

06.5

Послойный молекулярный анализ фуллерен-содержащих структур методом время-пролетной вторично-ионной масс-спектрометрии

© М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, Г.Л. Пахомов, В.В. Травкин,
П.А. Юнин, В.Ф. Разумов

Институт физики микроструктур РАН, Н. Новгород
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
E-mail: drm@ipm.sci-nnov.ru

Поступило в Редакцию 16 июля 2013 г.

Исследуется новый вариант послойного анализа тонкопленочных фуллерен-содержащих органических структур методом время-пролетной вторично-ионной масс-спектрометрии на установке TOFSIMS-5. Обнаружена и исследована зависимость интенсивности выхода молекулярных ионов C_{60} от энергии распыляющих ионов Cs. Показано, что при энергии ниже 1 keV наблюдается высокая интенсивность линии молекулярных ионов C_{60} , позволяющая проводить не только элементный, но и молекулярный послойный анализ состава многокомпонентных (многослойных) тонкопленочных структур. Демонстрируются перспективы использования послойного молекулярного анализа для получения новой, более детальной информации о реальном молекулярном составе в функциональных органических устройствах.

В последнее время в исследованиях методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) наряду с традиционным послойным элементным анализом развивается новое послойный молекулярный анализ [1–3]. Этот режим анализа объединил два режима анализа ВИМС, существовавших ранее раздельно — статический анализ молекулярного состава поверхности и динамический послойный элементный анализ. Такое объединение стало возможным в установках время-пролетной вторично-ионной масс-спектрометрии, для которых фирмой IONTOF (Германия) был впервые предложен принцип двух ионных пучков, осуществляющих две различные функции — зондирующий и распыляющий пучки [4]. Этот принцип был реализован в установках фирмы IONTOF последнего

поколения — TOFSIMS-5. Использование двух ионных пучков в этой установке позволяет независимо выбирать параметры каждого из них для оптимизации как процесса эмиссии вторичных ионов в широком диапазоне атомных масс с минимальной фрагментацией молекул, так и процесса распыления для минимизации нарушенного слоя. Наибольшая ясность была достигнута при выборе зондирующих ионных пучков, в сущности, сюда были полностью перенесены все требования и развитые ранее представления статического режима ВИМС [5]. Принципиальным требованием является очень низкая величина тока зондирующего ионного пучка (~ 1 Pa), что обеспечивает практически неразрушающий характер анализа, при котором зондирующий ион дважды не попадает в одну точку за все время анализа.

Основную проблему до сих пор представляет выбор распыляющих ионных пучков. Эти пучки имеют значительно большую, чем зондирующие, величину и плотность тока (десятки и сотни nA), что приводит к формированию нарушенного слоя, в котором чаще всего происходит полное разрушение молекул анализируемого вещества до отдельных фрагментов и атомов. Ясно, что в таких условиях возможен лишь элементный послойный анализ. Наметилось два подхода для молекулярного послойного анализа, оба основаны на снижении энергии распыляющих ионов или атомов в пучке.

В первом используются ионы Cs, O₂, SF₆, C₆₀, при этом энергии на один распыляющий атом удается снизить до уровня 100 eV. Глубина проникновения таких атомов достаточно мала (0.5–1 nm), однако энергия первичных атомов и быстрых атомов отдачи оказывается значительно выше энергии связи молекул, поэтому в нарушенном слое будет происходить разрушение молекул. Результат послойного анализа зависит от анализируемых объектов, для некоторых соединений были получены достоверные результаты молекулярного послойного анализа [6–9].

Более универсальным оказывается другой подход, использующий распыляющие кластерные пучки аргона Ar_N⁺ с очень большим числом атомов в кластере — $N = 1000–10000$ [10–13]. При этом типичная энергия одного атома аргона, падающего на поверхность, составляет 2–10 eV. Глубина проникновения атомов Ar оказывается менее 0.5 nm, однако более важно, что может быть реализован режим распыления, в котором энергия атомов Ar меньше энергии связи молекулы. Поэтому нарушенный слой будет содержать в основном

исходный молекулярный состав. Кроме того, эти пучки обеспечивают высокую скорость распыления, что снижает толщину нарушенного слоя. С использованием распыляющих кластерных ионных пучков были получены успешные результаты послойного молекулярного анализа различных объектов — электронного и ЭУФ резистов, органических фотовольтаических элементов, биологических объектов [11–13]. Однако до сих пор в кластерных ионных пушках имеется ряд проблем — плохая фокусировка пучка и большой разброс числа N в отдельных кластерах [3]. Кроме того, этот тип пушек мало распространен в данное время, в частности, в России нет установок время-пролетной вторично-ионной масс-спектрометрии, оснащенных кластерными аргоновыми пушками.

Целью данной работы является выяснение возможности и условий послойного молекулярного анализа фуллерен-содержащих органических структур на установке TOFSIMS-5 с использованием низкоэнергетических ионных пучков Cs^+ для распыления. Такие соединения составляют основу нового поколения органических фотовольтаических устройств, интенсивно изучаемых в последнее время [14]. В имеющихся в литературе работах по послойному анализу фуллерен-содержащих материалов с использованием ионных пучков Cs^+ получены противоречивые результаты. В частности, в работе [9] приводятся данные о возможности послойного молекулярного анализа полимеров с включением молекул C_{60} с очень низкой (порядка 10^{18} ат/см³) концентрацией. В то же время, в работах [8,15] приводятся данные о быстрой фрагментации молекул C_{60} при распылении низкоэнергетическими ионами Cs^+ и O_2^+ . На наш взгляд, в работах по послойному молекулярному Cs^+ отсутствует объективный критерий оптимизации процесса распыления. Основным параметром предполагается высокая скорость распыления, чтобы нарушенный слой не успевал развиваться и на поверхности сохранялся исходный молекулярный состав [10]. Ясно, однако, что нарушенный слой неминуемо возникнет, и основным показателем будет соотношение толщины нарушенного слоя L_D и глубины выхода молекул L_{Inf} (для величины L_D хорошей оценкой может служить проективная длина пробега низкоэнергетических ионов). При условии $L_{Inf} > L_D$ в масс-спектре вторичных ионов будет содержаться значительная часть молекулярных ионов от нижележащего слоя даже при полной фрагментации молекул в нарушенном слое. Именно этот

аспект послойного молекулярного анализа и будет исследован в данной работе.

Структуры для ВИМС анализа представляли собой стеклянные подложки с прозрачными проводящими подслоями двойного оксида индия и олова $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$ (ИТО), на которые методом центрифугирования и высушивания наносился органический слой. Слой состоял из двух компонентов с разным весовым составом — политиофен РЗНТ и фуллерен РСВМ [14], его толщина составляла около 150 nm. Для завершения фотовольтаических структур далее через теньевую маску осаждался верхний металлический контакт (Al или Ag). Послойный ВИМС анализ проводился как для готовых структур (начиная с поверхности контакта), так и для открытого органического слоя между контактами. Исследовались два образца #А и #В, изготовленные более года назад. Образец #А хранился в инертной атмосфере аргона и сохранил свои исходные свойства. Образец #В хранился в естественных атмосферных условиях, кроме того, он подвергся дополнительной промывке в водно-спиртовом растворе. Его исходный молекулярный состав предположительно деградировал.

Анализ проводился на установке TOFSIMS-5 (фирма IONTOF, Германия) с время-пролетным масс-спектрометром и импульсными ионными пушками. Зондирование поверхности проводилось кластерными ионами Bu_3^+ с энергией 25 keV, распыление — ионами Cs^+ с энергией от 250 eV до 2 keV. Регистрировались отрицательные вторичные ионы в диапазоне масс 1–1100 amu.

На рис. 1, а приведен масс-спектр исходной поверхности образца #А в узком диапазоне масс 716–726 amu, который содержит типичные для C_{60} линии в районе 720 amu. В исходном масс-спектре также наблюдается пик целой молекулы РСВМ в районе 911 amu (не показан), но гораздо меньшей интенсивности. Поскольку анализ по этому пику затруднителен, далее обсуждается ион родительской молекулы C_{60} , являющийся характеристическим в ВИМС спектрах РСВМ.

При распылении поверхности ионами Cs^+ с энергией 2 keV интенсивность сигнала молекулярных ионов C_{60} быстро снижается практически до уровня шумов — рис. 1, b, кривая 1. В то же время, при энергии распыляющих ионов 0.5 keV интенсивность линии C_{60} выходит на стационарный уровень с большим отношением сигнала к шуму после стравливания слоя порядка 10 nm — рис. 1, b, кривая 2. Форма линии C_{60} в масс-спектре полностью сохраняется.

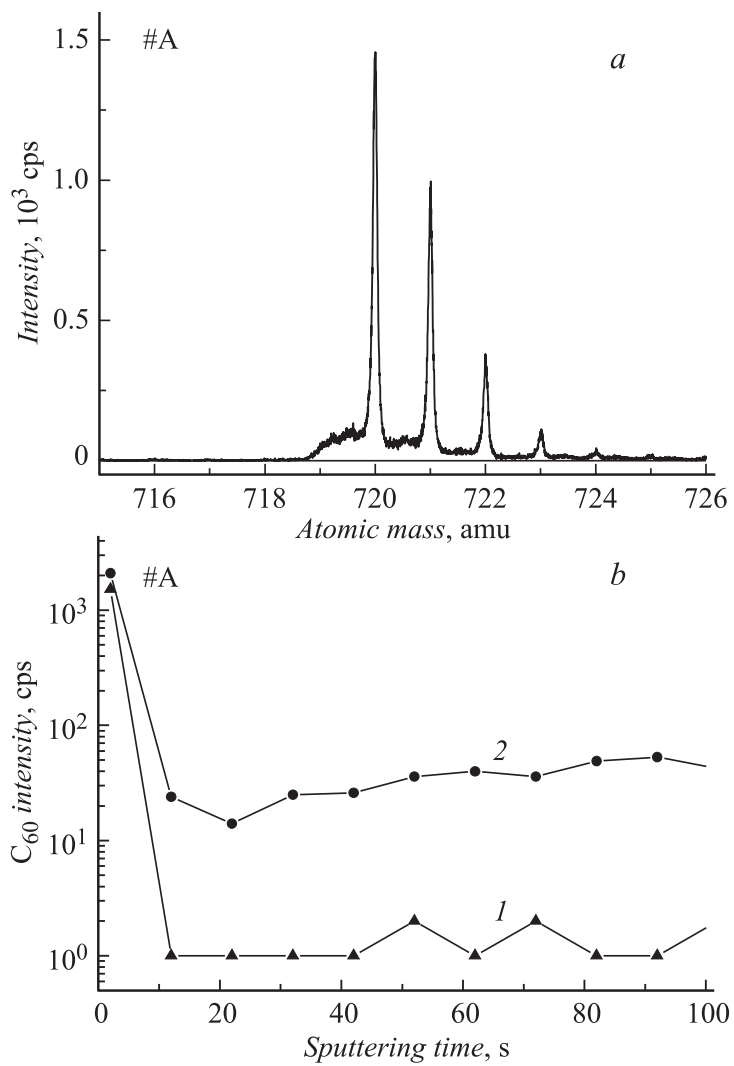


Рис. 1. *a* — фрагмент масс-спектра поверхности образца #А в статическом режиме ВИМС. *b* — зависимость интенсивности молекулярных ионов C_{60} от времени распыления образца #А при разных энергиях распыляющих ионов Cs. 1 — 2 keV, 2 — 0.5 keV.

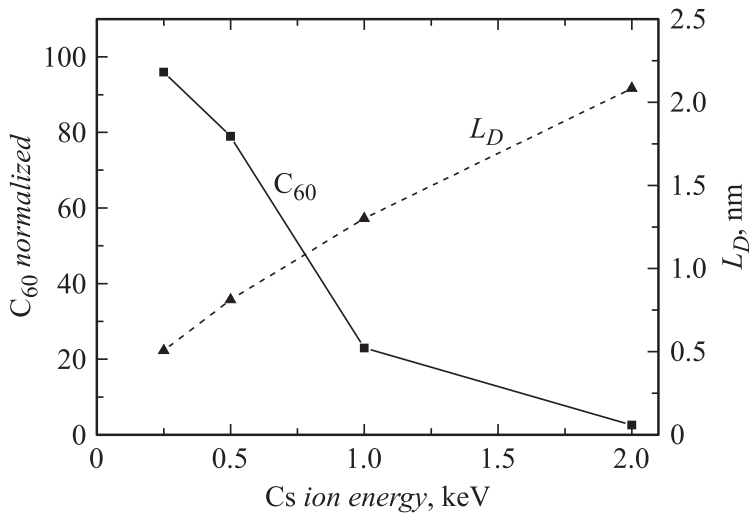


Рис. 2. Зависимость достигаемого стационарного значения интенсивности C_{60} (левая вертикальная ось) и глубины повреждений L_D [16] (правая ось) от энергии распыляющих ионов Cs.

На рис. 2 приведена зависимость достигаемого стационарного значения интенсивности C_{60} от энергии ионов Cs в диапазоне 0.25–2 keV. При энергии ниже 1 keV наблюдается высокое значение интенсивности линии молекулярных ионов C_{60} , позволяющее проводить послойный анализ молекулярного состава. При энергии 1 keV и выше интенсивность молекулярных ионов C_{60} быстро снижается и возможен лишь элементный послойный анализ, в котором информация о молекулярном составе утрачена.

На рис. 2, правая ось, показаны ориентировочные значения глубины повреждений L_D для различных энергий распыляющих ионов Cs. Заметим, что для органических соединений такие данные отсутствуют. Поэтому мы использовали данные работ [4,16], полученные для полупроводников Si, GaAs. В качестве оценки такие величины используются в современной литературе и для других материалов [17]. Размер молекул C_{60} составляет около 1 nm, это значение естественно взять в качестве глубины выхода L_{Inf} . Таким образом, зависимость L_D

от энергии ионов Cs качественно объясняет полученные результаты — пороговой энергией для молекулярного послойного анализа C_{60} оказывается 1 keV, ниже 1 keV молекулярные ионы C_{60} будут присутствовать в масс-спектре даже при полной фрагментации C_{60} в нарушенном слое за счет большой глубины выхода. При энергии ионов Cs выше 1 keV интенсивность C_{60} будет быстро уменьшаться.

На рис. 3, *a* приведены профили нескольких кластерных ионов в структуре #А вблизи контакта ИТО. Для характеристики второго компонента, РЗНТ мы использовали кластерный ион $C_{10}S$. Контактный слой ИТО характеризуется ионом InO, имеющим высокую интенсивность в данном режиме анализа. Как видим, вблизи контакта происходит резкое расслоение компонентов смеси, максимумы C_{60} и $C_{10}S$ пространственно разделены. Это отражает строение „объемного гетероперехода“ РСВМ:РЗНТ, полученного методом центрифугирования, когда содержание второго компонента РЗНТ максимально вблизи поверхности подложки.

Неожиданными оказались результаты анализа образца #В, подвергнутого длительному хранению в атмосферных условиях и дополнительной обработке. На поверхности образца линии молекулярных ионов C_{60} полностью отсутствуют — рис. 3, *b*, кривая 1, что показывает деградацию молекулярного состава поверхности. В то же время, при травлении верхнего слоя толщиной не более 5 nm ионами Cs с энергией 250 eV в масс-спектре возникает характерная линия C_{60} — рис. 3, *b*, кривая 2, совпадающая по форме и интенсивности с результатом анализа образца #А. Это свидетельствует, что в образце #В деградация молекулярного состава ограничена лишь тонкой приповерхностной областью. Кроме того, послойный анализ образца #В через верхний металлический слой, также указывает на ослабление деградационных процессов в закрытой подэлектродной области.

Мы привели эти примеры как краткую демонстрацию новых возможностей послойного молекулярного анализа фуллерен-содержащих органических материалов с использованием низкоэнергетических распыляющих ионов Cs^+ . Более полное изложение исследований молекулярного состава структур будет приведено в отдельной работе.

Таким образом, в работе впервые обнаружена зависимость интенсивности выхода молекулярных ионов C_{60} от энергии распыляющих ионов Cs в фуллерен-содержащих органических материалах. Показана возможность проведения послойного молекулярного анализа таких

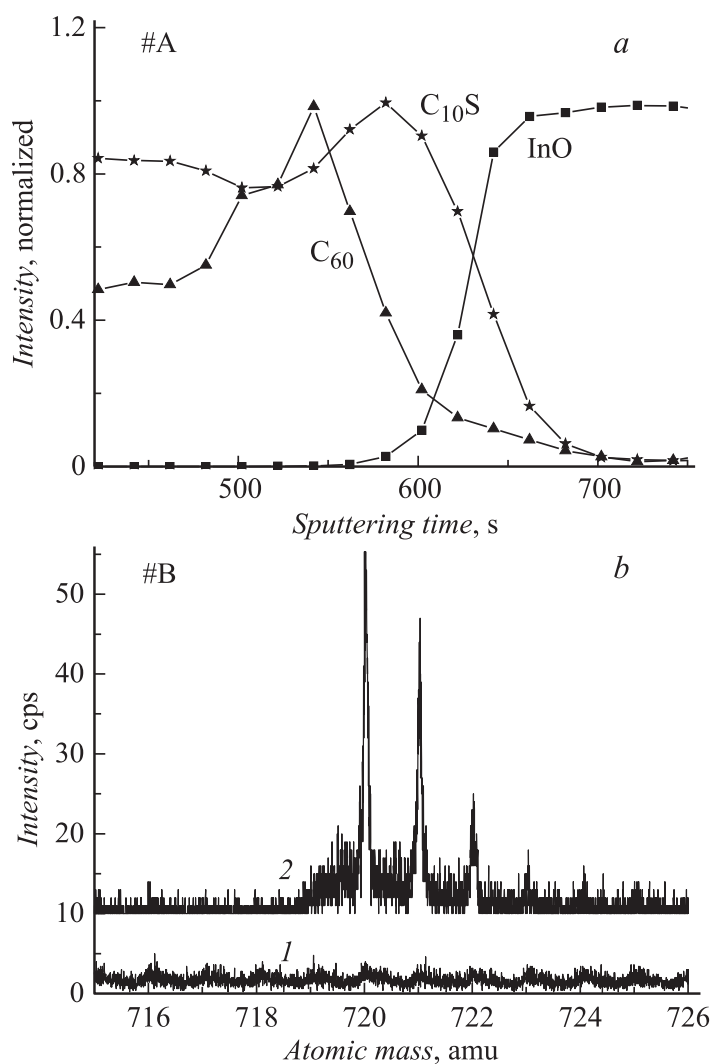


Рис. 3. *a* — профили кластерных ионов C_{60} , C_{10S} и InO при травлении структуры #A вблизи контакта ИТО. *b* — масс-спектры исходной поверхности образца #B (1) и после травления ионами Cs с энергией 250 eV (2).

соединений на установке TOF.SIMS-5 с использованием низкоэнергетических ионов Cs. Демонстрируются перспективы использования послойного молекулярного анализа для получения новой, более детальной информации о молекулярном составе органических материалов.

Работа поддерживалась программами президиума РАН и РФФИ, проекты № 12-02-00548, 12-08-31482, 12-02-01106.

В работе использовано оборудование ЦКП ИФМ РАН.

Список литературы

- [1] *Fletcher J.S., Lockyer N.P., Vickerman J.C.* // *Mass Spectrometry Reviews*. 2011. V. 30. P. 142.
- [2] *Rading D., Moellers R., Kollmer F., Paul W., Niehuis E.* // *Surf. Interface Anal.* 2011. V. 43. P. 198.
- [3] *Vinograd N.* // *Surf. Interface Anal.* 2013. V. 45. P. 3.
- [4] *Ittgen K., Bendel C., Benninghoven A., Niehuis E.* // *J. Vac. Sci. Technol.* 1997. V. A 15. P. 460.
- [5] *Van Vaeck L., Adriaens A., Gijbels R.* // *Mass Spectrometry Reviews*. 1999. V. 18. P. 1.
- [6] *Cramer H.-G., Grehl T., Kollmer F., Moellers R., Niehuis E., Rading D.* // *Applied Surface Science*. 2008. V. 255. P. 966.
- [7] *Houssiau L., Douhard B., Mine N.* // *Applied Surface Science*. 2008. V. 255. P. 970.
- [8] *Ngo K.Q., Philipp P., Jin Y., Morris S.E., Shtein M., Kieffer J., Wirts T.* // *Surf. Interface Anal.* 2011. V. 43. P. 194.
- [9] *Py M., Barnes J.P., Charbonneau M., Tiron R., Buckley J.* // *Surf. Interface Anal.* 2011. V. 43. P. 179.
- [10] *Rading D., Moellers R., Cramer H.-G., Niehuis E.* // *Surf. Interface Anal.* 2013. V. 45. P. 171.
- [11] *Conard T., Franquet A., Tsvetanova D., Mouhib T., Vandervorst W.* // *Surf. Interface Anal.* 2013. V. 45. P. 406.
- [12] *Mouhib T., Poleunis C., Möllers R., Niehuis E., Defrance P., Bertrand P., Delcorte A.* // *Surf. Interface Anal.* 2013. V. 45. P. 163.
- [13] *Kotze H.L., Armitage E.G., Fletcher J.S., Henderson A., Williams K.J., Lockyer N.P., Vickerman J.C.* // *Surf. Interface Anal.* 2013. V. 45. P. 277.

-
- [14] Трошин П.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 56–77.
- [15] Zeeshan S., Javeed S., Ahmad S. // International Journal of Mass Spectrometry. 2012. V. 311. P. 1.
- [16] Li Di, Chen Y, Wang G, Shrivastav G, Oak S, Tasch A, Banerjee S. // User's manual. University of Texas at Austin. Mar. 20, 2000.
- [17] Cluster secondary ion mass spectrometry / Ed. by Christine M. Mahoney. John Wiley & Sons, 2013.