

Лазерно-стимулированная десорбция атомных и молекулярных фрагментов с поверхности диоксида олова, модифицированной тонким органическим покрытием фталоцианина меди

© А.С. Комолов[¶], С.А. Комолов, Э.Ф. Лазнева, А.М. Туриев

Санкт-Петербургский государственный университет (физический факультет),
198504 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 мая 2011 г. Принята к печати 26 мая 2011 г.)

Исследованы закономерности лазерно-стимулированной десорбции с поверхности SnO₂ при воздействии 10-нс импульсного излучения неодимового лазера при энергии кванта 2.34 эВ в диапазоне плотности энергий в импульсе от 1 до 50 мДж/см². По достижении порогового значения энергии в импульсе 28 мДж/см² в масс-спектрах десорбции с поверхности SnO₂ обнаружено присутствие молекулярного кислорода O₂, а по достижении порогового значения энергии в импульсе 42 мДж/см² наблюдается десорбция олова Sn и частиц SnO и (SnO)₂. Измерены масс-спектры лазерной десорбции с поверхности SnO₂, покрытой органической пленкой фталоцианина меди (CuPc) толщиной 50 нм. Показано, что лазерное воздействие вызывает фрагментацию молекул CuPc и десорбцию молекулярных фрагментов в диапазоне плотности энергий лазерного импульса от 6 до 10 мДж/см². Наряду с десорбцией молекулярных фрагментов, в этом же энергетическом диапазоне наблюдается слабый десорбционный сигнал компонента подложки O₂, Sn, SnO и (SnO)₂. Энергетические пороги десорбции атомных компонент подложки с поверхности органической пленки примерно в 5 раз ниже порогов их десорбции с атомно-чистой поверхности SnO₂, что свидетельствует о диффузии атомных компонент SnO₂ подложки в объем осаждаемой органической пленки.

1. Введение

Полупроводниковые оксиды металлов являются объектом детальных экспериментальных и теоретических исследований, что связано с их использованием в качестве катализаторов и элементов сенсорных и фотоэлектронных систем [1–3]. Для создания новых материалов актуальны исследования структур на основе композита оксидов металлов и органических материалов на твердой поверхности [2–6]. Изучение закономерностей взаимодействия лазерного излучения с поверхностями полупроводниковых оксидов металлов и композитных образцов является основой для направленной фотостимулированной модификации их свойств [7,8]. Методом лазерно-десорбционной масс-спектрометрии [9,10] были исследованы закономерности лазерно-стимулированной десорбции атомных и молекулярных фрагментов с поверхности оксидов металлов [8], процессов фотостимулированной фрагментации и десорбции молекулярных покрытий [10,11] и внедрения атомных компонент подложки в органические покрытия [12]. В предлагаемом сообщении мы представляем новые результаты исследования закономерностей лазерной десорбции с поверхности поликристаллической пленки диоксида олова SnO₂ под действием наносекундных лазерных импульсов и характера изменения десорбционных характеристик при осаждении на поверхность оксида органического покрытия тонкой органической полупроводниковой пленки фталоцианина меди (CuPc). Обсуждаются масс-спектры лазерно-десорбированных частиц, лазерно-стимулированной поверхностной фрагментации, энер-

гетические пороги появления десорбции нейтральных фрагментов.

2. Эксперимент

Поликристаллические пленки SnO₂ толщиной 500–1000 нм формировали в подготовительной камере путем вакуумного термического осаждения порошка диоксида олова на кристаллическую поверхность кремния. Для восстановления стехиометрии осажденные пленки прогревались на воздухе до температуры 600–700 °С в течение получаса. После установки в аналитическую камеру образцы импульсно прогревались в сверхвысоковакуумных условиях до 600 °С с целью очистки их поверхности от адсорбированных примесей. В оже-электронном спектре наблюдались сигналы олова (432 эВ), кислорода (510 эВ) и примеси углерода (275 эВ). Поверхностная концентрация углерода с учетом коэффициентов чувствительности [13] составляет около 5%, что, вероятно, обусловлено присутствием на поверхности небольшого количества окиси углерода. Соотношение концентраций (кислород/олово) имеет значение (1.8/1), что свидетельствует об уменьшенной доле кислорода в приповерхностной области относительно стехиометрического состава. Перед лазерно-десорбционными измерениями на половину поверхности образца SnO₂ в условиях высокого вакуума испарением из ячейки Кнудсена наносилась пленка фталоцианина меди (CuPc, Sigma-Aldrich) толщиной порядка 50 нм. Скорость осаждения составила 0.1 нм/мин, толщина покрытия контролировалась с помощью кварцевого резонатора. При этом имелась возможность проведения сравнительных лазерно-десорбционных исследований

[¶] E-mail: akomolov07@ya.ru

как с атомно-чистой поверхности SnO₂, так и с поверхности диоксида олова, покрытой органической пленкой.

Анализ массового состава частиц, десорбируемых с поверхности под действием лазерного излучения, производился в сверхвысоковакуумных условиях с использованием времяпролетного масс-спектрометра. Десорбция возбуждалась под действием одиночного импульса излучения неодимового лазера с длительностью импульса 10 нс при энергии кванта 2.34 эВ в диапазоне плотности энергии излучения в импульсе от 1 до 50 мДж/см². Лазерный пучок направлялся под углом 45° к поверхности и фокусировался в пятно размером 10⁻³ см². Нейтральные частицы, десорбируемые с поверхности, движутся в направлении нормали в сторону ионизационной камеры времяпролетного масс-спектрометра. Затем ионы ускоряются и в пространстве дрейфа длиной 0.55 м, и осуществляется их разделение по массам. Уровень погрешности масс-анализатора соответствует регистрации десорбции с поверхности порядка 10⁻⁴ монослойного покрытия. Более детально лазерная масс-спектрометрическая методика обсуждается в работах [9,10].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Лазерная десорбция с поверхности SnO₂

После установки образцов в лазерно-десорбционную камеру их дополнительная очистка не производилась, так что на поверхности присутствовало адсорбционное покрытие из молекул остаточных газов. В процессе эксперимента облучение поверхности осуществлялось лазерными импульсами с постепенным увеличением их интенсивности. При этом была возможность определить энергетические пороги появления десорбции частиц и проследить зависимость интенсивности их десорбции от плотности энергии излучения в лазерном импульсе. Давление остаточных газов в измерительной камере составляло порядка 10⁻⁷ Па. Спектр остаточных газов в основном содержал молекулы CO, Ar и H₂. Относительные значения молекулярной массы M для них составляют 28, 40 и 2 соответственно. По мере увеличения интенсивности лазерного воздействия на поверхность SnO₂ при энергии в импульсе $E = 30$ мДж/см² в спектре были зарегистрированы следующие частицы, десорбируемые с поверхности: H₂O ($M = 18$), Co ($M = 28$) и CO₂ ($M = 44$), и наблюдалось начало выхода с поверхности кислорода в молекулярной форме O₂ ($M = 32$) (рис. 1, кривая 1). Интенсивность десорбции кислорода возрастает с увеличением энергии в импульсе до 42 мДж/см², как это следует из масс-спектров, показанных кривыми 2–4 на рис. 1. Характерно, что при увеличении интенсивности десорбции кислорода не происходит значительного увеличения десорбционных сигналов молекул H₂O, CO и CO₂, что связано с истощением адсорбционного покрытия остаточных газов. Отметим, что с увеличением энергии в импульсе

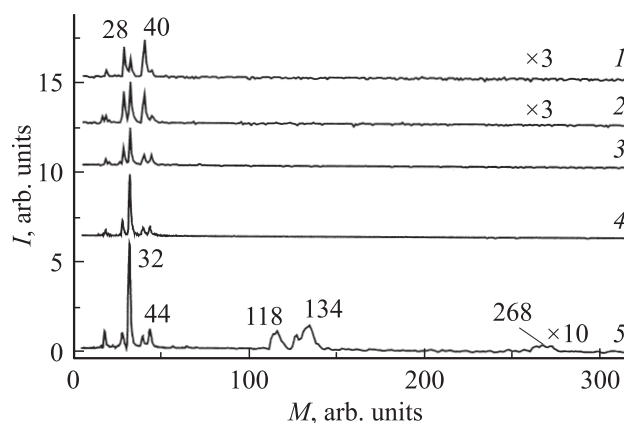


Рис. 1. Интенсивность I десорбционных сигналов в зависимости от относительной молекулярной массы M частиц, десорбированных с поверхности SnO₂. Кривые 1, 2, 3, 4 и 5 измерены при плотности энергии в лазерном импульсе $E = 30, 35, 40, 42$ и 45 мДж/см² соответственно. Кривые 1 и 2 приведены в увеличенном масштабе с коэффициентом 3, а кривая 5 — с коэффициентом 10.

вследствие гауссова распределения интенсивности по площади светового пятна увеличивается размер облучаемой поверхности, с которой происходит десорбция, и интенсивность десорбционных сигналов, несмотря на истощение адсорбционного покрытия, может оставаться на прежнем уровне и даже несколько повышаться. При энергии в импульсе E более 42 мДж/см² был зарегистрирован выход с поверхности атомов Sn, наблюдаемый в виде широкого максимума из-за изотопного состава при $M = 118$, и также был зарегистрирован выход молекул SnO ($M = 134$). Эти результаты проиллюстрированы кривой 5 на рис. 1 для случая $E = 45$ мДж/см², при этом в спектре также появляется слабый сигнал (SnO)₂, имеющий максимум при $M = 268$.

На рис. 2 показана зависимость интенсивности основных десорбционных компонент от плотности энергии в лазерном импульсе. Пересечение этих зависимостей с осью абсцисс указывает на пороговые энергетические значения начала десорбции соответствующих десорбционных компонент. Кривая 1 на рис. 2 характеризует десорбцию молекул CO и определяет энергетический порог десорбции CO, равный 15 мДж/см². Кривая 2 на рис. 2 характеризует десорбцию молекул O₂ и порог десорбции O₂ 28 мДж/см², кривая 3 описывает десорбцию атомов Sn и порог десорбции 42 мДж/см². Из рис. 2 следует, что выход частиц собственного материала резко увеличивается по мере роста интенсивности лазерного воздействия. Отметим также, что лазерно-стимулированный выход кислорода с поверхности SnO₂ происходит в молекулярной форме O₂, а сигнал атомарного кислорода едва различим в масс-спектре. Преобладающий выход кислорода в молекулярной форме наблюдался также и при лазерном испарении других оксидов металлов: ZnO, TiO₂ [7,8]. Лазерная

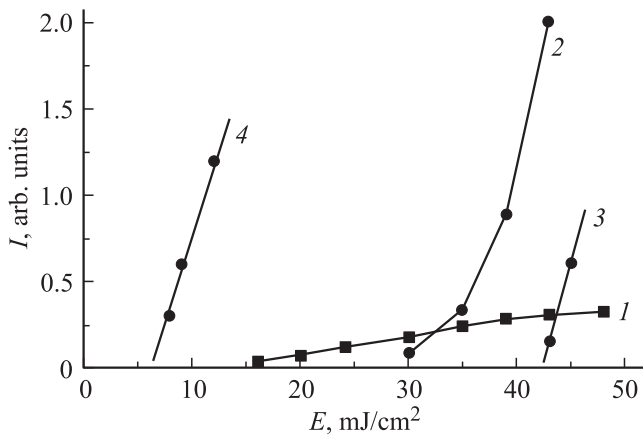


Рис. 2. Зависимость интенсивности I десорбционных сигналов от плотности энергии E в лазерном импульсе. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют десорбционным сигналам молекул CO ($M = 28$), кислорода ($M = 32$) и атомов Sn ($M = 118$). Кривая 4 — десорбционный сигнал фрагмента молекулы CuPc с молекулярной массой $M = 192$.

десорбция других элементов группы кислорода, таких как сера и селен, с поверхности широкозонных бинарных полупроводников CdS , CdSe также происходит в молекулярной форме [14,15]. Лазерная десорбция кислорода в молекулярном виде находится в соответствии с модельными представлениями о формировании на поверхности оксидов металлов дефектных комплексов, содержащих в своем составе кислород в форме молекулярного иона (O_2^-) [8,9]. При поглощении лазерных квантов в приповерхностной области создается высокая концентрация электронов и дырок. В случае SnO_2 с шириной запрещенной зоны порядка 3.6 эВ [16] возбуждение электронно-дырочных пар возможно только при относительно высокой интенсивности лазерного возбуждения, при которой реализуется механизм двухфотонного поглощения. Захват дырок (O_2^-) поверхностным комплексом [17] сопровождается нейтрализацией молекулы кислорода и передачей ей энергии рекомбинации. Если полученная энергия превышает энергию связи молекулы с поверхностью, то происходит ее десорбция. О присутствии молекулярного кислорода в составе дефектных комплексов на поверхности SnO_2 свидетельствует также меньшее значение энергетического порога возбуждения 28 мДж/см² десорбции молекулярного кислорода по сравнению с порогом возбуждения 42 мДж/см² десорбции других частиц собственного материала Sn и SnO .

3.2. Лазерная десорбция с поверхности пленки CuPc на поверхности SnO_2

Характерные масс-спектры лазерной десорбции с поверхности пленки CuPc представлены на рис. 3 (кривые 2 и 3) при энергии в лазерном импульсе 9 и 12 мДж/см² соответственно. Для сравнения на рис. 3 (кривая 1) приведен масс-спектр частиц, десорбиро-

ванных с поверхности SnO_2 при энергии в лазерном импульсе 45 мДж/см². На рис. 3, *a* показан масс-спектр в диапазоне масс 0–100 атомных единиц, а на рис. 3, *b* — в диапазоне 100–800 а.е. Состав масс-спектра лазерной десорбции с поверхности пленки CuPc находится в соответствии с результатами предыдущих исследований [12], в которых был выполнен анализ закономерностей фрагментации и десорбции фрагментов при воздействии лазерного излучения на поверхность пленки CuPc . Наблюдаемые в масс-спектрах (рис. 3, кривые 2 и 3) максимумы соответствуют следующим молекулярным фрагментам: $M = 28$ соответствует N_2 и C_2H_4 , $M = 64$ соответствует Cu , массы в диапазоне от $M = 40$ до $M = 44$ и в диапазоне от $M = 52$ до $M = 56$ соответствуют фрагментам C_3H_x и C_4H_x . Максимумы

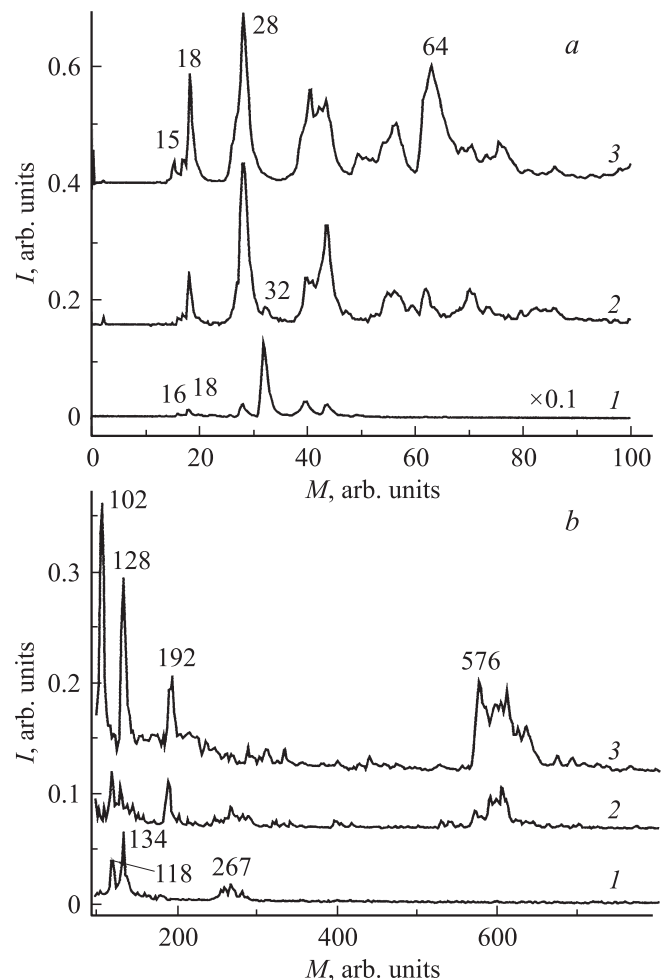


Рис. 3. Интенсивность I десорбционных сигналов в зависимости от относительной молекулярной массы M частиц, десорбированных с поверхности пленки CuPc (кривая 2 при $E = 9$ мДж/см² и кривая 3 при $E = 12$ мДж/см²) в сравнении с масс-спектром десорбции с чистой поверхности SnO_2 (кривая 1 при $E = 45$ мДж/см²). *a* — масс-спектры при значениях M от 0 до 100, кривая 1 приведена в уменьшенном масштабе с коэффициентом 0.1; *b* — масс-спектры при значениях M от 100 до 700.

(рис. 3, кривые 2 и 3) при $M = 102, 128$ и 192 соответствуют фрагментам C_8H_6 , $C_8H_4N_2$ и $NC_8H_4-N-NC_4H_2$. В диапазоне масс от $M = 570$ до $M = 600$ регистрируется десорбция целых молекул CuPc. Следует отметить, что фрагментация и десорбция с поверхности пленки CuPc происходит при плотности энергии в импульсе, которая в несколько раз меньше значений, необходимых для возбуждения десорбции с поверхности SnO_2 . Это можно наблюдать при рассмотрении кривой 4 на рис. 2, которая показывает зависимость интенсивности десорбции фрагмента молекулы CuPc ($M = 128$) от плотности энергии в импульсе. Энергетический порог десорбции при этом составляет 8 мДж/см^2 .

Наиболее интересным является факт регистрации сигналов молекулярного кислорода ($M = 32$), олова ($M = 118$), следов SnO и $(SnO)_2$ ($M = 134$ и 268), которые отчетливо прослеживаются в масс-спектре, возбуждаемом при плотности энергии $E = 9 \text{ мДж/см}^2$ (кривые 2 на рис. 3, *a, b*). При облучении той же точки поверхности излучением с энергией $E = 12 \text{ мДж/см}^2$ в масс-спектре отсутствует сигнал кислорода и сильно ослаблен сигнал олова (спектры 3 на рис. 3, *a, b*). Наблюдаемые закономерности свидетельствуют о диффузии атомных компонент подложки в виде O_2 , Sn, SnO в объем и к поверхности осаждаемой органической пленки по межмолекулярным каналам. При этом энергия связи этих частиц с органическими молекулами значительно слабее, чем с поверхностью SnO_2 . Диффузия кислорода в объем пленок CuPc из подложек ZnO и SiO_2 была обнаружена ранее в работах [18,19] с помощью методик электронной спектроскопии. Диффузия атомных компонент SnO_2 в пленку CuPc позволяет объяснить появление десорбции атомных компонент подложки O_2 и Sn с поверхности пленки CuPc при плотности энергии лазерного воздействия $6-10 \text{ мДж/см}^2$, которая примерно в 5 раз меньше энергетического порога десорбции этих компонент с поверхности SnO_2 . Ослабление сигналов компонент подложки при повторном воздействии, даже при повышении энергии до 12 мДж/см^2 , свидетельствует о том, что диффундирующие атомные компоненты подложки концентрируются в приповерхностной области осаждаемой органической пленки.

4. Заключение

Получены новые данные о закономерностях лазерно-стимулированной десорбции с поверхности SnO_2 , атомно-чистой и покрытой тонкой органической пленкой фталоцианина меди, при воздействии излучения неодимового лазера с длительностью импульса 10 нс и энергией кванта 2.34 эВ в диапазоне плотности энергий в импульсе от 1 до 50 мДж/см^2 . По достижении порогового значения энергии в импульсе 28 мДж/см^2 в масс-спектрах десорбции с поверхности SnO_2 обнаружено присутствие молекулярного кислорода O_2 , а по достижении порогового значения энергии в импульсе

42 мДж/см^2 — наблюдается десорбция олова Sn и частиц SnO и $(SnO)_2$. Показано, что лазерное воздействие вызывает фрагментацию молекул в пленке CuPc толщиной до 50 нм и десорбцию молекулярных фрагментов в диапазоне плотности энергий лазерного импульса от 6 до 10 мДж/см^2 . Наряду с десорбцией молекулярных фрагментов в этом энергетическом диапазоне наблюдается слабый десорбционный сигнал компонент подложки O_2 , Sn, SnO и $(SnO)_2$. Энергетические пороги десорбции атомных компонент подложки с поверхности органической пленки примерно в 5 раз ниже порогов их десорбции с атомно-чистой поверхности SnO_2 .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (11-03-00533) и Министерства образования и науки (16.647.12.2014).

Список литературы

- [1] Г.А. Ильчук, С.Е. Никитин, Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь, Е.Н. Теруков. ФТП, **38** (11), 1349 (2004).
- [2] Е.Л. Александрова, Э.А. Лебедев, Н.Н. Константинова, А.Н. Алешин. ФТТ, **52** (2), 393 (2010).
- [3] С.А. Комолов, Э.Ф. Лазнева, И.С. Бузин. Письма ЖТФ, **35** (8), 28 (2009).
- [4] A.S. Komolov, P.J. Møller, J. Mortensen, S.A. Komolov, E.F. Lazneva. Appl. Surf. Sci., **253**, 7376 (2007).
- [5] А.С. Комолов, Н.Б. Герасимова, Э.Ф. Лазнева, С.Н. Ахремчик. ФТТ, **51** (8), 1653 (2009).
- [6] Н.Л. Зайцев, И.А. Нечаев, Е.В. Чулков. ЖЭТФ, **137** (1), 129 (2010).
- [7] D. Sporleder, D.P. Wilson, M.G. White. J. Phys. Chem. C, **11**, 13 180 (2009).
- [8] P.J. Møller, E.F. Lazneva, A.S. Komolov, S.A. Komolov. Surf. Sci., **395**, 82 (1998).
- [9] E.F. Lazneva. Rad. Eff. and Def. Sol., **115**, 257 (1991).
- [10] Ф.Ю. Козлов, А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева. Лазерные исследования в Санкт-Петербургском госуниверситете, вып. 2, под ред. В.Б. Смирнова, А.А. Петрова (СПб., 2003).
- [11] Э.Ф. Лазнева, А.М. Туриев, С.А. Комолов. Письма ЖТФ, **35** (16), 88 (2009).
- [12] Э.Ф. Лазнева. Письма ЖТФ, **33** (21), 63 (2007).
- [13] C.L. Hedberg. Handbook of Auger Electron Spectroscopy (Perkin-Elmer Physical Electronics: Eden Prairie, 1995).
- [14] Э.Ф. Лазнева, А.М. Туриев. Поверхность, **7**, 10 (1985).
- [15] A. Namiki, T. Kawai, K. Ichige. Surf. Sci., **166**, 129 (1986).
- [16] E.P. Domashevskaya, Yu.A. Yurakov, S.V. Ryabtsev. J. Electr. Spectr. Rel. Phenomena, **156-158**, 340 (2007).
- [17] K. Hittori, A. Okano, Y. Nakai, N. Itoh. Phys. Rev. B, **445**, 8424 (1992).
- [18] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik. Appl. Surf. Sci., **256**, 2419 (2010).
- [19] A.S. Komolov, P.J. Møller, J. Mortensen, E.F. Lazneva. Surf. Sci., **586**, 129 (2005).

Редактор Л.В. Беляков

Laser induced desorption of the atomic and molecular fragments from the tin dioxide surface modified by the thin organic overlayer of copper phthalocyanine

A.S. Komolov, S.A. Komolov, E.F. Lazneva, A.M. Turiev

St. Petersburg State University (Physics Faculty),
198505 St. Petersburg, Russia

Abstract The laser-induced desorption from the SnO₂ surface was studied using the 10-ns pulses of the neodymium laser as an excitation source set to the 2.34 eV quantum energy in the range of the pulse energy from 1 to 50 mJ/cm². The molecular oxygen O₂ was observed in the desorption mass-spectra as the 28 mJ/cm² energy values were exceeded and the desorption of Sn, SnO and (SnO)₂ particles was registered as the energy exceeded the 42 mJ/cm² threshold. The SnO₂ surface covered by the 50 nm thin copper phthalocyanine (CuPc) was subjected to the pulse laser influence. The fragmentation of the organic molecules and the fragment desorption was registered in the range of the pulse energy. Along with the desorption of the organic molecular fragments, the weak desorption of the substrate components O₂, Sn, SnO and (SnO)₂ was registered in the same range of the pulse energy. The energy threshold values within the range from 6 to 10 mJ/cm² of the desorption of the substrate components are roughly 5 times lower than threshold values of the desorption of these components from the pure SnO₂ surface. This observation might be explained by the diffusion of the atomic components from the SnO₂ substrate into the organic film overlayer.