

ЛАЗЕРНОЕ ФОТОИОНИЗАЦИОННОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ СУБМОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ

В.С.Антонов, С.Е.Егоров, В.С.Летохов, А.Н.Шибанов

Разработан новый метод регистрации ультрамалых количеств молекул, адсорбированных на поверхности ($10^{-8} \div 10^{-10}$ монослоя). Метод заключается в импульсной лазерной десорбции адсорбированных молекул, последующей резонансной многоступенчатой их фотоионизации УФ лазерным излучением над поверхностью и регистрации ионов в спектрометре. Метод реализован на примере молекул антрацена и нафталина, адсорбированных на графите.

Развитый в последние годы метод селективной ступенчатой фотоионизации молекул¹ открыл новые экспериментальные возможности для исследования свободных многоатомных молекул в пучке или в газовой фазе. Высокая эффективность и селективность резонансной лазерной фотоионизации позволила достичь чувствительности, соответствующей регистрации одиночных молекул в объеме облучения². Не менее важной задачей является детектирование многоатомных молекул, адсорбированных на поверхности. Известные чувствительные методы, например, вторичная ионная масс-спектрометрия, позволяют регистрировать до 10^{-6} монослоя молекул³.

В настоящей работе показано, что значительное повышение чувствительности детектирования адсорбированных многоатомных молекул можно достичь при использовании лазерной ступенчатой фотоионизации в комбинации с импульсной десорбицией молекул. В данном методе под действием первого лазерного импульса, облучающего поверхность, молекулы десорбируют и затем ионизируются одним или несколькими лазерными импульсами на некотором расстоянии от поверхности. Использование импульсной десорбции позволяет существенно уменьшить разложение молекул при нагреве⁴, а лазерная ступенчатая фотоионизация является практически единственным методом, позволяющим осуществить ионизацию десорбированных молекул с вероятностью, близкой к единице.

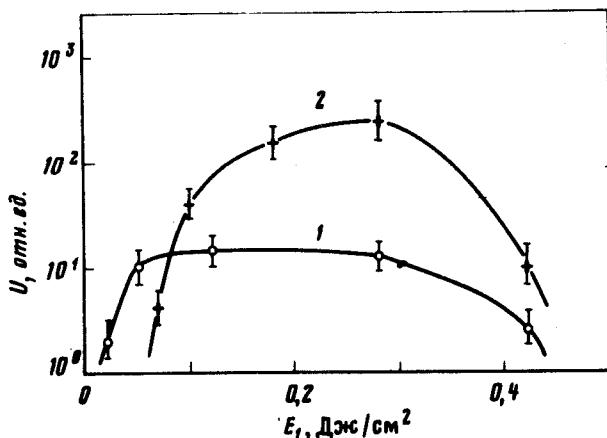
Одним из основных факторов, определяющих чувствительность детектирования адсорбированных многоатомных молекул в рассматриваемом методе, является максимальная доля молекул, которая может быть десорбирована с поверхности без разложения. В нашем эксперименте этот вопрос исследовался на примере молекул нафталина и антрацена, адсорбированных на поверхности графита.

Экспериментальная установка состояла из времяз-пролетного масс-спектрометра⁵ с графитовой подложкой при температуре $T = 200$ К, помещенной на выталкивающий электрод источника

ионов и синхронизированных по времени импульсных лазеров на молекулах CO_2 ($\lambda = 10,6 \mu\text{мкм}$) и KrF ($\lambda = 248 \text{ нм}$). Излучение CO_2 -лазера падало на подложку размером $3 \times 3 \text{ мм}^2$ под углом 7° , а ионизирующее излучение эксимерного KrF -лазера направлялось параллельно подложке, касаясь ее поверхности. Задержка между десорбирующими и ионизирующими лазерными импульсами составляла $0,7 \div 1 \text{ мкс}$.

Молекулы нафтилина и антрацена осаждались на подложку из газовой фазы и находились в равновесии с парами при парциальных давлениях (по оценке из фотоионизационных измерений) $10^{-12} \div 10^{-13} \text{ Торр}$. Время между лазерными импульсами $5 \div 10 \text{ с}$ выбиралось большее времени установления равновесной концентрации молекул на поверхности.

Фотоионизация десорбированных под действием ИК излучения молекул нафтилина и антрацена производилась УФ импульсом KrF -лазера через промежуточные электронно-возбужденные состояния, причем энергии двух фотонов $2\hbar\omega = 10 \text{ эВ}$ было достаточно для ионизации обеих молекул. Согласно², при плотностях энергии излучения KrF -лазера $0,2 \div 0,3 \text{ Дж/см}^2$ эффективность ионизации молекул нафтилина достигает 100%. Однако, в данном эксперименте ввиду большого фотоионизационного сигнала, выходящего за область линейности электронного умножителя, ионизация молекул производилась импульсом излучения с плотностью энергии $0,015 \text{ Дж/см}^2$ при соответствующей эффективности ионизации около 2%².



Зависимость выхода десорбции U молекул нафтилина (кривая 1) и антрацена (кривая 2) с поверхности графита от плотности энергии излучения CO_2 -лазера E_1 . Плотность энергии ионизирующего излучения KrF -лазера ($\lambda = 248 \text{ нм}$) $E_2 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/см}^2$

На рисунке показана зависимость фотоионизационного сигнала молекул нафтилина и антрацена от плотности энергии импульсов CO_2 -лазера, облучающих поверхность. Зависимость сигнала десорбции обнаруживает плато в области энергий $0,05 \div 0,3 \text{ Дж/см}^2$ для молекул нафтилина и менее выраженное плато в области $0,15 \div 0,3 \text{ Дж/см}^2$ в случае молекул антрацена. Максимальный ионный сигнал в эксперименте составлял около 10^3 ион/имп. (нафтилин) и 10^4 ион/имп. (антрацен). При потоках энергии ИК излучения, больших $0,3 \text{ Дж/см}^2$ для обеих молекул наблюдался резкий спад выхода молекулярных ионов с одновременным появлением различных осколочных ионов и ионов материала подложки C^+ и C_2^+ . В этой области энергий также наблюдалось интенсивное свечение подложки, свидетельствующее о нагреве поверхности до $T > 1000 \text{ K}$.

Скорость десорбции молекул с поверхности $W_{\text{дес}}$ определяется известным выражением⁶:

$$W_{\text{дес}} = \Omega \exp(-E/kT), \quad (1)$$

где $\Omega = 10^{12} \div 10^{14} \text{ с}^{-1}$ – характерная частота колебаний молекулы на поверхности, E – энергия связи с поверхностью. Насыщение импульсной десорбции соответствует условию

$$W_{\text{дес}} \tau_{\text{имп}} = \tau_{\text{имп}} \Omega \exp(-E/kT) \approx 1. \quad (2)$$

Дальнейший рост температуры поверхности не будет приводить к увеличению выхода фотоионного сигнала и это соответствует появлению плато на зависимости от энергии ИК излучения (рисунок). В случае нафтилина легко оценить чувствительность регистрации молекул на поверхности: наблюдаемый ионный сигнал 10^3 ион/имп при полной десорбции молекул соответствует поверхностной концентрации 10^6 молек/см² или около 10^{-8} монослоя (принимая в расчет 2% эффективность ионизации молекул УФ импульсом и 50% эффективность регистрации образовавшихся ионов²). Порог регистрации адсорбционных молекул для уровня сигнала 1 ион/имп при этом составит $50 - 100$ молек/см² при использовании оптимальной энергии ионизирующего УФ излучения².

В условиях равновесия между поверхностью и газовой фазой соотношения концентраций молекул на поверхности $n_{\text{пов}}$ и в газе $n_{\text{газ}}$ имеет простой вид:

$$n_{\text{пов}} / \tau_{\text{адс}} = n_{\text{газ}} v_0 / 4, \quad (3)$$

где $\tau_{\text{адс}} = 1/W_{\text{дес}}$ — время адсорбции молекулы на поверхности, v_0 — средняя тепловая скорость молекул в газе. Это позволяет получить значения $\tau_{\text{адс}}$ путем измерения фотоионизационного сигнала $U_{\text{пов}}$ при полной десорбции молекул с поверхности, который пропорционален $n_{\text{пов}}$ ($U_{\text{пов}} \sim n_{\text{пов}}$) и фотоионизационного сигнала от УФ облучения газа, $U_{\text{газ}}$ в отсутствие облучения поверхности ($U_{\text{газ}} \sim n_{\text{газ}}$). В случае нафтилина измерение отношения $U_{\text{пов}} / U_{\text{газ}}$ дало согласно (3) значение $\tau_{\text{адс}} = 5 \cdot 10^{-3}$ с. Из (1) легко получить величину энергии адсорбции E нафтилина на графите:

$$E = kT \ln(\Omega \tau_{\text{адс}}) = 0.46 \text{ эВ} \quad (4)$$

подставляя $T = 200$ К и полагая для оценки $\Omega = 10^{13}$ с⁻¹. Подставляя значение энергии адсорбции E в (2), можно определить температуру поверхности, соответствующую полной десорбции молекул за время импульса CO₂-лазера $\tau_{\text{имп}} \simeq 10^{-7}$ с (энергии CO₂-лазера 0,05 – 0,06 Дж/см²):

$$T = E / k \ln(\Omega \tau_{\text{имп}}) = 390 \text{ К}. \quad (5)$$

Следовательно при $E = 0,4$ Дж/см² (рисунок) нагрев поверхности составляет около 1700 К. Это согласуется с наблюдаемым свечением подложки и вызывает, по-видимому, как термическое разложение молекул на поверхности, так и вблизи нее под действием испаряющегося материала подложки.

Таким образом, проведенные эксперименты доказывают, что лазерное фотоионизационное детектирование молекул, десорбированных с поверхности, позволяет уверенно детектировать ультратонкие ($10^{-8} - 10^{-10}$ монослоя) молекулярные слои на поверхности.

Литература

1. Antonov V.S., Letokhov V.S. Appl. Phys., 1981, 24, 89.
2. Antonov V.S., Letokhov V.S., Shibanov A.N. Opt. Comm., 1981, 38, 182.
3. Методы анализа поверхностей. Под ред. А.Зандерны, М.: Мир, 1979, 50.
4. Meuzelaar H.L.C., Kistemaker P.G., Posthumus M.A. Biom Mass. Spectr., 1974, 1, 312.
5. Antonov V.S., Letokhov V.S., Shibanov A.N. Appl. Phys., 1980, 22, 293.
6. King D.A. Surf. Sci., 1975, 47, 384.