3, кривая 1) максимум при  $M = 248$  соответствует десорбционному сигналу от периленового ядра, далее максимум при

$M = 276$  соответствует присоединению к нему одной молекулы CO. Пик при  $M = 320$  соответствует сигналу периленового ядра с одной боковой группой  $C_2O_3$ . Пик при  $M = 348$  соответствует сигналу молекул PTСDA без  $CO_2$ .

Десорбционный сигнал целой молекулы PTСDA ( $M = 392$ ) очень слабый, что свидетельствует о большой вероятности отщепления фрагментов  $CO_2$  под действием лазерного облучения. Наблюдаемый эффект первоочередного отрыва фрагментов CO и  $CO_2$  находится в соответствии с результатами работы [6], в которой аналогичный эффект наблюдался при возбуждении молекул PTСDA электронами низких энергий. В случае молекул PTСDI( $C_6H_5$ )<sub>2</sub> в первую очередь происходит отделение фрагментов  $NC_6H_5$  ( $M = 91$ ). В диапазоне больших масс (рис. 3, кривая 2) наблюдается ряд максимумов, различающихся по  $M$  на значение 28 ( $M = 360, 322, 304, 276$  и  $248$ ), что свидетельствует о последовательном отщеплении от молекулярного ядра фрагментов в виде CO, а отщепление  $CO_2$ -фрагментов не наблюдается.

В молекулах PTСDI( $C_8H_{17}$ )<sub>2</sub>, вероятно, происходит более полное замещение центральных атомов кислорода азотом и сигнал  $CO_2$  теряется на уровне шума (рис. 2, кривая 3). Десорбция алифатических групп  $C_8H_{17}$  в целом виде не наблюдается, а происходит их дробление на более мелкие фрагменты:  $C_4H_8$  ( $M = 56$ ),  $C_5H_{11}$  ( $M = 71$ ). Аналогичная фрагментация алифатических групп под влиянием лазерного излучения наблюдалась при изучении лазерной модификации молекул корбатина и политифена [7]. Отрыв алифатических групп оставляет атом азота в составе молекулярного ядра, что, вероятно, делает его более устойчивым к фрагментации. Заметим, что в молекулах PTСDI( $C_6H_5$ )<sub>2</sub> азот покидал молекулу в составе фрагмента  $NC_6H_5$ . Из рис. 3, кривая 3 следует, что преобладающим десорбционным сигналом при  $M = 388$  является периленовое ядро с азот-замещенными карбоксильными терминалами [ $(CO_{20}H_8)N_2(CO)_4$ ], а разрушения молекулярного ядра на фрагменты ( $M = 124$  и  $M = 248$ ) не происходит. Уширение десорбционного пика в диапазоне масс ( $M = 388-430$ ) можно связать с присоединенными осколками  $(CH_2)_n$ -алифатической цепочки. В области больших масс также можно заметить небольшое количество десорбируемых молекул с цельными (одной или двумя) алифатическими цепочками  $C_8H_{17}$ : ( $M = 501$  и  $M = 614$ ).

Таким образом, по сравнению с десорбционным потоком от образцов PTСDA, в потоке от азотсодержащих молекул, PTСDI( $C_6H_5$ )<sub>2</sub> и

PTCDI(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>, наблюдается подавление десорбционного сигнала CO<sub>2</sub> и преимущественной десорбцией окиси углерода. В случае молекул PTCDI(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> наблюдается десорбция заместителей в виде NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, а в случае PTCDI(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> десорбированные фрагменты заместителей не содержат атомов азота и представлены в виде осколков алифатической цепи C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (11-03-00533) и Министерства образования и науки (16.647.12.2014).

## Список литературы

- [1] *Krywiecki M., Grzadziel L., Peisert H., Biswas I., Chasse T., Szuber J.* // Thin Solid Films. 2010. V. 518. I. 10. P. 2688.
- [2] *Александрова Е.Л., Лебедев Э.А., Константинова Н.Н., Алешин А.Н.* // ФТТ. 2010. Т. 52. В. 2. С. 393.
- [3] *Зайцев Н., Л., Нечаев И.А., Чулков Е.В.* // ЖЭТФ. 2010. Т. 137. В. 1. С. 129.
- [4] *Комолов А.С., Комолов С.А., Лазнева Э.Ф., Туриев А.М.* // ФТП. 2012. Т. 46. В. 1. С. 48–52.
- [5] *Лазнева Э.Ф., Туриев А.М., Комолов С.А.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 16. С. 88.
- [6] *Пшеничник С.А., Кухто А.В., Кухто И.Н., Комолов А.С.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 6. С. 8–13.
- [7] *Козлов Ф.Ю., Комолов А.С., Лазнева Э.Ф.* // Лазерные исследования в СПбГУ. 2-й вып. / Под ред. В.Б. Смирнова и А.А. Петрова. Санкт-Петербург, 2003. С. 262.