08,10

Изменение морфологии поверхности органических пленок под действием лазерного излучения

© А.М. Туриев, А.В. Березов, А.Т. Дзагоев

Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова,
Владикавказ, Россия

E-mail: ra6jt@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 января 2025 г.
В окончательной редакции 17 декабря 2025 г.
Принята к публикации 18 декабря 2025 г.

Представлены результаты экспериментального исследования десорбции фрагментов органических молекул производных перилена при изменении морфологии поверхности пленки под действием лазерного излучения. Совместный анализ данных лазерно-стимулированной десорбции и атомно-силовой микроскопии позволили установить закономерности изменения морфологии и состава десорбционного потока с поверхности пленки. Получены зависимости состояния топографии поверхности пленок от состава масс-спектров десорбции фрагментов органических молекул и частиц адсорбционного покрытия. Показано, что спектральный состав и интенсивность десорбции фрагментов молекул может быть использована для оценки состояния морфологии поверхности органической пленки.

Ключевые слова: органические пленки, морфология поверхности, масс-спектры, десорбция фрагментов, лазерное излучение.

DOI: 10.61011/FTT.2026.01.62592.8853-25

1. Введение

Пленки производных перилена 3,4,9,10-perilene-tetracarboxylic acid dianhidride (PTCDA) и N,N'-Bis(benzyl)-3,4,9,10-perilene-tetracarboxylic diimide (PTCDI$(C_7H_7)_2$), обладающие n-типом проводимости, широко используются в составе различных устройствах оптоэлектроники [1,2], которые часто представляют собой многослойные структуры, наносимые последовательно [3]. При этом, качество каждого последующего наносимого слоя, в частности, зависит от состояния поверхности предыдущего. Модификация поверхностных свойств тонкопленочных органических материалов можно проводить путем воздействия со стороны подложки [4,5] или действуя непосредственно на поверхность самой пленки ионным пучком [6] или более экологичным лазерным излучением (ЛИ) [7]. В любом случае исследование состояния поверхности уже нанесенного слоя, важный этап в реализации многослойных структур. Многообразие существующих прямых и косвенных методов контроля состояния морфологи поверхности позволяет выбрать оптимальный вариант в каждом конкретном случае. В частности, *in situ* морфологию поверхности образца удобно исследовать с помощью растрового электронного микроскопа [8]. Однако для оценки толщины образца авторы работы [8] использовали скол. В случае реализации варианта *ex situ*, для исследований морфологии поверхности наиболее популярным методом является атомно-силовая микроскопия (АСМ), которая часто используется для подтверждения достоверности проведенных другими методами измерений. В работе [9] представлена методика оптической оценки толщины слоистых кристаллов α-In_2Se_3 с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). В качестве калибровки в этом случае использовались оценки толщины образцов, полученные из данных атомно-силовой микроскопии. В данной работе измерения методом АСМ поверхности пленок PTCDI$(C_7H_7)_2$ проводились до и после каждого этапа облучения лазерным импульсом с целью сопоставления масс-спектрам частиц десорбционного потока.

Для подготовки поверхности к очередному покрытию использовали ЛИ в области поглощения пленок. Процесс облучения пленок ЛИ сопровождается десорбцией частиц с поверхности [7]. Выявление взаимосвязи спектрального состава и интенсивности компонент десорбционного потока с состоянием топографии поверхности пленок после облучения лазерным излучением в данном случае представляется актуальной. Решение этой задачи позволил оценивать состояние поверхности во время обработки лазерным излучением для коррекции процесса модификации пленки.

2. Используемые методики

Пленки производных перилена, PTCDI$(C_7H_7)_2$, формировались в условиях вакуума 10^{-5} Pa из ячейки Кнудсена на поверхность арсенида галлия (111), фосфида индия (100) и пластин SiO_2 покрытых металлической пленкой (Au, Ag). Морфологию и толщину напыляемых пленок контролировали методами АСМ с помощью сканирующего зондового микроскопа NTEGRA-Aura NT MDT. Использовались кантелеверы NSG01/Au

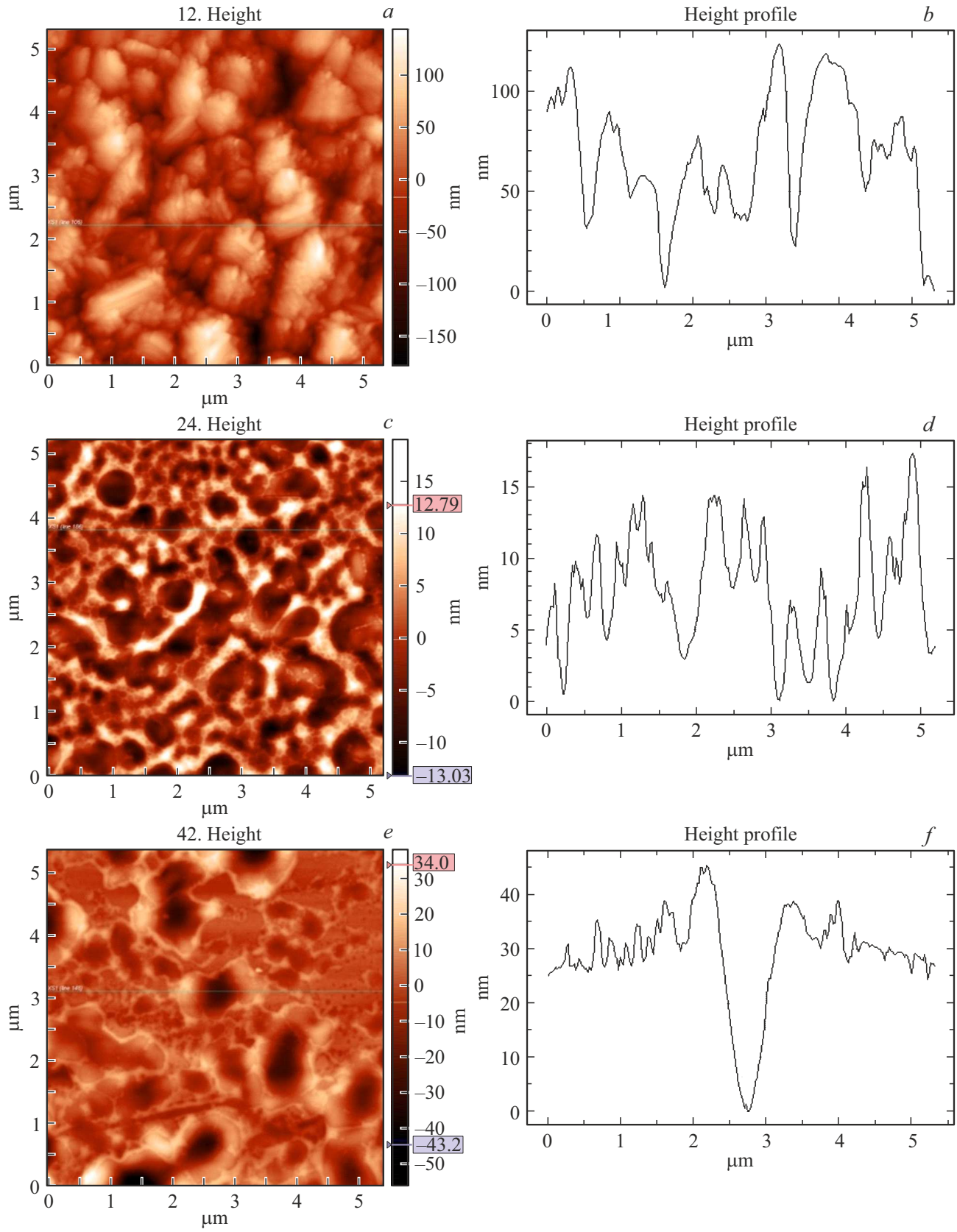

Рис. 1. АСМ-изображение и профили поверхности пленки PTCDI$(C_7H_7)_2$: *a, b* — вид исходной пленки; *c, d* — после модификации поверхности лазерным излучением; *e, f* — начало разрушения пленки и появление в спектрах масс целой (остова) молекулы.

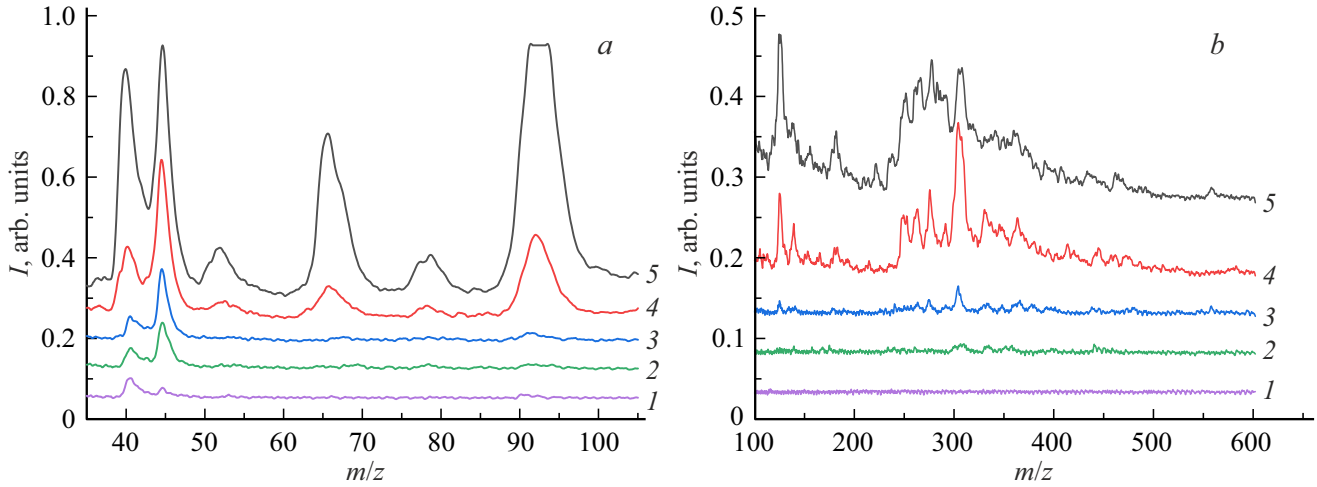

Рис. 2. Масс-спектры легких (a) и тяжелых (b) фрагментов молекул, десорбированных с поверхности пленки PTCDI$(C_7H_7)_2$ лазерным излучением с длиной волны $\lambda_2 = 532$ nm при увеличении интенсивности ЛИ (кривая *1* — минимальная интенсивность, кривая *5* — максимальная интенсивность).

с радиусом закругления иглы 6–10 nm без покрытия. В результате калибровки прибора латеральное разрешение составило несколько нанометров, а по нормали к поверхности 0.1 nm. Толщина полученных пленок составляла 80–120 nm.

Облучение поверхности пленок осуществлялось излучением второй гармоникой неодимового лазера ЛТИПЧ-7 с длиной волны $\lambda_2 = 532$ nm длительностью импульса 10^{-8} s. Первая гармоника $\lambda_1 = 1064$ nm попадает в область прозрачности пленок производных перилена, но в область поглощения части используемых подложек. Импульсная методика облучения позволяет *in situ* исследовать продукты десорбции на каждом этапе модификации поверхности пленки [7].

3. Результаты эксперимента и обсуждение

Возможности лазерно-стимулированной модификации органических пленок с масс-спектральным анализом сопровождающего десорбционного потока частиц с поверхности, представлены на примере органических пленок PTCDI$(C_7H_7)_2$ толщиной 120 nm.

На рис. 1, a показано АСМ-изображение исходной пленки PTCDI$(C_7H_7)_2$, в начальной стадии процедуры облучения. Неравномерность не облученной поверхности местами доходит до 100 nm и сравнима с толщиной пленки 120 nm (рис. 1, b). На начальном этапе синтеза образуются островки и далее эта структура развивается. Отжиг в данном случае необходимо провести перед нанесением очередного слоя. Облучение в области прозрачности ($\lambda_1 = 1064$ nm) приводит к нагреву подложки и модификация пленки происходит со стороны подложки, и как показала практика, происходит увеличение неровностей поверхности пленки. Этот вариант используется, если необходимо увеличение удельной площади соприкосновения с осаждаемой пленкой.

При изменении длины волны лазерного излучения ($\lambda_2 = 532$ nm) поглощение осуществляется самой пленкой и происходит изменение морфологии поверхности облученной части (рис. 1, c). Как видно из рис. 1, d профиль поверхности стал более ровным и составил 12 nm. Десорбционный поток в данном случае состоит из легких (рис. 2, a, кривые *2* и *3*) и тяжелых фрагментов (рис. 2, b, кривые *2* и *3*) органических молекул, показанных для удобства на отдельных рисунках. По интенсивности пика $m/z = 44$ массы (CO_2) можно оценивать состояние поверхности и выбрать вариант согласно нужному виду АСМ-изображения и профиля поверхности. В спектрах тяжелых масс появляются относительно слабый пик периленового остова молекулы $m/z = 248$ ($C_{20}H_4$) с двумя молекулами CO (это $m/z = 304$). Целой молекулы $m/z = 570$ пока не видно, а $m/z = 44$ от карбонильной части молекулы подросла (рис. 2, a, кривая *3*).

Следующее увеличение интенсивности ЛИ приводит к появлению уже фрагментов молекулы $m/z = 91$ $(C_7H_7)_2$ и $m/z = 124$ ($C_{10}H_2$) (рис. 2, кривые *4*). Значительно увеличился интенсивность десорбции $m/z = 304$ массы и сателлитов $m/z = 248$, 276, 332, 360 и 479 (рис. 2, b, кривая *4*). Все эти осколки молекулы с разным количеством CO из карбонильной части [10]. В спектре легких масс увеличение интенсивности облучения проявляется резким ростом сразу $m/z = 44$ и $m/z = 91$ массы (рис. 2, a, кривая *4*). На поверхности происходит расширение и углубление отдельных участков, что отражено на АСМ-изображении (рис. 1, e). Как видно из рис. 1, f глубина отдельных провалов достигает 40 nm. По всей видимости температура поверхности под действием ЛИ не одинакова в фокальной области или теплопроводность области облучения различная. Дальнейшее увели-

чение интенсивности ЛИ приводит к резкому росту всех перечисленных масс и появлению осколков остова молекулы и заместителей. Следует заметить, что температура поверхности по нашим оценкам не превышала 450 K, что далеко от температуры нарушения стехиометрии [9]. Оценку температуры проводили с помощью измерения кинетической энергии частиц десорбционного потока по методике, предложенной в работе [11].

Сравнительный анализ топографических измерений участков поверхности пленок $PTCDI(C_7H_7)_2$ до и после воздействия излучением с длиной волны $\lambda_1 = 532$ nm показал, что начиная с некоторого порогового значения плотности мощности происходит выравнивание поверхности пленки. Этот процесс сопровождается десорбцией фрагментов молекул, которые для более подробного изучения выделяются из общего десорбционного потока. При появлении в масс-спектрах частиц адсорбционного покрытия профиль пленки не меняется. Существенные изменения происходят с появлением в спектрах фрагментов молекул массой 91, 124 и 304. Поверхность пленки выравнивается и неравномерность профиля становится около 8 nm. Дальнейшее увеличение интенсивности облучения приводит к появлению провалов, что отражается появлением в масс-спектрах осколков заместителей C_7H_7 и остова молекулы $C_{20}H_8$. Это порог разрушения пленки, потому что далее происходит интенсивная десорбция этих и других осколков молекул.

4. Заключение

Методом АСМ проведено исследование морфологии поверхности вакуумно- осажденных пленок производных перилена $PTCDI(C_7H_7)_2$ на разных стадиях лазерностимулированной модификации. На каждом этапе проведено измерение состава десорбционного потока с поверхности, сопровождающего процесс облучения лазерным импульсом. Установлена связь топографии поверхности со спектральным составом десорбированных частиц и показано, что состав и интенсивность фрагментов молекул отражают состояние поверхности. Сопоставление масс-спектров фрагментов с АСМ-картинами позволило оценивать состояние морфологии поверхности пленки по наблюдаемым масс-спектрам фрагментов молекул непосредственно в процессе модификации поверхности пленок.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (код научной темы FEFN-2024-0002).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] H. Bronstein, C.B. Nielsen, B.C. Schroeder, I. McCulloch. Nat. Rev. Chem. **4**, 66 (2020). DOI: 10.1038/s41570-019-0152-9
[2] A. Salehi, X. Fu, D. Shin, F. So. Adv. Funct. Mater. **29**, 1808803 (2019). DOI: 10.1002/adfm.201808803
[3] D. Luo, Q. Chen, B. Liu, Y. Qiu. Polymers **11**, 384 (2019). DOI: 10.3390/polym11020384
[4] И.А. Аверин, А.А. Карманов, В.А. Мошников, И.А. Пронин, С.Е. Игошина, А.П. Сигаев, Е.И. Теруков. ФТТ **57**, *12*, 2304 (2015).
[5] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Е.В. Жижин, Э.К. Алиджанов, Ю.Д. Лантух, С.Н. Летута, Д.А. Раздобреев. ФТТ **63**, *9*, 1437 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.09.51281.091
[6] Е.Д. Федоренко, А.И. Клевцов, А.И. Титов, В.Д. Андреева, А.Л. Шахмин, П.А. Карасев, А.И. Печников, В.И. Николаев. ФТП **58**, *12*, 513 (2024). DOI: 10.61011/FTP.2024.09.59313.7126
[7] A.M. Turiev, I.V. Tvauri, A.T. Shanaeva. Nano Hibr. Compos. **28**, 84 (2020). DOI: 10.4028/www.scientific.net/NHC.28.84
[8] С.В. Денисюк, О.Н. Куданович, Н.И. Мухуров, А.А. Ходин, Е.А. Уткина, М.В. Меледина, А.А. Таболич. ФТП **58**, *11*, 587 (2024). DOI: 10.61011/FTP.2024.11.59479.6549A
[9] И.А. Елисеев, Г.В. Осоченко, А.Н. Смирнов, В.Ю. Давыдов, М.В. Рахлин, Л.В. Котова, К.А. Гасникова, П.А. Алексеев, Ю.Э. Китаев. ФТТ **66**, *12*, 2189 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59592.6624PA
[10] A.C. Komolov, S.A. Komolov, E.F. Lazneva, A.M. Turiev. Tech. Phys. Lett. **38**, *1*, 1 (2012).
[11] И.К. Рябчук, Л.Л. Басов, А.А. Лисаченко, Ф.И. Вилесов. ЖТФ **43**, *11*, 2148 (1973).

Редактор А.Н. Смирнов