

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: rabjt@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-perylene-tetracarboxylic acid dianhydride (PTCDA) и N,N'-Bis(benzyl)-3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic diimide (PTCDI(C₇H₇)₂), обладающие n-типом проводимости, широко используются в составе различных устройствах оптоэлектронники [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 морфологии 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 -In₂Se₃ 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(C₇H₇)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 десорбией 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(C₇H₇)₂, формировались в условиях вакуума 10^{-5} Па из ячейки Кнудсена на поверхность арсенида галлия (111), фосфида индия (100) и пластин SiO₂ 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

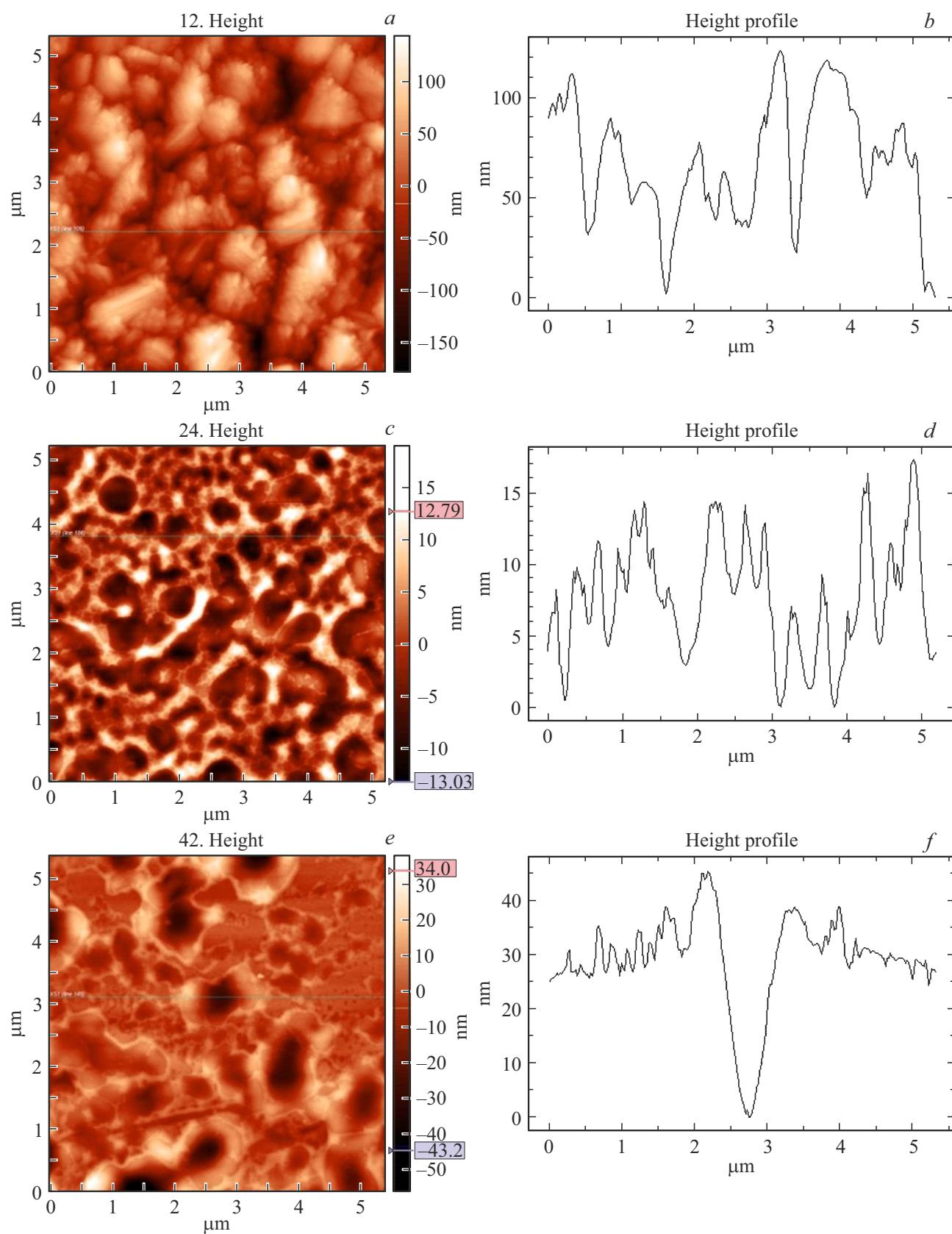


Рис. 1. ACM-изображение и профили поверхности пленки $\text{PTCDI}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$: *a, b* — вид исходной пленки; *c, d* — после модификации поверхности лазерным излучением; *e, f* — начало разрушения пленки и появление в спектрах масс целой (остова) молекулы.

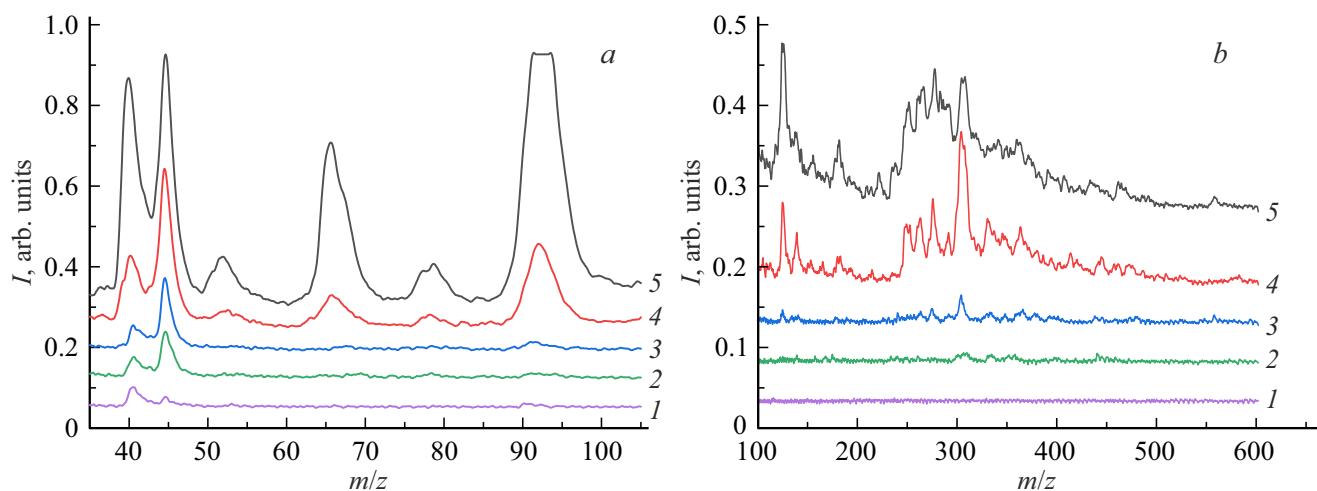


Рис. 2. Масс-спектры легких (*a*) и тяжелых (*b*) фрагментов молекул, десорбированных с поверхности пленки $\text{PTCDI}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ лазерным излучением с длиной волны $\lambda_2 = 532 \text{ nm}$ при увеличении интенсивности ЛИ (кривая 1 — минимальная интенсивность, кривая 5 — максимальная 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 $\lambda_2 = 532 \text{ nm}$ длительностью импульса 10^{-8} s . Первая гармоника $\lambda_1 = 1064 \text{ nm}$ 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 $\text{PTCDI}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ толщиной 120 nm.

На рис. 1, *a* показано ACM-изображение исходной пленки $\text{PTCDI}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$, 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 ($\lambda_1 = 1064 \text{ nm}$) приводит к нагреву подложки и модификация пленки происходит со стороны подложки, и как показала практика, происходит увеличение неровностей поверхности пленки. Этот вариант исполь-

зуется, если необходимо увеличение удельной площади соприкосновения с осаждаемой пленкой.

При изменении длины волны лазерного излучения ($\lambda_2 = 532 \text{ nm}$) 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 ACM-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 $m/z = 91$ ($\text{C}_7\text{H}_7)_2$ и $m/z = 124$ (C_{10}H_2) (рис. 2, *a*, 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 ACM-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 К, 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 десорбией 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 ACM проведено исследование морфологии поверхности вакуумно-осажденных пленок производных перилена PTCDI(C_7H_7)₂ на разных стадиях лазерно-стимулированной 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 ACM-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] А.М. Турьев, И.В. Твauri, А.Т. Шанаева. 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. Даудов, М.В. Рахлин, Л.В. Котова, К.А. Гасникова, П.А. Алексеев, Ю.Э. Китаев. ФТТ **66**, 12, 2189 (2024). DOI: 10.61011/FTP.2024.12.59592.6624PA
- [10] А.С. Комолов, С.А. Комолов, Е.Ф. Лазнева, А.М. Турьев. 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