

07;11

Лазерная стимулированная фрагментация и десорбция с поверхности органических пленок: 1-производные перилена

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

НИИ физики им. В.А. Фока,
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: akomolov07@ya.ru

Поступило в Редакцию 18 марта 2009 г.

Исследованы масс-спектры лазерной десорбции с поверхности вакуумно-осажденных органических пленок диангирида тетракарбоксылной кислоты перилена (PTCDA) на подложках InAs и GaAs. Десорбция возбуждалась под действием импульсного (10 ns) излучения неодимового лазера (энергия кванта 2.34 eV) в диапазоне плотности энергий в импульсе ($0.5 < E < 20$) mJ/cm². Показано, что лазерное воздействие вызывает фрагментацию молекул PTCDA и десорбцию фрагментов. Проведена идентификация основных наблюдаемых в масс-спектрах фрагментов. В первую очередь, происходит отрыв карбоксилдиангидридных групп, их декомпозиция и десорбция в виде молекул CO, CO₂ и небольшого количества атомарного кислорода. По мере повышения мощности лазерного воздействия наблюдается десорбция периленового ядра ($M = 248$) и его половины ($M = 124$). Лазерно-стимулированная десорбция молекул PTCDA в неизменном виде не обнаружена. Обсуждаются фотостимулированный механизм фрагментации молекул PTCDA и последующей десорбции фрагментов.

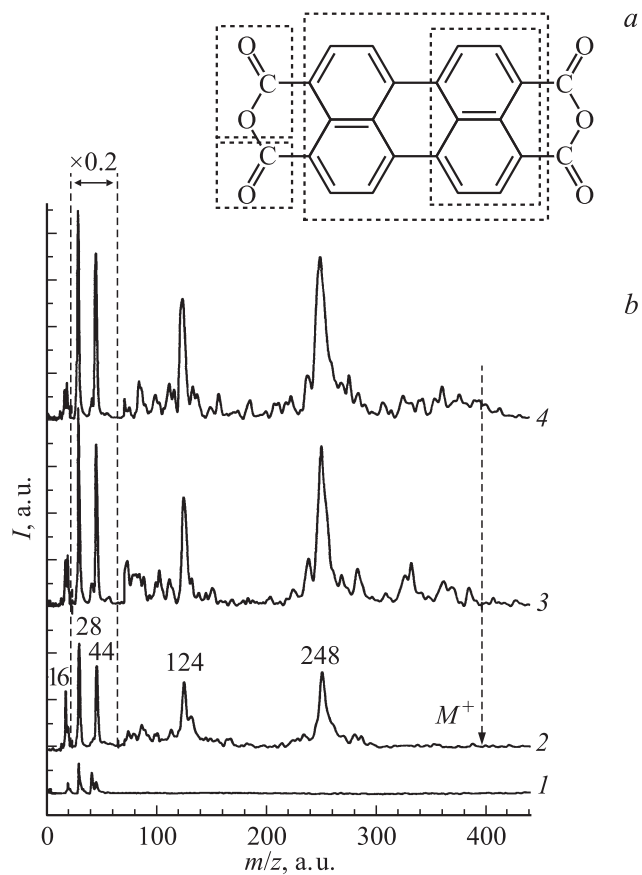
PACS: 79.20.Ds, 73.61.Ph, 68.35.Fx

Воздействие импульсного лазерного излучения на поверхность твердого тела приводит к изменению свойств тонкого поверхностного слоя в результате фотоактивации поверхностных реакций, образованию дефектов и их отжигу, к десорбции поверхностных фрагментов, что сопровождается изменением стехиометрии поверхности [1]. Возрастающий интерес к лазерной модификации тонких органических пленок на поверхности неорганических материалов связан с поиском новых композиционных материалов, формируемых на интерфейсах органических и неорганических полупроводников для использования их в приборах

опто-, микро- и нанoeлектроники [2]. Методика лазерно-десорбционной масс-спектрометрии [3] позволяет изучать закономерности процессов фотостимулированной декомпозиции и фрагментации молекул, эффекты внедрения атомных компонент подложек в тонкие органические пленки [4,5]. В данной работе приводятся результаты исследований лазерной десорбции с поверхности тонких пленок диангидрида тетракарбоксовой кислоты перилена (PTCDA), осажденных на поверхностях арсенида галлия (GaAs) и индия (InAs).

Исследования лазерной десорбции проводились в сверхвысоковакуумных условиях с использованием времяпролетного масс-спектрометра. Десорбция возбуждалась импульсным излучением неодимового лазера (длительность импульса 10 ns, энергия кванта 2.34 eV) в диапазоне плотности энергии излучения в импульсе ($0.5 < E < 20$) mJ/cm². Лазерный пучок направлен под углом 45° к поверхности и сфокусирован в пятно размером 10⁻³ см². Поглощение световых квантов органическими молекулами приводит к их возбуждению, фрагментации и к десорбции молекулярных фрагментов. Нейтральные частицы, покинувшие поверхность образца под действием одиночного лазерного импульса, движутся по нормали к поверхности в сторону времяпролетного масс-спектрометра. Уровень шума масс-спектрометра соответствует регистрации десорбции с поверхности $(2-4) \cdot 10^{-5}$ монослойного покрытия. Более детально лазерная масс-спектрометрическая методика рассмотрена в работах [3,6-8].

В качестве образцов использовались тонкие пленки PTCDA (100 nm), приготовленные путем термического осаждения в вакууме на поверхность бинарных полупроводников GaAs и InAs. Химическая структура молекулы PTCDA показана на рисунке, а. Полупроводниковые подложки были вырезаны в виде пластинок 1 × 1 см. Приготовленные образцы помещались в установку для лазерно-десорбционных исследований, рабочий вакуум в камере составлял $P < 10^{-7}$ Pa. До начала лазерно-десорбционных исследований дополнительная очистка образцов не производилась, так что на поверхности присутствовало равновесное адсорбционное покрытие, состоящее из молекул остаточных газов. Молекулы остаточных газов удалялись с поверхности органической пленки в результате воздействия нескольких лазерных импульсов при плотностях энергии в импульсе меньше порога десорбции материала пленки. Масс-спектр десорбции остаточных газов с очищенной поверхности пленки при возбуждении лазерным импульсом



Химическая структура молекулы PTCSA (a), штриховыми линиями показаны схемы фрагментации. Масс-спектры лазерной десорбции с поверхности пленки PTCSA (b): 1 — остаточных газов при $J = 0.8 \text{ mJ/cm}^2$, 2, 3 — фрагментов CO и CO₂, C₁₀H₄ и C₂₀H₈ при $J = 6 \text{ mJ/cm}^2$ (2) и $J = 10 \text{ mJ/cm}^2$ (3, 4). (1–3 — пленка на подложке InAs, 4 — на подложке GaAs).

с плотностью энергии $J = 0.8 \text{ mJ/cm}^2$ представлен на рисунке, b (кривая 1). Наблюдается десорбция с поверхности небольшого количества молекул H₂O ($M = 18$), CO ($M = 28$) и аргона ($M = 40$).

Характерные хорошо воспроизводимые масс-спектры лазерной десорбции молекулярных фрагментов с поверхности пленок PTCDA наблюдались в диапазоне плотности энергий ($3 < J < 20$) mJ/cm^2 . При относительно низких энергиях в импульсе ($3 < J < 6$) mJ/cm^2 просходит резкое увеличение десорбционных сигналов, соответствующих массам $M = 28$ и $M = 44$, масс-спектр десорбции представлен кривой 2 на рисунке, *b* при плотности энергии в импульсе $J = 6 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. Практически одинаковая интенсивность наблюдаемых сигналов позволяет предположить, что происходят фотостимулированный отрыв и декомпозиция карбонильных терминалов молекулы PTCDA с последующей десорбцией в виде CO ($M = 28$) и CO₂ ($M = 44$). Схема фрагментации молекулы показана на рисунке, *a* штриховыми линиями. Увеличение интенсивности лазерного воздействия сопровождается дальнейшим увеличением интенсивности десорбционных сигналов CO и CO₂ и появлением десорбции небольшого количества атомарного кислорода (кривая 3 на рисунке, *b* измерена при $J = 10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$). Заметим, что десорбционный сигнал CO превышает сигнал CO₂, что можно объяснить частичным распадом молекул CO₂ на CO и кислород в процессе декомпозиции карбонильных терминалов. Наряду с десорбцией карбонильных осколков наблюдается также десорбция более тяжелых молекулярных фрагментов ($M = 124$ и $M = 248$), появление которых можно связать с десорбцией периленового ядра молекулы C₂₀H₈ ($M = 248$) и ее половины C₁₀H₄ ($M = 124$). Десорбция молекул PTCDA ($M = 392$) в неизменном виде в эксперименте не обнаружена. Лазерно-десорбционные спектры с поверхности пленок PTCDA, осажденных на подложки InAs и GaAs, оказались идентичными. На рисунке, *b* кривые 1–3 представляют десорбционные спектры органической пленки, осажденной на поверхность InAs, а кривая 4 — спектр пленки, осажденной на поверхность GaAs. В масс-спектрах не обнаружены сигналы, соответствующие десорбции атомных компонентов подложек: In ($M = 115$), Ga ($M = 69$), As ($M = 75$). Эффект диффузии атомных компонентов подложек в осажденную органическую пленку был обнаружен ранее в наших работах с помощью как Оже-электронной спектроскопии [9], так и лазерно-десорбционной масс-спектрометрии [5] для пленок фталоцианина меди на поверхности CdS и GaAs. Внедрение атомов индия в тонкую пленку (толщина меньше 10 nm) PTCDA на поверхности InAs было зарегистрировано по Оже-спектрам [10]. Наши эксперименты свидетельствуют, что при толщине

пленки PTCDA 100 nm мигрирующие по пленке атомы подложки не достигают ее поверхности.

Отсутствие в лазерно-десорбционном масс-спектре молекул PTCDA в неизменном виде свидетельствует в пользу нетермических механизмов фрагментации и десорбции молекулярных фрагментов, поскольку известно, что термическая сублимация молекул PTCDA происходит при температурах (350–450)°C [11], при которых энергия термовозбуждения недостаточна для разрыва внутримолекулярных связей. В молекуле PTCDA наименьшая энергия (3.6 eV) соответствует одинарным C–C связям между периленовым ядром и карбонильными группами. Сравнимая по величине энергия характерна для одинарных C–O связей (3.75 eV). Энергия C=C связей в ароматических кольцах составляет 5.3 eV, наибольшая энергия характерна для двойных C=O связей (7.8 eV) [12]. Как видно из рисунка, *a*, периленовое ядро образовано двумя молекулами нафталина, соединенными двумя C–C связями. Энергия этих связей меньше, чем в ароматических кольцах, и имеет значение порядка 4.2 eV.

Наиболее вероятным представляется фотоэлектронный механизм молекулярной фрагментации и последующей десорбции молекулярных фрагментов. Область собственного оптического поглощения молекулярной пленки PTCDA расположена в энергетическом интервале (2.1–2.9) eV, так что кванты используемого лазерного излучения (2.34 eV) эффективно поглощаются молекулами. Рассмотрим возможные механизмы оптического возбуждения молекулы, которые могут привести к ее фрагментации [13]. Поглощение световых квантов происходит в области ароматического ядра, где в основном локализованы обобществленные Пи-электроны, формирующие валентную зону и зону проводимости, разделенные запрещенной зоной (ширина запрещенной зоны полупроводниковых пленок PTCDA составляет (2.1–2.4) eV [14]). Однофотонное возбуждение создает избыточную концентрацию фотоэлектронов в зоне проводимости и фотодырок в валентной зоне, также возможно образование экситонов. Рекомбинация фотовозбужденных носителей с передачей энергии атомной подсистеме с большей вероятностью происходит в местах локализации структурных дефектов и градиентов потенциала. В молекулах PTCDA наибольший градиент потенциала локализован в области карбонильных терминалов, что связано с переносом отрицательного заряда на атомы кислорода и образованием положительного заряда на промежуточных атомах

углерода. Однако энергия, выделяющаяся при рекомбинации одного электронного возбуждения (2.1–2.4) eV, недостаточна для активации разрыва межатомных связей. Разрыв межатомных связей может произойти при одновременной рекомбинации на одном центре двух электронных возбуждений (двух пар электронов и дырок или двух экситонов). Вероятность такого парного рекомбинационного процесса повышается с увеличением интенсивности лазерного воздействия, и аналогичный механизм обсуждался в литературе [15] при объяснении экспериментов по лазерной десорбции кислорода с поверхности оксида цинка. Альтернативными механизмами, объясняющими возможность формирования электронных возбуждений с энергией, достаточной для разрыва межатомных связей, являются ступенчатые и многофотонные процессы [13]. При ступенчатом возбуждении световой квант поглощается фотовозбужденным электроном в зоне проводимости и он приобретает энергию, равную двум квантам (4.68 eV). Для лазерного излучения характерны процессы двухфотонного (многофотонного) возбуждения электронов до энергии, равной удвоенной (или кратной) энергии одного фотона. Энергия, передаваемая атомной подсистеме при релаксации кратных электронных возбуждений, будет достаточна для разрыва межатомных связей, фрагментации молекул и активации десорбции фрагментов. По мере увеличения интенсивности лазерного воздействия повышается вероятность ступенчатых и многофотонных процессов. В первую очередь будут разрушаться более слабые связи (C–C и C–O в карбонильных группах) и наблюдаться десорбция молекул CO и CO₂. Энергии двухфотонного возбуждения (4.68 eV) будет достаточно и для разрыва углеродных связей между двумя частями периленового ядра и активации десорбции этих периленовых фрагментов.

Таким образом, приведены результаты прямых масс-спектрометрических исследований лазерно-стимулированной десорбции с поверхности тонких органических пленок диангидрида тетракарбоксильной кислоты перилена (PTCDA) на подложках из арсенида индия и галлия. Измерения выполнены при возбуждении излучением наносекундными импульсами (10 ns) неодимового лазера при энергии кванта 2.34 eV, при плотности энергий в импульсе в диапазоне (0.1–20) mJ/cm². При толщине пленок 100 nm не обнаружено влияние подложек на лазерно-десорбционные спектры с их поверхности. Показано, что под действием лазерного излучения происходит фотостимулированная фрагментация

молекул с последующей десорбцией молекулярных фрагментов следующего состава: CO, CO₂, C₁₀H₄ и C₂₀H₈. Десорбция молекул PTCDA в неизменном виде не обнаружена. Обсуждаются возможные фото-электронные механизмы фрагментации молекул PTCDA и десорбции молекулярных фрагментов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 08-03-00270 и 09-03-324).

Список литературы

- [1] *Komolov A.S., Sinichenko V.V., Monakhov V.V.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1997. N 7. P. 49.
- [2] *Fahlman M., Salaneck W.R.* // Surf. Sci. 2002. V. 500. P. 904.
- [3] *Лазнева Э.Ф.* // Лазерная десорбция. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1990.
- [4] *Komolov A.S., Sinichenko V.V., Kozlov Ph.Yu.* // Phys. Low-Dim. Struct. 2000. N 9/10. P. 67.
- [5] *Лазнева Э.Ф.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 21. С. 63.
- [6] *Лазнева Э.Ф., Туриев А.М.* // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 4. С. 125.
- [7] *Козлов Ф.Ю., Комолов А.С., Лазнева Э.Ф.* // Лазерные исследования в СПбГУ. В. 2 / Под ред. В.Б. Смирнова и А.А. Петрова. СПб., 2003. С. 262.
- [8] *Lasneva E.F.* // Radiation Effects and Defects in Solids. 1991. V. 115. P. 257.
- [9] *Komolov S.A., Lazneva E.F., Komolov A.S.* // Phys. Low-Dim. Struct. 2003. N 1/2. P. 97.
- [10] *Комолов С.А., Алеев Ю.Г.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. В. 9. С. 61.
- [11] *Forrest S.R., Burrows P.E., Haskal E.I.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. N 16. P. 11309.
- [12] *Сайк П.* Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991.
- [13] *Делоне Н.Б.* Взаимодействие лазерного излучения с веществом. М.: Наука, 1989.
- [14] *Hill I., Kahn A., Cornil J., Bredas J.L.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 317. P. 444.
- [15] *Itoh N., Nakajima T.* // Phys. Lett. A. 1982. V. 92. N 5. P. 471.