

На правах рукописи

БРАТАШОВ ДАНИИЛ НИКОЛАЕВИЧ

**Действие лазерного излучения высокой плотности мощности на
состав и морфологию поверхности органических и композитных
материалов оптоэлектроники**

01.04.05 — Оптика

05.27.01 — Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты,
микро- и нано- электроника, приборы на квантовых эффектах

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Саратов - 2012

Работа выполнена на кафедре физики полупроводников факультета нано- и биомедицинских технологий ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского».

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент **Горин Дмитрий Александрович**.

Официальные оппоненты:

Кочубей, Вячеслав Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры оптики и биофотоники физического факультета ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского».

Микаелян, Геворк Татевосович, доктор физико-математических наук, генеральный директор ОАО Научно-производственное предприятие «Инжект» (г. Саратов).

Ведущая организация: Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской Академии наук.

Защита диссертации состоится «09» ноября 2012 г. в 17:30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.243.01 на базе ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского».

Автореферат разослан «__» октября 2012 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Аникин Валерий Михайлович

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Значительный интерес в настоящее время представляет создание органических и нанокompозитных функциональных покрытий на основе материалов с высокой проводимостью или полупроводниковыми свойствами¹. Развитие технологий создания приборов микроэлектроники на основе таких материалов позволит перейти на гибкие подложки, а также создавать устройства большой площади, например, для фотовольтаики и дисплейных систем². Можно также отметить перспективность органических проводящих материалов для создания массивов биохимических датчиков — биочипов³. Широкое распространение получают электрофоретические и другие виды бистабильных дисплеев, сохраняющие изображение при отсутствии питающих и управляющих напряжений, электрохромные покрытия, меняющие свой цвет и оптическую плотность под действием электрических управляющих сигналов, дисплейные устройства из органических светоизлучающих диодных структур с активной управляющей транзисторной матрицей на основе углеродных нанотрубок⁴ и низкомолекулярных красителей, проявляющих полупроводниковые свойства, таких как фталоцианины металлов и пентацены⁵.

Основным технологическим процессом производства полупроводниковых приборов на основе органических и нанокompозитных материалов является процесс струйной печати⁶. Но для этой технологии характерны ограничения, связанные с выбором материалов — их вязкостью, смачиваемостью ими подложки и нанесенных на неё слоёв других материалов, термостойкостью в случае использования пузырьковой технологии струйной печати. Процесс струйной печати по своей природе является последовательным, а его распараллеливание путём увеличения числа печатающих дюз приводит к снижению надёжности печатного устройства в целом, значительному его усложнению.

Для устранения этих ограничений может представлять интерес переход от

-
- 1 Forrest, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic / S. R. Forrest // *Nature*.— 2004.— Vol. 428, no. 6986.— pp. 911–918.
 - 2 John A. Rogers, Materials and Mechanics for Stretchable Electronics / John A. Rogers, Takao Someya, Yonggang Huang // *SCIENCE*, - 2010, - VOL. 327, - pp. 1603-1607.
 - 3 Microarray sampling-platform fabrication using bubble-jet technology for a biochip system / L. R. Allain et al., Fresenius // *J Anal Chem*, - 2001, 371, - pp. 146–150.
 - 4 Fully Printed Separated Carbon Nanotube Thin Film Transistor Circuits and Its Application in Organic Light Emitting Diode Control, Pochiang Chen et. al., *Nano Lett.* 2011, 11, 5301–5308
 - 5 Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability / T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, T. Someya // *Nature Materials*. — 2010.— Vol. 9, no. 12.— pp. 1015–1022.
 - 6 Gili, E. 4.05 — Picoliter printing / E. Gili, M. Caironi, H. Sirringhaus // *Comprehensive Nanoscience and Technology* / Ed. by E. in Chief: David L. Andrews, G. D. Scholes, G. P. Wiederrecht.— Amsterdam: Academic Press, 2011.— pp. 117–143.

процесса струйной печати к процессу контролируемого разрушения сплошного непрерывного слоя покрытия действием лазерного излучения⁷. Оборудование для такого процесса в настоящее время достаточно распространено. Так как для создания устройств отображения информации необходимо создание периодической структуры с однотипными функциональными элементами, образующими отдельные светоизлучающие устройства или контакты к электрофоретическим ячейкам, элементы транзисторных структур в устройствах с активной матрицей, то возможна параллельная обработка большого участка поверхности линейкой из лазерных диодов. Дополнительным положительным фактором является возможность бесконтактной обработки поверхности.

Однако, процесс модификации покрытия под действием лазерного излучения может происходить различными путями, для каждого из которых существуют свои ограничения. Так, например, тепловое воздействие лазерного излучения приводит к образованию повреждённой за счёт теплопроводности покрытия области, окружающей непосредственно область воздействия оптического излучения. Фотохимические процессы протекают достаточно длительное время и требуют подбора длины волны, для которой энергия кванта больше порога активации соответствующего химического процесса.

Кроме того, поскольку сам процесс разрушения является бесконтактным, интерес представляет использование методов лазерной спектроскопии для анализа происходящих в образце процессов. Использование методов спектроскопии комбинационного рассеяния позволяет определять химический состав в области действия лазерного излучения, наблюдать за протеканием химических реакций, определять структуру и свойства проводящих материалов, например, углеродных нанотрубок⁸, исследовать процесс переноса отдельных электронов через молекулы с π -сопряженными связями⁹.

Исходя из всего вышесказанного, можно сформулировать цель и задачи исследования:

Целью данной работы является выявление процессов, протекающих в электропроводящих нанокompозитных покрытиях на основе полиэлектrolитов под действием лазерного излучения, практическая демонстрация возможности селективного удаления или модификации проводящего материала в композитном покрытии на основе полиэлектrolитов, оценка минимально

7 Radtke, D. Laser-lithography on non-planar surfaces / D. Radtke, U. D. Zeitner // Opt. Express. — 2007.—Feb.— Vol. 15, no. 3.— pp. 1167–1174.

8 Structural (n,m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering / A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner et al. // Phys. Rev. Lett.— 2001.—Feb.— Vol. 86.— Pp. 1118–1121.

9 Electronic Conduction and Raman Response in Molecular Junctions / Daniel R. Ward, Naomi J. Halas, Jacob W. Ciszek, James M. Tour, Yanpeng Wu, Peter Nordlander, and Douglas Natelson // Nano Letters. - 2008. - Vol. 8, No. 3. - pp. 919-924

достижимых размеров области модификации поверхности и необходимых параметров воздействия и оценка возможности наблюдения за этими процессами с помощью методов комбинационного рассеяния.

Для достижения цели исследования были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. исследование лазерно-индуцированных процессов деградации нанокompозитных покрытий, содержащих в своём составе одностенные углеродные нанотрубки, фталоцианины железа и меди, их зависимости от параметров лазерного излучения.
2. изучение процессов оптического возбуждения и переноса заряда в системах на основе нематического жидкого кристалла и наночастиц магнетита методами спектроскопии комбинационного рассеяния.
3. расчёт колебательных мод в спектрах используемых материалов (оксицианобифенилов и сульфопроизводных фталоцианинов) методами теории функционала плотности для анализа процессов, происходящих при усиленном взаимодействии с поверхностью и резонансном комбинационном рассеянии, сопоставление экспериментальных и теоретических спектров.
4. разработка способа обнаружения незначительных изменений морфологии покрытия по данным атомно-силовой микроскопии и реализация в виде модуля программного обеспечения для детектирования и компенсации малых медленных дрейфов сканирующей системы и датчиков обратной связи атомно-силового микроскопа.

Научная новизна работы:

1. Показан эффект локального разрушения нанокompозитного покрытия, содержащего в своём составе углеродные нанотрубки, под действием непрерывного лазерного излучения с длиной волны 473 нм при плотности мощности свыше 15 мВт/мкм²; методами спектроскопии комбинационного рассеяния и атомно-силовой микроскопии показано, что под действием лазерного излучения происходит разогрев покрытия в области фокуса и прилегающей к ней области микронных размеров до температур разрушения нанотрубок и окружающего их полиэлектролитного покрытия с образованием неупорядоченных структур аморфного углерода.
2. Показано, что динамика фотодegradации сульфопроизводных фталоцианинов железа и меди в нанокompозитных покрытиях на основе полиэлектролитной матрицы полиаллиламина гидрохлорид/полистиролсульфонат натрия (PAH/PSS) под действием лазерного излучения высокой плотности мощности описывается экспоненциальным законом.

3. Обнаружен эффект усиления комбинационного рассеяния света нематическим жидкокристаллическим материалом НЖК-807 вблизи границы раздела в эмульсиях «жидкий кристалл - вода», стабилизированных полиэлектrolитным покрытием PAH/PSS/Fe₃O₄ при образовании комплекса с переносом заряда между молекулами оксицианобифенилов и наночастицами магнетита.
4. Показано различие в степени усиления комбинационного рассеяния в разных группах молекулы оксицианобифенила. Теоретическим анализом колебательных мод и спектроскопией комбинационного рассеяния выявлено, что перенос заряда внутри молекулы идёт от атома азота, который образует связь с поверхностью наночастиц магнетита через бифенильную группу и заканчивается на атоме кислорода.
5. Разработан метод компенсации медленных дрейфов сканирующей системы атомно-силового микроскопа для исследования малых изменений в морфологии поверхности на основе совмещения двух изображений микроскопии по максимуму их двумерной функции корреляции.

Практическая значимость

Анализ процессов, происходящих под действием лазерного излучения в покрытиях, содержащих одностенные углеродные нанотрубки и фталоцианиновые красители, важен для разработки технологий создания приборов на основе этих покрытий. Определение параметров оптического излучения, необходимого времени воздействия, степени повреждения покрытия вне области действия лазерного излучения крайне важно для разработки технологических процессов обработки данных материалов, перспективных в качестве проводящих и полупроводниковых слоёв в электронике.

Обнаруженное усиление комбинационного рассеяния света жидкокристаллическим материалом на поверхности магнетита позволяет исследовать механизмы переноса электронов в молекулах жидкого кристалла. Метод также может быть применён для более сложных молекул с π -сопряженными электронными системами.

Ряд методов, использованных в работе, реализован в виде модулей программного обеспечения Gwyddion¹⁰ для обработки данных микроскопии и доступен в виде публично доступного открытого кода.

Достоверность научных результатов, представленных в работе, обусловлена тем, что они получены на основе апробированных методик измерений на верифицированом в соответствии с международными стандартами обеспечения единства измерений оборудовании. Для теоретических расчётов спектров

10 David Nečas, Petr Klapetek / Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis // Cent. Eur. J. Phys., - 2012, - 10(1), - pp. 181-188

комбинационного рассеяния проводилась компенсация систематической погрешности при переоценке энергии вариационным методом расчёта по данным NIST и научной литературы. Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, совпадением их в пределах допустимой для данных методов погрешности с теоретическими расчётами, а также их соответствием результатам, полученным другими исследователями.

Положения и результаты, выносимые на защиту

1. Деградация сульфопроизводных фталоцианинов меди и железа в составе нанокompозитного покрытия на основе полиэлектролитной матрицы полиаллиламина гидрохлорид/полистиролсульфонат натрия описывается экспоненциальным спадом концентрации фталоцианина по времени при действии лазерного излучения с длиной волны, попадающей в Q-полосу спектра поглощения фталоцианина. Морфология поверхности покрытия при изменении концентрации фталоцианинового красителя остаётся неизменной.
2. Комбинационное рассеяние света жидкокристаллическим материалом НЖК-807 усиливается композитным покрытием на основе матрицы из полиэлектролитов полиаллиламина гидрохлорида/полистиролсульфоната натрия и включений наночастиц магнетита. Наблюдается неоднородность усиления интенсивности линий колебательного спектра, усиление уменьшается внутри π -сопряженной системы п-оксицианобифенила по направлению от цианогруппы до алкильной цепи.
3. Локальное разрушение композитного покрытия на основе матрицы полиэлектролитов полиаллиламина гидрохлорид/полистиролсульфонат натрия, содержащего в своём составе слой одностенных углеродных нанотрубок, происходит под действием сфокусированного непрерывного лазерного излучения видимого диапазона в воздушной среде при превышении порога плотности мощности. Область разрушения полиэлектролитной матрицы совпадает с областью термоиндуцированного перехода нанотрубок в неупорядоченные углеродные структуры.

Апробация работы

Основные результаты данной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

- Saratov Fall Meeting 2006: Laser Physics and Photonics, Spectroscopy and Molecular Modeling VII;
- Saratov Fall Meeting – SFM'10: XIV International School for Young Scientists and Students on Optics, Laser Physics & Biophotonics, October 5 – 8, 2010

Saratov, Russia;

- Saratov Fall Meeting – SFM'11: XV International School for Junior Scientists and Students on Optics, Laser Physics & Biophotonics September 27 – 30, 2011 Saratov, Russia;
- Третья Всероссийская конференция (с международным участием) "Химия поверхности и нанотехнология" (Санкт-Петербург - Хилово, 24 сентября - 01 октября 2006 г.).
- VIII международная конференция «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». – Ульяновск: УлГУ, 2006.
- IX международная конференция «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» – Ульяновск: УлГУ, 2007.

а также на семинарах научной группы и кафедры физики полупроводников.

По теме диссертации опубликовано 7 работ, из них 3 статьи в журналах из перечня ВАК и 4 публикации в сборниках трудов научных конференций.

Личный вклад

Результаты, описанные в работе получены либо лично автором, либо совместно с соавторами публикаций, которыми были: Горин Д.А., Ященко А.М., Адмир Мазич, Иноземцева О.А., Мэтью Беддарт, Ломова М.В., Свенская Ю.И., Садовой А.В., Басова Т.В., Сухоруков Г.Б., Гельмут Мёвальд, Андрей Скиртач и другие.

Исследование образцов методами сканирующей зондовой микроскопии и большая часть исследований методами спектроскопии комбинационного рассеяния проводились лично автором (ряд исследований методами спектроскопии комбинационного рассеяния на установке с длиной волны 532 нм проводился Адмиром Мазичем). Исследование процессов разрушения при действии лазерного излучения с длиной волны 473 нм и 632,8 нм проводилось лично автором, а лазерного излучения с длиной волны 810 нм и 532 нм соавторами. Теоретический расчёт структуры молекул и спектров комбинационного рассеяния, сопоставление экспериментальных данных, теоретически полученных спектров и колебательных мод, обработка данных спектроскопии комбинационного рассеяния, оптической и атомно-силовой микроскопии (за исключением описанного выше эксперимента, проведённого Адмиром Мазичем) проводилась лично автором. Получение структур для исследования и исследование их методами электронной микроскопии и оптической спектроскопии поглощения проводилось соавторами соответствующих работ. Анализ литературы проводился лично автором.

Структура и объем работы:

Диссертация состоит из введения, основной части, содержащей 4 главы, заключения, списка цитируемой литературы из 167 наименований. Текст

диссертации изложен на 108 страницах, содержит 33 рисунка и 3 таблицы.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, изложена цель и задачи исследований, дана общая характеристика работы, отмечены научная новизна и практическая значимость, сформулированы основные положения и результаты, выносимые на защиту.

Первая глава является обзорной и посвящена описанию современных способов создания элементов электронных схем на основе органических и композитных материалов и применению методов спектроскопии комбинационного рассеяния для их исследования.

Во второй главе рассматривается создание нанокompозитных покрытий на основе матрицы полиэлектролитов PAH/PSS со слоем углеродных нанотрубок, возможность оптической лазерной литографии на данном покрытии и применение комбинационного рассеяния для контроля за протеканием технологического процесса.

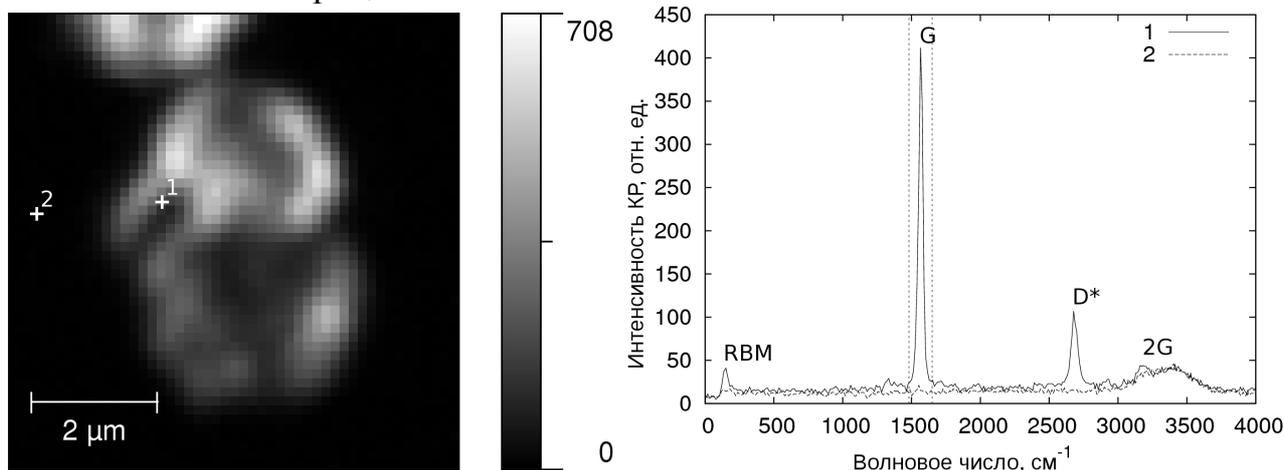


Рис.3. Изображение методом микроскопии КР высушенной оболочки микрокапсулы, содержащей углеродные нанотрубки в составе покрытия, показана интенсивность G-пика нанотрубок (а) спектры в точках на поверхности капсулы (1) и в области чистой подложки (2).

Нанокompозитное покрытие формировалось на поверхности сферических частиц методом последовательной адсорбции из раствора полиэлектролитов противоположного знака, в качестве которых использовалась хорошо изученная пара полиэлектролитов полиаллиламина гидрохлорида (PAH) и полистиролсульфоната натрия (PSS) с заменой одного из полиэлектролитных слоёв одностенными углеродными нанотрубками, покрытыми слоем PSS. Микроскопия комбинационного рассеяния по интенсивности характерной для одностенных углеродных нанотрубок линии G в районе 1600 см^{-1} (рис. 3) показывает относительную равномерность распределения нанотрубок по поверхности капсулы.

Далее в работе исследовалась возможность контролируемого воздействия

с целью направленного изменения морфологии и химического состава покрытия для формирования сложных трёхмерных структур. Поскольку использованные в работе нанотрубки обладают широким спектром поглощения практически во всей видимой области, они могут эффективно взаимодействовать с лазерным излучением высокой плотности мощности, нагреваясь до очень высоких температур, при которых происходит разрушение их самих и окружающего полиэлектrolитного покрытия.

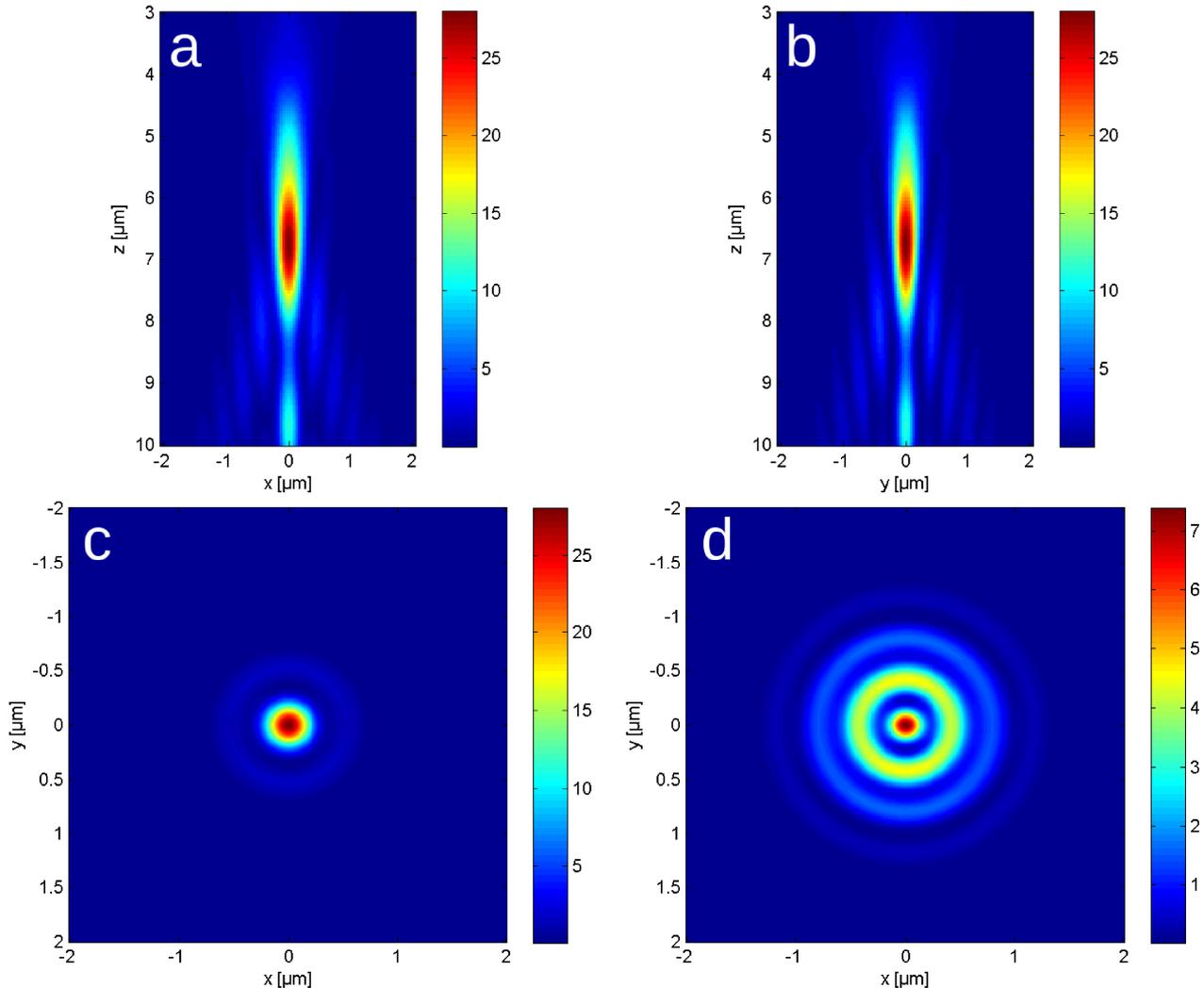


Рис.4. Сечения профиля лазерного пучка в различных плоскостях вблизи области фокуса микроскопа. (а) продольное сечение в плоскости xz , (б) продольное сечение в плоскости yz , (с) поперечное сечение плоскостью xy в плоскости максимальной интенсивности (на границе раздела стекло/полиэлектrolитное покрытие) ($z=6,73$ мкм), (д) поперечное сечение плоскостью xy на уровне $z=8,23$ мкм (соответствует средней толщине полиэлектrolитного покрытия по данным атомно-силовой микроскопии).

Использовался твердотельный лазер с удвоением частоты с длиной волны излучения 473 нм и мощностью до 35 мВт, управляемой переменным фильтром нейтральной плотности. Фокусировка лазерного луча на образце осуществлялась с помощью объектива с большой числовой апертурой Olympus

100x/0.90 MPlan FL N, что обеспечивало диаметр диска Эйри порядка 0,5 мкм. Рассчитанное по методике, описанной в работе ¹¹, распределение интенсивности излучения в области фокуса для этого объектива, лазерного излучения с длиной волны 473 нм, поляризованного вдоль оси x графиков, покровного стекла толщиной 0,16 мм и полиэлектrolитного покрытия на основе PАН/PSS в качестве среды, где происходит воздействие, представлено на рис. 4.

Действие лазерного излучения на покрытие исследовалось с помощью атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, результаты воздействия представлены на рис. 5. На данных атомно-силовой микроскопии показана область разрушения покрытия действием лазерного излучения. Максимальная ширина линии разрушения достигала 4 мкм, минимальная - 0,5 мкм, причём минимальная ширина наблюдалась в области с низкой концентрацией нанотрубок, вдоль складки двойного слоя полиэлектrolитного покрытия. На спектре комбинационного рассеяния до действия лазера можно видеть характерный для одностенных углеродных нанотрубок набор линий RBM, D, G и их вторых гармоник. Волновое число пика RBM составило примерно 146 см^{-1} , что соответствует диаметру нанотрубки 1,6 нм. Относительно низкая интенсивность пика RBM и отсутствие у пика G широкого плеча слева свидетельствуют о преимущественно полупроводниковом типе нанотрубок с низким процентом металлических, ширина энергетического зазора у нанотрубок такого диаметра на диаграмме Катауры¹² составляет около 0,6 эВ (.); малая амплитуда пика D по отношению к G свидетельствует о достаточно высоком совершенстве атомарной структуры нанотрубок. Спектры до и после действия лазера снимались при мощности 3,5 мВт, видимого повреждения образца при этом не происходило. При увеличении мощности лазера начинает расти интенсивность пика D, соответствующего структурным дефектам в нанотрубках, появляется заметный тепловой фон и при плотности мощности лазера в среднем 15 мВт/мкм^2 происходит скачкообразный переход от спектра, характерного для нанотрубок, к спектру, характерному для аморфного углерода. Процесс удаления покрытия, как показывает спектроскопия комбинационного рассеяния происходит при локальном его разогреве до высоких температур, при нарушении теплового баланса между притоком энергии за счёт поглощения излучения нанотрубками, теплопереносом вдоль хорошо проводящего тепло слоем нанотрубок, дополнительным выделением или поглощением энергии при модификации покрытия и теплоотдачей с его поверхности.

11 Nasse M. J., Woehl J. C. / Realistic modeling of the illumination point spread function in confocal scanning optical microscopy // J. Opt. Soc. Am. A. - 2010. - 27 (2). - pp. 295–302.

12 Optical properties of single-wall carbon nanotubes / H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa et al. // Synthetic Metals, — 1999.— Vol. 103, no. 1–3.— pp. 2555–2558

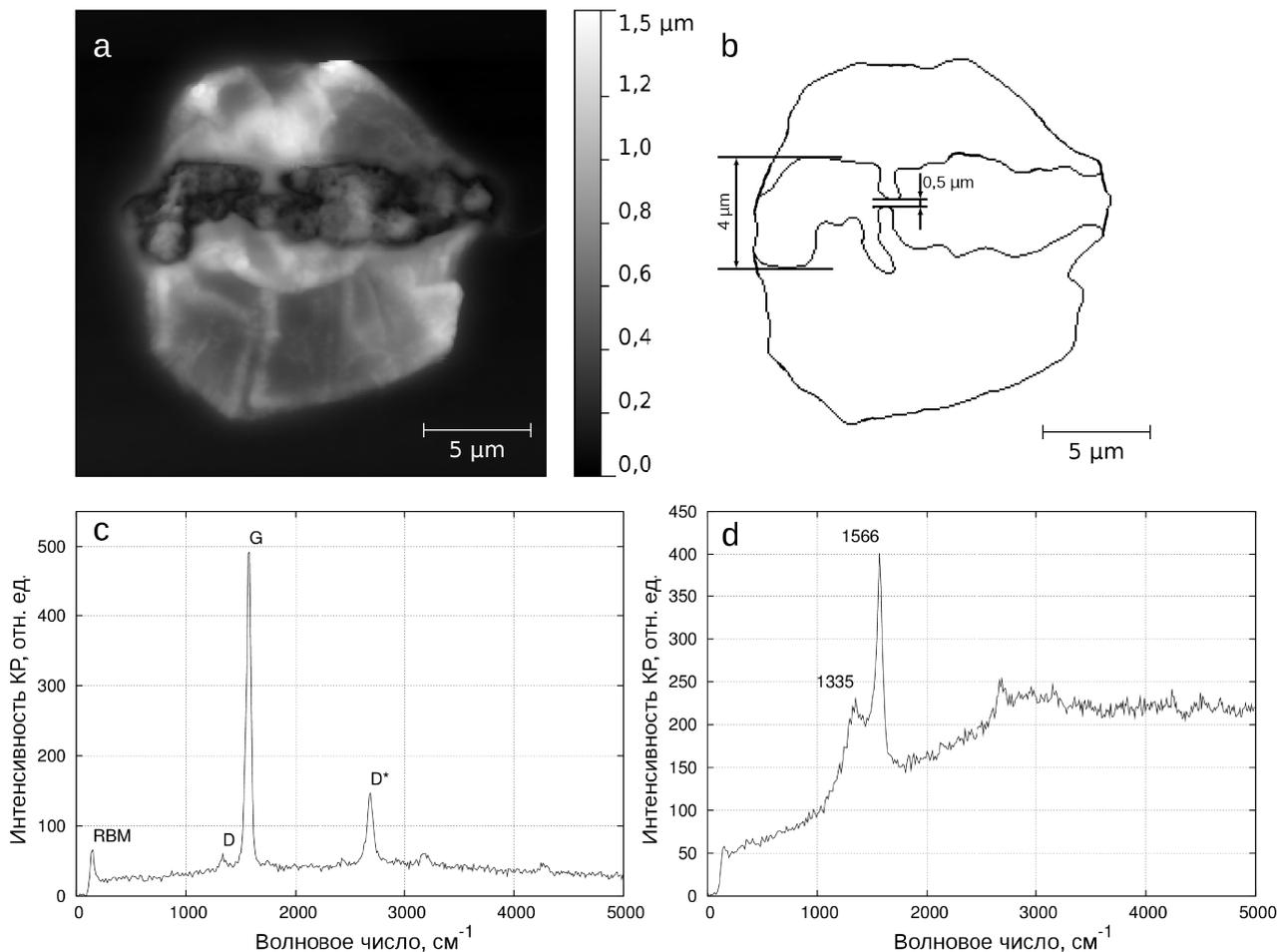


Рис.5. Разрушение полиэлектrolитного покрытия действием лазерного излучения (а) - изображение методом атомно силовой микроскопии, (b) - габаритные размеры области разрушения покрытия, (с) - спектр комбинационного рассеяния покрытия с показанными характерными для одностенных углеродных нанотрубок линиями до действия лазерного излучения, (d) — спектр комбинационного рассеяния внутри разрушенной области с характерными для аморфного углерода двумя широкими линиями.

В третьей главе рассматривается применение резонансного комбинационного рассеяния для контроля фотодегradации композитных покрытий на основе водорастворимых сульфопроизводных фталоцианинов меди и железа (рис. 6) с течением времени. Кроме того, в ней формулируется метод оценки малых (неявных) изменений поверхности по данным атомно-силовой микроскопии, а также устранения влияния медленных процессов, приводящих к незначительному смещению изображения при проведении длительных экспериментов за счёт дрейфов в сканирующей системе атомно-силового микроскопа.

Производные порфирина, в частности фталоцианины, находят широкое применение в качестве фото- и термостойких красителей, материала фоточувствительных слоёв оптических устройств хранения информации, в качестве фотосенсибилизаторов в различных биомедицинских применениях. В

последнее время была показана возможность использования фталоцианинов металлов как органических полупроводников с высокими параметрами¹³. Они демонстрируют высокую деградиационную стойкость, а их применение может существенно упростить структуру органических полупроводниковых систем и значительно облегчить процесс производства. В случае модификация структуры порфирина сульфогруппами (рис.6) он становится водорастворимым, что позволяет использовать его в технологии послойного формирования нанокompозитных покрытий, что и было использовано в этой работе.

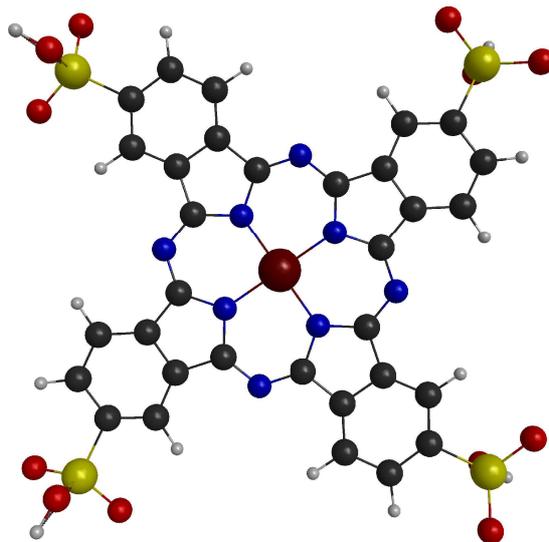


Рис. 6. Рассчитанная структура молекулы фталоцианина железа с SO₃-группами.

Использовался гибридный метод теории функционала плотности B3LYP/6-31G, Firefly 7.1.G.

Для создания функциональных оптоэлектронных приборов на основе фталоцианинов интерес представляет их фотодеградиационная стойкость. Для оценки деградиационной стойкости исследовался резонансный спектр комбинационного рассеяния при действии лазерного излучения высокой плотности мощности на образец (рис. 7). Использовался лазер с длиной волны 632,8 нм, поскольку эта длина волны попадает в один из пиков интенсивного поглощения фталоцианиновых красителей, и мощностью сфокусированного пучка на образце 25 мВт. Кроме того, из литературных данных известно¹⁴, что Q-полоса в спектрах поглощения фталоцианинов металлов, которой соответствует длина волны 632,8 нм, характерна для перехода π - π^* , что приводит к разрыхлению π -связей в изоиндольном кольце и снижает требуемую для разрушения материала мощность. Исследования проводились как для нанокompозитного покрытия в водной среде, так и для высушенных образцов. Водная среда, естественно, несколько снижала тепловой эффект воздействия

13 Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability / Tsuyoshi Sekitani, Ute Zschieschang, Hagen Klauk and Takao Someya // NATURE MATERIALS, - V. 9, 2010, - pp. 1015-1022

14 Kavamos, George J. / Fundamentals of photoinduced electron transfer I // VCH, 1993, 359 pages.

лазерного светового пучка на образец. Было показано, что в водной среде при таких плотностях мощности интенсивности всех линий спектра убывают по закону $I = I_0 e^{-t/\tau} + I_{bg}$ с одинаковой скоростью (характерное время деградации $\tau = 1,7 \pm 0,5$ мин).

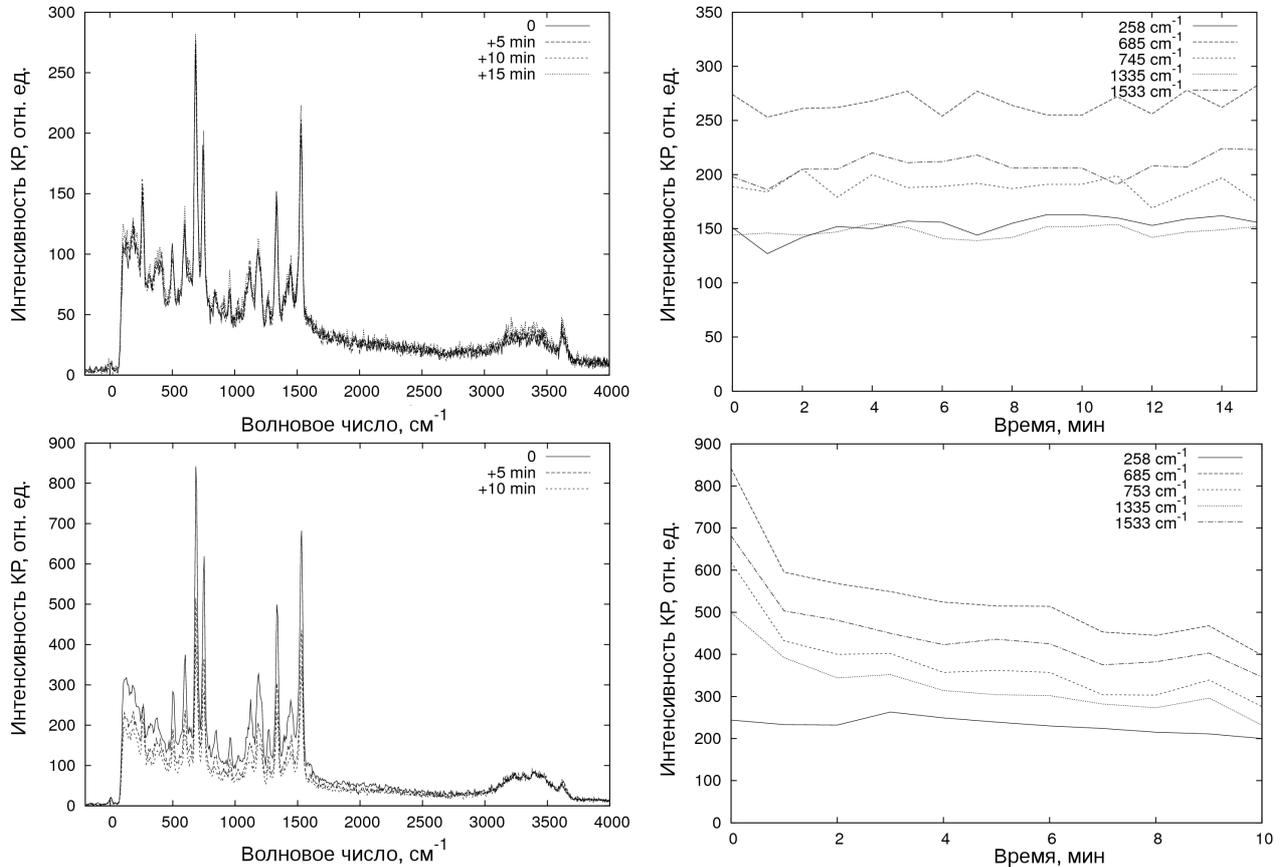


Рис. 7. Действие лазерного излучения высокой плотности мощности на нанокomпозитное покрытие, содержащие фталоцианин железа. Спектры комбинационного рассеяния (слева) и зависимость интенсивности линий от времени (справа). При недостаточной плотности мощности интенсивность линий практически не меняется (сверху); при плотности мощности выше определённой пороговой наблюдается экспоненциальный спад интенсивности линий (внизу).

Также проводились исследования деградации фталоцианина меди методом нерезонансной спектроскопии комбинационного рассеяния. Использовался лазер с длиной волны 532 нм и мощностью в эксперименте до 20 мВт, измерения проводились на воздухе. Результат эксперимента представлен на рис. 8. Видно, что процесс разрушения также описывается экспоненциальной зависимостью, но с меньшими порогами и временами разрушения.

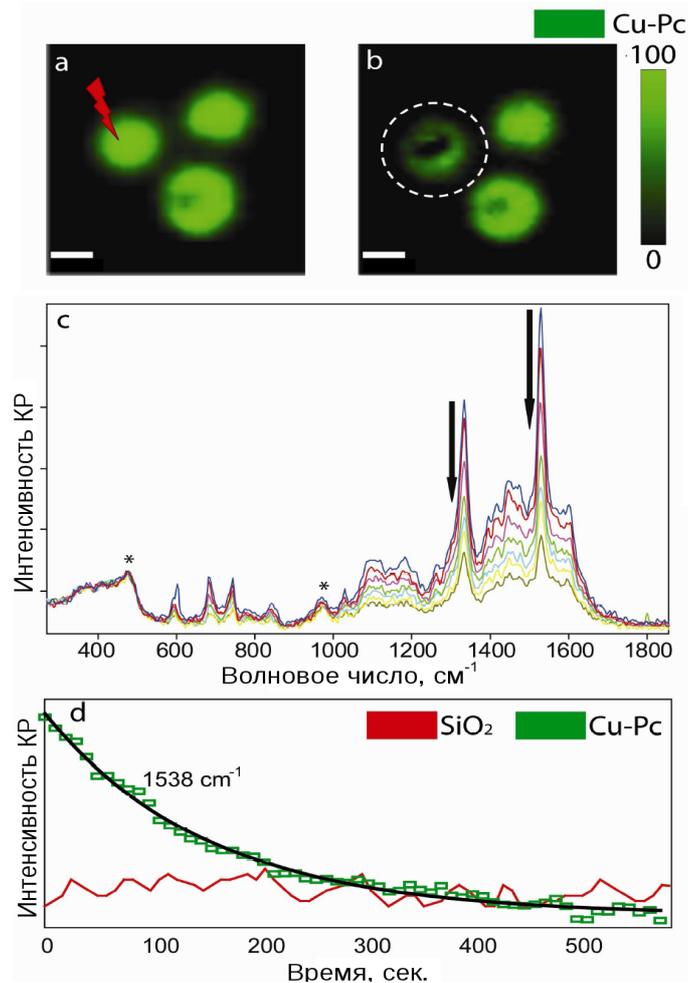


Рис. 8 Деградация фталоцианина меди в полимерном слое на поверхности ядер оксида кремния (на воздухе), наблюдаемая микроскопией комбинационного рассеяния. Изображение структур до (a) и после (b) действия лазерного излучения с длиной волны 532 нм, интенсивность излучения при регистрации 1 мВт, длина масштабных отрезков 2 мкм. c) спектры комбинационного рассеяния при деградации фталоцианинов (1400–1600 см⁻¹ на неизменном ядре из оксида кремния (300–550 см⁻¹), спектры снимались в течение 10 мин. d) зависимость интенсивности линий от времени облучения, красный — оксид кремния, зелёные точки — фталоцианин меди, чёрный - аппроксимация экспоненциальной зависимостью.

Изображения поверхности нанокompозитного покрытия до и после воздействия лазера в течение 15 мин, полученные методом атомно-силовой микроскопии, показаны на рис. 9. Поскольку явной разницы в морфологии в данном случае не наблюдалось, возникла задача детектирования малых изменений в морфологии поверхности. Стандартные методики расчёта попиксельной разницы двух АСМ изображений оказались неэффективны вследствие большой длительности эксперимента и накоплении малых медленных дрейфов в сканирующей системе атомно-силового микроскопа. Для компенсации дрейфа в пакете Gwyddion был реализован модуль «взаимное кадрирование» (Mutual Crop), который рассчитывал взаимное смещение двух близких изображений одного и того же участка поверхности по максимуму

двумерной функции корреляции первого изображения с ядром, представляющим собой центр второго. После чего производилось усечение изображений до общей области пересечения. Ограничением на применимость данного алгоритма является сильное различие в морфологии центральной части изображений (ядро корреляции представляет собой центральную 1/9 часть от изображения второй поверхности) и одинаковость разрешения на точку изображений. Применение метода позволяет заметить гораздо меньшие изменения в морфологии поверхности по разнице изображений. На рис. 9 в центре показана арифметическая попиксельная разность двух изображений после применения этого метода. Можно заметить погрешность атомно-силового микроскопа при определении функции высоты на поверхностях с большими углами наклона, а также чётко прорисованные границы мелких частиц, которые проявляются за счёт небольшого изменения геометрии кремниевой иглы кантелевера при её окислении и естественном износе.

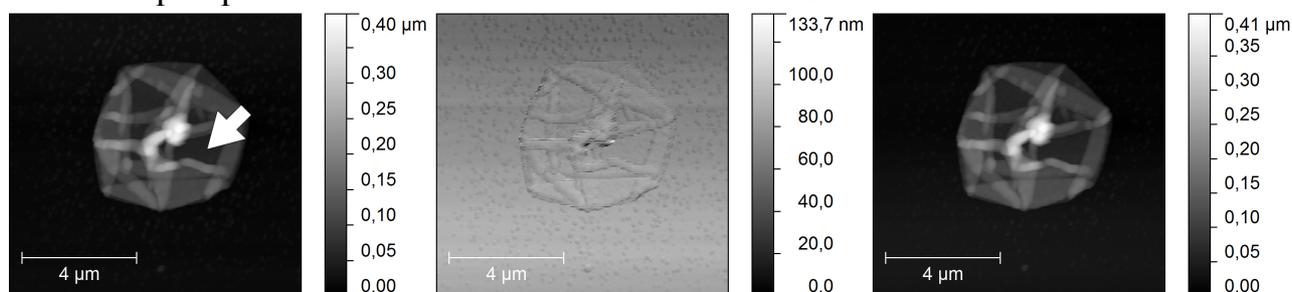


Рис.9. Изображения методом атомно-силовая микроскопии поверхности микрокапсулы, содержащей фталоцианин железа, слева до и справа после воздействия лазером. Стрелкой показана точка воздействия. Изображение посередине представляет собой попиксельную разность второго и первого после того, как был скомпенсированы дрейфы измерительной системы.

В четвёртой главе рассматривается способ стабилизации дисперсной фазы эмульсии ЖК/вода нанокompозитным покрытием, содержащим наночастицы оксида железа. Традиционно для создания бистабильных дисплеев применяют полимеризацию эмульсии¹⁵. В работе¹⁶ был впервые предложен альтернативный подход, который связан с использованием полиэлектролитных слоев для модификации дисперсной фазы эмульсии, содержащей ЖК. Нами [ПЖТФ, 2010] впервые показана возможность создания нанокompозитного покрытия на поверхности дисперсной фазы, образованной ЖК. Создание такого покрытия стабилизирует границу раздела и препятствует коалесценции отдельных капель в составе эмульсии, которая может привести к расслоению фаз. Создание подобной системы производится традиционным способом воздействия ультразвука на смесь двух веществ, в результате чего формируются капли

15 Organic thin-film transistor-driven polymer-dispersed liquid crystal displays on flexible polymeric substrates / Sheraw et al. // Appl. Phys. Lett. - 2002. - Vol. 80, No. 6. - pp. 1088-1090

16 Formation of Polyelectrolyte Multilayer Films at Interfaces Between Thermotropic Liquid Crystals and Aqueous Phases / Lockwood et al.// Adv. Mater. - 2006. - 18. - pp. 850–854

средним размером порядка нескольких микрон. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) показывают, что внутри капель находится ЖК материал, снаружи капель вода. Последовательной адсорбцией двух противоположно заряженных полиэлектролитов можно создать на поверхности дисперсной фазы эмульсии стабильную оболочку, а внедрением в неё неорганических наночастиц обеспечить её функционализацию. При внедрении в оболочку наночастиц магнетита было обнаружено усиление комбинационного рассеяния света молекулами ЖК вблизи поверхности нанокompозитной оболочки, эффект усиления вблизи границы виден на рис. 1. Спустя какое-то время, порядка нескольких недель, эффект усиления комбинационного рассеяния пропадает, а при исследовании через год тех же образцов наблюдалась деградация полиэлектролитных слоёв, выражающаяся в слиянии отдельных капель жидкокристаллического материала и увеличении среднего размера капель ЖК в эмульсии.

Так как используемый жидкокристаллический материал является прозрачным в видимой области, и наблюдается локализация усиления комбинационного рассеяния вблизи поверхности, то из рассмотрения причин усиления можно исключить резонансное комбинационное рассеяние непосредственно в молекулах жидкого кристалла. Получение гигантского комбинационного рассеяния за счёт эффектов ближнего поля требует наличия проводящей поверхности из металлического материала (например, благородных металлов), которая отсутствовала в данном исследуемом образце. Наиболее вероятной для данного образца является модель усиления за счёт образования комплексов с переносом заряда между поверхностью наночастиц магнетита, которые поглощают излучение на длине волны лазера, и молекулами жидкокристаллического материала (т. н. «химическая» модель гигантского комбинационного рассеяния¹⁷).

Поскольку при движении носителей заряда в π -сопряженных системах органических материалов им приходится преодолевать ряд потенциальных барьеров, усиление линий в спектре убывает от групп атомов, непосредственно участвующих в образовании связи с поверхностью, и далее вдоль групп, участвующих в проводимости, что и наблюдалось в нашем случае, таблица 1. Максимум усиления комбинационного рассеяния наблюдался для колебаний связи $C\equiv N$, где оно было близко к двадцатикратному, по мере движения носителей заряда через бифенильную группу к атому кислорода наблюдается уменьшение усиления (от 12 до 6 крат) и оно достигает минимума в алифатической цепочке (где наблюдается двухкратное усиление, причём на уровне погрешности измерения интенсивности линии).

17 Surface-enhanced Raman scattering (SERS) on transition metal and semiconductor nanostructures / X. Wang, W. Shi, G. She, L. Mu // Phys. Chem. Chem. Phys.— 2012.— Vol. 14.— pp. 5891–5901.

Таблица 1. Относительное усиление линий комбинационного рассеяния жидкого кристалла

Волновое число, см ⁻¹	Колебания	Без усиления	С усилением	Относительное изменение
450	Изгиб C-C≡N, C-C-C в бензольных кольцах	16	287	18
851	Изгиб C-C-C в бензольных кольцах	68	404	6
1209	Продольные C-C в бензольных кольцах (Кекуле), продольные C-C≡N	243	2213	9
1315	Изгиб C-C-C в бензольных кольцах	245	2184	9
1631	Центральносимметричное дышащее в бензольном кольце	585	6833	12
2258	Продольные C≡N	178	1829	10
2581	Продольные C≡N	6	116	19
2918	Продольные C-H в алифатической цепочке	137	290	2
3087	Продольные C-H в алифатической цепочке	79	173	2
3228	Продольные C-H в бензольных кольцах	12	173	14

При этом исчезновение эффекта усиления комбинационного рассеяния, как можно предположить, связано с началом окисления полуметаллических наночастиц магнетита, входящих в нанокompозитную оболочку, до проявляющих полупроводниковые свойства наночастиц маггемита. В маггемите перенос заряда с возбужденного состояния его наночастиц на молекулы ЖК уже не происходит, при этом на спектрах появляется достаточно заметный фон, соответствующий межзонным переходам электронов в маггемите. Дальнейшее разрушение оболочки приводит спустя время порядка полугода к её деградации, что и наблюдается в виде коалесценции отдельных капель ЖК.

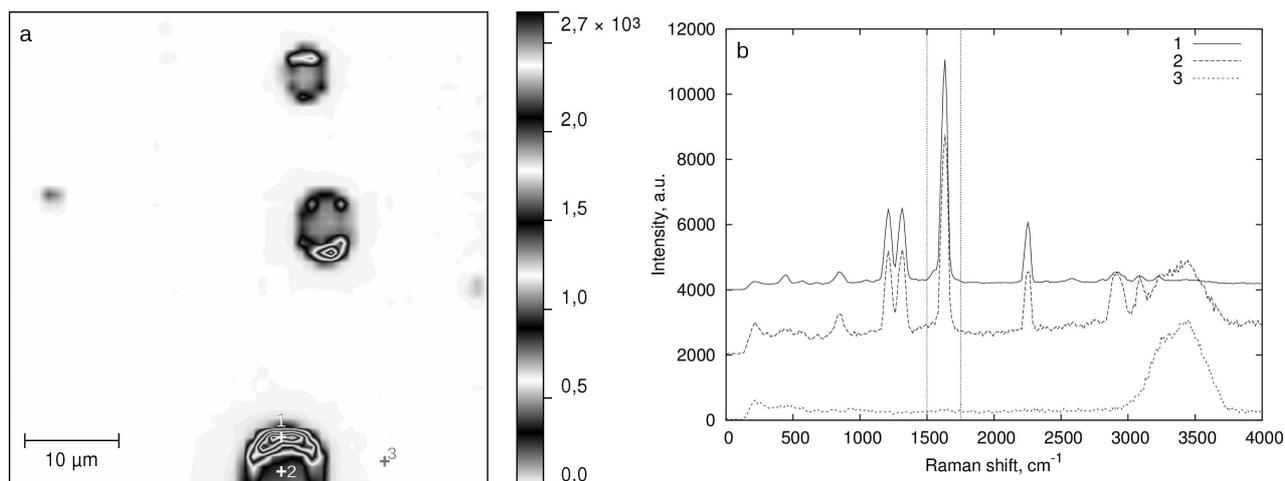


Рис. 1 Изображение стабилизированной полиэлектролитным покрытием, содержащим наночастицы Fe_3O_4 , эмульсии жидкого кристалла в воде: а).изображение эмульсии методом конфокальной микроскопии КР, чередованием чёрно-белых градиентов кодируется средняя интенсивность в диапазоне волновых чисел $1500\text{--}1750\text{ см}^{-1}$. б). Спектры КР вблизи границы капли жидкого кристалла (1), в середине объёма капли (2, интенсивность умножена в 10 раз), в объеме воды (3, интенсивность умножена в 10 раз). Для наглядности спектр 1 смещён на 4000 единиц по интенсивности, спектр 2 на 2000 единиц по интенсивности. Цифрами на изображении микроскопии обозначены точки снятия спектров.

Спектры КР жидкокристаллического материала показаны на рис.2. Спектр рассеяния нематического жидкого кристалла в составе эмульсии, полученный при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм , мощностью 35 мВт при времени накопления сигнала 1 с показан на рис.2 сплошной линией, теоретически рассчитанный гибридным методом функционала плотности V3LYP в приближении гауссова базиса 6G-31 в пакете PCGAMESS/Firefly¹⁸ пунктирной. В ходе расчёта сначала проводилась оптимизация геометрии молекулы путём поиска такого набора координат ядер, который будет соответствовать локальному минимуму на потенциальной поверхности энергии. Далее рассчитывался гессиан, или матрица вторых производных в точке минимума, а затем производился расчет производных тензора поляризуемости по координатам, которые пересчитывались в активности спектров комбинационного рассеяния. Затем проводился анализ колебательных мод, при котором анализировался вклад естественных координат молекулы в соответствующие линии спектра, и моделирование спектра с учётом уширения линий, пересчёта активности комбинационного рассеяния в интенсивность и компенсации переоценки волновых чисел вариационным методом.

18 A. A. Granovsky, PC GAMESS/Firefly, Version 7.1.C,
<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>

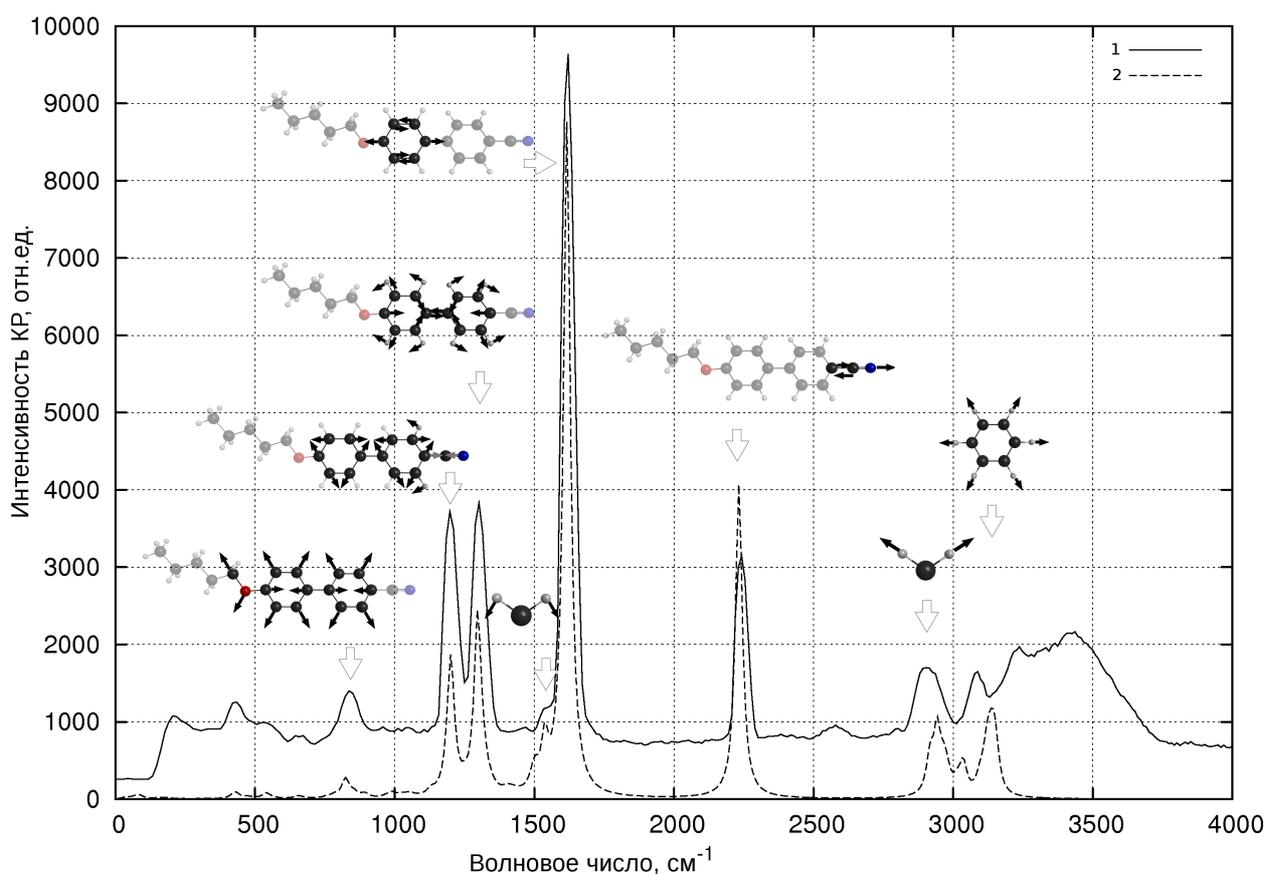


Рис.2 Экспериментальный (1) и теоретически рассчитанный методом теории функционала плотности (2) спектры КР НЖК-807. Схематически показаны основные колебательные моды, активные в КР

В заключении сформулированы основные результаты работы и выводы:

1. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и атомно-силовой микроскопии показано, что под действием лазерного излучения происходит разогрев композитного покрытия полиаллиламина гидрохлорид/ полистиролсульфонат натрия, содержащего одностенные углеродные нанотрубки в области фокуса и прилегающей до температур выше температуры разрушения углеродных нанотрубок (700 °С на воздухе по данным литературы) и локальное разрушение покрытия с образованием неупорядоченных углеродных структур типа сажи.
2. Установлено, что изменение концентрации фото- и термостойких красителей - фталоцианинов железа и меди описывается экспоненциальной зависимостью. Характерное время для фталоцианина железа при использовании лазерного излучения с длиной волны 632,8 нм, плотностью мощности 22 мВт/мкм² составляет $1,7 \pm 0,5$ мин.
3. Методами КР-спектроскопии и КР-микроскопии исследованы стабилизированные полиэлектролитными покрытиями на основе

- полиаллиламина гидрохлорида/полистиролсульфоната натрия эмульсии нематического жидкого кристалла в воде. Обнаружен эффект усиления комбинационного рассеяния света молекулами жидкого кристалла вблизи поверхности покрытия, содержащего наночастицы магнетита.
4. Измерены и теоретически рассчитаны методами теории функционала плотности спектры комбинационного рассеяния водорастворимых сульфопроизводных фталоцианинов меди и железа, нематического жидкого кристалла НЖК-407, установлено соответствие между колебаниями в молекулах и линиями в спектре.
 5. Разработан метод компенсации медленных дрейфов в системах атомно-силовой микроскопии, позволяющий изучать малые изменения в морфологии поверхностей.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

Статьи списка ВАК:

- Стабилизация водной эмульсии жидкого кристалла методом последовательной адсорбции полиэлектролитов и наночастиц магнетита / А.В. Садовой, Д.Н. Браташов, А.М. Ященко, Ю.И. Свенская, Г.Б. Сухоруков, Д.А. Горин // ПЖТФ. – 2010. – Т. 36. – №. 2. – Р. 87-94.
- Carbon Nanotubes on Polymeric Microcapsules: Free-Standing Structures and Point-wise Laser Opening / А.М. Yashchenok, D. N. Bratashov, D.A. Gorin, M.V. Lomova, А.М. Pavlov, A.V. Sapelkin, B.S. Shim, G.B. Khomutov, N.A. Kotov, G.B. Sukhorukov, H.Möhwald, A.G. Skirtach // Advanced Functional Materials. – 2010. – V.18. – P. 3136–3142.
- Raman imaging and photodegradation study of phthalocyanine containing microcapsules and coated particles / D.N. Bratashov, A. Masic, А.М. Yashchenok, M.F. Bedard, O.A. Inozemtseva, D.A. Gorin, T. Basova, T.K. Sievers, G.B. Sukhorukov, M. Winterhalter, H. Möhwald, A.G. Skirtach, // J. Raman. Spectroscopy. - 2011. - V. 42, - Issue 10, - P. 1901–1907.

тезисы докладов:

- Eugeny G. Gluhovskoy and Daniil N. Bratashov Molecular dynamics of arachidic acid monolayers - Proceedings of SPIE -- Volume 6537 Saratov Fall Meeting 2006: Laser Physics and Photonics, Spectroscopy and Molecular Modeling VII, Vladimir L. Derbov, Leonid A. Melnikov, Lev M. Babkov, Editors, 65370L (Jun. 13, 2007)
- Глуховской Е.Г., Садовой А.В., Браташов Д.Н. Особенности формирования лентмюровских монослоев сложных смесей с нематическим жидким кристаллом // Третья Всероссийская конференция (с международным участием) "Химия поверхности и нанотехнология" (Санкт-Петербург - Хилово, 24 сентября - 01 октября 2006 г.). Тез. докл. СПб.: ООО "ИК Синтез", 2006. - 320 с. (С.85-86)

- Глуховской Е.Г., Браташов Д.Н. Формирование и свойства ленгмюровских монослоев смеси арахидиновая кислота – жидкокристаллический материал // Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы: Труды VIII международной конференции. – Ульяновск: УлГУ, 2006. – 284 с. – С.95.
- Глуховской Е.Г., Браташов Д.Н. Изучение физической адсорбции этанола плёнками Ленгмюра – Блоджетт арахидиновой кислоты методом молекулярной динамики: Труды IX международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» – Ульяновск: УлГУ, 2007. – 323 с. – С.28.