

07;11

Лазерная десорбция с поверхности пленок фталоцианина меди на кремнии и сульфиде кадмия

© Э.Ф. Лазнева

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
E-mail: akomolov07@ya.ru

В окончательной редакции 16 февраля 2007 г.

Исследованы масс-спектры лазерной десорбции с поверхности вакуумно-осажденных пленок фталоцианина меди (CuPc) на поверхности кремния и сульфида кадмия. Десорбция возбуждалась под действием импульсного (10 ns) излучения неодимового лазера (энергия кванта 2,34 eV) в диапазоне плотности энергий в импульсе ($0.1 < E < 40$) мДж/см². Показано, что лазерное воздействие вызывает фрагментацию молекул CuPc и десорбцию фрагментов. Проведена идентификация основных наблюдаемых в масс-спектрах фрагментов. Прослежено изменение интенсивности основных десорбционных компонент в зависимости от плотности энергии в лазерном импульсе. На поверхности сульфида кадмия обнаружен эффект внедрения компонент подложки в виде атомов Cd и молекул S₂ в объем осажденной пленки фталоцианина.

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

Введение. Действие импульсного лазерного излучения позволяет целенаправленно изменять свойства тонкого поверхностного слоя в результате фотостимулированных поверхностных реакций, дефектообразования, отжига и десорбции поверхностных фрагментов, приводящих к изменению 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 наноэлектроники [2]. В данной работе приводятся результаты сравнительных исследований лазерной десорбции с поверхности тонких пленок фталоцианина меди (CuPc), осажденных на монокристаллические поверхности кремния и сульфида кадмия.

Эксперимент. 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 ($0.1 < E < 40$) мДж/см². Лазерный пучок направлен под углом 45° к поверхности и сфокусирован в пятно размером 10⁻³ см². 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 (на рис. 2, а и 3, а этот уровень соответствует цифре 0.3 на шкале интенсивностей). Более детально лазерная масс-спектрометрическая методика рассмотрена в работах [3-6].

В качестве образцов использовались тонкие пленки CuPc (100 nm), приготовленные путем термического осаждения в вакууме на поверхность монокристаллов CdS и Si. Химическая структура молекулы CuPc показана на рис. 1, а. Кристаллы-подложки были вырезаны в виде пластинок 1 × 1 см, пленка осаждалась только на одну половину подложки, чтобы можно было проводить сравнительные исследования лазерной десорбции в одинаковых условиях со свободной поверхности, покрытой органической пленкой. Приготовленные образцы помещались в установку для лазерно-десорбционных исследований, рабочий вакуум в камере составлял $< 10^{-7}$ Па. До начала лазерно-десорбционных исследований дополнительная очистка образцов не производилась, так что на поверхности присутствовало равновесное адсорбционное покрытие, состоящее из молекул воды и остаточных газов. В рассматриваемом диапазоне плотности энергии лазерного пучка поверхность кремния характеризуется десорбцией только небольшого количества остаточных газов и молекул воды, поскольку выход атомов Si и частиц поверхностного окисла SiO наблюдается при значительно больших энергиях $E > 300$ мДж/см² [7]. Десорбция с поверхности CdS характеризуется преимущественным выходом с поверхности молекул S₂, атомов Cd и небольшого количества атомов S при плотности энергии $E > 20$ мДж/см². Десорбция молекулярных фрагментов с поверхности образцов, покрытых тонкой пленкой CuPc, устойчиво наблюдается в диапазоне плотности энергий ($5 < E < 40$) мДж/см².

Результаты и обсуждение. Характерные хорошо воспроизводимые масс-спектры лазерной десорбции представлены на рис. 1, с для

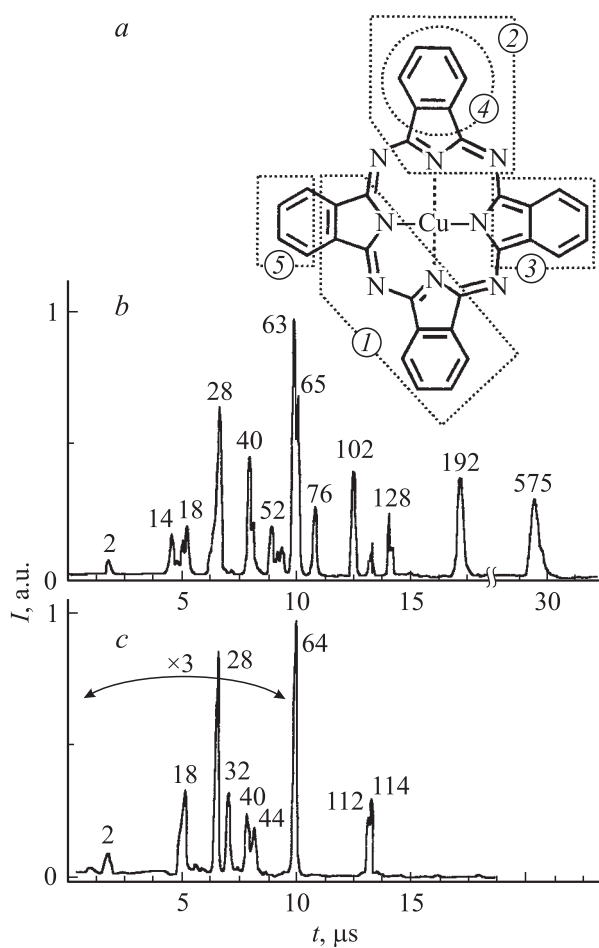


Рис. 1. Химическая структура молекулы фталоцианина меди (а), некоторые из характерных десорбированных фрагментов отмечены пунктирными фигурами и пронумерованы 1–5. Масс-спектры лазерной десорбции с поверхности пленки фталоцианина меди на сульфиде кадмия (b) и с поверхности сульфида кадмия (c), измеренные при плотности энергии лазерного импульса 30 mJ/cm^2 .

поверхности сульфида кадмия и на рис. 1, *b* для этой поверхности, покрытой пленкой CuPc толщиной 100 nm, измеренные при плотности энергии в лазерном импульсе 30 mJ/cm². В масс-спектре сульфида кадмия регистрируются два основных изотопа Cd ($M = 112$ и 114 , здесь и дальше в статье массы указаны в атомных единицах), молекулярная S₂ ($M = 64$) и атомарная S ($M = 32$) сера, наблюдается также десорбция небольшого количества адсорбированных на поверхности остаточных газов: H₂, H₂O, CO, Ar, CO₂ ($M = 2, 18, 28, 40, 44$). Представленный масс-спектр находится в хорошем соответствии с ранее опубликованными результатами исследований лазерной десорбции с поверхности сульфида кадмия [8,9]. В масс-спектре лазерной десорбции с поверхности пленки CuPc (рис. 1, *b*), наряду с десорбцией небольшого количества остаточных газов, наблюдается выход собственно молекул CuPc ($M = 575$) и набор десорбционных масс, свидетельствующий о лазерно-стимулированной фрагментации органических молекул с последующей десорбцией фрагментов. Отметим, что аналогичный масс-спектр регистрируется и при лазерной десорбции с поверхности пленок CuPc, осажденных на кремниевую подложку, за исключением пиков кадмия ($M = 112, 114$). Идентичные масс-спектры были получены и для пленок CuPc на стеклянной подложке [10]. Действие лазерного излучения стимулирует фрагментацию молекул CuPc. В первую очередь происходит отрыв атомов Cu, о чем свидетельствует наиболее интенсивный двоякий пик при $M = 63 + 65$, соответствующий двум основным изотопам меди. Наибольший из молекулярных фрагментов имеет массу $M = 192$ (его химическая формула NC₈H₄-N-NC₄H₂, на рис. 1, *a* он выделен пунктирной фигурой под № 1). Следующий фрагмент $M = 128$ (C₈H₄N₂, на рис. 1, *a* фрагмент под № 2), далее: $M = 102$ (C₈H₆, фрагмент № 3), $M = 76$ (C₆H₄, фрагмент № 4), $M = 52$ (C₄H₄, фрагмент № 5). Возможно появление и более мелких осколков: $M = 40, 42$ (C₃H₄, C₃H₆), $M = 28$ (N₂, C₂H₄), $M = 14$ (N), $M = 2$ (H₂).

Наиболее интересной является регистрация в масс-спектре относительно толстой пленки CuPc (100 nm) сигнала атомов кадмия, что свидетельствует о диффузии атомных компонент подложки в толщу осажденной пленки. Возможно, молекулы S₂ тоже диффундируют в пленку, но их сигнал ($M = 64$) суммируется с дублетом Cu ($M = 63, 65$). Поскольку эффективность выхода молекул серы и атомов меди может по-разному зависеть от интенсивности возбуждающего лазерного излучения, то сравнительный анализ десорбции с подложки, содержащей серу (CdS) и свободной от серы (Si), позволит выявить вклад моле-

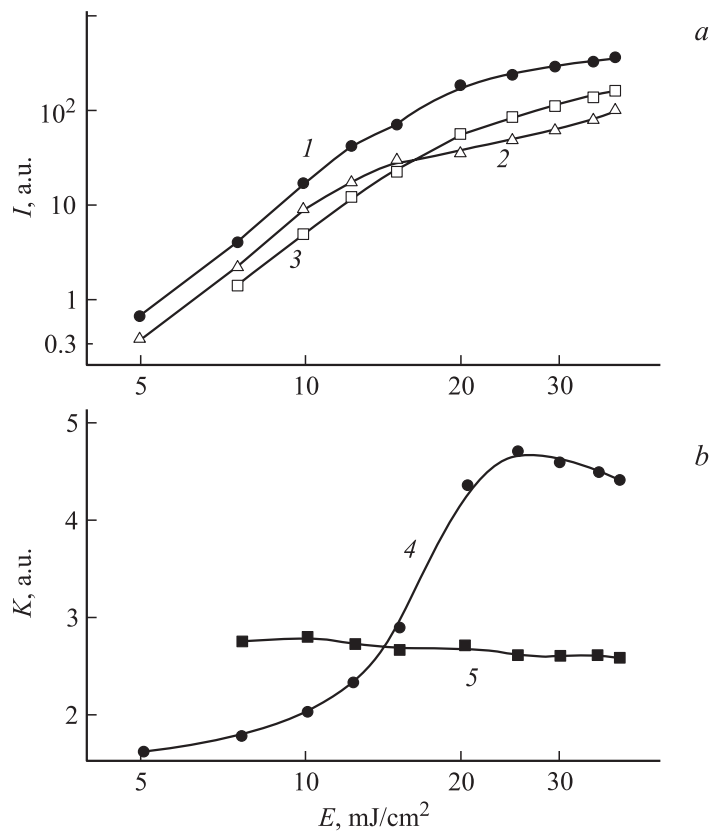


Рис. 2. *a* — зависимость интенсивности десорбционных сигналов с поверхности CuPc на кремниевой подложке от плотности энергии лазерного импульса: атомов меди (1), молекул CuPc (2) и молекулярных фрагментов ($M = 102$) (3); *b* — отношение интенсивности десорбционного сигнала атомов меди к сигналам молекул CuPc (4) и молекулярных фрагментов ($M = 102$) (5).

кулярной серы в суммарный десорбционный сигнал $M = 63 + 64 + 65$. Для детального анализа рассмотрим изменение интенсивности десорбционных сигналов по мере увеличения плотности энергии в лазерном импульсе. Такая зависимость в логарифмическом масштабе показана на рис. 2, *a* для пленки CuPc на поверхности кремния (когда в

составе пленки нет примеси серы) для следующих десорбционных масс: кривая 1 ($M = 63, 65$ — атомы меди), кривая 2 ($M = 575$ — молекулы CuPc), кривая 3 ($M = 102$ — молекулярный фрагмент). Поскольку прямое сравнение абсолютных значений интенсивностей сигналов не является корректным из-за возможных различий вероятностей ионизации анализируемых десорбционных частиц, рассмотрим относительные величины: отношение интенсивностей сигналов атомов Cu и молекулы CuPc (кривая 4 на рис. 2, *b*) и сигналов атомов Cu и молекулярного фрагмента $M = 102$ (кривая 5 на рис. 2, *b*). Кривая 4 показывает, что эффективность лазерно-стимулированной фрагментации молекул CuPc резко возрастает в энергетическом диапазоне ($10 < E < 20$) мДж/см², при этом количество десорбируемых атомов меди относительно количества десорбируемых молекул CuPc ($K = I(\text{Cu})/I(\text{CuPc})$) возрастает от 1.5 до 5. В то же время количество атомов меди относительно количества молекулярных фрагментов ($K = I(\text{Cu})/I(\text{C}_8\text{H}_6)$) кривая 5) сохраняется на уровне 2.8–2.5, что свидетельствует о том, что характер фрагментации молекул мало изменяется в зависимости от плотности энергии лазерного воздействия.

Рассмотрим аналогичные зависимости для лазерной десорбции с поверхности пленки CuPc на подложке CdS и с чистой поверхности CdS, которые представлены на рис. 3, *a*. Кривые 6, 7 и 8 соответствуют десорбционным сигналам молекул S₂, атомов Cd и атомов S с чистой поверхности CdS. Энергетический порог десорбции нейтральных компонент с поверхности сульфида кадмия около 20 мДж/см². Известно, что поверхность сульфида кадмия содержит дефектные состояния адсорбционного типа для молекул S₂ и атомов Cd, характеризующиеся меньшей энергией связи по отношению к объемной структуре CdS [8], что приводит к более эффективной десорбции серы в молекулярной форме и атомов Cd. Выход атомарной серы происходит из более сильно связанных состояний в решетке сульфида кадмия.

Энергетический порог лазерной десорбции молекулярных фрагментов с поверхности пленки CuPc на подложке CdS значительно меньше и составляет около 5 мДж/см². На рис. 3, *a* кривая 1 характеризует изменение интенсивности суммарного сигнала Cu и S₂ ($M = 63, 64, 65$), кривая 2 — выход молекул CuPc, а кривая 3 — выход атомов Cd. Обратим внимание на тот факт, что энергетический порог выхода атомов Cd из состава пленки CuPc примерно в 4 раза ниже по сравнению с чистой поверхностью CdS. Это позволяет предположить, что атомы Cd диффундируют в объем пленки CuPc по межмолекулярным

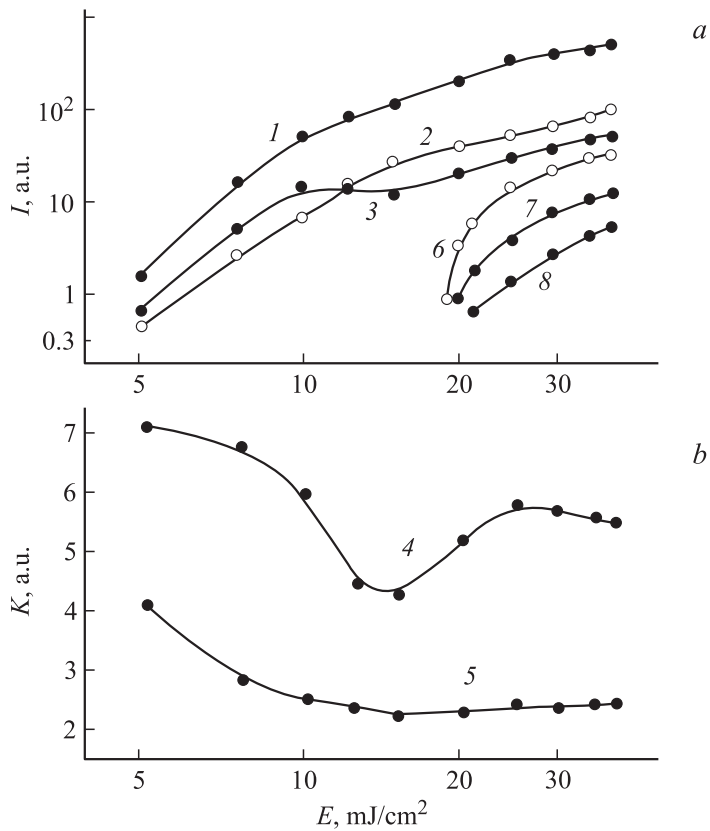


Рис. 3. *a* — зависимость интенсивности десорбционных сигналов с поверхности CuPc на подложке CdS от плотности энергии лазерного импульса: суммарного пика ($M = 63 + 64 + 65$) (1), молекул CuPc (2), атомов Cd (3), а также молекул S_2 (6), атомов Cd (7) и атомов S (8) с чистой поверхности CdS; *b* — отношение интенсивности десорбционного сигнала суммарного пика ($M = 63 + 64 + 65$) к сигналам молекул CuPc (4) и молекулярных фрагментов ($M = 102$) (5).

каналам без установления сильной химической связи с молекулами. Также наблюдается более высокий выход частиц с $M = (63 + 64 + 65)$ по отношению к количеству десорбируемых молекул CuPc в области низкой плотности энергий (диапазон 5–10 mJ/cm^2 , кривая 4, рис. 3, *b*).

Если для пленки CuPc на поверхности кремния в этом диапазоне энергий это соотношение изменялось в пределах от 1.5 до 2 (кривая 4, рис. 2, b), то в случае пленки CuPc на поверхности CdS это соотношение достигает значений 6–7, что можно связать с преобладающим выходом молекул S₂ по сравнению с атомами Cu в низкоэнергетическом диапазоне. При более высоких плотностях энергии $E > 15 \text{ mJ/cm}^2$, когда общее количество десорбируемых атомов Cu значительно превышает выход молекулярной серы, поведение кривых 4 на рис. 2, b и 3, b становится идентичным. Наблюдаемое превышение суммарного ($M = 64 + 63 + 65$) десорбционного сигнала в случае подложки CdS свидетельствует о внедрении молекулярной серы в объем осаждаемой пленки CuPc. Более низкий энергетический порог выхода молекул серы (по сравнению с поверхностью CdS) можно связать с их диффузией по межмолекулярным каналам и слабой химической связью с молекулами CuPc.

Эффект диффузии серы с поверхности сульфида кадмия в объем осажденной пленки CuPc был обнаружен ранее в наших работах на пленках толщиной до 10 nm с помощью Оже электронной спектроскопии [11]. Вопрос о диффузии атомов Cd оставался открытым, поскольку была возможность наложения Оже-пиков кадмия и азота. В обсуждаемых лазерно-десорбционных экспериментах непосредственно подтвержден эффект диффузии как металлической (атомы Cd), так и металлоидной (молекулы S₂) компонент подложки CdS в осажденную пленку фталоцианина меди толщиной до 100 nm. Низкие энергии десорбционных порогов для атомов Cd и молекул S₂ свидетельствуют о слабой химической связи этих частиц с молекулами CuPc и позволяют высказать предположение об эффективной миграции атомно-молекулярных компонент подложки CdS в объем пленки CuPc по межмолекулярным каналам.

Заключение. Приведены результаты прямых масс-спектрометрических исследований лазерно-стимулированной десорбции с поверхности тонких органических пленок фталоцианина меди (CuPc) на подложках из кремния и сульфида кадмия. Наряду с десорбцией целых молекул CuPc наблюдается выход молекулярных фрагментов, образовавшихся в результате лазерно-стимулированного разрушения молекул фталоцианина меди. Характер молекулярной фрагментации одинаков для обеих исследованных подложек. В масс-спектрах десорбции с поверхности пленки CuPc на подложке сульфида кадмия обнаружено присутствие атомов кадмия и молекул S₂. Показано, что

энергетический порог выхода этих примесных частиц с поверхности пленки CuPc в несколько раз меньше по сравнению с порогом их выхода с чистой поверхности CdS, что свидетельствует о слабой связи атомов Cd и молекул S₂ с органическими молекулами фталоцианина меди. Высказывается предположение об эффективной миграции атомов Cd и молекул S₂ с поверхности сульфида кадмия в объем осажденной пленки фталоцианина меди по межмолекулярным каналам.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (05-03-33237).

Список литературы

- [1] *Komolov A.S., Sinichenko V.V., Monakhov V.V.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1997. N 7. P. 49.
- [2] *Fahlman M., Slaneck W.R.* // Surf. Sci. 2002. V. 500. P. 904.
- [3] *Лазнева Э.Ф.* Лазерная десорбция. Л.: Изд. Ленингр. ун-та, 1990.
- [4] *Лазнева Э.Ф., Туриев А.М.* // ПТЭ. 1984. № 4. С. 125.
- [5] *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. СПб., 2003. С. 262.
- [6] *Lazneva E.F.* // Radiatin Effects and Defects in Solids. 1991. V. 115. P. 257.
- [7] *Лазнева Э.Ф., Федоров И.Н.* // Поверхность: Физика, Химия, Механика. 1989. № 4. С. 143.
- [8] *Namiki A., Fukano H., Kawai T., Yasuda Y., Nakamura T.* // J. Phys. Soc. Jap. 1985. V. 54. P. 3162.
- [9] *Лазнева Э.Ф., Туриев А.М.* // Поверхность: Физика, Химия, Механика. 1985. № 7. С. 10.
- [10] *Komolov A.S., Sinichenko V.V., Kozlov Ph.Yu.* // Phys. Low-Dim. Struct. 2000. N 9/10. P. 67.
- [11] *Komolov S.A., Lazneva E.F., Komolov A.S.* // Phys. Low-Dim. Struct. 2003. N 1/2. P. 97.