

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV POLYPYRROLU METODOU MATRICOVÉ PULSNÍ LASEROVÉ DEPOZICE

MARTIN VRNATA, DUŠAN KOPECKÝ, JITKA ŠKODOVÁ, PŘEMYSL FITL, JAN VLČEK a JAROSLAV HOFMANN

*Ústav fyziky a měřicí techniky, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
martin.vrnata@vscht.cz*

Klíčová slova: matricová pulsní laserová depozice, tenké vrstvy polypyrrolu, stanovení ablačního prahu, FTIR spektra polypyrrolu

Úvod

Příprava tenkých vrstev na bázi organických vodivých polymerů s definovanou tloušťkou a homogenním povrchem při současném požadavku na zachování chemického složení zdrojové látky je z hlediska materiálového inženýrství důležitým, ale nesnadným úkolem. Poptávka po tenkých vrstvách vodivých polymerů je přitom v mnoha odvětvích výzkumu a vývoje, např. u chemických senzorů, biosenzorů, biotechnologií, v obalové technice, antistatických nátěrech apod.^{1,2} V tomto příspěvku bude předmětem zájmu příprava tenkých vrstev pro relativně mladé odvětví výzkumu – tzv. plastovou elektroniku, konkrétně pak pro výzkum chemických senzorů plynů, kde se pracuje s malými objemy často finančně nákladných polymerních materiálů.

Jedním z materiálů perspektivních pro tenké citlivé vrstvy chemických senzorů plynů je organický vodivý polymer polypyrrol (PPY) a jeho deriváty. Ačkoliv současná úroveň technického poznání nabízí pestrou paletu různých depozičních technologií, ne všechny jsou právě pro tuto třídu materiálů optimální.

Pro depozici polypyrrolu se běžně užívají "mokrý" technologie, jako je rozpuštění polymeru ve vhodném rozpouštědle a následný spin-coating či drop-coating, které sice umožňují připravovat vrstvy relativně snadno, jejich nevýhodami jsou však hlavně problémy s adhezí materiálu k substrátu související s velkým povrchovým napětím rozpouštědla a nutnost regulovat viskozitu roztoku³. V důsledku toho je obtížné až nemožné reprodukovatelně připravovat "mokrými" technologiemi vrstvy o tloušťce pod 1 μm. Přímá elektrochemická syntéza polypyrrolu v roztoku (tj. polymerace *in situ* na povrchu elektrody) zase neu-

možňuje syntetizovat všechny typy substituovaných polypyrrolů, které jsou jinak snadno připravitelné chemickou syntézou⁴.

Alternativou k těmto konvenčním technologiím nanášení je laserová depoziční technologie – matricová pulsní laserová depozice (MAPLE – z anglického Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation), která využívá energie pulsu výkonových laserů k nedestruktivnímu přenosu organických a dokonce biologických látek, včetně makromolekul a polymerů^{5–7}.

Předkládaný příspěvek přináší ucelený souhrn výsledků depozice polypyrrolu metodou MAPLE pomocí dvou odlišných zdrojů laserového záření. Studován je zejména vliv nastavení různých parametrů depozice MAPLE na rychlost růstu vrstev a změny v chemickém složení přenášeného materiálu; na základě těchto experimentálních dat jsou vyhodnocovány ablační prahy a úspěšnost přenosu.

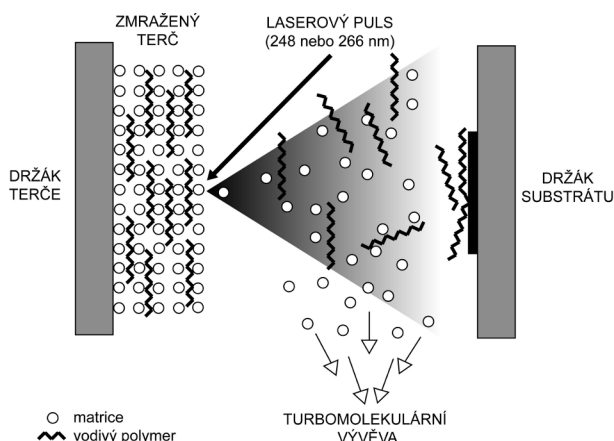
Experimentální část

Princip metody MAPLE

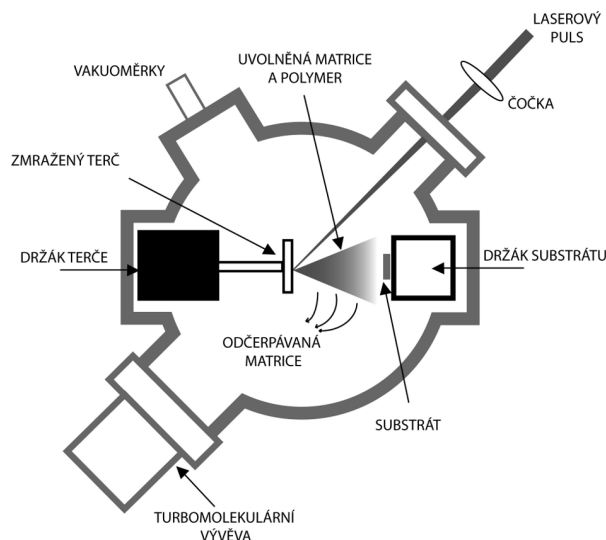
Prvním technologickým krokem metody MAPLE je příprava terče tvořeného deponovaným materiálem (organické či biologické látky – polymery, organické makromolekuly, buňky apod.) rozpuštěným v nízkomolekulární matrici (rozpuštědlo – voda, dimethylsulfoxid, apod.). Deponovaný materiál a matrice mohou vytvářet pravý nebo koloidní roztok, koncentrace deponovaného materiálu v roztoku bývá typicky v rozmezí jednotek hmotnostních procent. Terč je zmrazen (nutná podmínka pro práci ve vakuu) a udržován na teplotě kapalného dusíku (–196 °C), aby byla rychlost jeho samovolné sublimace za podmínek experimentu dostatečně nízká.

V ideálním případě je nízkomolekulární matrice po dopadu laserového záření schopna absorbovat všechnu energii laserového pulsu a deponovaný materiál zůstane uchráněn od pyrolytické a fotolytické dekompozice. Po absorpci energie laserového pulsu jsou molekuly matrice prudkým ohřátím uvolněny z povrchu terče a část svojí kinetické energie dodávají deponovanému materiálu, který je tímto způsobem "kinetickou" cestou rovněž uvolněn z terče; v případě, že má dostatečně velkou počáteční hybnost ve směru kolmém na substrát, doputuje k substrátu, kde vytváří tenkou vrstvu (obr. 1).

Z výše popsaného principu metody je zřejmé, že MAPLE musí probíhat ve vakuu, aby se zabránilo častým kolizím molekul deponovaného materiálu s molekulami atmosféry v komoře. Evakuace komory v průběhu depozice také zajistí odsátí lehčích molekul matrice (s nižší hybností), které jsou po každém pulsu uvolňovány z povrchu terče do komory a zvyšují tím pracovní tlak. Molekuly nebo částice deponované látky jsou řádově hmotnější



Obr. 1. **Princip depoziční metody MAPLE.** Po absorpci energie laserového pulsu molekulami matrice dojde lokálně k explozivnímu uvolnění matrice i deponované látky ze zmraženého terče; malé molekuly matrice jsou strženy turbomolekulární vývěvou, velké molekuly deponované látky kondenzují na substrátu



Obr. 2. **Schéma aparatury na depozici metodou MAPLE.** Laserové pulsy dopadají na rotující terč pod úhlem 45°, vzdálenost terč-substrát je cca 40 mm

a také jejich adheze k povrchu substrátu je výrazně vyšší. Kondenzace deponovaného materiálu na substrátu může probíhat částečně i se začleněním molekul matrice, nicméně jejich koncentrace je již oproti zdrojovému terči minimální.

Instrumentace metody MAPLE při depozicích polypyrrolu na VŠCHT Praha

Příprava tenkých vrstev PPY metodou MAPLE se prováděla na aparatuře, jejíž principiální uspořádání je zobrazeno na obr. 2. V rámci výzkumu se otestovaly dva zdrojové lasery. Jako jeden zdroj laserového záření se využil výkonový KrF excimerový laser (Lumonics) pracující na vlnové délce $\lambda = 248$ nm v pulsním režimu s opakovací frekvencí $f_{\text{rep}} = 10$ Hz při hustotě energie laserového svazku $E_1 = 0,1\text{--}0,6$ J cm⁻² a rozměrech laserové stopy 8×25 mm². Druhým zdrojem byl pevnolátkový laser Nd:YAG Brilliant (Quantel) provozovaný na čtvrté harmonické frekvenci ($\lambda = 266$ nm) s opakovací frekvencí pulsů $f_{\text{rep}} = 10$ Hz, hustotou energie laserového svazku $E_1 = 0,4$ J cm⁻² a kruhovou laserovou stopou o průměru $d = 6$ mm.

Vlastní depozice probíhaly ve vakuové komoře (obr. 2) vybavené tandemem rotační a turbomolekulární vývěvy a předčerpáné na zbytkový tlak $5 \cdot 10^{-3}$ Pa. Během depozice se tlak v komoře zvýšil na cca 3 Pa. Zdrojové terče (udržované na teplotě kapalného dusíku) obsahující zmražený roztok polypyrrolu v nízkomolekulární matrici vykonávají rotační pohyb, aby se minimalizoval tzv. "kráterový efekt" a byla zajištěna rovnoměrná ablace materiálu po celém povrchu. Substráty pro depozice jsou fixovány rovnoběžně s rovinou terčů ve vzdálenosti cca 40 mm. Kvůli chlazení terčů aparatura obsahuje zásobník kapalného dusíku; odvod tepla je zajištěn přes kartáčové

kontakty mezi statorem a rotorem otočného zařízení. Laserový svazek (vstupující do komory horizontálně) dopadá na povrch terče pod úhlem 45°.

Příprava zdrojového terče

Jako výchozí roztok se použil jednak komerčně dodávaný PPY (Sigma-Aldrich) rozpuštěný ve vodné matrici (koncentrace cca 5 hm.%) a jednak tentýž materiál převedený do matrice dimethylsulfoxidu (DMSO). Převedení PPY do DMSO se provádělo následujícím postupem: roztok PPY se zahříval na Petriho misce ve vakuové sušárně na 70 °C, dokud se voda zcela neodpařila. Získaný suchý práškový polymer se po malých dávkách za stálého míchání přidával do kádinky s čistým DMSO v takovém množství, aby vznikl rovněž roztok obsahující 5 hm.% polymeru. Roztoky PPY v obou matricích se homogenizovaly v ultrazvukové lázni po dobu 30 min.

Výchozí roztoky se v obou případech odpipetovaly do měděné formy držáku terče a zamrazily kapalným dusíkem. Tím vznikl terč ve formě tablety o rozměrech 4×1 cm (průměr $\times$ tloušťka), který se transportoval do depoziční komory.

Stanovení chemického složení deponovaných vrstev

Chemické složení se charakterizovalo infračervenou spektroskopií (ATR-FTIR spektra). Měření se provádělo v reflexním módu přístrojem BRUKER IFS 66V v rozsahu vlnových 600–1800 cm⁻¹. Složení polymeru se zjišťovalo ve třech etapách procesu: i) výchozí PPY, ii) zamražený materiál, iii) deponovaná vrstva, tak aby bylo možné posoudit míru destruktivnosti jednotlivých technologických kroků na přenášející polymer.

Výsledky a diskuse

Přehled deponovaných vzorků

Přehled deponovaných vzorků shrnuje tabulka I. Nastavovanými parametry experimentu byly: druh laseru, druh matrice, hustota energie laserového záření a počet pulsů. Naproti tomu rychlost růstu vyjádřená jako podíl tloušťky vrstvy a počtu pulsů představuje výsledek. Počet pulsů dosahoval řádově 10^3 až 10^4 a byl volen tak, aby se tloušťka narostlé vrstvy pohybovala ve všech případech okolo $1\ \mu\text{m}$. Při dostatečně vysokém počtu pulsů pak reprezentuje rychlost růstu jistou střední hodnotu, podstatnou pro aplikaci metody MAPLE. V tab. I je zahrnutý pouze jediný vzorek deponovaný pevnolátkovým laserem Nd:YAG. Důvodem bylo, že analýza FTIR spekter (viz dále) prokázala u vzorku Y4 výrazné poškození struktury nanášeného PPY, a tedy nevhodnost použití tohoto zdroje záření.

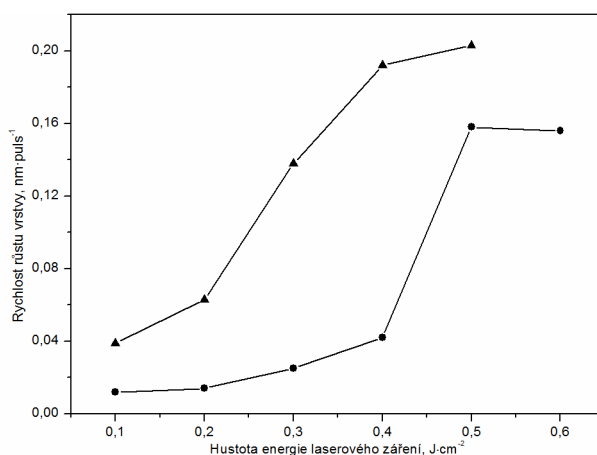
Stanovení ablačního prahu pro jednotlivé matrice

Z depozic provedených excimerovým KrF laserem (všechny řádky v tab. I kromě posledního) v rozmezí hustoty energie $E_l = 0,1\text{--}0,6\ \text{J cm}^{-2}$ lze sestavit graf závislosti "rychlost růstu vrstvy vs. hustota energie laserového záření", který se označuje jako depoziční křivka – obr. 3. Tato závislost má charakteristický průběh "liného S", který odpovídá podobným křivkám zjišťovaným pro depozice

Tabulka I

Vzorky polypyrrolu deponované metodou MAPLE. Zkoumal se především vliv druhu použité matrice a hustoty energie laserového záření na vlastnosti vzniklých vrstev

Vzorek č.	Matrice	Hustota energie laseru [J cm^{-2}]	Rychlost růstu [nm puls $^{-1}$]
<i>KrF laser</i>			
V1	H ₂ O	0,1	0,012
V2	H ₂ O	0,2	0,014
V3	H ₂ O	0,3	0,025
V4	H ₂ O	0,4	0,042
V5	H ₂ O	0,5	0,158
V6	H ₂ O	0,6	0,156
D1	DMSO	0,1	0,039
D2	DMSO	0,2	0,063
D3	DMSO	0,3	0,138
D4	DMSO	0,4	0,192
D5	DMSO	0,5	0,203
<i>Nd:YAG laser</i>			
Y4	DMSO	0,4	–



Obr. 3. Depoziční křivky pro PPY nanášený z DMSO (▲) matrice a H₂O (●) matrice. V obou případech se použil excimerový KrF laser

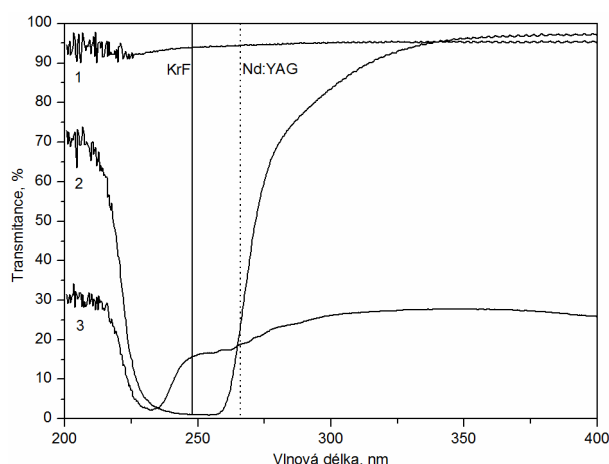
jiných polymerů⁸. Z něho je možné vyhodnocovat tzv. ablační práh E_{l-th} , který je inflexním bodem depoziční křivky.

Na základě obr. 3 je patrné, že pro depozici PPY z DMSO je hodnota ablačního prahu $E_{l-th} \sim 0,25\text{--}0,30\ \text{J cm}^{-2}$, zatímco pro depozici PPY z H₂O je $E_{l-th} \sim 0,40\text{--}0,45\ \text{J cm}^{-2}$. Znalost hodnoty ablačního prahu je důležitá z praktického hlediska; je totiž výhodné deponovat materiál při ní vrstva již roste dostatečně rychle a současně panují nejšetnější podmínky minimalizující potenciální poškození materiálu laserovým zářením.

Chemické složení deponovaného polypyrrolu

Depoziční technika MAPLE je teoreticky při správné volbě parametrů nedestruktivní. V ideálním případě dochází k přenosu materiálu bez fotolytického či pyrolytického poškození; této situaci se lze v praxi přiblížit zejména volbou vhodné matrice (rozpuštědla), která absorbuje na vlnové délce laseru několikanásobně více než deponovaná látka. Obecně je však volba matrice závislá i na jiných okolnostech, jako je požadavek dobré rozpustnosti deponovaného materiálu či vzájemné chemické netečnosti deponované látky a rozpuštědla. Při snaze vyhovět všem těmto nárokům je proto běžná situace, kdy rozpuštědlo matrice absorbuje jenom o málo více či podobně jako deponovaná látka. V těchto případech je pravděpodobné, že dojde k různým typům poškození deponovaného materiálu (u PPY např. nejenom ke zkrácení řetězce, ale třeba i k otevření pyrrolového kruhu).

Při depozicích pomocí KrF laseru ($\lambda = 248\ \text{nm}$) byly použity dvě matrice, voda a DMSO. Problémem vody je, že absorbuje záření o vlnové délce $248\ \text{nm}$ pouze hranou svého absorpčního pásu v ultrafialové oblasti, viz obr. 4. Z tohoto hlediska se DMSO jeví jako lepší matrice, proto-



Obr. 4. Transmittance obou použitých matric: vody (1), dimethylsulfoxidu (2) a deponované látky: polypyrrolu (3) v UV oblasti. V obrázku jsou vyznačeny vlnové délky použitých zdrojů laserového záření

že absorbuje na vlnové délce 248 nm maximem svého absorpčního pásu; kromě toho také lépe rozpouští PPY.

Jako nástroj pro zjišťování dopadů technologie MAPLE na chemické složení deponovaného PPY (destruktivita jednotlivých technologických kroků, vhodnost vybraných matric a laserových zdrojů) se použil rozbor ATR-FTIR spekter. Chemické složení PPY se analyzovalo ve třech různých fázích procesu: i) Před započítím depozice – analýza roztoku zdrojového PPY ve vodě a v DMSO. ii) Po zmrazení – potenciální problém se zachováním struktury může nastat při přípravě terče. Přípravu terče provází zmrazení roztoku PPY kapalným dusíkem na teplotu $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, proto bylo srovnáváno spektrum opakovaně přemraženého PPY se spektrem původního vzorku. iii) Po vlastní depozici – pro posouzení míry poškození PPY ultrafialovým zářením laseru. Výsledky (i) byly použity jako reference k porovnání se situací v případech (ii) a (iii).

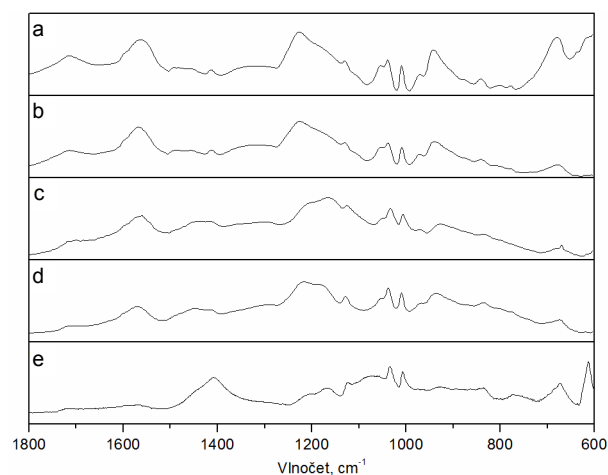
Spektra PPY před depozicí jsou zobrazena na obr. 5a, kde jsou všechna maxima pásů typická pro PPY, a to na vlnótech 1560 cm^{-1} (odpovídá konjugovaným dvojným vazbám C=C), 1225 cm^{-1} (mimorovinné deformační vibrace PY cyklu), 1128 cm^{-1} , 1036 cm^{-1} , 969 cm^{-1} (mimorovinné vibrace C-C) a 679 cm^{-1} (mimorovinná deformační vibrace C-C). Při porovnání se spektrem opakovaně zmrazeného PPY na obr. 5b je zřejmé, že při přípravě terče nedochází k poškození PPY.

Separátní pás, který se ve spektrech obr. 5a–e. objevuje na vlnótu 1710 cm^{-1} , je indikátorem výskytu karboxylové skupiny C=O. Nízký ionizační potenciál PPY umožňuje oxidaci PPY vzdušným kyslíkem, a to zejména na β -uhlíku pyrrolového kruhu; důsledkem tohoto procesu je pak vznik zmíněného pásu. Za normálních podmínek nelze oxidaci zcela zabránit, a proto pás na vlnótu 1710 cm^{-1} můžeme pozorovat ve spektru původního, zmrazeného i deponovaného PPY.

Spektrum deponovaného PPY je zobrazeno na obr. 5c pro depozice z matrice H_2O (vzorek V4); resp. na obr. 5d pro depozice z matrice DMSO (vzorek D4). V obou případech jsou to spektra PPY deponovaného KrF excimerovým laserem při hustotě energie laserového záření $0,4\text{ J cm}^{-2}$.

Hlavní pozorovatelné změny ve spektrech obr. 5c–d. se objevují na vlnótech od 1230 cm^{-1} do 1160 cm^{-1} . Kromě již zmíněného pásu na 1225 cm^{-1} jsou v této oblasti pásy charakterizující výskyt kladně nabitých nosičů náboje v PPY řetězci, a sice polaronů (1227 cm^{-1} a 1196 cm^{-1}) a bipolaronů (1165 cm^{-1}). Jejich pozice a intenzita souvisí s mimořádně důležitým parametrem materiálu – elektrickou vodivostí PPY; posun pásu bipolaronu od 1186 cm^{-1} k 1165 cm^{-1} znamená nárůst elektrické vodivosti materiálu⁹. Souhrnně lze konstatovat, že PPY deponovaný z DMSO matrice je podobnější předloze z obr. 5a, a tedy DMSO matrice je jednoznačně vhodnější pro depozice PPY pomocí KrF excimerového laseru. To platí i pro srovnání obou matric při ostatních hustotách energie laserového záření (porovnání vzorků D1–D5 se vzorky V1–V5). Naproti tomu polymer deponovaný z vodní matrice je více destruovaný a vykazuje vyšší elektrickou vodivost.

V této souvislosti se ukázal ještě jeden zajímavý (a neočekávaný) trend při depozici z H_2O matrice – v okolí ablačního prahu totiž s rostoucí hustotou energie laserového záření klesá stupeň degradace PPY. Tento jev může vysvětlit kombinace pomalé ablace materiálu v průběhu depozice a relativně nízkého absorpčního koeficientu matrice (jehož důsledkem je vyšší penetrační hloubka v materiálu terče). Za těchto podmínek zůstává polymer delší dobu pod vlivem laserového záření v případě depozice z H_2O , než při depozici z DMSO.



Obr. 5. FTIR spektra polypyrrolu; a – zdrojový PPY od Sigma Aldrich, b – PPY po opakovaném zamrazení na teplotu kapalného dusíku, c – PPY deponovaný z H_2O matrice KrF excimerovým laserem při hustotě energie laserového záření $E_1 = 0,4\text{ J cm}^{-2}$, d – PPY deponovaný z DMSO matrice excimerovým KrF laserem při $E_1 = 0,4\text{ J cm}^{-2}$, e – PPY deponovaný z DMSO matrice pevnolátkovým Nd:YAG laserem při $E_1 = 0,4\text{ J cm}^{-2}$

Na obr. 5e je zobrazeno spektrum vzorku deponovaného pomocí Nd:YAG laseru z DMSO matrice (vzorek Y4) při hustotě energie laserového záření $0,4 \text{ J cm}^{-2}$.

Ačkoliv lze i na tomto spektru identifikovat některé charakteristické pásy PPY, je z něj na první pohled patrné, že se struktura PPY po dopadu laserového paprsku o vlnové délce 266 nm značně mění. Změny ve spektru na obr. 5e oproti předloze na obr. 5a nastaly zejména ve výrazném snížení intenzity pásů na vlnoučtu 1560 cm^{-1} (což znamená narušení konjugace dvojných vazeb) a vlnoučtu 1225 cm^{-1} (to je důsledek destrukce PY cyklu). Naopak se na obr. 5e objevuje výrazný pás na vlnoučtu 1408 cm^{-1} (odpovídá vibracím molekulových fragmentů přerušeno PY cyklu), který je za normálních okolností málo zřetelný. Ostatní pásy zůstávají zachované.

Použití laseru Nd:YAG na vlnové délce $\lambda = 266 \text{ nm}$ tedy pro přenos PPY z DMSO matrice není vyhovující. Tento závěr je v souladu s již zmíněnou menší absorbancí DMSO na vlnové délce 266 nm oproti vlnové délce excimerového KrF laseru – 248 nm (viz obr. 4).

Závěr

Ačkoli uplynulo teprve zhruba patnáct let od teoretického návrhu a prvních experimentů s depoziční metodou MAPLE, má tato technologie nezastupitelné místo při nanášení organických látek polymerní povahy i biomateriálů. Při zadání deponovat konkrétní látku je pro zdárný výsledek naprosto klíčové nastavení dvou parametrů: volba zdroje laserového záření a nalezení vhodné matrice. Teprve v návaznosti na to má smysl optimalizovat např. hustotu energie laserového záření, pracovní tlak v depoziční komoře, stanovit hodnotu ablačního prahu a pod.

V námi prezentovaném případě se prováděly depoziční polypyrrolu s testováním dvou laserových zdrojů – excimerového KrF laseru a pevnolátkového laseru Nd:YAG – a dvou různých matric – DMSO a vody. Na základě proměření depozičních křivek a rozbořením FTIR spekter deponovaného polymeru se prokázalo, že pro úspěšný přenos PPY vyhovuje pouze kombinace využití excimerového KrF laseru a matrice na bázi DMSO. Potom je hodnota ablačního prahu PPY $E_{l-th} \sim 0,25\text{--}0,30 \text{ J cm}^{-2}$ a rychlost růstu deponované vrstvy materiálu za podmínek ablačního prahu cca $0,14 \text{ nm puls}^{-1}$. Žádná jiná kombinace použitého laseru a matrice neposkytla uspokojivé výsledky.

Tento příspěvek vznikl za podpory grantů GA ČR (projekty P108/11/1298 a P108/12/P802) a Interní grantové agentury VŠCHT (projekt MSMT No. 21/2012).

LITERATURA

1. Papathanassiou A. N., Sakellis I., Grammatikakis J., Vitoratos E., Sakkopoulos S., Dalas E.: *Synth. Met.* 142, 81 (2004).
2. Kros A., Sommerdijk N., Nolte R.: *Sens. Actuators, B* 106, 289 (2005).
3. Chang Ch., Pai Ch., Chen W., Jenekhe S.: *Thin Solid Films* 479, 254 (2005).
4. Radhakrishnan S., Deshpande S. H.: *Mater. Lett.* 48, 144 (2001).
5. Piqué A., McGill R. A., Chrisey D. B., Leonhardt D.: *Thin Solid Films* 355–356, 536 (1999).
6. Chrisey D. B., Piqué A., McGill R. A., Horwitz J. S., Ringeisen B. R., Bubb D. M., Wu P. K.: *Chem. Rev.* 103, 553 (2003).
7. Fryček R., Vysloužil F., Myslík V., Vršata M., Kopecký D., Ekrt O., Fitl P., Jelínek M., Kocourek T., Šipula R.: *Sens. Actuators, B* 125, 189 (2007).
8. Georgiou S., Koubenakis A., Labrakis J., Lassithiotaki M.: *J. Chem. Phys.* 109, 8591 (1998).
9. Kaynak A., Rintoul L., George G.A.: *Mater. Res. Bull.* 35, 813 (2000).

M. Vršata, D. Kopecký, J. Škodová, P. Fitl, J. Vlček, and J. Hofmann (*Department of Physics and Measurements, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Deposition of Polypyrrole Thin Films by Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation Method**

The increasing application of conductive polymers in electronics requires a precise and controlled deposition of these materials in thin layers. The article provides a brief description of the method, the principle and properties of both the source polymer and the matrix; also the experimental conditions necessary for successful thin layer preparation are presented. Matrix-assisted pulsed laser evaporation of polypyrrole was carried out at different laser fluences ($0.1\text{--}0.6 \text{ J cm}^{-2}$) with KrF excimer laser ($\lambda = 248 \text{ nm}$) from water and dimethyl sulfoxide matrices – and also with Nd:YAG laser ($\lambda = 266 \text{ nm}$) for comparison. The layer thickness was hundreds of nanometers. The relations of the laser wavelength, laser fluence and the used matrix on the one hand and chemical composition of the layers (analyzed by FTIR) on the other were studied. The ablation threshold was $0.25\text{--}0.30 \text{ J cm}^{-2}$ for dimethyl sulfoxide matrix.