

УСТОЙЧИВОСТЬ ЛЕНГМЮР-БЛОДЖЕТТ ПЛЕНОК КОРБАТИНА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© С.А.Комолов, Э.Ф.Лазнева, В.В.Синиченко, Е.А.Евард, К.Шамбург

Санкт-Петербургский государственный университет
Научно-исследовательский институт физики,
198904, Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 16 июля 1995 г.)

Лазерно-стимулированная десорбция органических макромолекул с поверхности органических пленок на различных подложках является в последнее время предметом многочисленных исследований. Фундаментальный аспект проводимых исследований связан с выяснением физических механизмов лазерно-стимулированной десорбции и фрагментации органических макромолекул [1-4], в то время как их прикладное значение определяется необходимостью поиска оптимальных режимов для лазерной модификации свойств органических материалов, для избирательной десорбции молекулярных фрагментов и для удаления с поверхности материала в геометрии, повторяющей форму лазерного луча [5-7].

В предлагаемой работе представлены результаты лазерно-десорбционных исследований тонких органических пленок Ленгмюр-Блоджетта корбатина на поверхности аморфного кремния.

Исследуемые пленки корбатина (полное название: Octadecylaminomethyldehydrocorbathien) были недавно синтезированы в Центре междисциплинарных исследований Копенгагенского университета. На рис. 1 схематически показана молекула корбатина. Молекула состоит из полиароматической группы и углеводородной цепочки, между которыми включена аминная группа. Общая формула молекулы $C_{18}H_{37}NHCH_2C_{26}S_2H_{11}$. Объектом наших исследований являлась тонкая (2Y-слоя) пленка корбатина, осажденная на поверхность аморфного кремния по методике Ленгмюр-Блоджетт. Перед осаждением пленки поверхность аморфного кремния очищалась от окисла в 10%-ной HF. Толщина пленки по данным оптических измерений составляла $\sim 40 \text{ \AA}$. Измерения лазерной десорбции проводились в сверхвысоковакуумной камере. Использовалось импульсное излучение неодимового лазера (энергия кванта 1.17 эВ, длительность импульса 15 нс). Излучение фокусировалось на поверхность образца в пятно площадью $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$. Плотность энергии P в импульсе варьировалась в пределах $0.05 \leq P \leq 4 \text{ Дж/см}^2$. Масс-анализ частиц, десорбируемых с поверхности под действием одиночного импульса, осуществлялся на прямом пролете времяпролетным методом [8-10]. В нашем эксперименте были реализованы два режима измерений, обеспечивающих регистрацию десорбции как нейтральных частиц, так и ионов в диапазоне масс $0 \leq M/e \leq 200$. Следует отметить, что действие лазерного импульса, вызывающее десорбцию, изменяет физико-химический состав

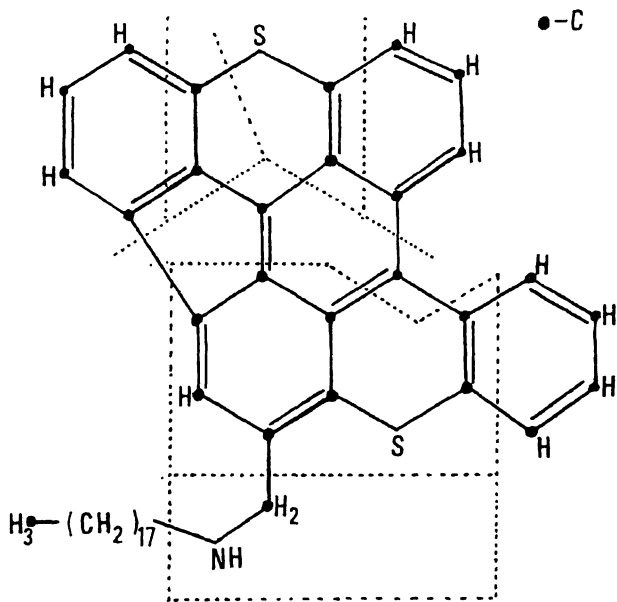


Рис. 1. Схема молекулы корбатина. Пунктир — возможные схемы фрагментации.

поверхности в облучаемой области. Для того чтобы начальные условия сохранялись неизменными, каждое измерение по мере повышения плотности энергии излучения производилось на новой точке поверхности.

Основная особенность лазерной десорбции с поверхности пленки корбатина состояла в том, что в пределах чувствительности регистрации (10^{-4} от монослойного покрытия) не был зарегистрирован выход с поверхности адсорбированных молекул остаточных газов, таких как CO , H_2O , CO_2 . Наблюдаемый факт вероятнее всего свидетельствует о малых величинах коэффициентов прилипания молекул остаточных газов к поверхности пленки корбатина. По мере повышения плотности энергии возбуждения было отмечено появление выхода с поверхности образца различных частиц. В диапазоне плотности энергий возбуждения $0.1 < P < 0.2$ Дж/см² был зарегистрирован выход положительных ионов с массами $M/e = 23$ и 39 . Эти частицы могут быть с гарантией идентифицированы как ионы Na^+ и K^+ , которые присутствуют в материале в виде малых примесей, но характеризуются низким потенциалом ионизации.

При $P = 0.2$ Дж/см² в масс-спектре появляются положительные ионы, соответствующие массам $M/e = 54$ и 80 . Эти массы остаются преобладающими в масс-спектре вплоть до $P = 0.8$ Дж/см², а в диапазоне $0.8 < P < 1$ Дж/см² наблюдается появление ионов с массами $M/e = 107$, 132 и 160 . На рис. 2,а показан масс-спектр положительных ионов, полученный при плотности энергии возбуждения 1.2 Дж/см². Состав масс-спектра остается неизменным в диапазоне $1 < P < 3.5$ Дж/см², а при $P > 3.5$ Дж/см² регистрируется выброс положительных ионов Si^+ ($M/e = 28$) из подложки. Соответствующий

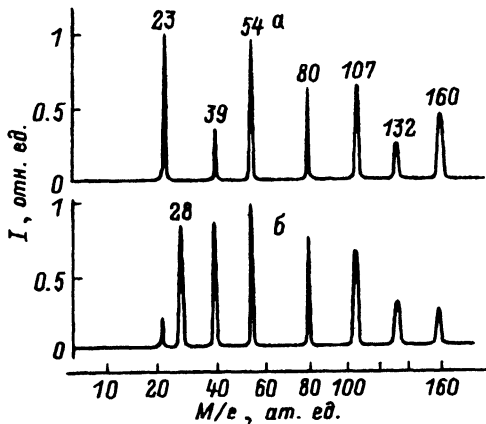


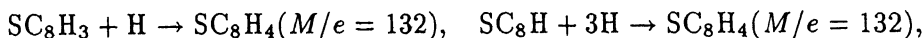
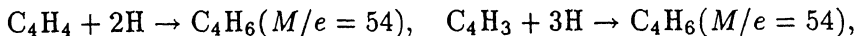
Рис. 2. Масс-спектры положительных ионов лазерно-десорбируемых с поверхности пленки корбатина.

a — $P = 1.2$, *б* — 4 Дж/см^2 ; цифры у пиков — значения M/e .

масс-спектр, измеренный при $P = 4 \text{ Дж/см}^2$, представлен на рис. 2, б. Можно заключить, что при $P > 3.5 \text{ Дж/см}^2$ за время действия одного лазерного импульса с облучаемой поверхности пленки удаляется практически полностью и начинается выброс материала подложки.

Десорбция нейтральных частиц наблюдается в диапазоне плотности энергии $6.5 < P < 7 \text{ Дж/см}^2$, примыкающему к порогу разрушения ($P = 7 \text{ Дж/см}^2$), который регистрируется по появлению плазменной вспышки.

Наблюдаемая лазерно-стимулированная десорбция ионизованных фрагментов молекул корбатина характеризуется двумя пороговыми значениями плотности энергии излучения. Первый порог $P_1 = 0.2\text{--}0.25 \text{ Дж/см}^2$ соответствует появлению частиц с массами $M/e = 54$ и 80 второй порог $P_2 = 0.8\text{--}0.9 \text{ Дж/см}^2$ — появлению частиц с массами $M/e = 107$, 132 и 160 . Следует также отметить, что выход ионизованных фрагментов молекул корбатина наблюдается при плотности энергии, значительно меньшей порога разрушения. На рис. 1 пунктиром показаны возможные схемы фрагментации ароматического ядра молекулы корбатина, дающие фрагменты в соответствии с наблюдаемыми масс-спектрами. Так, по наблюдаемому в спектре массам $M/e = 80$ и 107 можно сопоставить фрагменты SC_4 и SC_6H_3 . Массы других выделенных на рисунке фрагментов на одну-три единицы меньше масс, регистрируемых в спектре. Если иметь в виду, что образующиеся фрагменты обладают высокой реакционной способностью и могут присоединить к себе необходимое число атомов водорода, то фрагментация будет сопровождаться следующими реакциями на поверхности:



Наблюдаемые в нашем эксперименте процессы поверхностной фрагментации, реакции и десорбции являются следствием поглощения

квантов лазерного излучения в сложной системе — тонкая пленка корбати́на на поверхности кремния. Исследования спектральной зависимости оптического поглощения в пленках корбати́на показали наличие примесной полосы поглощения в диапазоне энергий квантов $E = 1.8\text{--}2.3\text{эВ}$ и резкого края фундаментального поглощения при $E > 3.5\text{эВ}$. Для лазерного излучения, используемого в нашем эксперименте ($h\nu = 1.17\text{эВ}$), пленка корбати́на практически прозрачна, а поглощение световых квантов происходит в кремниевой подложке. Поглощение излучения в кремнии сопровождается импульсным нагревом приповерхностной области и негревом пленки за счет теплопередачи. Следовательно, можно считать, что наблюдаемые эффекты фрагментации молекул пленки и последующая десорбция фрагментов в нашей системе в основном обусловлены эффектами теплового действия излучения [10,11].

Таким образом, выполненные в работе исследования показали, что тонкая молекулярная пленка Ленгмор-Блоджетта корбати́на является устойчивой при воздействии наносекундных лазерных импульсов с плотностью энергии $P < 0.2\text{ Дж/см}^2$. Лазерно-стимулированная фрагментация и выход ионизованных фрагментов характеризуется двумя пороговыми значениями плотности энергии: $P_1 = 0.2\text{--}0.25\text{ Дж/см}^2$ для фрагментов с массами $M/e = 54$ и 80 и $P_2 = 0.8\text{--}0.9\text{ Дж/см}^2$ для фрагментов с массами $M/e = 107, 132$ и 160 . Рассмотрены возможные схемы фрагментации молекул корбати́на и высказывается предположение, что наблюдаемые эффекты обусловлены тепловым действием лазерного излучения.

Представленные результаты получены в совместных исследованиях, выполняемых в Санкт-Петербургском и Копенгагенском университетах.

Работа выполнена при поддержке государственной программы "Поверхностные атомные структуры". Проект № 95-1.28.

Список литературы

- [1] *Campbell E.E.B., Ulmer G., Hasselberger B.* // Appl. Surf. Sci. 1989. Vol. 43. P. 346.
- [2] *Ulmer G., Hasselberger B., Busmann H.G.* // Appl. Surf. Sci. 1990. Vol. 46. P. 272.
- [3] *Land D.P., Pettiette-Hall C.L., Hemming J.C.* // Acc. Chem. Res. 1991. Vol. 24. P. 42.
- [4] *Vonmard P., Zenobi R., Zhan Q.* // Surf. Sci. 1994. Vol. 307. P. 360.
- [5] *Srinivasan R., Mayne-Banton V.* // Appl. Phys. Lett. 1982. Vol. 41. P. 576.
- [6] *Yeh J.T.C.* // J. Vac. Sci. Technol. 1986. Vol. A4. P. 653.
- [7] *Hoqan M., Maqan J.D., Blau W.* // Appl. Surf. Sci. 1989. Vol. 36. P. 343.
- [8] *Лазнева Э.Ф., Турцев А.М.* // ПТЭ. 1984. № 4. С. 125.
- [9] *Лазнева Э.Ф.* // Поверхность. 1988. № 3. С. 5.
- [10] *Lazneva E.E.* // Rad. Eff. and Defects in Solids. 1991. Vol. 115. P. 257.
- [11] *Georde S.M.* Investigation of Surfaces and Interfaces / Ed. B.W. Rossiter, R.C. Baetzold. Part A. Phys. Meth. of Chem. Ser. 2nd ed. 1993. Vol. 9A. P. 453.