

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Федеральный исследовательский центр
Институт прикладной физики Российской академии наук» (ИПФ РАН)

На правах рукописи

Смирнов Антон Андреевич

ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ
В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Специальность

01.04.21 — лазерная физика

Диссертация

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Битюрин Никита Михайлович

Нижний Новгород

2020

Оглавление

Введение	4
Актуальность работы	4
Цели и задачи работы.....	7
Структура и объем диссертации	7
Краткое содержание работы.....	7
Научная новизна	9
Практическая значимость работы	10
Основные положения, выносимые на защиту.....	11
Апробация работы и публикации	12
Личный вклад автора.....	12
Достоверность научных результатов	12
Обзор литературы (современное состояние исследований в данной области).....	13
Глава 1. Подбор прекурсоров для УФ-индуцированного формирования наночастиц CdS в матрице ПММА	20
1.1 УФ-индуцированные нанокомпозиты на основе ПММА с прекурсором Cd(C₁₂H₂₅S)₂ ..	21
1.1.1 Термические и оптические свойства Cd(C ₁₂ H ₂₅ S) ₂	21
1.1.2 Термические и оптические свойства ПММА/Cd(C ₁₂ H ₂₅ S) ₂	24
1.2 Прозрачные УФ-индуцированные нанокомпозиты на основе ПММА с растворимым прекурсором CdS	26
1.2.1 Воздействие наносекундными лазерными импульсами на длине волны 266 нм.....	27
1.2.2 Воздействие наносекундными лазерными импульсами на длине волны 355 нм.....	27
1.2.3 Непрерывное УФ облучение с центральной длиной волны 365 нм	28
Заключение к главе 1	31
Глава 2. Исследование особенностей УФ-индуцированного формирования наночастиц CdS в ПММА/TEDBCd	33
2.1 Исследование формирования наночастиц CdS в пленках ПММА/TEDBCd под воздействием непрерывного УФ излучения на 365 нм при различных температурах	33
2.2 Просвечивающая электронная микроскопия	37
2.3 Исследование изменения оптического поглощения материала в процессе облучения. Восстановление распределения частиц по размерам из спектров оптического поглощения	40
Заключение к главе 2	48
Глава 3. Теоретическая модель фотоиндуцированного формирования частиц CdS внутри полимерной матрицы	49
3.1 Основные уравнения	49
3.2 Распределение нанокластеров по размерам в полимерном слое	51
3.3 Распределение нанокластеров вдоль слоя	57

3.4 Оптическое поглощение слоя с полупроводниковыми нанокластерами	58
3.5 Количественные оценки и примеры расчета оптического поглощения.....	61
3.6 Условия применимости приближений, использованных для расчетов	66
Заключение к главе 3.....	67
<i>Глава 4. Лазерное структурирование материала.....</i>	<i>69</i>
4.1 Прямая лазерная запись люминесцентных структур.....	70
4.2 Структурирование материала через фазовую маску	76
Заклучение к главе 4.....	87
<i>Глава 5. Возможности пространственной локализации фотоиндуцированного роста наночастиц</i>	<i>89</i>
5.1 Рост наночастиц с постоянным источником	89
5.2 Модификация материала при воздействии ультракороткими лазерными импульсами на металлические наночастицы в полимерной матрице	95
<i>Приложение. Прозрачные УФ-индуцированные нанокомпозиты на основе полимерных материалов с двумя прекурсорами.</i>	<i>105</i>
<i>Заклучение.....</i>	<i>110</i>
<i>Публикации по теме исследования</i>	<i>112</i>
<i>Список литературы.....</i>	<i>114</i>

Введение

Актуальность работы

Нанокompозитные оптические материалы на основе полимерных матриц с наноразмерными включениями обладают набором особенных свойств, что делает перспективным их использование в фотонике, электронике и биомедицине. Например, нанокompозиты с частицами благородных металлов могут найти применение в создании искусственных биосовместимых тканей [1]. Полимеры с магнитными наночастицами рассматриваются в качестве материалов для оптических элементов, управляемых внешним магнитным полем [2]. Среди возможных приложений люминесцентных нанокompозитных систем изготовление новых типов источников излучения, случайные лазеры, люминесцентная термометрия [3]. Методы изготовления устройств на основе композитных полимерных материалов могут внедряться в производство гибких прозрачных электронных компонентов, в частности дисплеев и других систем интерфейса [4]. Возможны также применения гибридных органо-неорганических материалов в качестве сенсоров, в частности, газовых, УФ излучения, влажности и т.п. [5].

Для биомедицинских приложений исследуются возможности применения гибридных материалов в виде гетеронаночастиц, состоящих из органической и неорганической частей. Органическая оболочка обеспечивает стабильность и биосовместимость композитных частиц и может быть изготовлена из полимера, органических молекул, или биомолекул. Неорганический компонент – это металлические (в основном, золотые) наночастицы, применяемые в фототермической терапии, магнитные частицы (оксид железа), полупроводниковые квантовые точки в качестве флуоресцентных меток и т. п. Подробно способы изготовления и области применения таких композитных систем в медицине рассмотрены, например, в обзоре [6].

Свойства наночастиц различных типов достаточно широко описаны в литературе [7]. Особые оптические свойства наночастиц некоторых металлов связаны с плазмонным резонансом. Среди металлов, наночастицы которых имеют плазмонный резонанс в видимом диапазоне, именно золото [8] и серебро [9] наиболее привлекательны с точки зрения возможных приложений в плазмонике. При этом наночастицы золота биоинертны, поэтому наиболее подходят для биомедицинских приложений. Серебро предпочтительнее для электроники и оптических материалов, ввиду более низкой стоимости и наиболее выраженного плазмонного резонанса.

Полупроводниковые наночастицы (квантовые точки) интересны с точки зрения люминесцентных свойств. При этом спектр фотолюминесценции квантовых точек зависит от их состава, размеров и формы, что дает возможность получения практически любого излучения в видимом диапазоне в результате «настройки» этих параметров [10] [11]. В частности, наиболее изученные наночастицы халькогенидов металлов (ZnS, CdSe, CdS, ...) рассматриваются для применения в изготовлении светодиодов на квантовых точках [12] [13], в фотовольтаических устройствах [14], исследованиях биологических объектов [15].

Основной способ изготовления наночастиц – синтез в растворе с применением стабилизатора [16] [17]. Другие возможные способы также включают диффузионно-контролируемый рост в стеклах (фазовый переход из пересыщенного раствора), золь-гель синтез в пористых матрицах, самоорганизацию наночастиц на кристаллической подложке

в результате осаждения из газовой фазы или молекулярно-лучевой эпитаксии и т. д. [18] [19]. Также следует отметить методы синтеза наносистем с применением оптического излучения. В частности, УФ излучение может использоваться для разрушения прекурсоров, а видимый свет – для роста металлических наночастиц различной формы [20]. Импульсное лазерное излучение применяется также для синтеза наночастиц из массивного материала методом лазерной абляции в жидкости [21].

Имеются два основных подхода к изготовлению твердых нанокомпозитных материалов, представляющих собой полимер с наночастицами, находящимися внутри него (см., например, обзор [22]). Первый (*ex-situ*) – это отдельно синтез наночастиц с последующим внедрением в раствор или расплав полимера или же в мономер для последующей полимеризации. Второй (*in-situ*) – это рост наночастиц прямо внутри полимерной матрицы в результате термического или фотохимического разложения прекурсора.

Именно использование fotocувствительных соединений в качестве прекурсоров для наночастиц позволяет производить пространственно-селективное структурирование материала. Чаще всего изготовление метаматериалов и метаповерхностей с пространственными масштабами изменения состава менее длины волны видимого света предполагает использование трудоемких технологий роста гетероструктур. Однако под воздействием оптического излучения неорганические наночастицы могут быть созданы прямо внутри полимерной матрицы. Такие материалы называют фотоиндуцированными нанокомпозитами [23]. Специально подобранные прекурсоры под действием света распадаются с последующим формированием из продуктов распада наночастиц.

Фотоиндуцированные нанокомпозитные материалы, содержащие плазмонные наночастицы, изучаются уже достаточно давно. Например, наиболее известным fotocувствительным прекурсором для наночастиц золота является золотохлористоводородная кислота HAuCl_4 [24]. Формирование наночастиц золота в пленках ПММА / HAuCl_4 под действием УФ излучения и последующего термического отжига наблюдалось в работе [25]. В статье [23] описано получение объемных фотоиндуцированных материалов на основе матрицы полиметилметакрилата (ПММА), содержащих наночастицы золота.

Способы изготовления фотоиндуцированных материалов с полупроводниковыми наночастицами (квантовыми точками) стали исследоваться сравнительно недавно. Применение алкантиолатов металлов в качестве прекурсоров для термического синтеза сульфидов в полимерной матрице рассмотрено в статье [26]. Методы создания полупроводниковых наночастиц внутри полимера путем воздействия на материал оптического излучения в настоящий момент разработаны и изучены недостаточно. В данном направлении кроме нашей группы работает коллектив под руководством проф. F. Antolini (См., например, проекты <http://www.lamp-project.eu/>, <https://www.miledi-h2020.eu/>). Целью этих проектов является создание электролюминесцентных устройств на основе сформированных лазерным излучением квантовых точек внутри проводящих полимеров. Для технологий изготовления дисплеев на квантовых точках необходимо создавать в определенной области материала люминесцентные объекты с различным спектром. Это в дальнейшем позволит производить RGB матрицы методами «лазерного письма», используя соответствующие параметры лазерного излучения. При этом создаваемые наночастицы могут использоваться для преобразования спектра излучения [27] [28], в том

числе и как люминофоры, которые в сочетании с синими микросветодиодами дают весь видимый спектр излучения [29].

В работе [30] показана возможность формирования полупроводниковых наночастиц в полимерных системах под действием лазера. В данном случае использование импульсного инфракрасного (ИК) лазерного излучения приводит к локальному нагреву материала, и распад прекурсора все равно является термически активированным процессом. Лазерные методы структурирования нанокомпозитных материалов представляются альтернативой традиционным методам, таким, как фотолитография. Например, в обзоре [31] рассмотрены способы прямого лазерного письма люминесцентных областей, состоящих из полупроводниковых наночастиц, для потенциальных приложений в изготовлении светоизлучающих диодов на квантовых точках. В этом же обзоре отмечается недостаточность понимания механизмов формирования наночастиц в таких материалах; именно одна из работ, вошедших в основу данной диссертации ([3А]), упоминается как детальное исследование этих механизмов.

Первым важнейшим этапом изготовления фотоиндуцированных нанокомпозитов является правильный подбор исходных материалов – полимерных матриц и прекурсоров. Для применений таких материалов в изготовлении оптических устройств важна их прозрачность, то есть среда не должна рассеивать свет [32]. Для получения нанокомпозитов с хорошими оптическими свойствами крайне желательна растворимость прекурсора в полимерной матрице, то есть исходный материал должен представлять собой твердый раствор фоточувствительного соединения в полимере. Следующей задачей становится подбор способов оптического воздействия на эти материалы с целью получения пространственно-неоднородных структур, обладающих новыми свойствами. Механизмы фотоиндуцированного формирования наночастиц в таких системах до конца не ясны и требуют детального исследования. Понимание процессов, происходящих внутри материала при его облучении, позволит в дальнейшем получать фотоиндуцированные наноматериалы с необходимыми оптическими свойствами за счет правильного подбора параметров оптического и термического воздействия. Также это важно для создания более сложных фотоиндуцированных материалов, например, таких, в которых внутри полимерной матрицы под воздействием УФ излучения могут создаваться наночастицы нескольких различных типов.

Следует отметить, что важная особенность рассматриваемых в работе нанокомпозитных материалов и процессов их формирования в их объемном характере. В таких системах зарождение и рост наночастиц происходит внутри полимерной матрицы, а не на поверхности подложки, как, например, в случае струйной печати структур из наночастиц [33], нанесения наночастиц с помощью шаблона [34], или же при осаждении из газовой фазы и молекулярно-лучевой эпитаксии. При создании наноструктур внутри полимерной матрицы *in-situ* сама эта матрица, во-первых, изолирует наночастицы друг от друга, то есть является своего рода стабилизатором, а во-вторых, изолирует их от окружающей среды, тем самым увеличивая стабильность получаемых структур.

Цели и задачи работы

Целью данной работы является изучение процессов формирования полупроводниковых наночастиц в полимерных матрицах под воздействием оптического излучения. Для этого решаются следующие задачи:

1. Подбор материалов, подходящих для изготовления фотоиндуцированных нанокомпозитов. В качестве исходных материалов для фотоиндуцированных нанокомпозитов рассматриваются как растворимые, так и нерастворимые однокомпонентные прекурсоры для наночастиц CdS в матрице полиметилметакрилата (ПММА).
2. Подбор режимов оптического воздействия на исследуемые материалы. Рассматривается применение лазерных УФ источников излучения, а также применения новых источников непрерывного излучения в ближнем УФ диапазоне, таких, как мощные УФ светодиоды.
3. Исследование оптических свойств получаемых материалов методами спектроскопии оптического поглощения и фотолюминесцентной спектроскопии. Оптические свойства материала позволяют косвенным образом подтвердить формирование фотоиндуцированного нанокомпозита, то есть наличие полупроводниковых наночастиц внутри полимерной матрицы. Наиболее прямое доказательство роста наночастиц внутри полимера проводится методами просвечивающей электронной микроскопии.
4. Исследование кинетики формирования нанокомпозита для различных условий УФ воздействия на материал. Это позволит определить роль термического и фотохимического эффектов в модификации материала и сделать выводы о механизмах формирования наночастиц в полимерной матрице.
5. Интерпретация полученных результатов с точки зрения теоретических моделей роста наночастиц.
6. Исследование возможности лазерного структурирования материала с целью создания в полимере микроразмерных люминесцентных областей.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, приложения, заключения, списка публикаций по теме исследования, списка литературы. Общий объем диссертации составляет 121 страницу, включая 83 рисунка, 3 таблицы. Список литературы содержит 118 источников.

Краткое содержание работы

Во **введении** рассмотрена актуальность исследования, а также сделан обзор литературы по тематике работы.

В **первой главе** изучается лазерное УФ воздействие на полимер (ПММА) с добавленным в него нерастворимым соединением кадмия $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$. Эти материалы традиционно использовались для получения фотоиндуцированных наночастиц CdS. В работе изучено формирование нанокластеров в блочном полимерном образце, полученном

в результате объемной полимеризации. Рассмотрено воздействие на материал ультрафиолетовым импульсным лазерным излучением. Показано что такое воздействие приводит к появлению в образце люминесцирующих областей, что может соответствовать формированию частиц сульфида кадмия в области УФ воздействия. Рассматривается лазерное облучение как материала полимер+прекурсор, так и только прекурсора (порошок дитиолата кадмия $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$). Исследуется также чисто термическое формирование люминесцентного материала, обсуждается соответствие термоиндуцированного и лазероиндуцированного эффектов модификации среды с учетом данных по теплофизическим свойствам исследуемых материалов. Далее в этой же главе рассмотрены способы УФ-индуцированной модификации ПММА с внедренным в него растворимым соединением – циклическим дитиолатом кадмия. Для воздействия на данный материал применяются как лазерные источники (Nd:YAG лазер на третьей (355 нм) и четвертой (266 нм) гармонике), так и непрерывные светодиодные источники (365 нм).

Во **второй главе** детально исследуется УФ модификация композитов ПММА/ $\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNEt}_2)_2)_2$ с помощью мощных ультрафиолетовых светодиодов. Разработана методика эксперимента, позволяющая изучать оптические свойства нанокompозитных материалов прямо в процессе их облучения при контролируемой температуре. Исследована эволюция оптического поглощения материала при воздействии на него УФ излучения, а также люминесцентные свойства получающегося нанокompозитного материала. Результаты проведенных исследований интерпретируются с точки зрения роста полупроводниковых наночастиц внутри полимерной матрицы. Также исследовано изменение спектра оптического поглощения пленок ПММА с прекурсором при формировании в них частиц CdS во всем видимом диапазоне in-situ. Такие измерения позволяют косвенным образом получить данные об изменении распределения частиц по размерам во времени. Эти распределения рассчитаны в некоторых упрощающих предположениях. Материалы главы дополнены снимками, полученными на просвечивающем электронном микроскопе, подтверждающими формирование частиц CdS.

В **третьей главе** разработана теоретическая модель формирования полупроводниковых наночастиц CdS в полимерной матрице с растворимым прекурсором под воздействием УФ излучения. В теоретической модели учитывается фотоиндуцированный распад молекул прекурсора, рост полупроводниковых наночастиц, а также в некотором приближении зависимость оптического поглощения наночастиц от их размера. Исследовано, как при этом должно изменяться оптическое поглощение полимерного слоя в фотохимическом процессе. Результаты, полученные в этой модели, сравниваются с результатами эксперимента, описанного в главе 2.

В **четвертой главе** рассмотрены возможности формирования люминесцентных структур в материале полимер + прекурсор (ПММА + $\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNEt}_2)_2)_2$) с помощью лазерного воздействия. Для этого используется излучение третьей гармоники наносекундного Nd:YAG лазера (355 нм). Обсуждается зависимость люминесцентных свойств области, записанной в образце при действии сфокусированного лазерного излучения, от плотности энергии в импульсе и времени записи. Далее рассмотрено получение люминесцентной структуры методом прямой лазерной записи при различных скоростях сканирования. Также в этой главе продемонстрировано создание гексагональных люминесцентных структур в результате лазерного воздействия через

фазовую маску в виде монослоя прозрачных диэлектрических микросфер диаметром 10 мкм. Полученные структуры исследуются методами конфокальной сканирующей микроскопии и атомно-силовой микроскопии.

В **пятой главе** теоретически рассмотрены две задачи, касающиеся вопросов модификации материала, то есть лазерно-индуцированного формирования наночастиц внутри матрицы, в локально ограниченной области. Во-первых, обсуждаются возможности локализации области роста частиц в результате распада прекурсора при воздействии сфокусированного лазерного излучения. Во-вторых, рассмотрена задача о разрушении прекурсора вблизи металлической наночастицы внутри полимерной матрицы при воздействии ультракороткими лазерными импульсами.

В **приложении** представлены результаты исследований фотоиндуцированных нанокompозитных материалов, в которых внутри полимерной матрицы содержится два прекурсора: один для формирования полупроводниковых частиц сульфида кадмия, другой – для металлических наночастиц золота. Для этих материалов исследовано изменение их оптических свойств в результате фотоиндуцированной модификации, а также приведено обсуждение полученных результатов.

В **заключении** перечислены основные результаты исследования.

Научная новизна

Соединения на основе дитиолатов традиционно используются для получения наночастиц сульфидов металлов. Тем не менее, в данной работе впервые рассмотрено лазерное воздействие на материалы ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$, полученные именно методом объемной полимеризации. Полученные результаты сопоставлены с результатами лазерного воздействия на порошок $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$.

Подобрано соединение, подходящее для использования в качестве растворимого в полимере (ПММА) прекурсора для фотоиндуцированного формирования частиц CdS – циклический дитиолат кадмия бис(1,1,5,5-тетраэтил-2,4-дителиобиуреато) кадмий(II) [$\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNEt}_2)_2)_2$] (TEDBCd). Ранее это соединение использовалось для чисто термического синтеза наночастиц. В работе показано, что под воздействием ультрафиолетового излучения возможно формирование наночастиц CdS внутри полимерной матрицы ПММА с растворенным в ней соединением TEDBCd.

Рассмотрено применение светодиодных источников УФ излучения с центральной длиной волны 365 нм для исследования фотохимических процессов в твердом теле (в полимере). Разработана методика эксперимента, позволяющая реализовывать УФ-индуцированный рост наночастиц в полимерной матрице при заданной температуре с одновременным измерением спектров оптического поглощения исследуемого материала с использованием белого светодиода.

Изучена кинетика формирования полупроводниковых нанокластеров внутри полимера. Показано, что фотоиндуцированный процесс роста наночастиц не является термическим, как это предполагается в ряде зарубежных работ. Более того, чисто термический нагрев исходного материала ниже температуры разрушения полимерной матрицы не приводит к его модификации.

Теоретически рассмотрено разрушение прекурсора и рост наночастиц при УФ облучении материала. Разработана теоретическая модель, позволяющая объяснить

наблюдаемые в эксперименте особенности кинетики фотоиндуцированного роста наночастиц CdS.

Продемонстрированы возможности лазерного структурирования таких материалов, в том числе, с использованием ближнепольных масок (монослой полимерных микросфер).

Рассмотрены теоретические модели роста наночастиц в ограниченной области материала под действием сфокусированного лазерного излучения. Кроме этого, исследован вопрос о термоиндуцированном распаде прекурсора вблизи металлической наночастицы, что важно для создания сложных экситон-плазмонных нанокомпозитов с близким расположением подсистем, либо для задач фотоиндуцированного роста наночастиц типа «ядро-оболочка».

Впервые исследовано воздействие УФ излучения на полимерные материалы, содержащие одновременно прекурсоры как для формирования полупроводниковых наночастиц CdS, так и для металлических наночастиц золота. Результаты этих исследований являются предварительными, поэтому они не входят в основное содержание работы, а приведены в приложении.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы связана с перспективами использования полученных результатов для трехмерного структурирования материала оптическими методами. Исследуемые материалы и методы работы с ними представляют интерес, в первую очередь, для изготовления оптических и оптоэлектронных устройств, светоизлучающих микросистем, прозрачной электроники.

Методологическая значимость исследования заключается в разработанных подходах к изучению прозрачных фотоиндуцированных нанокомпозитов. В частности, это методика создания фотоиндуцированных нанокомпозитов с одновременным контролем температуры образца и наблюдением за его оптическими свойствами, которая может быть распространена и на другие подобные материалы. По результатам этой работы был получен патент [11А].

Лазерное УФ воздействие на материал применено для создания люминесцентных микроструктур. Такие структуры могут быть сформированы как в результате прямой лазерной записи, так и при облучении через маску. В частности, применение маски из прозрачных диэлектрических микросфер позволяет создавать периодические массивы люминесцирующих микроразмерных областей. Параметры лазерного излучения могут быть подобраны так, чтобы полимерная матрица не повреждалась при таком воздействии, а модификация материала заключалась в локальном создании в нем полупроводниковых наночастиц и, как следствие, формировании люминесцентных свойств.

Фундаментальная ценность работы заключается в выявлении механизмов формирования исследуемых нанокомпозитов, определении роли термического и фотохимического процессов в росте наночастиц, теоретическом описании наблюдаемых эффектов. В настоящее время в данной области до сих пор нет ясного понимания процессов, происходящих при фотоиндуцированном структурировании полимерных материалов. Проведенные в работе исследования дают представление об этих процессах и могут в дальнейшем обосновать выбор материалов и параметров оптического излучения для изготовления подобных и более сложных наноструктурированных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. При воздействии 15-наносекундных лазерных импульсов 4-й гармоники Nd:YAG лазера с плотностью энергии от 150 мДж/см^2 до 300 мДж/см^2 на материал, состоящий из полимерной матрицы полиметилметакрилата (ПММА) с добавленным в нее нерастворимым прекурсором наночастиц CdS ($\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$), он приобретает люминесцентные свойства, зависящие от плотности энергии. При малых значениях плотности энергии в импульсе люминесценция соответствует образованию наночастиц в зернах прекурсора внутри матрицы. С увеличением плотности энергии спектр смещается в коротковолновую область, что соответствует влиянию полимерной матрицы
2. Материалы ПММА/[$\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNEt}_2)_2)_2$] (TEDBCd) являются прозрачными фоточувствительными средами, представляющими собой твердый раствор прекурсора в полимерной матрице. Ультрафиолетовое (УФ) воздействие на такой материал приводит к распаду прекурсора и формированию наночастиц CdS в облучаемых областях. Экстинкция нанокompозита (в диапазоне 370-700 нм), получаемого при УФ воздействии на длине волны 365 нм с интенсивностью до 400 мВт/см^2 на образец ПММА/ TEDBCd, зависит от температуры материала во время воздействия, а при фиксированной температуре – от УФ экспозиции.
3. Теоретическая модель гетерогенного роста наночастиц CdS внутри полимера объясняет экспериментально наблюдаемую кинетику оптического поглощения пленки ПММА/ TEDBCd при облучении на длине волны 365 нм с интенсивностью до 400 мВт/см^2 и дозой облучения до 1.5 кДж/см^2 в диапазоне температур $90 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом предполагается, что лимитирующей стадией процесса является фотохимический распад прекурсора, с квантовым выходом, зависящим от температуры, а также учитывается влияние размеров наночастиц на их оптические свойства.
4. Формирование в пленках ПММА/ TEDBCd люминесцентных микроструктур может быть реализовано с помощью импульсного лазерного излучения третьей гармоники Nd:YAG лазера (длина волны 355 нм) как методами прямой лазерной записи, так и с помощью масок, например, нанесенного на поверхность материала монослоя прозрачных диэлектрических микросфер. Применение микрошариков из полистирола диаметром 10 мкм позволяет создавать в образце периодические люминесцентные структуры. При плотности лазерной энергии около порога абляции вблизи дна шариков формируются люминесцентные джеты – высококонтрастные люминесцентные области размером несколько микрон.
5. При локальном инициировании образования наночастиц в фотоиндуцированных нанокompозитах процесс их формирования может оказаться нелокальным в силу диффузионного механизма их роста. Одним из механизмов локализации является захват диффундирующих продуктов распада прекурсора уже образованными частицами. Локальное инициирование может быть осуществлено как путем воздействия сфокусированным лазерным пучком, так и с использованием лазерного нагрева металлических частиц, внедренных в полимерную матрицу.

Апробация работы и публикации

Результаты работы докладывались автором лично на следующих конференциях: XXIV симпозиум «Нанопизика и нанозлектроника», 10-13 марта 2020 г., Нижний Новгород; 11th International conference on photo-excited processes and applications – ICPEPA 11, September 10-14, 2018, Vilnius, Lithuania; LPHYS'17, 6th annual International Laser Physics Workshop (Kazan, July 17-21, 2017); 10-th International Conference on Photoexcited Processes and Applications, August 29 – September 2, 2016, Brasov, Romania; International Symposium FLAMN-19 “Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies” 30.06.2019 - 04.07.2019 St. Petersburg, Russia; Saratov Fall Meeting 2015, 22.09.2015 – 25.09.2015, Saratov, Russia; XXI Нижегородская сессия молодых ученых, 17.05.2016 – 20.05.2016. Естественные, математические науки; XX Нижегородская сессия молодых ученых, 19.05.2015 – 22.05.2015. Естественные, математические науки.

Результаты работы представлены в 23 печатных работах, из которых 10 публикаций в реферируемых журналах [1А-10А], один патент РФ [11А], 12 тезисов докладов на российских и международных конференциях [12А-23А].

Личный вклад автора

Представленные в диссертации результаты были получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Образцы ПММА с добавленными прекурсорами были изготовлены Н.А. Агаревой, Н. Л. Ермолаевым, И.С. Лукичевым. Эксперименты по УФ воздействию на материалы и исследованию их оптических свойств, а также по лазерной модификации материалов ПММА/ТЕDVCd спланированы и проведены автором лично. Постановка эксперимента и полученные результаты обсуждались с Н.М. Битюриным и А.В. Афанасьевым. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии проводились в ИФМ РАН С.А. Гусевым и Д.А. Татарским. Исследования методом сканирующей конфокальной микроскопии были проведены в ФГБОУ ВО "ПИМУ" совместно с В.В. Елагиным. Теоретическая модель фотоиндуцированного роста наночастиц CdS в исследуемых нанокompозитах разрабатывалась совместно с Н.М. Битюриным. Теоретическое рассмотрение задач локализованного лазероиндуцированного роста наночастиц проводилось совместно с Н.М. Битюриным, А.В. Пикулиным и Н.В. Сапоговой.

Достоверность научных результатов

Результаты, полученные в диссертации, докладывались на международных конференциях и опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Выводы, сделанные в работе, подтверждаются результатами экспериментальных исследований и теоретическими моделями, а также их сопоставлением с имеющимися в литературе данными.

Обзор литературы (современное состояние исследований в данной области)

В прозрачных материалах с содержащимися в них наночастицами размерные эффекты проявляются в оптических свойствах. Например, рубиновая окраска раствора частиц золота и ее связь с размерами этих частиц отмечались еще М. Фарадеем [35].

Оптическое поглощение сферической частицы, размер которой много меньше длины волны, может быть вычислено в квазистатическом приближении. Выражение для сечения поглощения:

$$\sigma = \frac{18\pi}{\lambda} V \frac{n_m \varepsilon'' \varepsilon_m}{(\varepsilon' + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon''^2},$$

где λ – длина волны, V – объем частицы, n_m – показатель преломления окружающей среды (в нашем случае – полимерной матрицы), $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ – диэлектрическая проницаемость материала, из которого изготовлена частица, ε_m – диэлектрическая проницаемость матрицы (в случае непоглощающей среды). Выполнение условия $\varepsilon' + 2\varepsilon_m = 0$ соответствует плазмонному резонансу. В наночастицах золота и серебра плазмонный резонанс находится в видимой области спектра. В результате окраска материала и соответствующий спектр оптического поглощения являются признаками формирования металлических наночастиц.

Для фотоиндуцированных наноматериалов с частицами Au или Ag существуют достаточно хорошо известные способы их изготовления на основе облучения полимеров с хорошо растворимыми в них прекурсорами [36].

В работе [25] пленки ПММА/HAuCl₄ облучались УФ-лампой, далее происходил отжиг в термостате. Полиметилметакрилат (ПММА) с растворенным в ней HAuCl₄ имеет максимум оптического поглощения вблизи длины волны 320 нм. Этот пик поглощения соответствует растворенному в полимере прекурору. При ультрафиолетовом (УФ) облучении материала происходит разрушение соединения золота, и эта полоса поглощения исчезает. Последующий отжиг образца при температурах 60-80 °С приводит к росту наночастиц золота. При этом появляется максимум оптического поглощения полимерного нанокompозита вблизи длины волны 530-540 нм, что соответствует плазмонному резонансу в формирующихся наночастицах. На основе полученных спектров оптического поглощения материала сделаны предположения о распределении наночастиц золота по размерам. Для изготовления блочных фотоиндуцированных нанокompозитов методом полимеризации был применен другой растворимый в ПММА прекурсор - тетрахлораурат (III) N-цетилпиридиний (AuP16) [23], т. к. из золотохлористоводородной кислоты золото выделяется уже в процессе полимеризации. Облучение производилось ХеСl лазером (308 нм), в результате чего в облучаемых областях выделялось золото, а в спектре оптического поглощения появлялся максимум вблизи 550 нм. Теоретическая модель роста наночастиц золота предложена в статье [37], а также проведено сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными. Рассмотренная модель предполагает некоторое ограничение роста золотых наночастиц, что обеспечивает стационарную форму спектра оптического поглощения, наблюдаемую в эксперименте.

Наночастицы серебра в матрице ПММА были получены в работе [38] в результате полимеризации раствора трифторацетата серебра (AgTFA) в метилметакрилате (ММА) с последующим отжигом вблизи температуры стеклования ПММА. Позже рост наночастиц

наблюдался и при облучении материала ПММА/AgTFA светом с длиной волны 310 нм с помощью УФ лампы [39]. В работе [40] исследуется формирование наночастиц серебра внутри пористой пленки оксида титана. В качестве прекурсора используется соединение на основе нитрата серебра. Серебро восстанавливается химически, термически (нагрев 100- 300 °С) или оптически (воздействие непрерывным лазерным излучением с длиной волны 244 нм). В статье [41] отмечается, что рост серебряных наночастиц в пористой матрице может происходить при оптическом воздействии не только в УФ диапазоне, но и при облучении видимым светом. Кинетика роста наночастиц исследуется методами спектроскопии оптического поглощения и ТЕМ-микроскопии. Рассматриваются различные длины волн лазерного воздействия на материал (244-514 нм). В работе [42] наблюдается фотоиндуцированное формирование периодических одномерных структур, состоящих из наночастиц серебра в пленке TiO_2 .

В работе [43] описано получение прозрачных электродов, состоящих из серебряных нановолокон, с помощью электроспиннинга. Для этого в качестве исходного материала использовался раствор AgTFA в ПММА, на который после нанесения на подложку происходило воздействие УФ излучением. Под его воздействием происходит формирование наночастиц серебра, которые затем объединяются в систему проводящих волокон.

Нанокompозитные гибридные материалы, содержащие полупроводниковые частицы в первую очередь интересны благодаря выраженным люминесцентным свойствам. Квантовые точки CdS и PbS являются одними из наиболее изученных объектов подобного типа. Возможно их применение в различных областях фотоники, а именно в разработке лазеров или светодиодов на квантовых точках, конверсии оптического излучения, солнечных батарей, в биоимиджинге (см., например, обзоры [44] [45]). Полупроводниковые наночастицы могут быть синтезированы как в растворах, так и в полимерных или стеклянных матрицах. Важным сдерживающим фактором для их использования является токсичность материалов. Изготовление частиц прямо внутри полимерной матрицы позволяет частично решить эту проблему, а применение методов УФ-фотолитографии или лазерного воздействия дает возможность структурирования среды.

В процессе УФ литографии производится пространственно-селективная экспозиция материала, в результате чего на облучаемой поверхности происходит изменение свойств среды. Часто литографические методы требуют дополнительно предварительной или последующей обработки. Еще одним недостатком таких технологий является сложность изготовления трехмерных структур. Одним из возможных вариантов является создание слоистых 3D систем (см., например, [46]). Применение методов лазерного воздействия существенно расширяет возможности модификации материала. Фемтосекундное лазерное структурирование представляет собой сканирование образца сфокусированным лазерным лучом для получения трехмерной системы. При этом многофотонные эффекты обеспечивают модификацию материала в области существенно меньше длины волны. Чаще всего для этого используется ближнее ИК излучение. Сочетание оптической, химической и материальной нелинейностей позволяет достичь разрешения лазерной записи от $\lambda/10$ до $\lambda/50$ [47]. Основные принципы и приложения технологий трехмерного наноструктурирования фоточувствительных полимеров при воздействии ультракороткими лазерными импульсами рассмотрены в обзоре [48]. В такие

полимеры могут также быть введены специальные добавки для придания новых свойств: частицы TiO_2 для увеличения показателя преломления и применения в фотонных кристаллах, частицы CdS для создания люминесцентных систем, хитозан для биосовместимости и т.п.

Электролюминесцентные устройства могут изготавливаться с использованием проводящих полимеров в качестве матрицы, в которой создаются полупроводниковые наночастицы [49].

Правильный подбор прекурсора является важнейшей задачей в создании фотоиндуцированных нанокompозитных материалов. В рассматриваемых в данной работе методах используются однокомпонентные прекурсоры. В таких соединениях уже имеется химическая связь между халькогенидным атомом и металлом, что уменьшает количество возможных дефектов в формируемом материале. Некоторые типы однокомпонентных прекурсоров для формирования наночастиц халькогенидов металлов рассмотрены в статье [50]. Внедрение прекурсора в полимерную матрицу позволяет создавать полупроводниковые наночастицы прямо внутри полимера. При этом такой процесс может быть как чисто термическим, то есть происходить при повышении температуры, так и фотоиндуцированным, например, под воздействием лазерного излучения.

Одними из первых однокомпонентных прекурсоров, примененных для фотоиндуцированного синтеза наночастиц CdS , были дитиолаты кадмия. Это соединения вида $\text{Cd}(\text{RS})_2$, где R – алкильный радикал. Такой выбор объясняется сравнительно несложным синтезом вещества и его стабильностью при нормальных условиях [51]. При этом наночастицы могут быть созданы как с помощью термического воздействия на образец, так и при воздействии лазерного излучения. Нагревание таких соединений приводит к их разрушению с последующим формированием полупроводниковых кластеров. Так в работе [52] показано, что при температурах порядка 300°C в полимере с добавлением $\text{Cd}(\text{RS})_2$ или $\text{Zn}(\text{RS})_2$ может происходить формирование наночастиц соответственно сульфида кадмия или сульфида цинка, а наличие этих частиц подтверждено методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Нагрев образца может производиться также с помощью излучения ИК лазера [30] [53]. Здесь сложно оценить температуру, до которой нагревается материал, тем более, условия для нагрева меняются прямо в процессе облучения вследствие изменения поглощения образца. Такой способ позволяет производить пространственно-селективную модификацию материала, то есть формирование полупроводниковых кластеров происходит только в определенных областях. Если ИК излучение обеспечивает нагрев всего материала в области воздействия, то использование ультрафиолетового лазерного излучения предполагает воздействие непосредственно на прекурсор, в соответствии с его оптическим поглощением. Такой метод может улучшить локализацию модифицированных областей в материале. Например, в работе [54] для воздействия на соединение $\text{Cd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ в матрице из сополимера TOPAS использован XeCl лазер, работающий на длине волны 308 нм. В процессе воздействия регистрируется уменьшение сигнала фотолюминесценции, отвечающего исходному материалу с одновременным нарастанием части спектра с максимумом 490-520 нм, соответствующей росту наночастиц CdS . Важно, что режимы УФ воздействия на материал могут быть подобраны так, что в результате полимерная матрица не разрушается, так как сама по себе не поглощает свет в этом диапазоне. Максимум оптического поглощения соединения $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{S})_2$ приходится

вблизи 266 нм, что соответствует четвертой гармонике ND:YAG лазера. Именно воздействие на этой длине волны должно наиболее эффективно трансформировать прекурсор, внедренный в полимерную матрицу. Это проверяется в работе [55], где сравнивается воздействие третьей (355 нм) и четвертой (266 нм) гармоник неодимового лазера на пленки TOPAS/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ с массовым содержанием дитиолата кадмия 20%. Оба способа облучения приводят к формированию люминесцирующих кластеров частиц сульфида кадмия, однако при воздействии на 355 нм этот процесс идет значительно медленнее. Очевидно, это связано со слабым поглощением света на этой длине волны прекурсором. В работе [56] сравнивается воздействие наносекундными лазерными импульсами на длине волны 266 нм на пленки TOPAS с прекурсорами $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ и $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S})_2$. При использовании прекурсора с большей длиной углеводородной цепочки спектр фотолюминесценции получившегося нанокомпозита оказывается шире, что можно связать с наличием большего числа дефектов в кластерах сульфида кадмия. Многофотонное лазерное воздействие на материал TOPAS/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ рассмотрено в статье [57]. Многофотонные процессы с использованием фемтосекундного импульсного лазерного воздействия позволяют реализовать формирование наночастиц в областях субмикронного размера.

Основным недостатком прекурсоров на основе дитиолатов кадмия $\text{Cd}(\text{RS})_2$ является их нерастворимость в полимерной матрице. Это существенно ограничивает возможность практического применения материала и не обеспечивает однородности его оптических свойств. Межмолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие между атомами кадмия и серы приводит к формированию полимероподобных цепочек с высокой молекулярной массой, что объясняет нерастворимость соединений $(\text{RS})_2\text{Cd}$ (Рис. В.1) [53] [58]. В результате под воздействием УФ излучения полупроводниковые кластеры формируются в скоплениях прекурсора. Для однородного распределения получаемых частиц и для хорошей воспроизводимости результатов необходимым является условие растворимости прекурсора. Формирование неорганических цепочек может быть предотвращено путем блокирования свободных орбиталей атома кадмия дополнительными функциональными группами. Например, в работах [59] [60] предложено использовать в качестве прекурсора дибензилтиолат кадмия, комплекс с 1-N-метилимидазолом. Дополнительная функциональная группа препятствует формированию неорганической полимерной цепочки. Другой тип растворимых соединений, рассматриваемых как прекурсоры для лазерного структурирования – дитиокарбонаты, преимущество которых в невысокой температуре разложения (ниже 200 °С). Использование молекул ксантогенатов для изготовления полупроводниковых квантовых точек предложено в статье [61]. Как материалы для лазерного структурирования такие соединения изучались в работе [62]. При этом использовались пикосекундные лазерные импульсы с длиной волны 266 нм. В [63] исследованы нанокомпозиты на основе проводящего термостабильного полимера, люминесцирующего в синем цвете с добавленным в него прекурсором CdS (диэтилдитиокарбонат кадмия, комплекс с 2,2'-бипиридилем, CdDEX) или CdSe (2-(N,N'-диметиламино)этилселенолат кадмия, CdDMASe). Эти соединения разрушаются термическим образом (температура разрушения ниже 200 °С), причем образующиеся в результате наночастицы селенида кадмия оказываются люминесцирующими с квантовым выходом 7.5%, а частицы сульфида кадмия в данной матрице не обладают люминесцентными свойствами.

Люминесцирующие наночастицы сульфида кадмия были получены в результате термического разложения растворимых однокомпонентных прекурсоров на основе дитиокарбонатов кадмия также в [64].

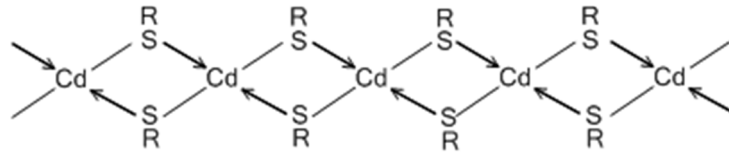


Рис. В.1. Координационная цепочка молекул $(RS)_2Cd$.

В представленной работе для фотоиндуцированного формирования полимерных нанокомпозитов, содержащих наночастицы CdS, используется другой однокомпонентный прекурсор - бис(1,1,5,5-тетраэтил-2,4-дитиобиурето) кадмий(II) $[Cd(N(SCNEt_2)_2)_2]$ (bis(1,1,5,5-tetraethyl-2,4-dithiobiureto)cadmium(II), TEDBCd) – вещество, хорошо растворимое в полимерных матрицах. Растворимость этого соединения объясняется его циклической структурой, за счет чего блокируются межмолекулярные взаимодействия Cd-S (Рис. В.2). Раньше такое вещество уже использовалось для создания полупроводниковых пленок CdS на подложке [65]. Однако для проведения такого процесса необходима температура порядка $400\text{ }^{\circ}C$, оказывающая разрушительное действие на полимер. Тем не менее, в ходе работы нами было показано, что TEDBCd может применяться и как прекурсор для фотоиндуцированного формирования наночастиц сульфида кадмия в полимерной матрице, при этом нагрева до таких же высоких температур не требуется.

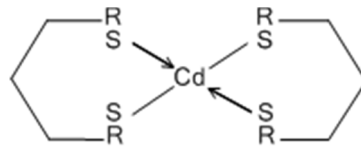


Рис. В.2. Схема циклического дитиолата кадмия (TEDBCd) с двумя внутримолекулярными координационными связями S-Cd.

С точки зрения разработок новых светоизлучающих устройств (например, светодиодов на квантовых точках) рассматриваются также полупроводниковые наночастицы CdSe. При их синтезе на поверхности частиц образуется меньше дефектов, чем в CdS, кроме того, возможные спектры фотолюминесценции нанокластеров селенида кадмия покрывают практически весь видимый диапазон [11]. В работе [66] частицы CdSe получают в растворе в результате воздействия излучения второй гармоники Nd:YAG лазера (532 нм). Фотоиндуцированное формирование наночастиц CdSe в проводящем полимере при пикосекундном лазерном воздействии на длине волны 266 нм обсуждается в статье [67]. Отмечается, что используемый прекурсор растворим по причине замыкания координационных связей атома Cd на азотосодержащие цепочки, в результате чего блокируется формирование неорганического полимера.

В настоящее время исследуются также и другие возможные варианты лазерно-индуцированного синтеза полупроводниковых наночастиц. Например, в работе [68] импульсное излучение наносекундной длительности с длиной волны 532 нм применяется для синтеза частиц оксида цинка ZnO в пленках ПММА с ацетатом цинка в качестве

прекурсора. В статье [69] авторами предложен вариант синтеза Ge/Si наночастиц путем лазерного импульсного воздействия на покрытую слоем Ge кремниевую подложку.

Взаимодействия между возбужденными электронными состояниями в полупроводниках и в металлических наночастицах (экситон-плазмонные или плазмон-экситонные взаимодействия) могут приводить к новым эффектам, проявляющимся, например, в значительном изменении люминесцентных свойств материала [70], оптического поглощения [71], в нелинейных свойствах и т.д (См., например, [72] и ссылки там). Преимущественно в экспериментах исследуются плазмонные или экситонные объекты, расположенные вблизи поверхности [73]. Однако для оптических приложений значительно более перспективными представляются объемные структурированные среды. Для этого чаще всего «экситонная» и «плазмонная» подсистемы изготавливаются отдельно и затем смешиваются [74]. Другой вариант – это частицы типа «ядро-оболочка» [75]. Фотоиндуцированные наноконпозиты также являются возможными материалами для таких сред. Для создания полимерных сред с наночастицами различных типов особенно важен подбор прекурсоров. В данном случае в одном материале должны быть растворены прекурсоры двух типов, совместимые между собой.

Среди источников ультрафиолетового излучения для фотохимических процессов все большую популярность приобретают УФ светодиоды с центральной длиной волны 365 нм [76]. Их применение оказывается удобным для модификации материала в тех случаях, когда не требуется высокого пространственного разрешения, доступного при воздействии на материал сфокусированным лазерным излучением, или же высокой пиковой мощности, достигаемой в лазерных импульсах. Такие устройства могут рассматриваться в качестве замены традиционно используемым ртутным лампам высокого давления [77]. Их преимущества по сравнению с лампами заключаются в меньшей стоимости, высокой стабильности параметров излучения, меньшими размерами, лучшими условиями для фокусировки. Выходная оптическая мощность светодиодов уже сопоставима с лампами, при этом ширина спектра излучения составляет до 10 нм. Современные светодиоды ближнего УФ диапазона позволяют получить значительную интенсивность излучения, что позволяет использовать их, например, для фотополимеризации [78]. Применение светодиодов в соответствии со специально подобранными фотоинициаторами рассмотрено в обзоре [79]. Также эти источники все чаще используются в фотохимических проточных микрореакторах, в том числе, для синтеза наночастиц [80]. Например, в работе [81] наночастицы серебра различной формы создаются на основе сферических зародышей при воздействии излучением светодиода определенного цвета. Применение светодиодов для исследования фотохимических процессов в твердом теле пока не распространено. Одним из результатов диссертационной работы является демонстрация такой возможности.

В данной работе преимущественно исследуются оптические свойства фотоиндуцированных наноконпозитов (оптическое поглощение и люминесцентные свойства). Вероятно, это наиболее доступный неразрушающий способ наблюдения за ростом наночастиц в полимерной матрице. Наблюдение за изменением свойств фотоиндуцированного материала прямо при облучении может дать новую информацию о процессах формирования наноконпозитной среды. Подобные методы реализованы в некоторых работах. В статье [82] исследуется формирование наночастиц серебра под воздействием излучения наносекундного лазера 532 нм в стеклах, содержащих ионы

серебра. Для этого через область лазерного воздействия дополнительно проходит коллимированный пучок белого света от галогеновой лампы. В работе [83] спектры поглощения материала с наночастицами серебра измерялись с помощью ксеноновой лампы в качестве широкополосного источника света. Для исследования оптического поглощения в УФ диапазоне гелей на основе диоксида титана в статье [84] была применена дейтериевая лампа. Исследуемый образец в кварцевой кювете располагался в промежутке между оптическими волокнами, соединенными одно с источником света, другое с детектирующей системой. В данной работе для таких измерений применяется светодиодная система совместно со спектрометром (см. главу 2). Полученные нами результаты позволили сделать выводы о механизмах фотоиндуцированного формирования наночастиц в нанокompозитах ПММА/TEDBCd, на их основе была разработана теоретическая модель процесса. Для фотоиндуцированного микроструктурирования материала лазерные источники являются незаменимыми. Поэтому далее в работе проведено исследование возможностей лазерной записи структур микронных и субмикронных размеров в материалах ПММА/TEDBCd.

Глава 1. Подбор прекурсоров для УФ-индуцированного формирования наночастиц CdS в матрице ПММА

В данной главе исследуются возможности фотоиндуцированного формирования нанокомпозитов на основе полимерной матрицы ПММА с добавлением нерастворимого прекурсора $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$, а также растворимого прекурсора TEDBCd.

Додецилтиолат кадмия $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ был синтезирован в соответствии с методикой, описанной в [26], [53], [85]. Для исследования лазерного воздействия на материалы ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ были изготовлены как пленки толщиной 100-300 мкм с массовым содержанием прекурсора 1-3 % методом полива, так и объемные блочные образцы методом радикальной полимеризации с массовым содержанием прекурсора 1%. Именно объемные материалы являются предпочтительными с точки зрения трехмерной лазерной модификации. Кроме того, пленочные образцы были достаточно подробно исследованы в работах [30], [52], [53], [54], [56], [55], [85]. Поэтому основное внимание уделяется блочным материалам. Процесс изготовления исходных материалов ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ описан в статье [1А]. Блочные образцы ПММА, содержащие $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$, изготовлены методом радикальной полимеризации. Элементный CSNH-анализ прекурсора подтверждает высокую степень чистоты соединения (ННГУ им. Н.И. Лобачевского, центр коллективного пользования «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии»). Представлены результаты исследования фотоиндуцированных и термоиндуцированных оптических свойств блочных образцов. Для детального понимания происходящих процессов сначала мы исследуем термическое и лазерное воздействие на порошок $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$. Далее те же эксперименты проводятся с образцами ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$.

На рис. 1.1 приведен спектр оптического поглощения пленки ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ с массовым содержанием прекурсора 1%. Здесь $D(\lambda)$ – натуральная оптическая плотность образца, $D(\lambda) = -\ln T(\lambda)$, где T – коэффициент пропускания, λ – длина волны. Далее под оптической плотностью мы будем понимать именно натуральную оптическую плотность. ПММА с добавленным в него соединением $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ имеет максимум оптического поглощения вблизи 266 нм, что соответствует четвертой гармонике Nd:YAG лазера. Следовательно, воздействие на материал именно на этой длине волны представляется наиболее разумным.

Образцы ПММА/TEDBCd представляют собой пленки, изготовленные методом полива: раствор с необходимой концентрацией полимера и прекурсора в толуоле наливается на кварцевую подложку и высыхает при комнатной температуре. Полученная пленка прозрачна в видимом диапазоне спектра при содержании TEDBCd как минимум до 10% и имеет толщину 100-300 мкм. Спектры оптического поглощения пленок ПММА/TEDBCd приведены на рис. 1.2. Полученный материал прозрачен на длинах волн от 380 нм. Сравнивая поглощение пленки чистого ПММА и пленки полимер+прекурсор, можно видеть, что существует область длин волн (300-375 нм), в которой полимерная матрица прозрачна, при этом TEDBCd поглощает такое излучение. Это и есть возможный диапазон для оптического воздействия на материал.

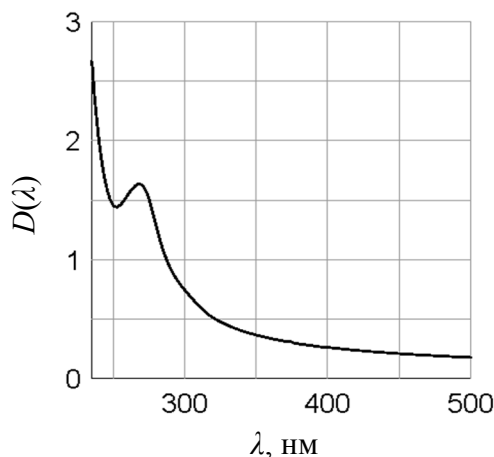


Рис. 1.1. Спектр оптического поглощения пленки ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ с массовым содержанием прекурсора 1%. Локальный максимум в спектре соответствует длине волны 266 нм.

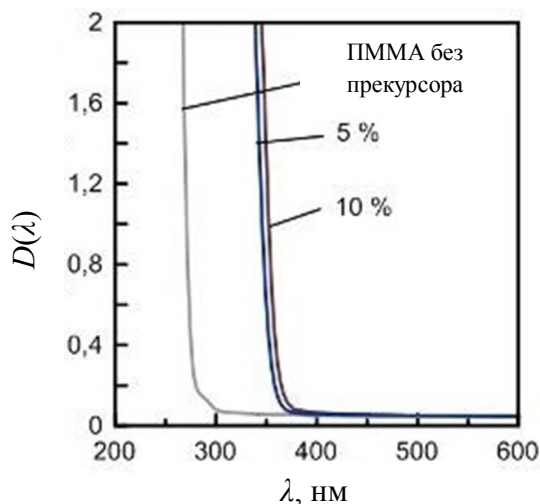


Рис. 1.2. Спектры оптического поглощения пленок: чистого ПММА, ПММА/TEDBCd с массовым содержанием прекурсора 5%, ПММА/TEDBCd с массовым содержанием прекурсора 10%

1.1 УФ-индуцированные нанокомпозиты на основе ПММА с прекурсором $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$

1.1.1 Термические и оптические свойства $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$

Для изучения теплофизических свойств материалов использовался дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch Gerätebau, Германия) и микротермовесы (TG 209 F1 Iris, Netzsch Gerätebau, Германия). Эти измерения были проведены в НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского. Измерения проводились в диапазоне температур от 20 °С до 160 °С в аргоновой атмосфере.

Результаты ДСК и термогравиметрического (ТГ) анализа порошка $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ приведены на рис. 1.3. До температуры 160 °С потери массы не наблюдается. На кривой

ДСК имеются два эндотермических эффекта при температурах от 36 до 56 °С и от 112 до 152 °С, соответствующих фазовым переходам. При этом первый пик соответствует конформационному переходу в молекулах вещества в твердом состоянии. Второй пик соответствует плавлению. Эти данные впоследствии помогут интерпретации результатов экспериментов по термическому и лазерному воздействию на материал.

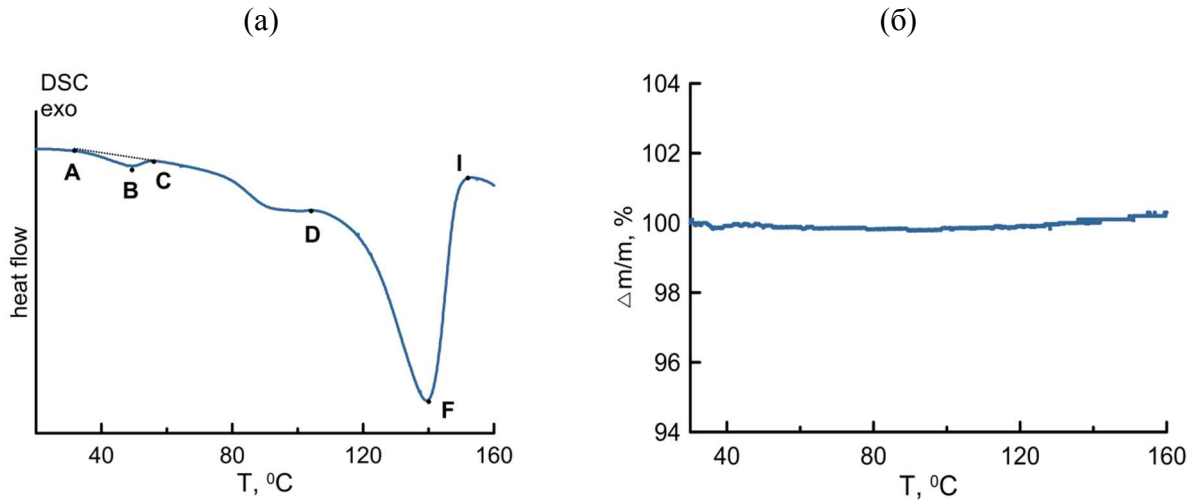


Рис 1.3. Кривые ДСК (а) и ТГ (б) для порошка $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ в аргонной атмосфере

Рассмотрим влияние нагрева на люминесцентные свойства прекурсора. Люминесцентные свойства получаемых образцов исследовались при возбуждении непрерывным светом лазерного диода с длиной волны 405 нм. Сигнал фотолюминесценции измерялся спектрометром Ocean Optics QE65Pro (Ocean Optics, Dunedin, FL, США) с использованием интерференционного светофильтра ET-425LP (Chroma Technology), пропускающего свет с длиной волны больше 425 нм. Радиометрическая калибровка спектрометра была проведена с использованием лампы HL2000 (Ocean Optics) в качестве эталонного источника в диапазоне 400 – 900 нм.

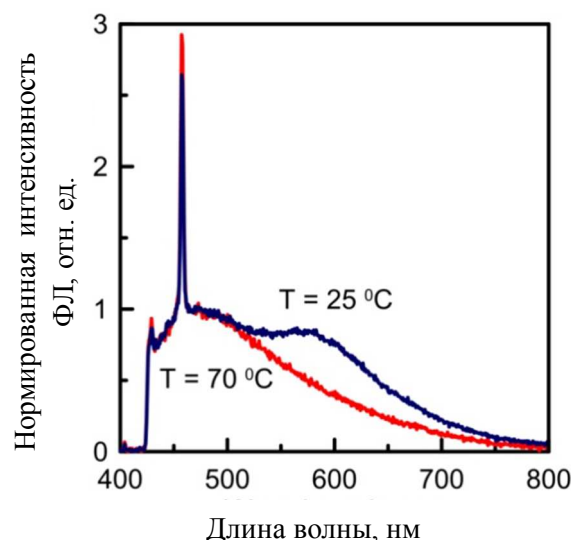


Рис. 1.4. Нормированные спектры ФЛ порошка $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ измеренные при 25 °С и при 70 °С.

При комнатной температуре в спектре ФЛ наблюдаются два широких максимума: на 460 нм и на 580 нм (Рис. 1.4). Второй максимум пропадает при повышении температуры (см. спектр при температуре 70 °С), но затем возвращается при охлаждении образца. Предположительно такой эффект может быть связан с конформационным переходом при 36-56 °С. При нагреве вещества выше точки плавления (140 °С) максимум на 580 нм не наблюдается даже после охлаждения. При более высоких температурах и плавлении порошка происходит необратимое изменение его люминесцентных свойств. Цвет вещества изменяется от белого до желтого и оранжевого. При высоких температурах вещество становится жидким и прозрачным, мутнеющим при охлаждении. На рис. 1.5 показано изменение формы спектра ФЛ при отжиге образца в печи при 240 °С в течение 1 часа. Максимум спектра сдвигается от 500 до 570 нм. При этом происходит существенное усиление сигнала ФЛ.

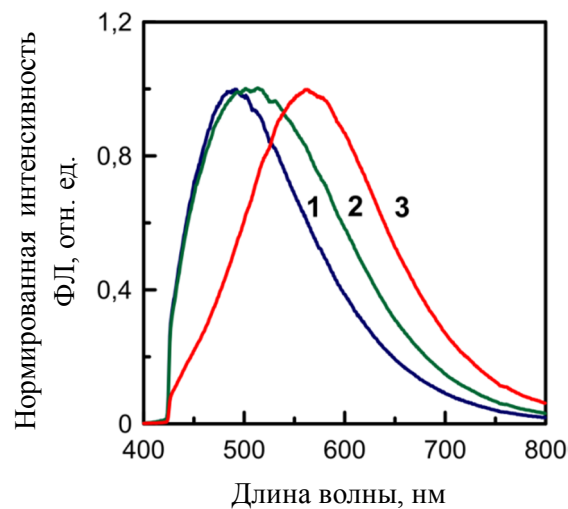


Рис. 1.5. Изменение спектра ФЛ порошка $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ в процессе отжига при 240 °С: 1 – 5 мин, 2 – 40 мин, 3 – 60 мин. Все спектры измерены при комнатной температуре, нормированы на значение в максимуме.

Лазерное воздействие на образцы производилось при помощи Nd:YAG лазера LS-2137 (“Lotis ТП”, Минск, Беларусь), работающего на четвертой (266 нм) гармонике. Длительность импульса составляет примерно 15 нс, частота повторения импульсов может изменяться в пределах 1-10 Гц. Для исследования оптических свойств предусмотрено измерение спектров фотолюминесценции, так что образец не требуется вынимать из установки по облучению. Такой подход позволяет настроить схему так, чтобы люминесцентные свойства исследовались в области максимального лазерного воздействия, всегда в одном и том же месте. Схема эксперимента приведена на рис. 1.6.

При облучении порошка $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ в кварцевой кювете импульсным лазером на длине волны 266 нм наведенная фотолюминесценция наблюдается уже после первых импульсов. При дальнейшем облучении сигнал ФЛ возрастает и стремится к насыщению (см. Рис. 1.7). Максимум спектра ФЛ соответствует 600-615 нм. Вероятно, нагрев вещества при лазерном воздействии здесь играет существенную роль. При этом цвет облучаемого вещества меняется с белого на желтый.

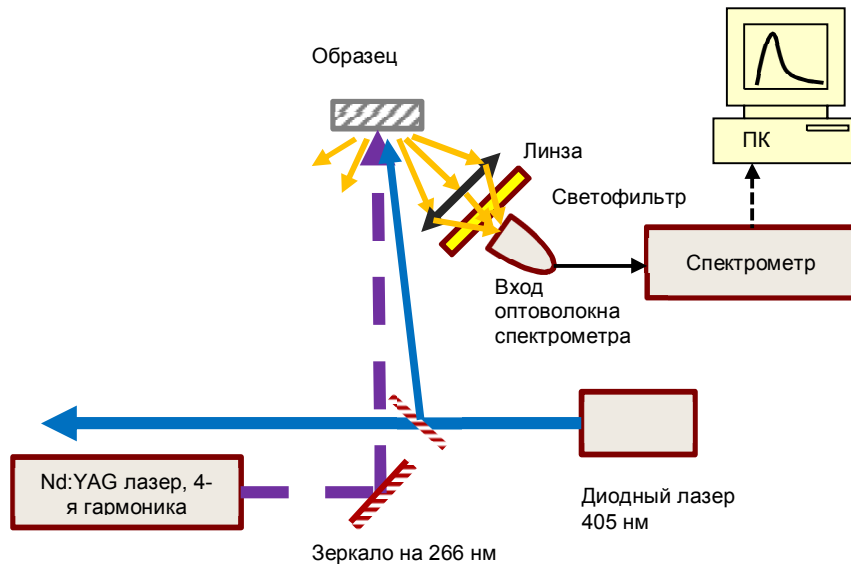


Рис. 1.6. Схема эксперимента по лазерному воздействию и исследованию люминесцентных свойств образцов ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$

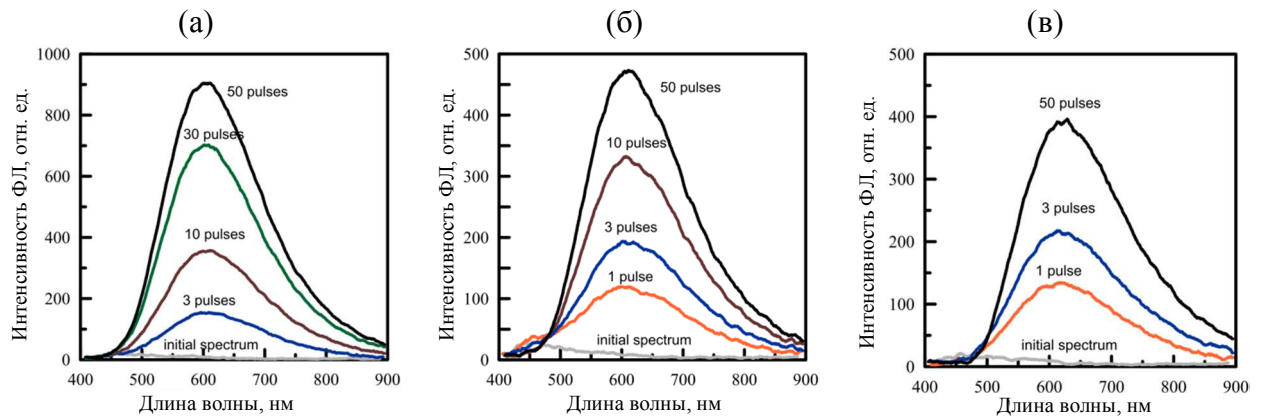


Рис. 1.7. Изменение спектра ФЛ порошка $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ при воздействии лазерными импульсами на длине волны 266 нм с различной плотностью потока энергии: (а) 150 мДж/см², (б) 190 мДж/см², (в) 290 мДж/см². Количество импульсов указано около каждого спектра. ФЛ возбуждается на длине волны 405 нм.

1.1.2 Термические и оптические свойства ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$.

Для исследований фотоиндуцированных свойств объемного ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ был изготовлен материал с массовым содержанием дитиолата кадмия 1%. Результаты ДСК и ТГ анализа такого материала представлены на рис. 1.8. Эндотермический пик, соответствующий плавлению прекурсора, обозначен на кривой ДСК как АВС. Температура этого фазового перехода 128 °С. Это ниже, чем в случае чистого $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$, что является следствием взаимодействия с полимерной матрицей. Термическое разрушение образца (потеря более 2% массы) происходит при температуре около 200 °С (рис. 1.8б).

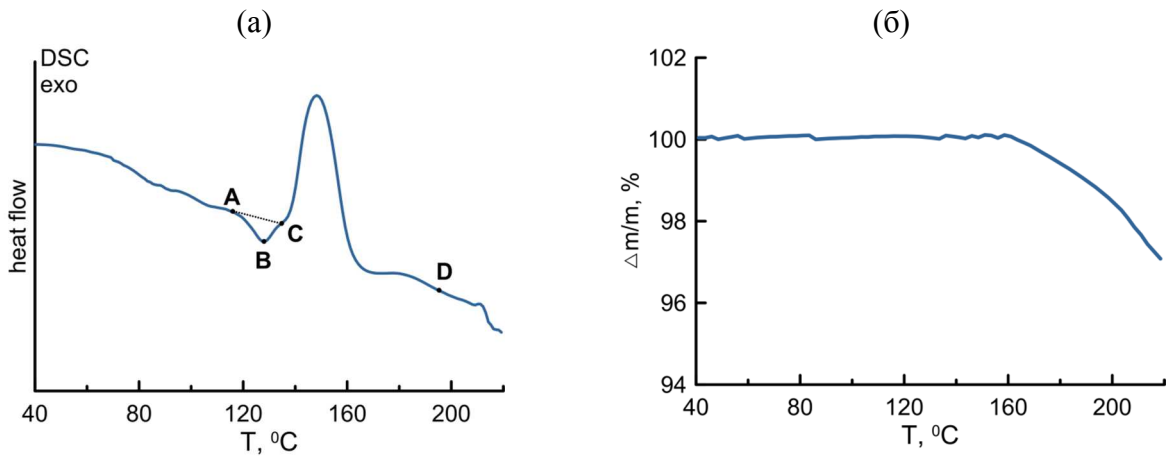


Рис. 1.8. ДСК (а) и ТГ (б) кривые для материала ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ (массовое содержание прекурсора 1%) в аргоновой атмосфере

Для исследований оптических свойств были взяты блочные образцы ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$, имеющие форму диска диаметром 12 мм и толщиной 1-2 мм. Следует отметить, что дитиолат кадмия $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ практически нерастворим в ПММА. Следовательно, в матрице прекурсор распределен в виде зерен размером несколько микрон. При этом образец является сильно рассеивающим и фактически непрозрачным для света. Облучение образца наносекундными лазерными импульсами на 266 нм с плотностью энергии 150 мДж/см^2 приводит к появлению ФЛ с максимумом на 600 нм (рис. 1.9а). Вероятно, этот эффект соответствует модификации самого прекурсора внутри гранул, как он распределен внутри полимера. Увеличение энергии импульсов приводит к другим люминесцентным свойствам. Возрастание сигнала ФЛ можно наблюдать не только на 600 нм, но и вблизи 475 – 500 нм (рис. 1.9б). Если же еще больше усилить интенсивность воздействия (290 мДж/см^2), то основной рост ФЛ будет именно с максимумом на 500 нм, тогда как пик ФЛ на 600 нм довольно быстро насыщается (рис. 1.9в).

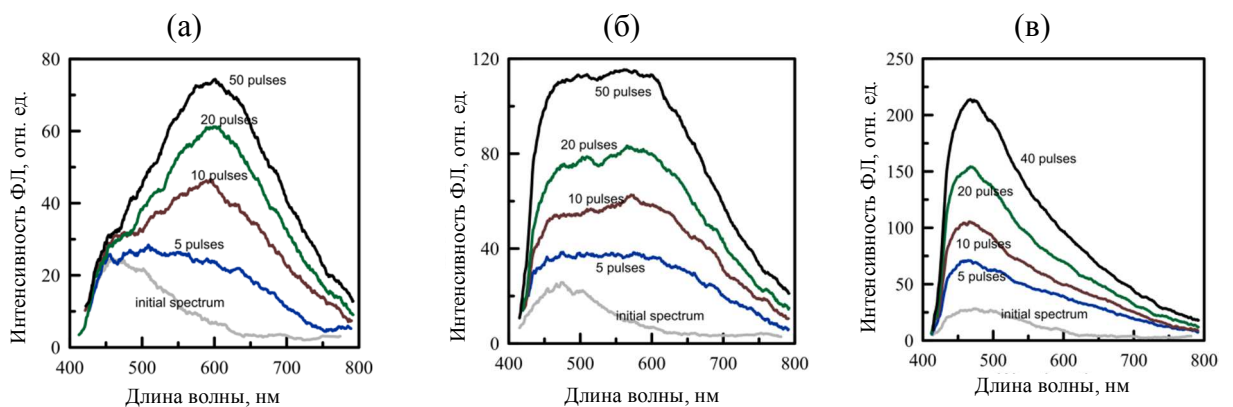


Рис. 1.9. Изменение спектра ФЛ образцов ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ с массовым содержанием прекурсора 1% при воздействии лазерными импульсами на длине волны 266 нм. Плотность потока энергии: (а) 150 мДж/см^2 , (б) 190 мДж/см^2 , (в) 290 мДж/см^2 . Количество импульсов указано около каждого спектра. ФЛ возбуждается на длине волны 405 нм.

В соответствии с шириной запрещенной зоны максимум ФЛ сульфида кадмия должен соответствовать 500-520 нм или меньше, для маленьких частиц. Более

длинноволновая люминесценция обычно относится к дефектам или поверхности, свойства которой зависят от окружающего частицы материала [86], [87]. В случае воздействия на чистый прекурсор (порошок $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$) максимума ФЛ на 500 нм не наблюдается, однако на 600 нм сигнал ФЛ сильный. Спектр в этом же диапазоне наблюдался, например, в работах [87], [88]. Авторы работы [87] связывают его с захватом электронов вакансиями серы на поверхности частиц. При облучении материала полимер/прекурсор спектр ФЛ, типичный для частиц CdS, наблюдается лишь в случае воздействия достаточно мощными лазерными импульсами.

Для объяснения наблюдаемых спектров ФЛ можно предположить, что большая часть прекурсора, распределенного в матрице ПММА, состоит из агломератов. Меньшая часть распределена в матрице более равномерно. В спектре ФЛ при лазерном воздействии на материал эти компоненты проявляются по-разному. Крупные скопления дитиолата кадмия обладают свойствами порошкового $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ и дают ФЛ с максимумом 600-620 нм. Полоса ФЛ с максимумом вблизи 500 нм может возникать в результате лазерного воздействия на маленькие зерна прекурсора и последующего формирования частиц сульфида кадмия.

На микрофотографиях, полученных с люминесцентного микроскопа (рис. 1.10а), видно, что люминесцируют области размером несколько микрон, что соответствует плохой растворимости прекурсора в полимерной матрице. Предполагается, что именно в этих областях под воздействием лазерных импульсов возникают частицы полупроводника. При этом существенно отличаются спектры ФЛ, полученные из различных точек изображения (рис. 1.10б). Флуоресцентные микрофотографии были получены на конфокальном микроскопе Zeiss LSM710 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, Германия).

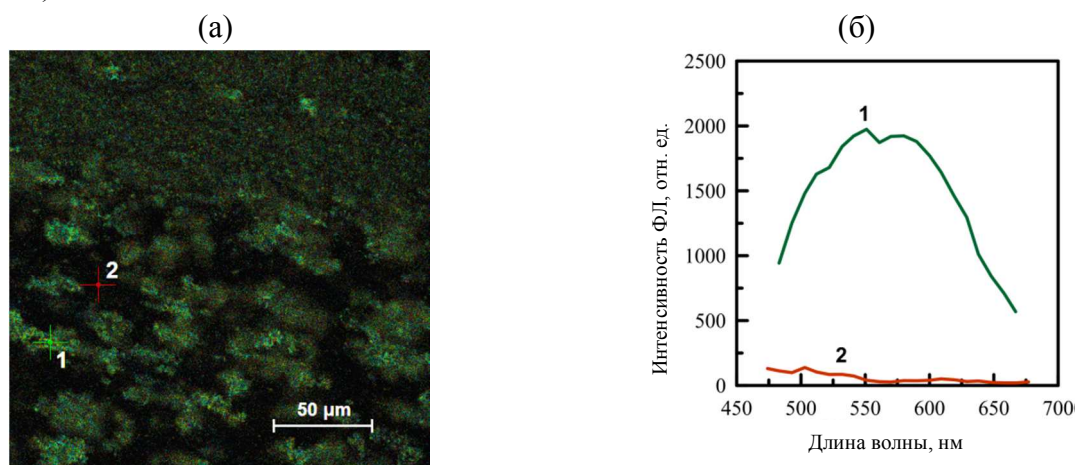


Рис. 1.10. (а) Флуоресцентная микрофотография облученной области образца ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ (1 масс. % прекурсора). (б) Спектры ФЛ в точках 1 и 2 изображения.

1.2 Прозрачные УФ-индуцированные нанокompозиты на основе ПММА с растворимым прекурсором CdS

В отличие от $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ циклический дитиолат кадмия $\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNEt}_2)_2)_2$ является растворимым в ПММА соединением. Рассмотрим некоторые способы оптического воздействия на образцы ПММА/TEDBCd с целью модификации содержащегося в них прекурсора и формирования в облучаемых областях полупроводниковых частиц сульфида

кадмия, а именно импульсное лазерное облучение на длинах волн 266 и 355 нм, а также непрерывное облучение с использованием УФ светодиода на 365 нм. Излучение на 266 нм попадает в край поглощения полимерной матрицы, а на 355 и 365 нм поглощается кадмиевым прекурсором, при этом чистая полимерная матрица для этих длин волн прозрачна (см. рис. 1.2).

1.2.1 Воздействие наносекундными лазерными импульсами на длине волны 266 нм

Для облучения материала использовалось излучение Nd:YAG лазера на четвертой гармонике (266 нм). При этом плотность энергии лазерных импульсов составляла 80 мДж/см^2 при частоте повторения 2 импульса в секунду, облучение продолжалось в течение 5 минут. Такое излучение сильно поглощается пленкой. В результате модификация люминесцентных свойств пленки происходит лишь вблизи ее поверхности (рис. 1.11а). Одновременно происходит повреждение матрицы, что подтверждается появлением в облучаемой области мутных рассеивающих пятен (см. рис. 1.11б).

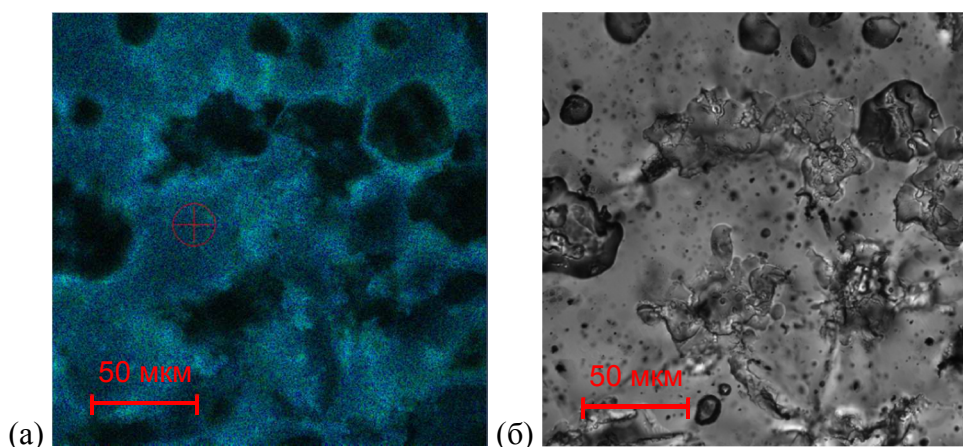


Рис. 1.11. Флуоресцентное изображение (а) и микрофотография (б) поверхности области, облученной импульсами на 266 нм с плотностью энергии 80 мДж/см^2 с частотой повторения 2 имп/с в течение 5 мин.

1.2.2 Воздействие наносекундными лазерными импульсами на длине волны 355 нм

Также была рассмотрена модификация материала при воздействии на третьей гармонике Nd:YAG лазера (355 нм). Свет на этой длине волны достаточно хорошо проникает в материал, поэтому такое излучение лучше подходит для объемной модификации образца. В результате лазерного воздействия в пленке возникают окрашенные люминесцирующие области (рис. 1.12а) без повреждения материала (рис. 1.12б). Плотность энергии лазерного импульса примерно 200 мДж/см^2 , частота повторения 2 импульса в секунду. Однако следует заметить, что при таких параметрах заметный эффект наступает в течение 1-2 часов облучения (рис. 1.13). Увеличение энергии лазерного импульса может также приводить к повреждению поверхности.

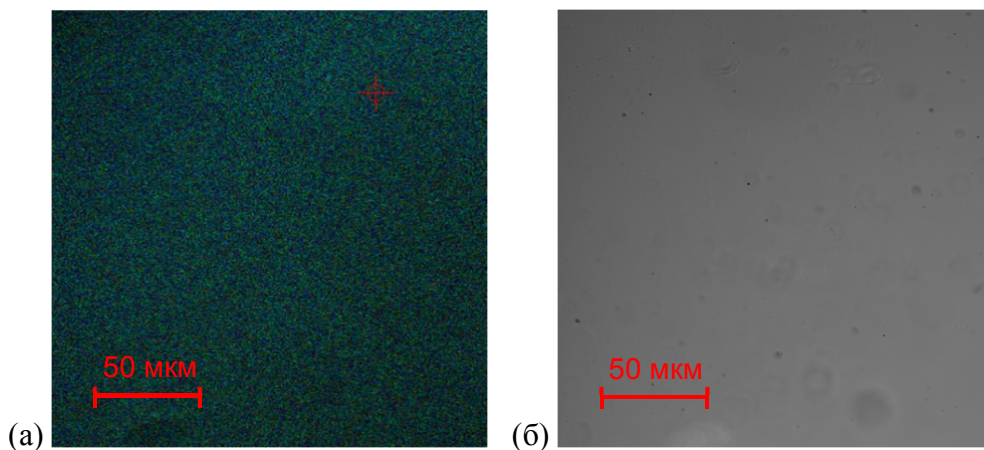


Рис. 1.12. Флуоресцентное изображение (а) и микрофотография поверхности (б) области, облученной импульсами на 355 нм с плотностью энергии 200 мДж/см² с частотой повторения 2 имп/с в течение 1 часа.

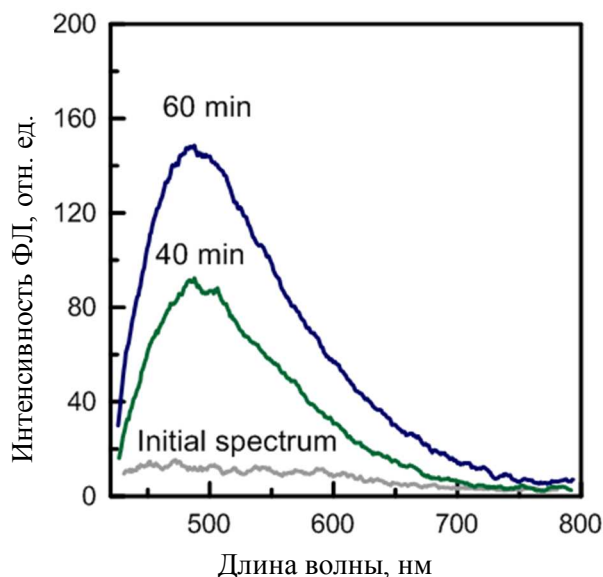


Рис. 1.13. Спектры фотолюминесценции области пленки ПММА/TEDBCd после воздействия лазера на длине волны 355 нм (200 мДж/см² за импульс, 2 имп/с) в течение 40 мин, 60 мин, а также спектр необлученной пленки.

1.2.3 Непрерывное УФ облучение с центральной длиной волны 365 нм

Для непрерывного УФ облучения материала использовался светодиод Nichia NCSU033B (Nichia, Япония) с номинальной оптической мощностью 450 мВт и центральной длиной волны 365 нм. При размещении пленки ПММА/TEDBCd непосредственно вблизи УФ светодиода в течение нескольких минут уже можно наблюдать формирование желтой люминесцирующей области. При этом в процессе такого облучения температура пленки возрастает. Следует отметить, что в этом эксперименте изменение температуры отслеживается при помощи тепловизора (Optris PI400, Optris GmbH, Германия) достаточно грубо, так как трудно установить коэффициент излучения пленки и его изменение с изменением состояния образца. Тем не менее, из полученной зависимости температуры от времени видно, что в определенный момент

скорость возрастания температуры увеличивается, что можно объяснить формированием поглощающих включений в матрице.

Исследовались пленки ПММА с массовой долей TEDBCd 1%, 2.5%, 5% и 10%. Заметное изменение окраски требует для этих пленок разного времени облучения, в зависимости от количества в них прекурсора. Пленка с 1% TEDBCd облучалась в течение 20-25 минут, 5% - 10-15 мин, 10% - 2-3 мин. Максимум в спектре ФЛ соответствует различным длинам волн для различных содержаний прекурсора: 480 нм для 1%, 490 нм для 5%, 500 нм для 10%. Такое различие в спектрах может возникать из-за отличающихся размеров частиц сульфида кадмия (рис. 1.14).

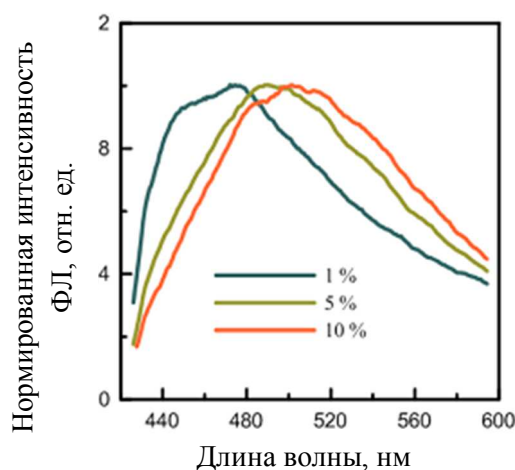


Рис. 1.14. Нормированные спектры фотолюминесценции пленок ПММА/TEDBCd с различным содержанием прекурсора после УФ облучения светодиодом на 365 нм.

Для пленки с 2.5% прекурсора приведена зависимость измеренной температуры от времени (рис. 1.15). В определенный момент скорость нагревания образца в результате поглощения УФ увеличивается. Это происходит по причине изменения оптических свойств материала и наведенного поглощения. Соответствующее изменение оптического поглощения и спектра фотолюминесценции под воздействием УФ излучения приведено на рис. 1.16. Видно, что воздействие УФ излучения на образец приводит к его затемнению в ближней УФ области, в том числе и на длинах волн действующего излучения. Край области поглощения также сдвигается в сторону больших длин волн, к 500 нм.

Важно отметить, что облучаемые пленки оказываются практически нерассеивающими, что хорошо видно на спектрах их оптического поглощения. На рис. 1.17а-б приведены изображения образца, полученные с помощью конфокального флуоресцентного микроскопа. Видно, что прекурсор равномерно распределен в образце, в отличие от пленок ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$. Также были измерены спектры люминесценции материала, снятые в разных точках пленки (рис. 1.17в). Интересно отметить, что на краю облученной области максимум спектра ФЛ оказывается более длинноволновым, чем в центре.

В качестве оценки эффективности фотолюминесценции пленки было проведено сравнение с эталонным образцом. Эталонная пленка была изготовлена на основе ПММА, имела такую же толщину, как и исследуемые пленки, в матрице был растворен люминофор 9,10-бис(фенилэтинил)антрацен [89], выход люминесценции для которого близок к 1. Эффективность люминесценции УФ-индуцированного материала ПММА/TEDBCd оказывается примерно в 110 раз меньше, чем у эталона.

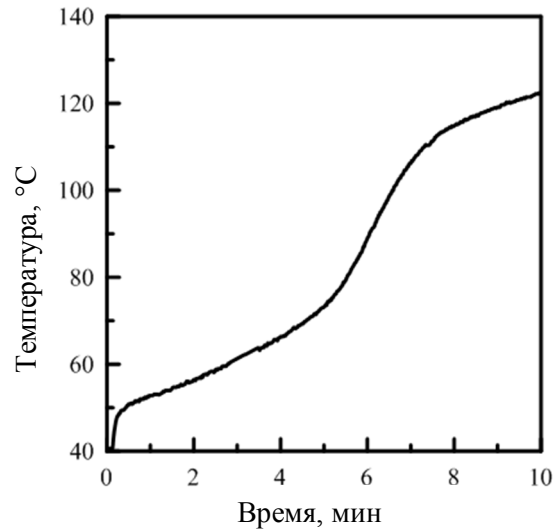


Рис 1.15. Облучение с помощью УФ светодиода пленки ПММА с 2.5% TEDBCd: зависимость температуры, измеренной тепловизором в центре пятна облучения, от времени.

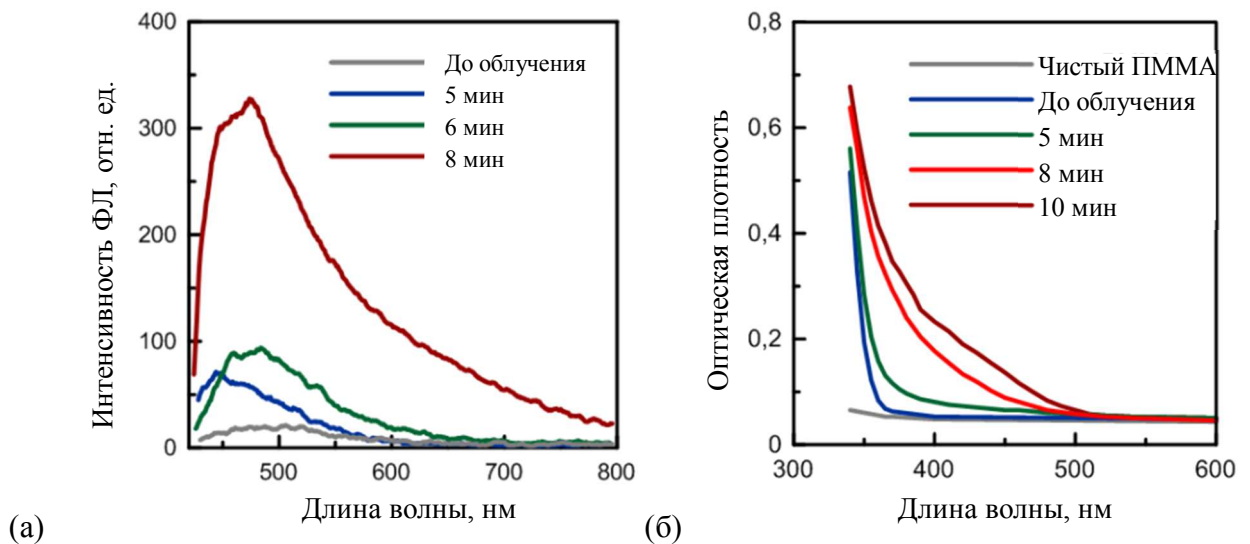


Рис 1.16. (а) Спектры фотолюминесценции пленки ПММА с 2.5% TEDBCd при ее облучении в течение различных интервалов времени. (б) Изменение оптической плотности пленки в процессе облучения.

Таким образом, подтверждено, что соединение TEDBCd подходит в качестве прекурсора для фотоиндуцированного формирования наночастиц сульфида кадмия. При этом подходящим источником УФ-излучения оказывается светодиод с центральной длиной волны 365 нм. Процесс формирования люминесцирующих частиц в полимерной матрице не сводится к чисто фотоиндуцированному или термическому, но требует одновременного воздействия ультрафиолета и дополнительного нагрева, который в данном случае реализовывался за счет поглощения УФ в пленке. Далее представлено более детальное исследование формирования частиц CdS в материале ПММА/TEDBCd.

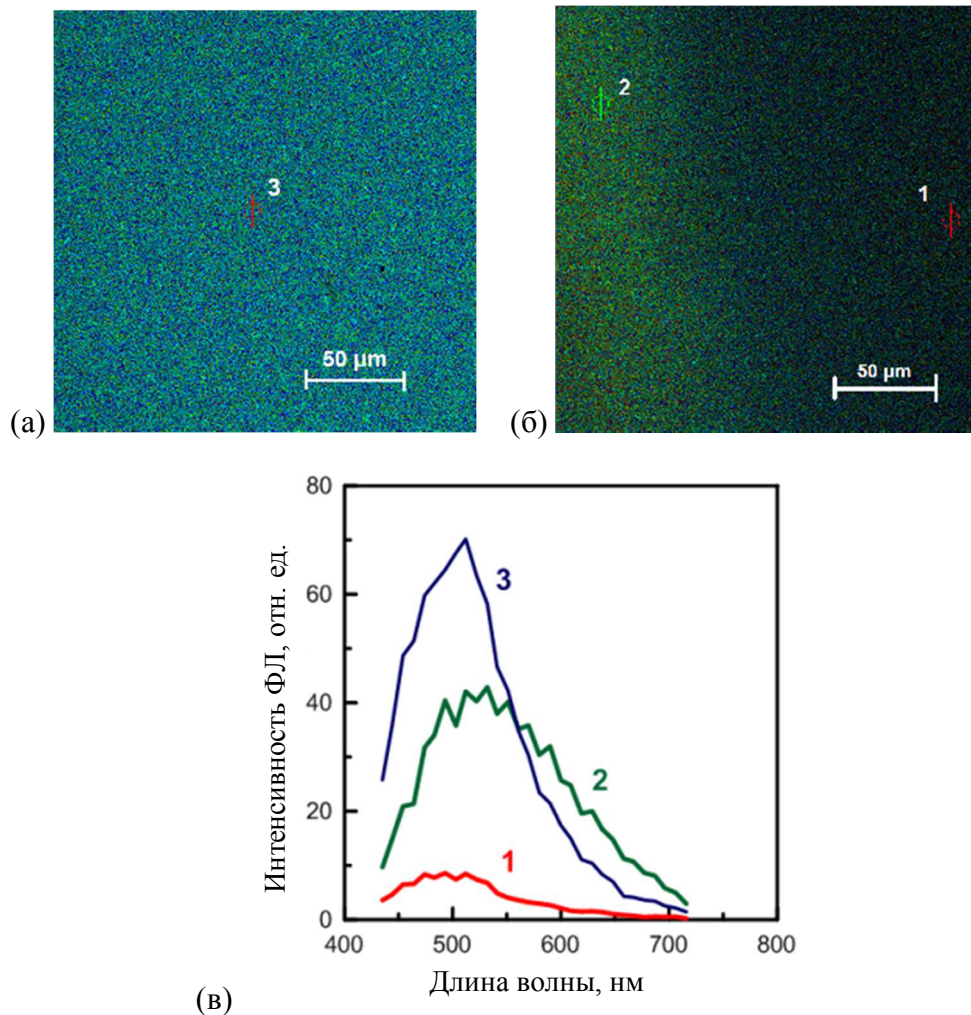


Рис 1.17. (а-б) Флуоресцентные микрофотографии пленки ПММА/TEDBCd с массовым содержанием кадмиевого прекурсора 2.5%. (а): Область, облученная с помощью УФ светодиода. (б): Граница облученной и необлученной областей. (в): Спектры фотолюминесценции при возбуждении на длине волны 405 нм, снятые из различных точек образца 1-3, указанных на микрофотографиях.

Заключение к главе 1

Результаты, приведенные в главе 1, были изложены в работах [1А], [2А], [18А], [21А], [22А], [23А].

В этой главе работы приведено детальное рассмотрение процессов лазерного воздействия на полимерные материалы, содержащие дитиолат кадмия $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ в качестве прекурсора. Формирование частиц CdS в подобных материалах уже было продемонстрировано ранее другими исследовательскими группами. В отличие от проведенных ранее исследований использовался объемный материал, полученный методом радикальной полимеризации. Впервые рассматривалось лазерное УФ воздействие на чистый порошок $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ без его добавления в полимерную матрицу. Такое воздействие приводит к модификации исследуемого вещества, так что оно приобретает люминесцентные свойства. Максимум в спектре люминесценции соответствует длине волны примерно 600 нм. Похожий результат получается при чисто

термическом воздействии на прекурсор, а именно при его отжиге при температурах выше точки плавления (т.е. выше 140 °С). Следовательно, можно предположить, что именно лазерный нагрев прекурсора в значительной степени определяет модификацию материала при оптическом воздействии.

Дитиолаты типа $(RS)_2Cd$ не растворяются в полимере, а оказываются распределенными в матрице в виде скоплений размером несколько микрон. При сравнительно небольших значениях плотности потока энергии лазерного излучения модификация материала ПММА/ $Cd(C_{12}H_{25}S)_2$ сводится к модификации прекурсора в этих скоплениях. В результате материал приобретает люминесцентные свойства схожие со свойствами чистого соединения $Cd(C_{12}H_{25}S)_2$. При увеличении энергии лазерных импульсов в композитном материале полимер+прекурсор создаются области с новыми люминесцентными свойствами (рост максимума на длине волны вблизи 500 нм). Это может быть связано с формированием в материале частиц CdS с меньшим количеством дефектных состояний.

Люминесцентные свойства, приобретаемые исследуемыми материалами при лазерном воздействии, соответствуют формированию в них частиц сульфида кадмия. Нерастворимость соединений $(RS)_2Cd$ в полимерных матрицах приводит к тому, что такие материалы не обладают достаточной прозрачностью, что существенно ограничивает возможность их применений в оптике.

В качестве растворимого в ПММА фоточувствительного прекурсора для наночастиц CdS рассмотрено применение циклического соединения $TEDBCd$. Материалы ПММА/ $TEDBCd$ обладают высокой прозрачностью в видимом диапазоне и являются чувствительными к УФ излучению. Под воздействием ультрафиолетового излучения образцы ПММА/ $TEDBCd$ приобретают люминесцентные свойства, характерные для наночастиц CdS . В качестве источников ультрафиолетового излучения для модификации материала могут применяться как лазеры, работающие в УФ диапазоне (в данной работе это Nd:YAG лазер на третьей (355 нм) и четвертой (266 нм) гармониках), так и непрерывные источники, например, мощные УФ светодиоды. Более подробно процессы УФ модификации нанокомпозитов ПММА/ $TEDBCd$ рассмотрены в следующей главе.

Глава 2. Исследование особенностей УФ-индуцированного формирования наночастиц CdS в ПММА/TEDBCd

Как показано в главе 1, TEDBCd является растворимым в ПММА прекурсором для наночастиц CdS. При этом для фотоиндуцированного синтеза частиц CdS в системе ПММА/TEDBCd хорошо подходят мощные УФ светодиоды с длиной волны 365 нм. Для детального исследования формирования наночастиц в полимерной матрице необходимо разделять термоиндуцированные и фотоиндуцированные процессы. Для этого были проведены дополнительные эксперименты по воздействию УФ-излучения на образцы ПММА/TEDBCd. В качестве источника УФ был выбран светодиод NVSU233A (Nichia, Япония) с номинальной оптической мощностью 1 Вт при токе 1 А, излучающий свет вблизи длины волны 365 нм. Была разработана специальная установка, позволяющая производить УФ облучение образца при постоянной поддерживаемой температуре. При этом исследовались зависимости приобретаемых оптических свойств материала от параметров УФ облучения.

2.1 Исследование формирования наночастиц CdS в пленках ПММА/TEDBCd под воздействием непрерывного УФ излучения на 365 нм при различных температурах

Схема эксперимента для изучения кинетики оптического поглощения пленки ПММА/TEDBCd под воздействием УФ излучения приведена на рис. 2.1. Исследуемая полимерная пленка зажималась между двумя кварцевыми пластинами диаметром 40 мм и толщиной 5 мм, которые помещались внутрь металлического цилиндра с нагревателем. Благодаря высокой теплопроводности кварцевого стекла температуры стекла и образца близки, кроме этого такое стекло не поглощает УФ излучение. Однако измерение температуры образца (стекла) контактным методом, например, при помощи термопары, оказывается достаточно трудным в такой системе из-за значительного перепада температур между поверхностью стекла и окружающим воздухом. В этих условиях измерение температуры образца с помощью термопары дает значения до 10-15 °С меньше реальных. Для решения этой проблемы была применена ИК камера Optris PI400. При этом на поверхность стекла наклеивалась специальная пленка с известным значением коэффициента излучения $\varepsilon=0.95$. На тепловизор считывалась температура этой пленки, равная температуре стекла термостата. Погрешность измерения температуры таким методом, согласно паспортным данным тепловизора, может достигать 2 °С.

Излучение светодиода через систему линз попадало на образец в форме пятна равномерной освещенности диаметром примерно 6 мм. Интенсивность излучения светодиода была предварительно откалибрована с помощью измерителя мощности. В процессе экспериментов контроль спектра УФ излучения производился с помощью спектрометра. Через оптическое волокно улавливалась часть излучения, не попадающая на образец, спектр этого излучения интегрировался по времени для вычисления экспозиции. Стабилизация оптической выходной мощности такого светодиода требует достаточного охлаждения. В данном эксперименте было реализовано наиболее простое воздушное охлаждение, при этом в ходе облучения мощность светодиода из-за его нагрева уменьшалась не более чем на 10% от исходной.

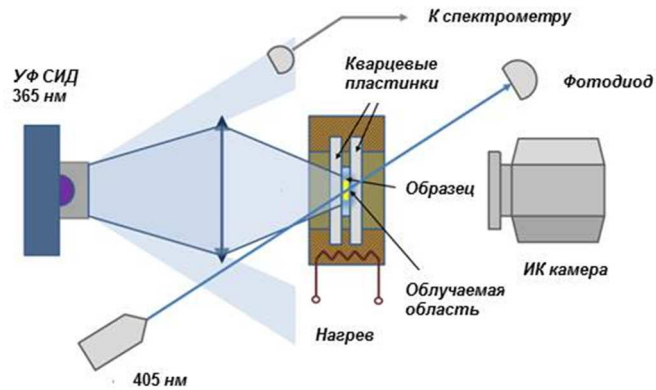


Рис 2.1. Схема эксперимента по измерению зависимости наведенного поглощения от УФ-экспозиции.

В ходе эксперимента измерялось оптическое поглощение пленки на длине волны 405 нм. Для этого луч лазерного диода (405 нм) проходил через облучаемую область образца, далее регистрировался фотодиодом. Для измерения поглощения источник УФ выключался, чтобы не создавать дополнительную засветку фотодиода. Таким образом исследовалась зависимость оптического поглощения пленки на 405 нм от УФ экспозиции. При этом управляемыми параметрами в эксперименте являлись температура образца и интенсивность УФ излучения.

Для данного эксперимента по кинетике фотоиндуцированного формирования наночастиц CdS использовались пленки ПММА с растворенным в них прекурсором TEDBCd, массовое содержание которого составляло 5%. Толщина пленки составляла примерно 200 мкм.

Измерения оптической плотности проводились при температурах 90 °С, 100 °С, 110 °С. При температурах выше 80 °С пленка слегка размягчается и приклеивается к стеклам, обеспечивая, таким образом, хороший тепловой и оптический контакт. При комнатной температуре для обеспечения контакта между стеклами дополнительно добавлялась капля дистиллированной воды. Эксперимент был проведен для двух значений средней интенсивности УФ излучения: 400 мВт/см² и 230 мВт/см². Меньшее значение получалось при ослаблении света фиолетовыми светофильтрами НС-7 и НС-8, так что форма спектра излучения практически не менялась. На рис. 2.2 представлены полученные зависимости оптической плотности пленки на 405 нм от экспозиции для различных случаев. Из этих результатов видно, что для данной температуры оптические свойства фотоиндуцированного нанокompозита зависят преимущественно от экспозиции. Одна и та же доза облучения может быть набрана как с большей, так и с меньшей интенсивностью. При этом спектры оптической плотности пленок практически одинаковы (см. рис. 2.3). Следует, однако, иметь в виду, что высокая интенсивность может приводить к дополнительному прогреву пленки, при этом такой эффект практически не отразится на регистрируемой прибором температуре кварцевой пластинки. Из рисунка также видно, что зависимости оптической плотности от экспозиции практически линейны, за исключением начального участка. Можно предположить, что отличающееся поведение графиков при малых значениях экспозиции связано с начальными этапами формирования нанокластеров сульфида кадмия, когда они настолько малы, что еще не поглощают фотоны с длиной волны 405 нм.

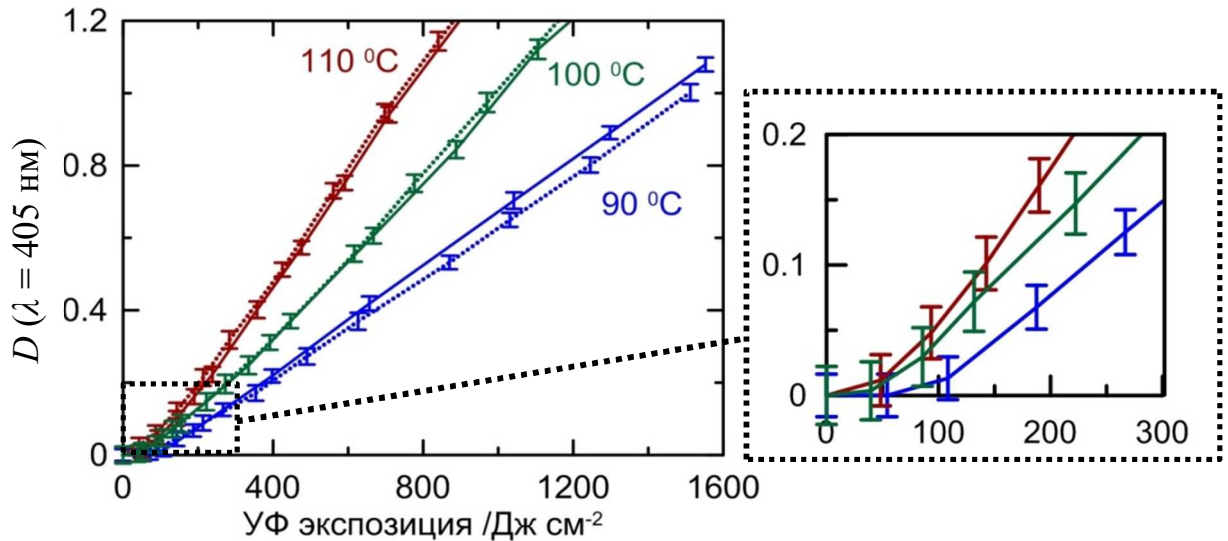


Рис. 2.2. Оптическая плотность пленки ПММА/TEDBCd с массовой долей прекурсора 5% на длине волны 405 нм в зависимости от УФ-экспозиции. Представлены измерения для различных температур и для двух значений интенсивности: 400 мВт/см² (сплошные линии) и 230 мВт/см² (пунктирные линии). Дополнительно приведено увеличенное изображение при малых значениях экспозиции.

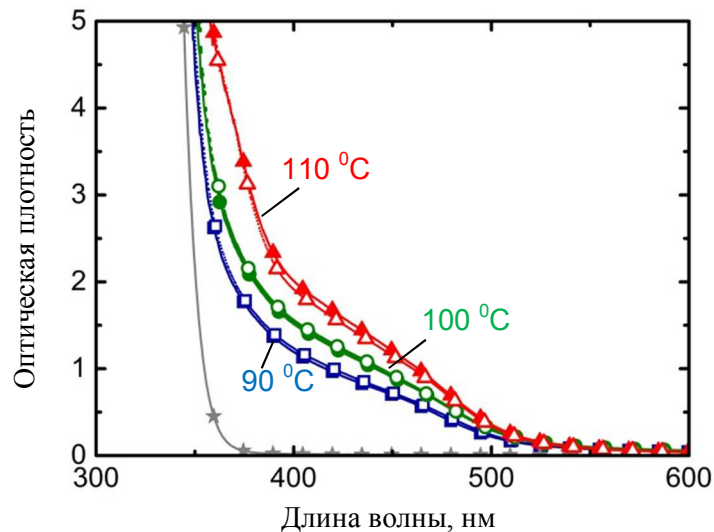


Рис. 2.3. Спектры оптического поглощения пленки ПММА/TEDBCd с массовой долей прекурсора 5% после УФ-облучения с экспозицией 1.5 кДж/см² при температурах 90 °С, 100 °С, и 110 °С. Спектры после облучения с интенсивностью 400 мВт/см² изображены сплошными линиями с закрашенными символами, с интенсивностью 230 мВт/см² – пунктирными с незаполненными символами. Серая линия – спектр поглощения необлученной пленки.

Оценим примерный размер непоглощающих частиц CdS. Для сферических квантовых точек эффективная ширина запрещенной зоны (разница энергий основного состояния электронов и дырок) выражается следующим образом [90]:

$$E = E_{g0} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} \quad (2.1)$$

Здесь E_{g0} – ширина запрещенной зоны полупроводника, для сульфида кадмия $E_{g0} = 2.42$ эВ, R – радиус частицы, μ – приведенная масса носителей заряда, $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$, где m_e, m_h – массы электронов и дырок соответственно ($m_e = 0.2m_0, m_h = 0.7m_0$ – [91]), ε – диэлектрическая проницаемость полупроводника ($\varepsilon = 5.7$). Поглощение частицей фотонов с длиной волны 405 нм соответствует значению энергии $E = 3.06$ эВ. Отсюда можно найти минимальный радиус частицы, поглощающей свет на этой длине волны:

$$R^* = \frac{\pi^2 \hbar^2 \varepsilon}{1.8 \mu e^2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{2\pi^2 \hbar^2 \varepsilon^2}{1.786^2 \mu e^4} (E - E_{g0})} \right)^{-1}. \quad (2.2)$$

Таким образом, радиус поглощающей частицы должен быть больше 1.59 нм. Рост таких наночастиц требует определенного времени, что и видно на графике как задержка возрастания оптической плотности в начале процесса. Рост оптического поглощения можно связать с увеличением размеров частиц CdS.

Спектры люминесценции облученных областей соответствуют спектрам наночастиц CdS. Следует отметить, что люминесцентные свойства сильно зависят от условий на поверхности наночастиц [92], [93], поэтому можно говорить лишь о качественном соответствии. Эволюция спектра фотолюминесценции при малых временах облучения демонстрирует сдвиг максимума спектра в длинноволновую область (Рис. 2.4), что соответствует процессам роста наночастиц [94]. Так при экспозиции 75 Дж/см^2 максимум спектра соответствует 475 нм, а при 1.5 кДж/см^2 – 510 нм.

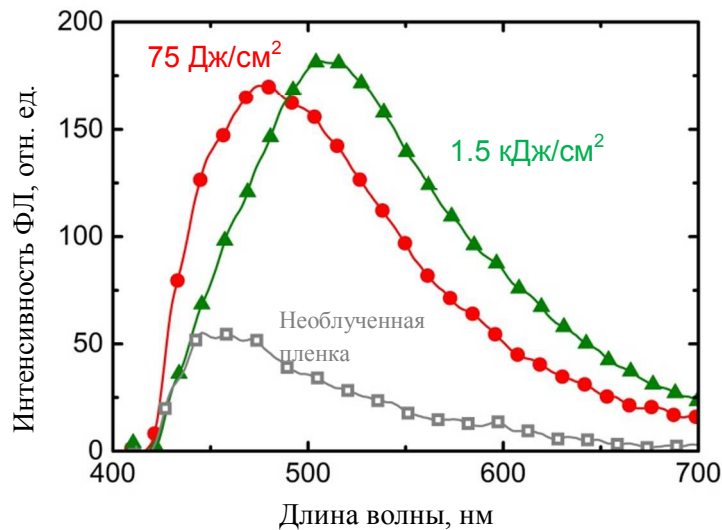


Рис. 2.4. Спектры фотолюминесценции пленки ПММА/ТЕДВСд с массовой долей прекурсора 5%: необлученная пленка, облучение в течение 3 мин (экспозиция 75 Дж/см^2) при 100°C , облучение в течение 60 мин (экспозиция 1.5 кДж/см^2) при 100°C . Возбуждение ФЛ на длине волны 405 нм.

Фотоиндуцированное формирование наночастиц CdS – сложный процесс, включающий в себя разрушение молекул прекурсора и последующий рост наночастиц с участием диффузионных процессов. Следует отметить, что здесь разрушение прекурсора и рост частиц нельзя разделить во времени, как например, в случае HAuCl_4 в качестве прекурсора золота [25]. Для доказательства этого утверждения был проведен отжиг при 90°C предварительно облученных при комнатной температуре пленок. В этом случае

изменение оптических свойств оказалось незначительным по сравнению с УФ облучением при температуре 90 °С.

Нами было показано, что возможно также и фотоиндуцированное формирование наночастиц CdS в образцах, полученных с помощью объемной полимеризации [10А]. Мы провели облучение образца ПММА, содержащего 7% TEDBCd с помощью светодиода через шаблон (рис. 2.5а,б). Образец представляет собой диск диаметром 12 мм и толщиной около 1.5 мм. Представлены также спектры фотолюминесценции, измеренные в облученной и необлученной областях (рис. 2.5в).

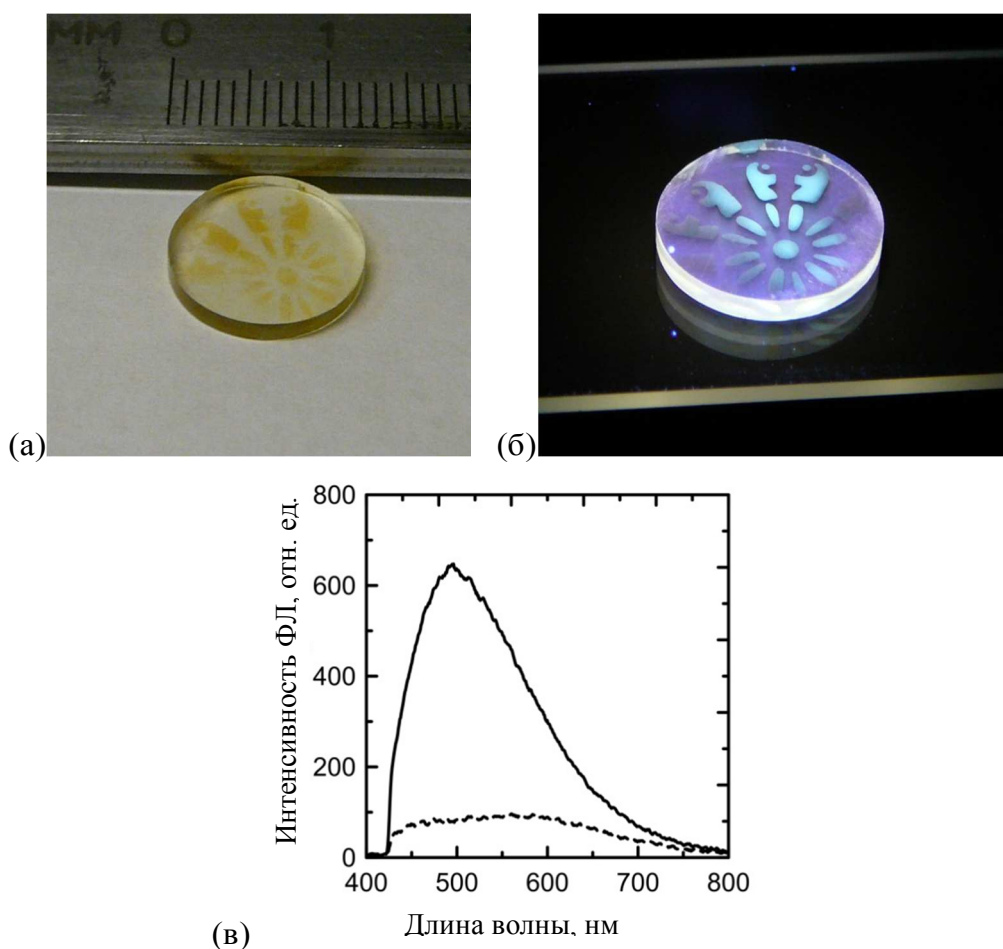


Рис. 2.5. Фотоиндуцированный люминесцентный рисунок, полученный с помощью УФ светодиода в блочном образце ПММА с 7% TEDBCd: (а) в видимом свете; (б) в УФ свете. (в) - Спектры ФЛ, снятые с облученной (сплошная линия) и необлученной (пунктирная линия) областей.

2.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследования на электронном микроскопе были проведены в Институте физики микроструктур РАН с использованием оборудования центра «Физика и технология микро- и наноструктур».

Размер частиц, формируемых в результате совместного действия УФ и повышенной температуры, а также их кристаллическая структура определялись методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для этого использовался микроскоп

LIBRA 200 MC (Carl Zeiss AG, Germany), работающий при ускоряющем напряжении 200 кВ, с информационным пределом разрешения 0.12 нм. Образцы для исследований подготавливались следующим образом. После облучения и проведения оптических измерений облученная часть пленки вырезалась и растворялась в толуоле (3% полимерного композита, 97% растворителя). Далее раствор наносился на свежий скол кристалла KCl на центрифуге с частотой вращения 1500 об/мин. Толщина получающейся пленки составляла 100-200 нм. Сверху на эту пленку с целью придания ей необходимой механической прочности наносилось углеродное покрытие толщиной 15-20 нм. Затем пленка полимера отделялась в воде от кристалла соли и наносилась на медную сетку для электронного микроскопа. Для ПЭМ высокого разрешения (ВР ПЭМ) требовалось дополнительно уменьшить толщину пленки, чтобы толщина образца не превышала нескольких десятков нм. С этой целью проводилась дополнительная обработка мягкой кислородной плазмой (Evactron 25/45 De-Contaminating RF Plasma Cleaning System).

На рис. 2.6 приведены микрофотографии для пленок ПММА/ТЕDVCd с массовой долей прекурсора 5%. Для сравнения приведены изображения необлученного (рис. 2.6а) и облученного (рис. 2.6б) образцов. После облучения в образце появляются как отдельные частицы, так и их скопления (обозначены стрелками на микрофотографии). Размер наиболее крупных скоплений достигает нескольких десятков нанометров. На рис. 2.7 также приведена темнопольная микрофотография облученного образца. На ней в виде светлых пятен наблюдаются когерентно рассеивающие наночастицы полупроводника. Размеры образующихся полупроводниковых включений могут оцениваться как исходя из светлопольного изображения, так и из темнопольного. При этом результаты будут отличаться (рис. 2.8): в светлом поле видны как отдельные частицы, так и скопления, в темном поле видны только когерентно рассеивающие области.

Для наиболее крупных частиц удается получить микрофотографии высокого разрешения (рис. 2.9). На них были обнаружены частицы, измеренные расстояния между плоскостями кристаллической решетки в которых равны 0.36 и 0.32 нм, что соответствует плоскостям (100) и (101) гексагональной решетки сульфида кадмия.

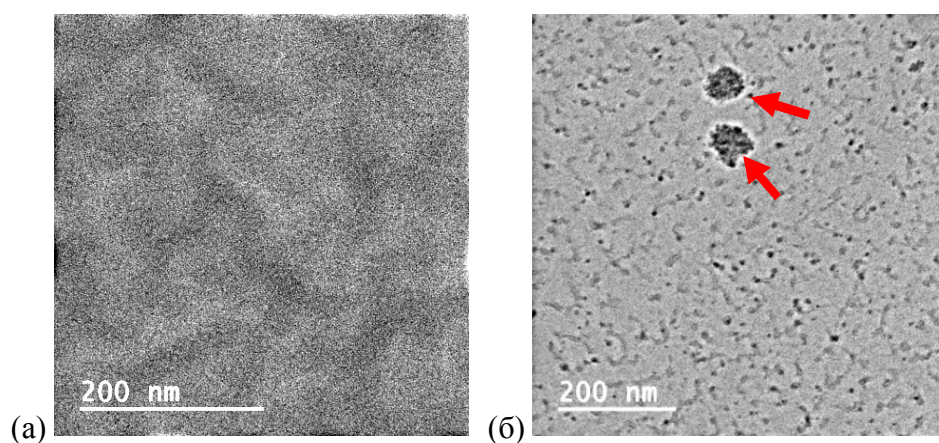


Рис. 2.6. ПЭМ микрофотографии тонких пленок ПММА/ТЕDVCd с массовой долей прекурсора 5%: (а) - необлученный образец и (б) - после УФ воздействия с экспозицией 2.3 кДж/см^2 (2 часа, 320 мВт/см^2) при температуре $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Стрелками обозначены скопления наночастиц.

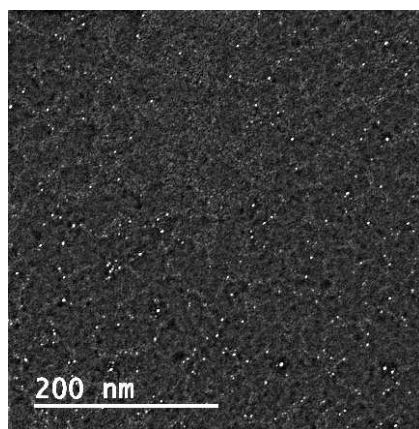


Рис. 2.7. Темнопольное изображение облученного образца.

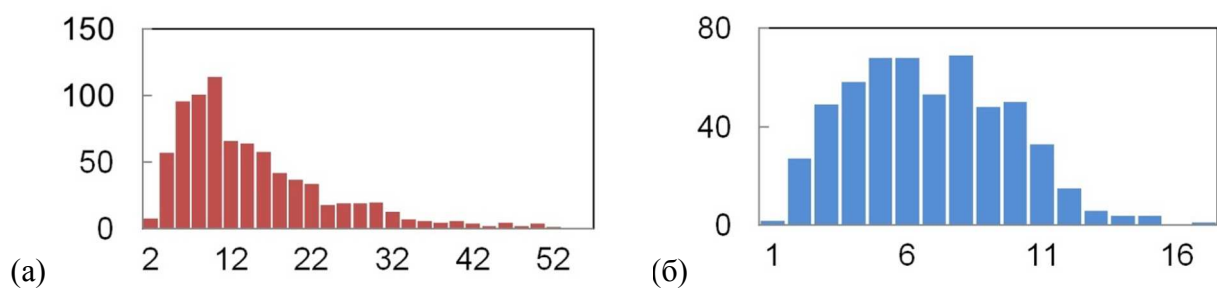


Рис. 2.8. Гистограммы распределения частиц по размерам, полученные из ПЭМ изображений облученного образца в светлом (а) и темном (б) поле.

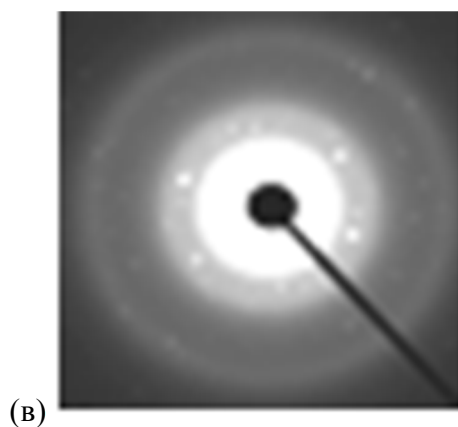
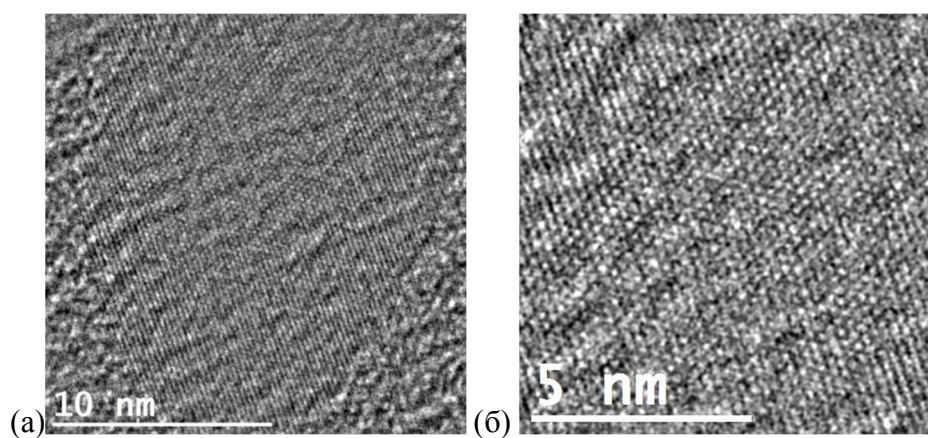


Рис. 2.9. (а,б): ПЭМ микрофотографии высокого разрешения частиц CdS, (в): изображение, полученное в результате микродифракции электронов.

На рис. 2.10 также приведены микрофотографии скоплений наночастиц, полученных в результате УФ облучения пленок ПММА, содержащих 20% TEDBCd. На этих снимках также отмечены межплоскостные расстояния 0.32 нм и 0.36 нм. Оптические свойства таких пленок здесь не приводятся, так как они не отличаются достаточной прозрачностью.

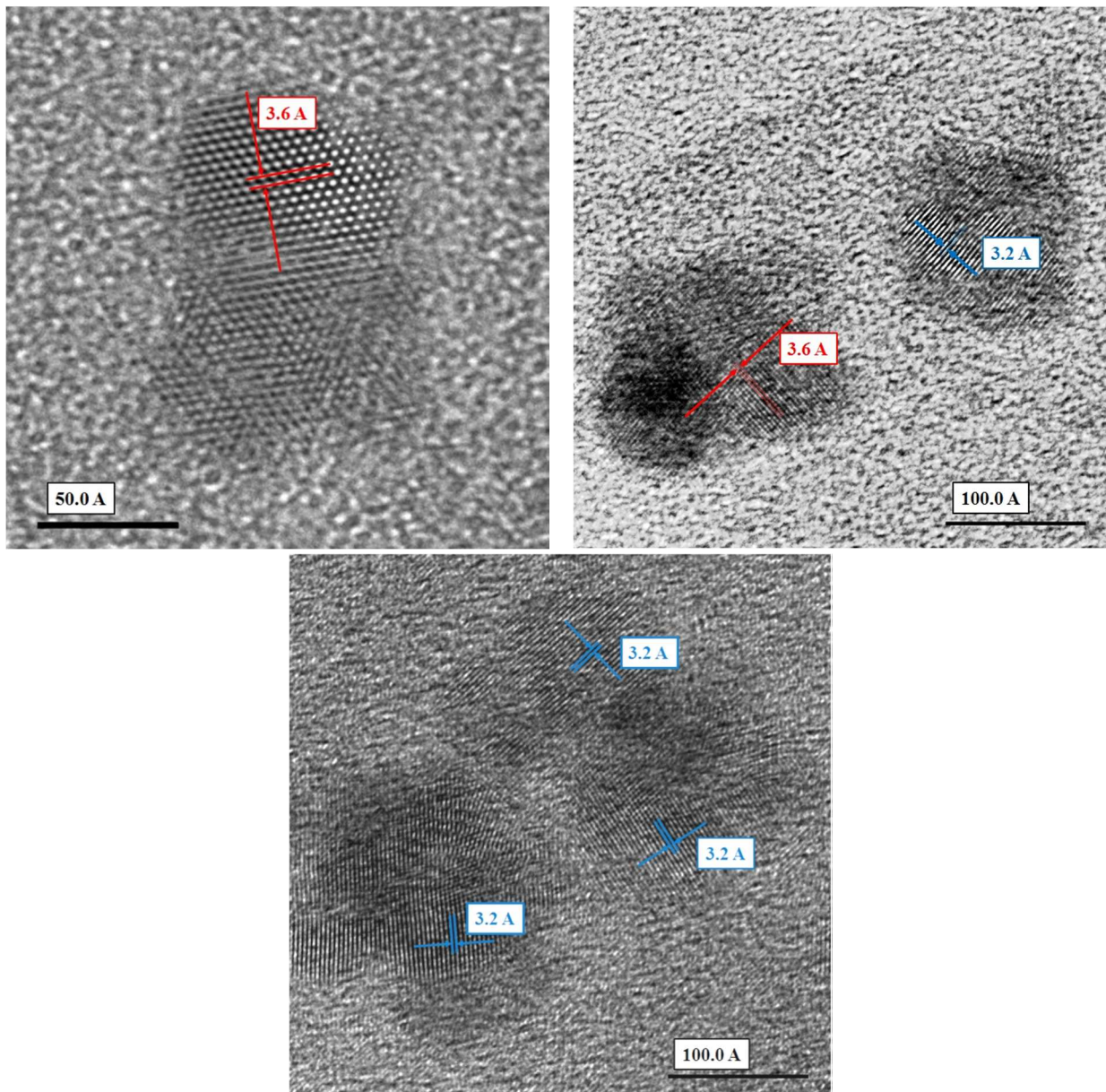


Рис. 2.10. Серия микрофотографий высокого разрешения частиц CdS, сформированных УФ облучением пленок ПММА/TEDBCd с массовым содержанием прекурсора 20%.

2.3 Исследование изменения оптического поглощения материала в процессе облучения. Восстановление распределения частиц по размерам из спектров оптического поглощения

В описанном выше эксперименте по исследованию изменения оптического поглощения ПММА/TEDBCd при УФ воздействии измерение поглощения производилось только на одной длине волны 405 нм. Однако более информативным было бы измерение спектра оптического поглощения в широком диапазоне длин волн. Для этого

использовался белый светодиод STW9C2PB-S Cool White (Seoul Semiconductor, Корея). Светодиоды этого типа, выпущенные компанией Seoul Semiconductor в 2017 году, имеют спектр, более подходящий для таких целей, чем у обычных белых светодиодов. В частности, для возбуждения люминофора в них используются фиолетовые светодиоды (405 нм), а не синие, что расширяет спектральный диапазон. Использование других люминофоров дает более плавный спектр в видимом диапазоне, что также удобно для измерений. Дополнительно в наших измерениях спектр расширяется в УФ область до 370 нм за счет использования УФ светодиода, которым облучается образец. Его интенсивность для снятия спектра уменьшается нейтральными фильтрами до необходимого уровня.

Изображение пятна измеряющего пропускание света переносится линзой на вход оптического волокна спектрометра. Спектр проходящего при измерениях через образец света регистрируется спектрометром (Ocean Optics QE65Pro). Таким образом, можно измерять изменение поглощения пленки при ее облучении в диапазоне 370 – 700 нм. Описанная система позволяет проводить измерения, оставляя исследуемый образец на месте, не вынимая его из нагревателя. Это увеличивает корректность эксперимента, что особенно важно при изучении фотоиндуцированных процессов при повышенной температуре, так как исключает влияние охлаждения и нагревания для проведения измерений на спектрофотометре. Кроме этого, здесь отсутствуют погрешности, вызванные неточной установкой образца в систему для облучения, так как измерения производятся всегда в одном и том же месте.

Схема эксперимента по оптическому исследованию процессов в полимерных нанокompозитных пленках похожа на схему для эксперимента, описанного ранее, и приведена на рис. 2.11. Для УФ облучения пленок снова используется ультрафиолетовый светодиод с центральной длиной волны 365 нм (NVSU233A). Дополнительное воздушное охлаждение с помощью вентилятора, закрепленного на радиаторе светодиода, обеспечивает постоянство спектра и выходной мощности диода на протяжении всего времени облучения. Исследуемый образец размещается в термостате между двумя прозрачными в ультрафиолете и отводящими тепло кварцевыми стеклами.

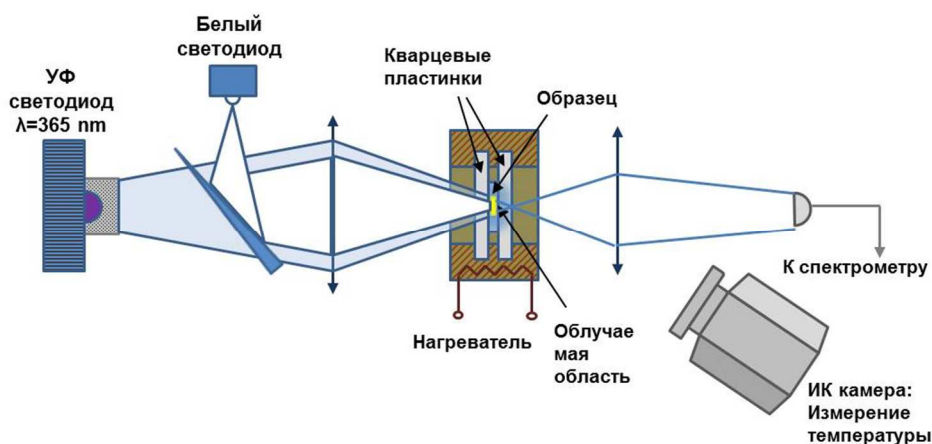


Рис. 2.11. Схема установки для облучения пленок и измерения спектров поглощения.

Изменение оптической плотности образца вычисляется из измеренного спектра $S(\lambda)$ прошедшего излучения следующим образом: $\Delta D = -\ln(S(\lambda)/S_0(\lambda))$. Здесь $S_0(\lambda)$ – спектр проходящего через образец излучения до начала процесса облучения.

Для проверки правильности измерения спектров мы измерили поглощение набора цветных стекол толщиной 3 мм каждое и сравнили с результатами измерения на спектрофотометре (Shimadzu UV1800). Поглощение фильтров измерялось относительно БС-12 (прозрачный в данном диапазоне, толщина 3 мм). Толщина всех фильтров 3 мм. При значении оптической плотности меньше 6 есть хорошее совпадение между данными полученными на установке и на спектрофотометре (рис. 2.12).

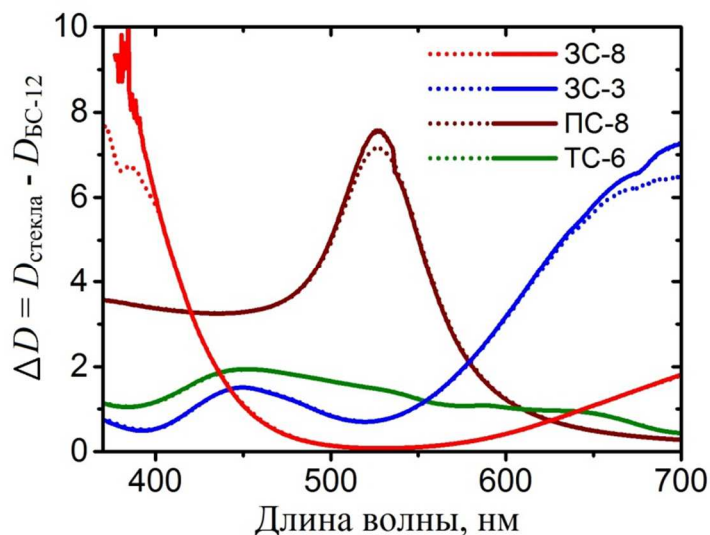


Рис. 2.12. Сравнение спектров оптического поглощения цветных светофильтров. Спектры, полученные с помощью спектрофотометра, изображены сплошными линиями, а с помощью системы светодиод + спектрометр – пунктирными линиями.

Полоса излучения УФ светодиода соответствует краю поглощения пленок ПММА/ТЕДВРСd (см рис. 2.13). Дополнительно была изготовлена тонкая пленка ПММА/ТЕДВРСd на кварцевом стекле, позволяющая измерить спектр оптического поглощения в ультрафиолетовом диапазоне 250-350 нм. Если «толстые» пленки (200 мкм) уже не пропускают такое излучение, то для тонкой пленки можно наблюдать максимум поглощения на длине волны 316 нм. Предположительно, именно он отвечает поглощению прекурсора в полимере. Это подтверждается исчезновением максимума и уменьшением поглощения при облучении образца УФ излучением (1.36 кДж/см^2 при температуре 100°C), что связано, скорее всего, именно с разрушением прекурсора.

Облучение пленок толщиной 200 мкм проводилось с интенсивностью 380 мВт/см^2 при различных значениях температуры. Полученные серии спектров поглощения представлены на рис. 2.14. Такие оптические свойства соответствуют частицам сульфида кадмия, что было показано в работе [2А], в том числе, методами просвечивающей электронной микроскопии. Измерение оптической плотности пленки прямо в процессе облучения позволяет более детально изучить этот процесс. Имея весь набор спектров, можно проследить за изменением оптической плотности на выделенной длине волны (рис. 2.15). Для массивного образца сульфида кадмия ширина запрещенной зоны составляет примерно 2.4 эВ, что соответствует 515 нм. Для длин волн меньше этого значения наблюдается следующая зависимость оптического поглощения от времени облучения: рост поглощения начинается не сразу, а после некоторого «инкубационного периода», далее эта зависимость близка к линейной, затем начинает плавно замедляться. Замедление

процесса при длительном облучении можно объяснить исчерпанием исходного прекурсора в материале, а также экранировкой падающего излучения в приповерхностных слоях образца за счет роста его поглощения. Следовательно, нераспавшийся прекурсор в глубине материала подвергается менее интенсивному облучению, что и приводит к замедлению.

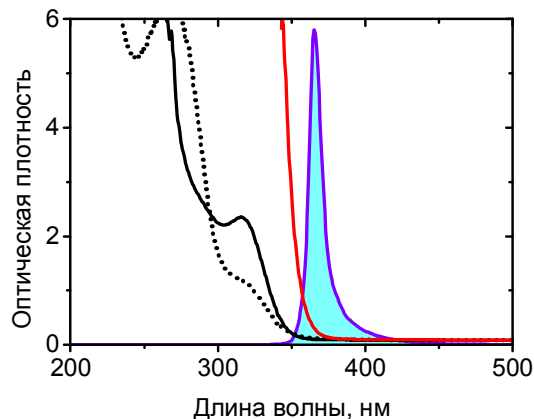


Рис. 2.13. Спектры оптического поглощения пленки ПММА/TEDBCd с массовым содержанием TEDBCd 5%: черная сплошная линия – тонкая пленка на кварцевом стекле, красная сплошная линия – пленка толщиной 200 мкм. Приведен также спектр УФ светодиода. Черная пунктирная линия – спектр оптического поглощения тонкой пленки после УФ облучения при температуре 100 °С в течение 60 мин (экспозиция 1.36 кДж/см²).

Начальная задержка возрастания оптической плотности может быть объяснена с точки зрения размеров образующихся частиц. Для частиц сульфида кадмия нанометровых размеров эффективная ширина запрещенной зоны больше, чем для массивного образца за счет эффектов размерного квантования. Так для каждой длины волны можно определить такую величину, что все частицы большего размера будут поглощать свет на этой длине волны, а меньшего – нет. Таким образом, основной этап роста оптической плотности начинается с момента образования частиц необходимого размера. Так как этот размер больше для более длинных волн, то и начинается этот этап тем позже, чем больше выбранная длина волны.

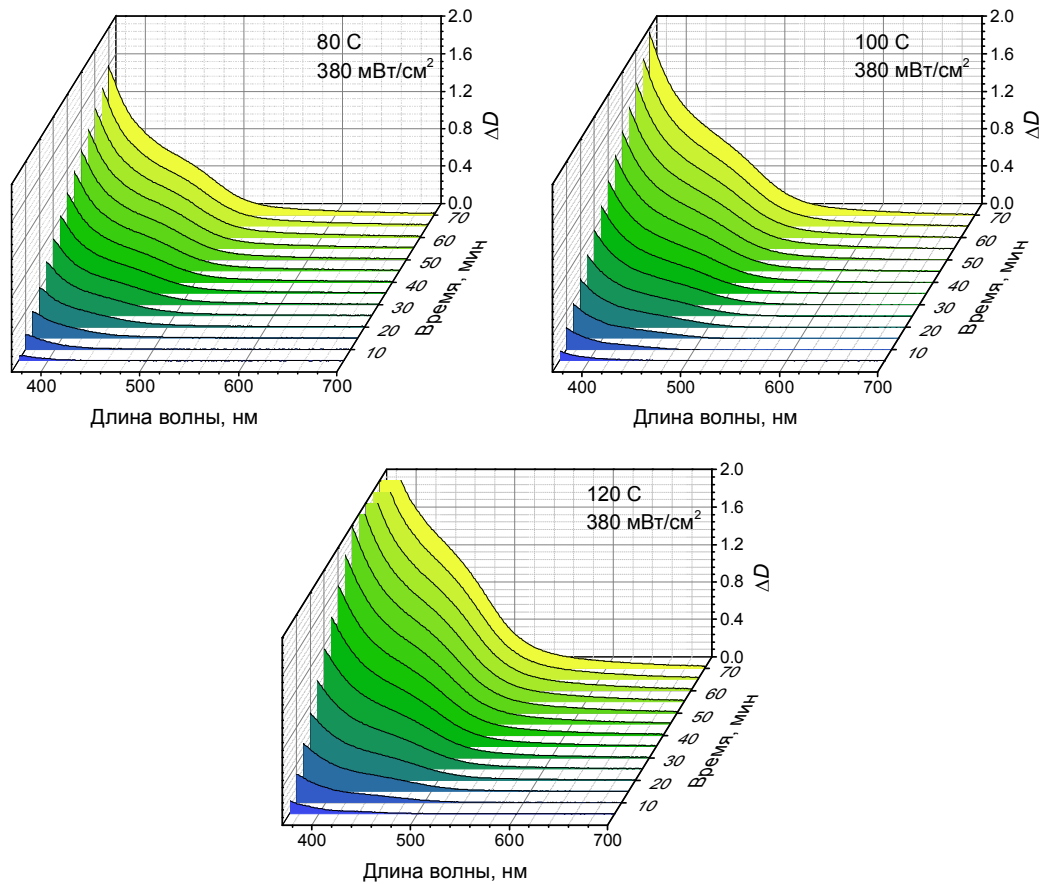


Рис. 2.14. Серия спектров оптического поглощения пленки ПММА/TEDVCd (5 масс %) под воздействием УФ излучения (380 мВт/см^2) при различных температурах.

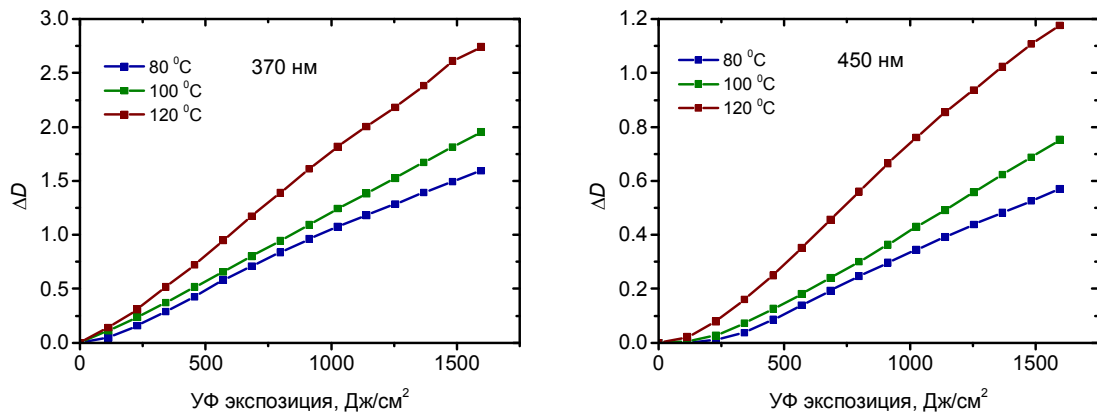


Рис. 2.15. Зависимость оптической плотности пленок ПММА/TEDVCd на некоторых длинах волн от УФ экспозиции при различных температурах

В полупроводниковых наночастицах размерное квантование уровней приводит к увеличению эффективной ширины запрещенной зоны. В результате край оптического поглощения квантовых точек соответствует меньшему значению длины волны, чем в случае объемного полупроводника. Выражение для энергии первого возбужденного состояния в сферической квантовой точке имеет вид (см (2.1))

$$E_g(R) \approx E_{g0} + \frac{A_1}{R^2} - \frac{A_2}{R}. \quad (2.3)$$

Здесь для CdS $A_1 = \pi^2 \hbar^2 / (2\mu) \approx 2.36 \text{ эВ} \cdot \text{нм}^2$, $A_2 = 1.786e^2 / \varepsilon \approx 0.46 \text{ эВ} \cdot \text{нм}$, E_{g0} - ширина запрещенной зоны объемного полупроводника, R - радиус частицы, μ - приведенная масса электрона и дырки, ε - диэлектрическая проницаемость полупроводника. Таким образом, второе слагаемое - результат размерного квантования, а третье - поправка за счет кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой в квантовой точке.

Измеренные спектры оптического поглощения позволяют в некоторых приближениях получить распределение частиц CdS по размерам.

Длина волны, соответствующая ширине запрещенной зоны CdS $\lambda_{gap} = 513 \text{ нм}$. Тогда

$$E_{g0} = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda_{gap}}$$

Размер частицы, для которой первое возбужденное состояние соответствует фотону с длиной волны λ

$$R(\lambda) = \frac{2A_1/A_2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4A_1(E_g(\lambda) - E_{g0})}{A_2^2}}} = \frac{2A_1/A_2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4A_1E_{g0}}{A_2^2} \left(\frac{\lambda_{gap}}{\lambda} - 1 \right)}} \quad (2.4)$$

Длина волны, соответствующая краю поглощения для частицы с радиусом r

$$\bar{\lambda}(r) = \lambda_{gap} E_{g0} \left(\frac{A_1}{r^2} - \frac{A_2}{r} \right)^{-1} \quad (2.5)$$

Рассмотрим следующее приближение. Если $r < R(\lambda)$, то будем считать такую частицу прозрачной для света с длиной волны λ . Если радиус частицы $r > R(\lambda)$, то мы считаем, что она поглощает свет с сечением, определяемым первым слагаемым ряда в теории Ми [95], при этом оптические константы соответствуют значениям для объемных образцов:

$$\sigma_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi n_m^2} \text{Im} \left\{ -2x^3 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right) \left[1 + \frac{3}{5}x^2 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} - i \frac{2}{3}x^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} + \dots \right] + \frac{x^5}{15} (\varepsilon - \varepsilon_m) - \frac{x^5}{3} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{2\varepsilon + 3\varepsilon_m} \right) + \dots \right\}. \quad (2.6)$$

Здесь оптические константы соответствуют значениям для массивного полупроводника. В формуле (2.6) $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ комплексная диэлектрическая проницаемость полупроводника.

Пусть $n = n' + in''$ - комплексный показатель преломления. Например, на длине волны 405 нм для гексагональной формы CdS могут быть взяты следующие значения: $n'_\perp = 2.6$, $n''_\perp = 0.47$, $n'_\parallel = 2.35$, $n''_\parallel = 0.58$ [96]. Следовательно, $|n_\perp| = 2.64$, $|n_\parallel| = 2.42$. Так как мы рассматриваем частицы диаметром менее 10 нм, то $\frac{2\pi|n|a}{\lambda} \ll 2\pi$, где n может быть как n_\perp , так и n_\parallel . Таким образом, каждая частица может рассматриваться в квазистатическом приближении. Обозначим n_m - показатель преломления ПММА ($n_m \approx 1.5$), $\varepsilon_m = n_m^2$ - диэлектрическая проницаемость ПММА, $x = \frac{2\pi n_m}{\lambda}$ - малый параметр. В данном случае важно только первое слагаемое ряда

$$\sigma = \frac{18\pi}{\lambda} V \frac{n_m \varepsilon'' \varepsilon_m}{(\varepsilon' + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon''^2} \quad (2.7)$$

Это выражение пропорционально объему частицы, а значит, и количеству отдельных пар элементов Cd-S в этой частице. Поэтому можно ввести сечение поглощения $\sigma_C(\lambda)$ на один «элемент» CdS в составе полупроводниковой частицы:

$$\sigma_C = \frac{18\pi}{\lambda} v_{CdS} \frac{n_m \varepsilon'' \varepsilon_m}{(\varepsilon' + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon''^2} \quad (2.8)$$

Объем, приходящийся на этот «элемент» $v_{CdS} = 5 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$.

Значения для действительных и мнимых частей $\varepsilon_{\perp}(\lambda)$ и $\varepsilon_{\parallel}(\lambda)$ [96] для гексагональной решетки CdS использовались для расчета $\sigma_{C\perp}(\lambda)$ $\sigma_{C\parallel}(\lambda)$ и далее полученные сечения поглощения усреднялись. Наличие гексагональной решетки было подтверждено ранее с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. В результате зависимость $\sigma_C(\lambda)$ имеет вид, представленный на рис. 2.16.

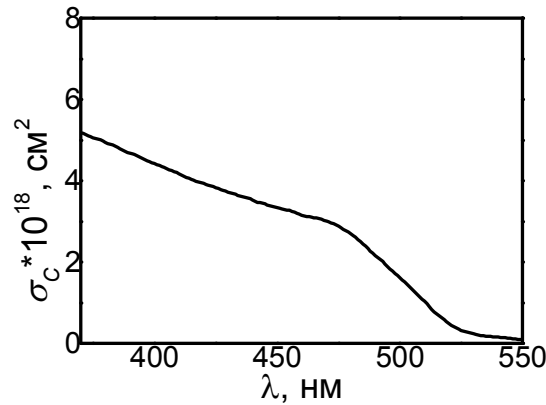


Рис. 2.16. Сечение поглощения на единицу CdS, рассчитанное с использованием усредненных данных для оптических констант [96] в соответствии с теорией Ми.

В рассматриваемой модели оптическая плотность на данной длине волны может быть вычислено по формуле:

$$D(\lambda) = \int_{R(\lambda)}^{\infty} f(r) \frac{4\pi}{3v_{CdS}} r^3 \sigma_C(\lambda) dr \quad (2.9)$$

Здесь $f(r)$ – функция распределения частиц по размерам. Интегрирование производится по размерам частиц, начиная с минимального радиуса поглощающей данную длину волны частицы. Основным приближением модели является тот факт, что не учитывается зависимость $\sigma_C(\lambda)$ от размера частицы. Рассмотрим это выражение как интегральное уравнение относительно $f(r)$. Обе части можно продифференцировать по параметру (длине волны) и выразить отсюда $f(r)$. Получим

$$f(r) = \frac{\Psi(\bar{\lambda}(r))}{\frac{4\pi}{3v_{CdS}} r^3}, \quad (2.10)$$

где

$$\Psi(\lambda) = D(\lambda) \frac{\frac{\partial \sigma_C(\lambda)}{\partial \lambda} \frac{1}{\sigma_C(\lambda)} - \frac{\partial D(\lambda)}{\partial \lambda} \frac{1}{D(\lambda)}}{\sigma_C(\lambda) \frac{\partial R(\lambda)}{\partial \lambda}} \quad (2.11)$$

Для дифференцирования данные для $D(\lambda)$ и $\sigma_c(\lambda)$ аппроксимируются полиномами четвертого и шестого порядков в диапазоне длин волн от 380 до 520 нм. При этом из измеренных спектров поглощения вычитается рассеяние (рис. 2.17). Интенсивность рассеяния предполагается обратно пропорциональной четвертой степени длины волны и подбирается в диапазоне от 550 нм, где CdS не поглощает для любого размера частиц. Найденное таким образом распределение $f(r)$ для нескольких моментов времени облучения представлено на рис. 2.18. Несмотря на достаточно грубые приближения, сделанные для расчета, полученные распределения достаточно адекватно отражают рост полупроводниковых частиц внутри полимерной матрицы.

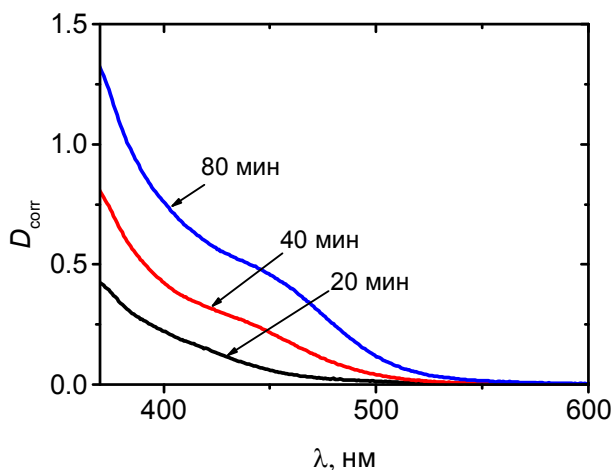


Рис. 2.17. Спектры оптического поглощения пленки ПММА/TEDVCd с массовой долей прекурсора 5% при УФ облучении в течение 20 мин (черная линия), 40 мин (красная линия), 80 мин (синяя линия). Интенсивность УФ воздействия 400 мВт/см^2 (светодиод 365 нм), температура образца $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Дополнительно из спектров поглощения вычтено рассеяние света, пропорциональное λ^{-4} .

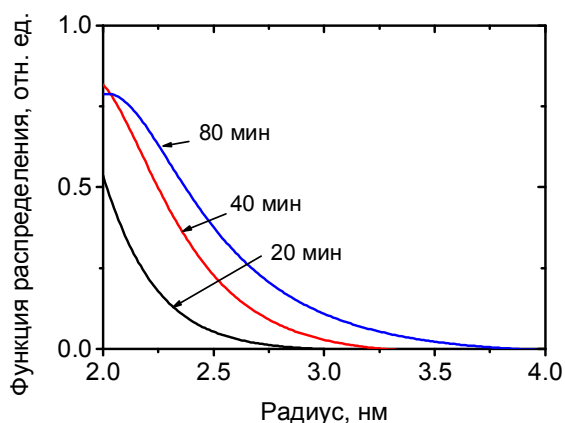


Рис. 2.18. Распределение частиц CdS по размерам, вычисленное на основе спектров оптического поглощения пленок ПММА/TEDVCd при УФ облучении. Температура, при которой происходит воздействие $90 \text{ }^\circ\text{C}$, интенсивность УФ воздействия 400 мВт/см^2 . Функция распределения представлена в моменты времени 20 мин, 40 мин, 80 мин.

Заключение к главе 2

Результаты главы 2 рассмотрены в работах [3A],[5A],[9A],[10A],[11A] а также [12A],[13A],[15A],[20A],[21A]. Были исследованы полимерные материалы, состоящие из матрицы ПММА с растворенным в ней соединением кадмия TEDBCd. Такие материалы обладают высокой прозрачностью в видимом диапазоне и являются чувствительными к УФ излучению. При воздействии ультрафиолетового излучения на образцы ПММА/TEDBCd происходит распад прекурсора и формирование в облучаемых областях люминесцирующих наночастиц CdS. Наличие наночастиц и их состав подтверждаются с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Процесс формирования полупроводниковых частиц не сводится к чисто фотохимическому или термическому. Выход фотоиндуцированного процесса зависит от температуры. Для более эффективного роста наночастиц в материале необходим дополнительный нагрев. Этот нагрев может создаваться, в том числе, самим источником излучения за счет поглощения света в образце. В процессе работы была разработана методика эксперимента для исследования изменения оптических свойств фотоиндуцированного материала при независимо контролируемых интенсивности излучения и температуре образца. Получено, что при заданной температуре и различных интенсивностях УФ воздействия результат определяется дозой облучения (экспозицией). Увеличение температуры образца приводит к увеличению оптического поглощения в результате воздействия с той же экспозицией. Рост оптической плотности материала на выбранной длине волны происходит с задержкой относительно начала процесса УФ облучения. Предполагается, что этот временной интервал связан с начальным этапом роста наночастиц, когда они прозрачны на данной длине волны.

Далее представлена методика, разработанная для исследования оптических свойств прозрачных материалов в процессе фотохимической реакции. Таким образом можно проводить измерения спектров оптического поглощения *in-situ* при УФ воздействии на материал, и также в термостате при фиксированной температуре. В качестве источника УФ излучения был использован мощный УФ светодиод, а в качестве источника широкополосного излучения для спектральных измерений – белый светодиод. Применение в качестве источника света белого светодиода в комбинации с УФ светодиодом позволяет измерять спектр оптического поглощения в ближнем УФ и видимом диапазоне. Использование мощных УФ светодиодов для облучения материала и белых светодиодов для спектральных измерений предоставляет возможность миниатюризации и упрощения экспериментальной установки. Полученные наборы спектров в разные моменты времени важны для понимания механизмов формирования фотоиндуцированных сред и построения теоретических моделей роста наночастиц в полимерных матрицах.

Полученные данные позволяют в некоторых приближениях найти распределение формирующихся в материале наночастиц по размерам и сделать выводы о процессах фотоиндуцированной модификации материала.

Глава 3. Теоретическая модель фотоиндуцированного формирования частиц CdS внутри полимерной матрицы

В данной главе представлена теоретическая модель роста полупроводниковых наночастиц внутри полимерной матрицы под воздействием непрерывного УФ излучения. В соответствии с приведенными в главе 2 результатами учитывается зависимость оптических свойств образца от дозы УФ излучения. Также принимается во внимание зависимость оптического поглощения наночастиц от их размеров, проявляющаяся в эксперименте как «запаздывание» роста оптической плотности при облучении. Полученные теоретические результаты затем сравниваются с экспериментально измеренными зависимостями оптической плотности исследуемых образцов от УФ экспозиции.

3.1 Основные уравнения

Будем считать, что прекурсор с концентрацией молекул A растворен в полимерной матрице, в начальный момент времени $A(t=0) = A_0$. При воздействии на такой материал ультрафиолетового излучения с интенсивностью I (в фотонах на см^2) происходит разрушение прекурсора. Уравнение для концентрации прекурсора A :

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -\eta_A \sigma_A A I, \quad A(t=0) = A_0. \quad (3.1)$$

Здесь σ_A – сечение поглощения света молекулами прекурсора, η_A – эффективность разрушения молекул на один поглощенный фотон, $\eta_A < 1$. Будем считать, что в результате такого распада из молекулы прекурсора выделяется «мономер» - пара атомов Cd-S. Также будем считать, что «мономеры» не растворимы в полимерной матрице, то есть наночастицы образуются как зародыши новой фазы и критический размер зародыша при рассматриваемом фазовом переходе [97] равен 1 мономеру. Концентрацию этих мономеров обозначим B . При гетерогенном росте полупроводниковых наночастиц их формирование происходит вокруг уже имеющихся в материале центров конденсации, концентрация которых B_0 . B_0 – это количество именно свободных центров конденсации, вблизи которых еще нет мономеров. Поэтому эта величина может только уменьшаться от начального значения B_{00} за счет конденсации на центрах частиц B .

$$\frac{\partial B_0}{\partial t} = -K_{0,1} B_0 B, \quad B_0(t=0) = B_{00}, \quad B(t=0) = 0. \quad (3.2)$$

$K_{0,1}$ – константа реакции.

Центры конденсации, на которых расположилось n мономеров, мы считаем частицами (кластерами) из n элементов и обозначаем их концентрацию B_n . Такие кластеры считаются неподвижными, а их рост обеспечивается присоединением отдельных мономеров. Уравнение для мономеров выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial B}{\partial t} = \eta_A \sigma_A A I - B \sum_{n=0}^{\infty} K_{n,n+1} B_n - K_{BB} B^2 + D_B \Delta B. \quad (3.3)$$

Здесь первое слагаемое – генерация мономеров в результате разрушения молекул прекурсора, далее сумма ряда – присоединение мономеров к центрам конденсации (при $n = 0$) и к кластерам ($n \geq 1$). Затем идет формирование пар мономеров (гомогенный рост частиц) с константой реакции K_{BB} . Последнее слагаемое описывает диффузию мономеров,

D_B – коэффициент диффузии. $K_{n,n+1}$ – константа реакции присоединения мономера к кластеру из n элементов с последующим формированием кластера из $n+1$ элемента ($B + B_n \rightarrow B_{n+1}$).

Серия уравнений для роста кластеров (изменение концентрации кластеров размера n):

$$\frac{\partial B_n}{\partial t} = K_{n-1,n} B_{n-1} B - K_{n,n+1} B_n B, \quad n = 1, \dots, \infty. \quad (3.4)$$

В предположении диффузионно-контролируемого процесса константы реакции $K_{n,n+1}$ выражаются через размеры частиц и их коэффициенты диффузии [98]:

$$K_{BB} = 16\pi D_B R_B, \quad (3.5)$$

$$K_{n,n+1} = 4\pi D_B (R_B + R_n). \quad (3.6)$$

Размер кластера из n мономеров равен

$$R_n = R_B n^{1/3}. \quad (3.7)$$

$$K_{n,n+1} = 4\pi D_B R_B (1 + n^{1/3}) = \frac{1}{4} K_{BB} (1 + n^{1/3}) \approx \frac{1}{4} K_{BB} n^{1/3}, \quad (n \gg 1), \quad (3.8)$$

где D_B – коэффициент диффузии «мономеров», R_B – радиус «мономера», R_n – радиус кластера размера n . Важным для дальнейшего обстоятельством является то, что процесс, описываемый константой $K_{0,1}$ вообще говоря, не является диффузионно-контролируемым.

Появление частицы из n элементов происходит в результате присоединения мономера к частице из $n-1$ элемента, а ее исчезновение – рост на 1 мономер и формирование частицы размера $n+1$.

Мы рассматриваем задачу с пространственными масштабами изменения концентраций веществ значительно превышающими диффузионную длину мономера, поэтому можем не учитывать слагаемое $D_B \Delta B$. Кроме того, будем рассматривать гетерогенный механизм роста частиц, исключив таким образом образование новых кластеров из двух мономеров, то есть не будем также учитывать слагаемое $K_{BB} B^2$. В результате уравнение (3.3) для концентрации мономеров примет вид:

$$\frac{\partial B}{\partial t} = \eta_A \sigma_A A I - B \sum_{n=0}^{\infty} K_{n,n+1} B_n. \quad (3.9)$$

Все рассматриваемые процессы схематично изображены на рис. 3.1.

В случае, когда лимитирующей стадией процесса является распад прекурсора, накопление мономеров в частицах определяется скоростью разрушения молекул прекурсора, то есть $\partial B / \partial t \approx 0$. Система уравнений для концентраций A , B_0 , B , B_n в результате примет вид (3.10)-(3.13):

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -\eta_A \sigma_A A I, \quad (3.10)$$

$$\eta_A \sigma_A A I - B \sum_{n=0}^{\infty} K_{n,n+1} B_n = 0, \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial B_0}{\partial t} = -K_{0,1} B_0 B, \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial B_n}{\partial t} = K_{n-1,n} B_{n-1} B - K_{n,n+1} B_n B. \quad (3.13)$$

Начальные условия: $A(t=0) = A_0$, $B_0(t=0) = B_{00}$, $B_n(t=0) = 0$.

Из уравнения (3.6) определяется квазиравновесная концентрация мономеров

$$B = \frac{\eta_A \sigma_A A I}{\sum_{n=0}^{\infty} K_{n,n+1} B_n} = - \frac{1}{\sum_{n=0}^{\infty} K_{n,n+1} B_n} \frac{\partial A}{\partial t}. \quad (3.14)$$

Это значение можно подставить в уравнения (3.2) и (3.4):

$$\frac{\partial B_0}{\partial t} = - \frac{K_{0,1} B_0}{\sum_{n=0}^{\infty} K_{n,n+1} B_n} \eta_A \sigma_A A I, \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial B_n}{\partial t} = \frac{(K_{n-1,n} B_{n-1} - K_{n,n+1} B_n)}{\sum_{n=0}^{\infty} K_{n,n+1} B_n} \eta_A \sigma_A A I. \quad (3.16)$$

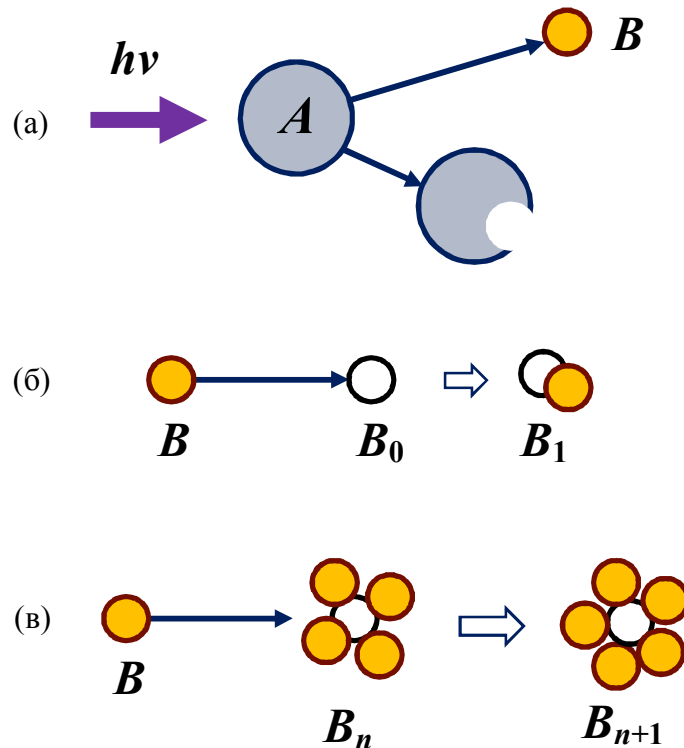


Рис. 3.1. Иллюстрация процессов, описываемых уравнениями (3.1), (3.2), (3.4), (3.9): (а) - распад молекул прекурсора, (б) - гетерогенная нуклеация кластеров, (в) - рост кластеров в результате присоединения «мономеров».

3.2 Распределение нанокластеров по размерам в полимерном слое

Система уравнений (3.10)-(3.13) рассматривается для слоя материала толщины L , левая граница которого соответствует координате $X = 0$, а правая – $X = L$ (рис. 3.2). Таким образом, величины A , I , B_0 , B_n являются функциями координаты X и времени t . $I(X = 0) = I_0$ – интенсивность УФ воздействия на поверхности материала. При продвижении вглубь материала интенсивность уменьшается в результате поглощения света, при этом коэффициент поглощения α также зависит как от координаты, так и от времени, так как определяется концентрацией прекурсора и формирующихся в матрице частиц:

$$\frac{\partial I}{\partial X} = -\alpha(A, \{B_k\}) I. \quad (3.17)$$

Введем переменные:

$$S_0 = A, S_1 = B_0, S_m = B_{m-1} \quad (m > 1).$$

Тогда система уравнений (3.10)-(3.13) будет иметь вид

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = \psi_i(\{S_k\})I, \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial I}{\partial X} = -\alpha(\{S_k\})I. \quad (3.19)$$

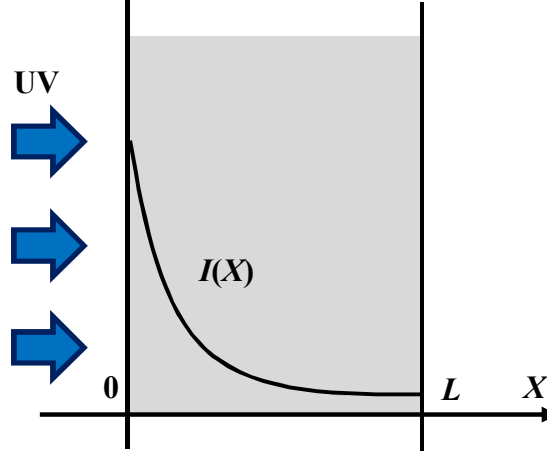


Рис. 3.2. Пояснительный рисунок для рассматриваемой геометрии задачи.

Система (3.18), (3.19) подробно рассмотрена в [99]. Эта система имеет аналитическое решение, которым мы воспользуемся в дальнейшем. Важным свойством системы является то, что решение зависит от экспозиции $E_{exp} = E(X=0) = \int_0^t I(X=0, t) dt$, а не от интенсивности света и времени по отдельности, что соответствует экспериментальным данным (см. Главу 2). Поэтому концентрации A, B, B_n являются функциями E_{exp} .

Пусть C – концентрация всех мономеров, «закрепленных» на центрах конденсации, то есть находящихся в составе кластеров:

$$C = \sum_{n=1}^{\infty} B_n n. \quad (3.20)$$

Тогда в любой точке X

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\partial B_n}{\partial t} n = \sum_{n=1}^{\infty} (K_{n-1,n} B_{n-1} - K_{n,n+1} B_n) B n = \sum_{n=0}^{\infty} K_{n,n+1} B_n B. \quad (3.21)$$

Так как $\eta_A \sigma_A A I - B \sum_{n=0}^{\infty} K_{n,n+1} B_n = 0$ (уравнение для «мономеров» (3.11)), то

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \eta_A \sigma_A A I. \quad (3.22)$$

Следовательно, $\frac{\partial}{\partial t}(A + C) = 0$. Считая, что $B \ll A, C$, имеем $A + C \approx A_0$, а

$C(E) = A_0 (1 - e^{-\eta_A \sigma_A E})$, где E – локальная экспозиция.

Введем функции $G_n = K_{n,n+1} B_n$. Это позволит от бесконечной системы уравнений для B_n (3.16) перейти к системе, где в правой части будет разность величин с соседними индексами:

$$\frac{\partial G_n}{\partial t} = -K_{n,n+1} B (G_n - G_{n-1}). \quad (3.23)$$

Далее перейдем от дискретной координаты n к непрерывной координате z : $G_n(t) \Rightarrow G(z, t)$, $B_n(t) \Rightarrow B(z, t)$. Тогда

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -K(z) B \frac{\partial G}{\partial z}, \quad G(z=0) = K_{0,1} B_0. \quad (3.24)$$

Перейдем к переменным

$$\tau_B = \int_0^t B(t) dt, \quad y = \int_0^z \frac{dz}{K(z)}. \quad (3.25)$$

В этих переменных уравнение для G выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial G(y, \tau_B)}{\partial \tau_B} = - \frac{\partial G(y, \tau_B)}{\partial y}. \quad (3.26)$$

Решение уравнения (3.26) – простая волна $G(y, \tau_B) = G(\tau_B - y)$, $G(y, \tau_B) = 0$ при $\tau_B < y$.

Начальные условия заданы на осях: $G(\tau_B = 0, y \geq 0) = 0$, $G(\tau_B > 0, y = 0) = K_{0,1} B_0(\tau_B)$.

Для $B_0(\tau_B)$ имеется уравнение

$$\frac{\partial B_0}{\partial t} = -K_{0,1} B_0 B, \quad B_0(t=0) = B_{00}, \text{ то есть } \frac{\partial B_0}{\partial \tau_B} = -K_{0,1} B_0.$$

Поэтому

$$B_0(\tau_B) = B_{00} e^{-K_{0,1} \tau_B}. \quad (3.27)$$

Следовательно

$$G(y, \tau_B) = K_{0,1} B_0(\tau_B - y) = K_{0,1} B_{00} e^{-K_{0,1}(\tau_B - y)} \text{ при } \tau_B \geq y, \quad G(y, \tau_B) = 0 \text{ при } \tau_B < y.$$

Отсюда в переменных y, τ_B $B_n(t)$ перейдет в $B(y, \tau_B)$ и будет иметь вид

$$B(y, \tau_B) = \frac{K_{0,1}}{K(y)} B_{00} e^{-K_{0,1}(\tau_B - y)}. \quad (3.28)$$

Отметим, что y – величина, однозначно связанная с размером кластеров (числом «мономеров» в кластере n), а τ_B – с экспозицией E :

$$y = \int_0^z \frac{dz}{K(z)} \approx \frac{4}{K_{BB}} \int_0^z \frac{dz}{z^{1/3}} = \frac{6z^{2/3}}{K_{BB}}, \quad (3.29)$$

$$\tau_B = - \int_0^t \frac{1}{\int_0^\infty K(s) B(s, t) ds} \frac{\partial A}{\partial t} dt = \int_0^E \frac{\eta_A \sigma_A A_0 e^{-\eta_A \sigma_A E}}{\int_0^\infty K(s) B(s, E) ds} dE. \quad (3.30)$$

Поэтому можно выразить концентрацию кластеров размера n как функцию τ_B :

$$B_n(\tau_B) = \frac{4K_{0,1}}{K_{BB} n^{1/3}} B_{00} e^{-\frac{K_{0,1}(K_{BB} \tau_B - 6n^{2/3})}{K_{BB}}}, \quad n \gg 1. \quad (3.31)$$

Таким образом, получаем, что изменение концентрации кластеров размера n со временем выглядит как волна с резким фронтом (рис. 3.3).

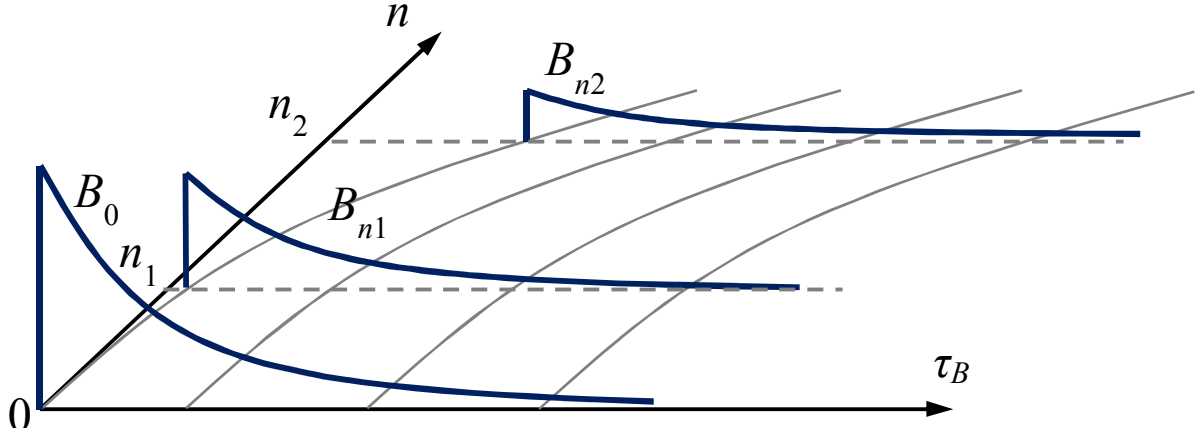


Рис. 3.3. Общий вид зависимости концентрации кластеров размера n от «времени» τ_B .

Момент появления кластеров размера n^* определяется условием $\tau_B = \gamma(n^*)$, то есть

$$\tau_B^* \approx \frac{6n^{*2/3}}{K_{BB}}. \quad (3.32)$$

Количество «мономеров», объединившихся к этому моменту в кластеры, можно рассчитать следующим образом:

$$C^* = \sum_{n=1}^{n^*} B_n(\tau_B^*)n = \sum_{n=1}^{n^*} 4 \frac{K_{0,1}}{K_{BB}} B_{00} n^{2/3} \exp\left[-\frac{K_{0,1}}{K_{BB}} (K_{BB} \tau_B^* - 6n^{2/3})\right]. \quad (3.33)$$

При $n^* \gg 1$ можно перейти к непрерывному приближению:

$$C^* \approx \int_0^{n^*} 4 \frac{K_{0,1}}{K_{BB}} B_{00} n^{2/3} \exp\left[-\frac{K_{0,1}}{K_{BB}} (K_{BB} \tau_B^* - 6n^{2/3})\right] dn, \quad (3.34)$$

$$C^* \approx B_{00} n^* \int_0^1 \frac{(1-x)^{3/2}}{\mu} e^{-x/\mu} dx, \quad \mu = \frac{K_{BB}}{6K_{0,1} n^{*2/3}}. \quad (3.35)$$

Спадающий фронт волны проходит каждую точку в пространстве размеров кластеров n за время τ_B порядка $1/K_{01}$. В зависимости от величины этого параметра будет отличаться эволюция распределения кластеров по размерам. Быстро спадающая функция означает, что возможные места для присоединения мономеров к частицам размера n быстро заканчиваются, как следствие распределение частиц по размерам близко к монодисперсному: частицы растут все одновременно. Если, напротив, это медленно спадающая функция, то в любой момент времени имеются частицы всех возможных размеров до $n_{\max} \propto \tau_B^{*2/3}$. Для двух предельных случаев можно получить вид распределения кластеров по размерам и, следовательно, выражение для коэффициента поглощения света кластерами $\alpha_C(C)$.

Если $1/K_{01} \ll \tau_B^*$, то распределение кластеров по размерам приближается к δ -функции, то есть все частицы примерно одного размера (Рис. 3.4). Условие на коэффициенты реакции

$$\frac{K_{BB}}{K_{0,1}} \ll 6n^{*2/3} \quad \text{или, см. (3.35)}$$

$$\mu \ll 1. \quad (3.36)$$

Воспользуемся тем же приближением для оптического поглощения частиц, что и в главе 2 (после формулы (2.5)). Будем считать, что кластеры размером меньше n^* прозрачны на длине волны λ^* , а от n^* и больше – поглощают такое излучение. Тогда при $\tau_B < \tau_B^*$ поглощающих частиц нет совсем, при $\tau_B \geq \tau_B^*$ все частицы поглощают действующее излучение. Тогда

$$\alpha_C(C) = \sigma_C \Theta(C - C^*) C, \quad (3.37)$$

где $\Theta(x)$ – степ-функция. Определение σ_C см. (2.8).

При этом

$$C^* \approx B_{00} n^* \int_0^\infty \frac{1}{\mu} e^{-x/\mu} dx = B_{00} n^*. \quad (3.38)$$

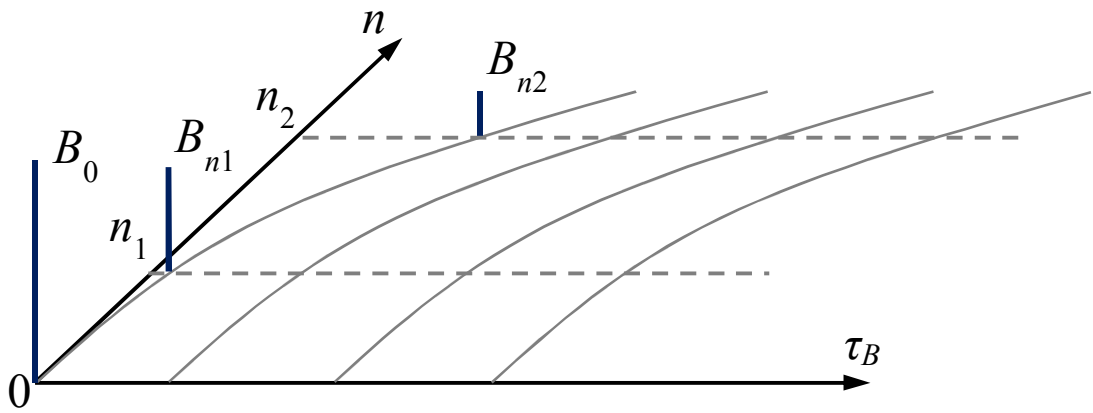


Рис. 3.4. Зависимость концентрации кластеров размера n от «времени» τ_B в случае $1/K_{01} \ll \tau_B^*$ ($\mu \ll 1$).

Случай $1/K_{01} \gg \tau_B^*$ соответствует сравнительно медленному присоединению мономеров к исходным центрам конденсации.

$$\frac{K_{BB}}{K_{0,1}} \gg 6n^{*2/3} \quad \mu \gg 1. \quad (3.39)$$

Концентрация кластеров размера n зависит от τ_B следующим образом:

$$B_n(t) \approx 4 \frac{K_{0,1}}{K_{BB}} \frac{B_{00}}{n^{1/3}} \Theta \left[\tau_B - \frac{3}{8\pi D_B R_B} n^{2/3} \right]. \quad (3.40)$$

Такая зависимость проиллюстрирована рисунком 3.5.

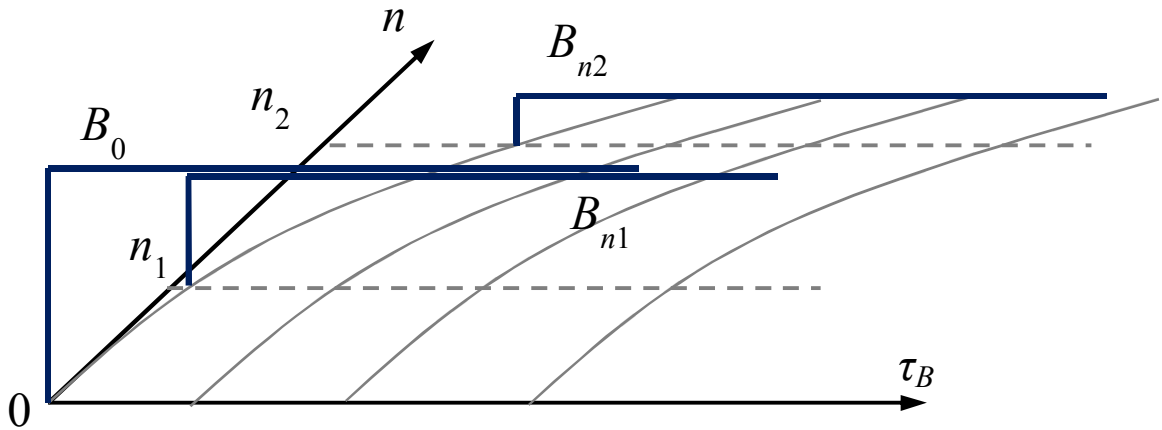


Рис. 3.5. Зависимость концентрации кластеров размера n от «времени» τ_B в случае $1/K_{01} \gg \tau_B^*$ ($\mu \gg 1$).

Распределение кластеров по размерам в этом случае изображено на рис. 3.6. Функция распределения спадает по закону $n^{-1/3}$. В этом случае до момента времени τ_B^* также нет поглощающих свет частиц, а при $\tau_B \geq \tau_B^*$ общий объем поглощающих частиц начинает возрастать, при этом общий объем непоглощающих частиц остается постоянным. Поэтому можно записать следующее выражение для $\alpha_c(C)$:

$$\alpha_c(C) = \sigma_c \Theta(C - C^*) (C - C^*) . \quad (3.41)$$

Для этого случая также можно рассчитать C^* :

$$C^* \approx B_{00} n^* \int_0^1 \frac{(1-x)^{3/2}}{\mu} dx = \frac{2}{5} \frac{B_{00} n^*}{\mu} = \frac{12}{5} \frac{K_{0,1} B_{00} n^{*5/3}}{K_{BB}} . \quad (3.42)$$

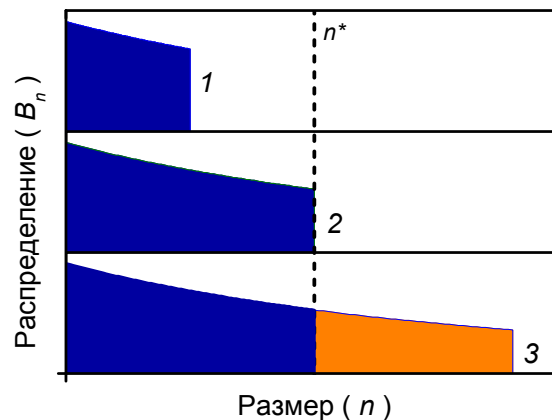


Рис. 3.6. Распределение нанокластеров по размерам в случае $1/K_{01} \gg \tau_B^*$. 1- нет поглощающих частиц ($\tau_B < \tau_B^*$), 2 – появляются частицы размера n^* ($\tau_B = \tau_B^*$), 3 – в материале имеются частицы, поглощающее свет на данной длине волны λ^* ($\tau_B > \tau_B^*$).

3.3 Распределение нанокластеров вдоль слоя

Выше мы рассмотрели два случая, когда поглощение света частицами определяется общей массой этих частиц, то есть может быть представлено как функция C : $\alpha_C(C)$. Кроме этого, УФ излучение поглощается также молекулами прекурсора. Следовательно, коэффициент поглощения может быть записан как

$$\alpha = \alpha_A(A) + \alpha_C(C) = \alpha_A(A_0 - C) + \alpha_C(C). \quad (3.43)$$

Это также функция, зависящая от C .

Будем рассматривать именно такие случаи, когда коэффициент поглощения материала в каждой точке зависит только от общей концентрации всех мономеров C : $\alpha(C)$. Тогда можно получить систему уравнений для $C(X,t)$ и интенсивности $I(X,t)$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \eta_A \sigma_A (A_0 - C) I, \quad (3.44)$$

$$\frac{\partial I}{\partial X} = -\alpha(C) I. \quad (3.45)$$

Начальное условие для концентрации $C(X,t=0) = 0$. Интенсивность на поверхности пленки постоянна и равна I_0 : $I(X=0,t) = I_0$.

Будем использовать следующие безразмерные переменные:
 $x = \sigma_A A_0 X$, $\tau = \sigma_A \eta_A I_0 t$, $c = C/A_0$, $q = I/I_0$. Тогда уравнения (3.44)-(3.45) будут иметь вид:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = (1 - c) q, \quad (3.46)$$

$$\frac{\partial q}{\partial x} = -\tilde{\alpha}(c) q, \quad \tilde{\alpha} = \frac{\alpha}{\sigma_A A_0}, \quad (3.47)$$

Из уравнения (3.46) получим

$$q = \frac{1}{1 - c} \frac{\partial c}{\partial \tau}. \quad (3.48)$$

Подставим это значение в уравнение (3.47).

Преобразование левой части (3.47) дает:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{1 - c} \frac{\partial c}{\partial \tau} \right) = \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{1}{1 - c} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3.49)$$

Правая часть (3.47):

$$-\tilde{\alpha}(c) \frac{1}{1 - c} \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} \int_{c(\tau=0)}^{c_0} \frac{\tilde{\alpha}(c)}{1 - c} dc. \quad (3.50)$$

Таким образом, уравнение (3.47) приводится к виду

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left[\frac{1}{1 - c} \frac{\partial c}{\partial x} + \int_{c(\tau=0)}^{c(\tau)} \frac{\tilde{\alpha}(c)}{1 - c} dc \right] = 0. \quad (3.51)$$

Так как $c(\tau=0) = 0$, то $\frac{1}{1 - c} \frac{\partial c}{\partial x} + \int_0^{c(\tau)} \frac{\tilde{\alpha}(c)}{1 - c} dc = 0$, следовательно,

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -(1 - c) \int_0^{c(\tau)} \frac{\tilde{\alpha}(c)}{1 - c} dc. \quad (3.52)$$

Отсюда

$$x = \int_{c(x,\tau)}^{c(x=0,\tau)} \frac{d\rho}{(1-\rho) \int_0^\rho \frac{\tilde{\alpha}(\xi)}{1-\xi} d\xi}. \quad (3.53)$$

Выражение (3.53) неявным образом устанавливает связь между координатой точки x внутри слоя и концентрацией $c(x,\tau)$ в этой точке.

На поверхности слоя

$$c(x=0, \tau) = 1 - e^{-\tau}. \quad (3.54)$$

Выражение (3.53) представляет собой сдвиг профиля концентрации $c(x)$ вдоль координаты x на одну и ту же величину для всех значений c . То есть распределение концентрации мономеров изменяется во времени как движение одной и той же кривой вдоль координаты x со временем (рис. 3.7). Это частный случай решения, полученного в [99].

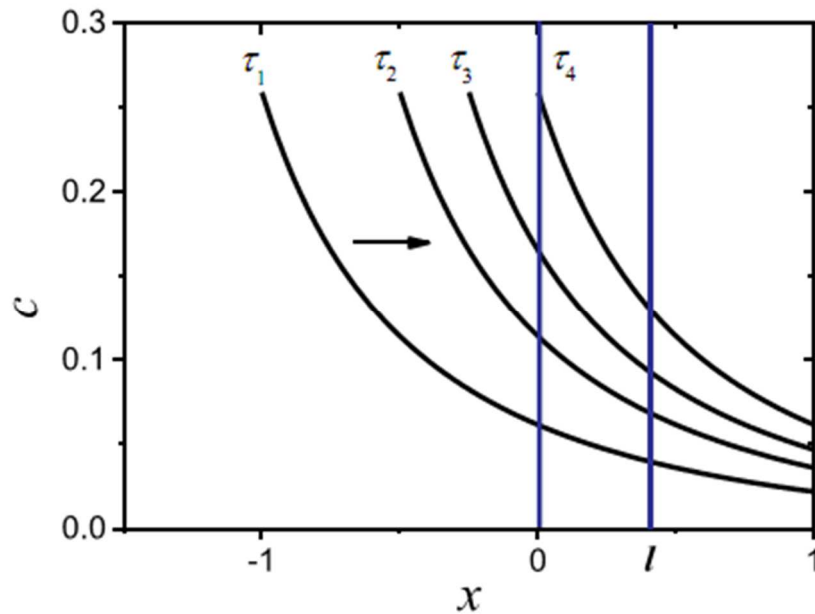


Рис. 3.7. Иллюстрация изменения концентрации $c(x,\tau)$ со временем как движение профиля вдоль координаты x .

3.4 Оптическое поглощение слоя с полупроводниковыми нанокластерами

Пусть оптическое поглощение пленки материала измеряется на длине волны λ_p , $\alpha(\lambda_p) = \alpha_p$. В эксперименте, описанном в главе 2, $\lambda_p = 405$ нм.

Оптическая плотность слоя на этой длине волны рассчитывается следующим образом:

$$D_p(\lambda_p) = \int_0^L \alpha_p(X) dX. \quad (3.55)$$

Для интенсивности I_p пробного луча света можно записать уравнение

$$\frac{\partial I_p}{\partial X} = -\alpha_p(C) I_p. \quad (3.56)$$

Будем считать, что прекурсор не поглощает это излучение. Для длины волны 405 нм это подтверждается прозрачностью исходного материала.

В безразмерных переменных $q_p = I_p/I_{p0}$, $\tilde{\alpha}_p = \alpha_p / (\sigma_A A_0)$, $x = \sigma_A A_0 X$, $l = \sigma_A A_0 L$:

$$\frac{\partial q_p}{\partial x} = -\tilde{\alpha}_p(c) q_p, \quad (3.57)$$

$$D_p(\lambda_p) = \int_0^l \tilde{\alpha}_p(x) dx. \quad (3.58)$$

Здесь σ_A - сечение поглощения молекулы прекурсора на длине волны УФ облучения (365 нм).

Так как профиль концентрации $c(x)$ однозначно связан с координатой x , то можно сделать замену в интегрировании, воспользовавшись соотношением (3.52):

$$D_p(\tau) = \int_{c(0,\tau)}^{c(l,\tau)} \tilde{\alpha}_p(c) \frac{dx}{dc} dc = - \int_{c(0,\tau)}^{c(l,\tau)} \frac{\tilde{\alpha}_p(c)}{(1-c) \int_0^c \frac{\tilde{\alpha}(\xi)}{1-\xi} d\xi} dc. \quad (3.59)$$

Выражение для коэффициента поглощения на длине волны УФ облучения (365 нм)

$$\tilde{\alpha} = \frac{\alpha_A + \alpha_C}{\sigma_A A_0} = 1 - c + \sigma \Theta(c - c^*) f(c). \quad (3.60)$$

Здесь $\sigma = \sigma_C / \sigma_A$. При этом для функции $f(c)$ мы рассматриваем два варианта: $f(c) = c$ или $f(c) = c - c^*$. Эти варианты соответствуют двум рассматриваемым случаям $\mu \ll 1$ и $\mu \gg 1$.

Согласно нашей модели, наночастица поглощает излучение на данной длине волны, когда ее размер больше некоторого критического (см. Глава 2). Для длины волны действующего излучения (в нашем случае $\lambda = 365$ нм) мы обозначаем критическое число мономеров в наночастице n^* , концентрация агрегированных мономеров, при которой начинается поглощение на этой длине волны, обозначена у нас C^* (безразмерная c^*). Связь между ними выражена формулами (3.35), (3.38), (3.42). Для пробной длины волны (в нашем случае $\lambda_p = 405$ нм) аналогично критическое число мономеров в наночастице обозначим n^{**} , а критическую концентрацию агрегированных мономеров C^{**} (безразмерную c^{**}). Связь между этими величинами устанавливается теми же формулами.

Таким образом,

$$\tilde{\alpha}_p(c) = \sigma_p \Theta(c - c^{**}) f_p(c), \quad (3.61)$$

где c^{**} - концентрация мономеров, при которой появляется поглощение света на измеряющей длине волны, $\sigma_p = \sigma_C(\lambda_p) / \sigma_A(\lambda)$, $f_p(c) = c$ или $f_p(c) = c - c^{**}$.

Оптическая плотность слоя на длине волны λ_p будет вычисляться следующим образом:

$$D_p(\tau) = - \int_{c(0,\tau)}^{c(l,\tau)} \frac{\sigma_p \Theta(c - c^{**}) f_p(c)}{(1-c) \left(c + \sigma \Theta(c - c^*) \int_{c^*}^c \frac{f(\xi)}{1-\xi} d\xi \right)} dc. \quad (3.62)$$

Здесь τ - время УФ воздействия. Оно пропорционально экспозиции E_{exp} :

$$\tau = \frac{\sigma_A \eta_A}{\hbar \omega} E_{\text{exp}} = \beta E_{\text{exp}}. \quad (3.63)$$

E_{exp} – УФ экспозиция слоя в Дж/см², $\beta = \frac{\sigma_A \eta_A}{\hbar \omega} \approx 0.75 \eta_A \frac{\text{см}^2}{\text{Дж}}$.

В выражение (3.62) входят значения концентрации c на границах слоя как пределы интегрирования. Значение $c(0, \tau)$ определяется из уравнения (3.46) при $x=0$, то есть $q=1$:

$$c(x=0, \tau) = 1 - e^{-\tau} = 1 - e^{-\sigma_A \eta_A I_0 t} = 1 - e^{-\frac{\sigma_A \eta_A}{\hbar \omega} E_{\text{exp}}} = 1 - e^{-\beta E_{\text{exp}}}. \quad (3.64)$$

Значение $c(l, \tau)$ определяется из уравнения (3.52) с начальным условием (3.64):

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -(1-c) \left(c + \sigma \Theta(c-c^*) \int_{c^*}^c \frac{f(c)}{1-c} dc \right). \quad (3.65)$$

В соотношения (3.62), (3.65) в качестве параметров входят c^* и c^{**} . Так как ранее уже была получена связь величин c^* и n^* (см соотношения (3.38), (3.42)) а также аналогичные соотношения верны для c^{**} и n^{**} , то можно выразить c^* через известные величины n^* и n^{**} , и c^{**} .

$$c^{**} = 1 - e^{-\beta E_{\text{exp}}^{**}}. \quad (3.66)$$

E_{exp}^{**} – это величина УФ экспозиции, при которой формирующиеся в материале частицы начинают поглощать свет на пробной длине волны.

Для расчета оптической плотности слоя на длине волны λ_p имеется набор соотношений (3.38), (3.42), (3.62), (3.65). Для случая $\mu \ll 1$ (см. (3.35)) (распределение частиц по размерам выглядит как δ -функция) эти выражения имеют вид

$$c^* = \left(1 - e^{-\beta E_{\text{exp}}^{**}} \right) \frac{n^*}{n^{**}}, \quad (3.67)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -(1-c) \left\{ c - \sigma \Theta(c-c^*) \left[(c-c^*) + \ln \frac{1-c}{1-c^*} \right] \right\}, \quad (3.68)$$

$$D_p(E) = \int_{c(l, \beta E)}^{1 - \exp[-\beta E]} \frac{\sigma_p c \Theta(c-c^{**})}{(1-c) \left\{ c - \sigma \Theta(c-c^*) \left[(c-c^*) + \ln \frac{1-c}{1-c^*} \right] \right\}} dc. \quad (3.69)$$

Для случая $\mu \gg 1$ (см. (3.35)) (широкое распределение по размерам) эти выражения имеют вид

$$c^* = \left(1 - e^{-\beta E_{\text{exp}}^{**}} \right) \left(\frac{n^*}{n^{**}} \right)^{5/3}, \quad (3.70)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -(1-c) \left\{ c - \sigma \Theta(c-c^*) \left[(c-c^*) + (1-c^*) \ln \frac{1-c}{1-c^*} \right] \right\}, \quad (3.71)$$

$$D_p = \int_{c(l, \beta E)}^{1 - \exp[-\beta E]} \frac{\sigma_p (c-c^{**}) \Theta(c-c^{**})}{(1-c) \left\{ c - \sigma \Theta(c-c^*) \left[(c-c^*) + (1-c^*) \ln \frac{1-c}{1-c^*} \right] \right\}} dc. \quad (3.72)$$

Параметры β и E_{exp}^{**} подбираются, исходя из соответствия с экспериментальными результатами, приведенными в главе 2.

3.5 Количественные оценки и примеры расчета оптического поглощения

Теперь, имея все необходимые соотношения, можем провести расчет оптической плотности полимерного слоя в различные моменты времени при его УФ облучении. Для этого возьмем следующие параметры.

Энергия фотона, соответствующая длине волны 365 нм (центральная длина волны спектра источника УФ излучения) $\frac{hc}{\lambda} = 5.4 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Энергия фотона, соответствующая длине волны 405 нм, на которой измеряется оптическая плотность материала $\frac{hc}{\lambda_p} = 4.9 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Молярная масса соединения TEDBCd 604,4 г/моль.

Концентрация молекул прекурсора при его массовом содержании в матрице ПММА 5%, как в проведенных экспериментах:

$$A_0 = \frac{5}{95} \frac{\rho_{\text{ПММА}}}{M} N_A = \frac{5}{95} \cdot \frac{1.19 \text{ г/см}^3}{604.4 \text{ г/моль}} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \approx 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}.$$

Возьмем слой толщиной 180 мкм. Исходная оптическая плотность слоя на длине волны 365 нм составляет примерно $\alpha L = 0.42$. Толщина слоя в безразмерных переменных $l = 0.42$. Отсюда коэффициент поглощения $\alpha = 22 \text{ см}^{-1}$, сечение поглощения молекулы прекурсора $\sigma_A = \alpha/A = 4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$.

Радиус сферических наночастиц, у которых эффективная ширина запрещенной зоны соответствует поглощению данной длины волны, можно определить из выражения (2.2). Объем, приходящийся на пару Cd-S в кристалле CdS, примерно равен $v = 0.5 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$.

Отсюда можно определить количество «мономеров» Cd-S, необходимых, чтобы собрать частицу, поглощающую свет с длиной волны $\lambda = 365 \text{ нм}$ - $n^* = 216$ и свет с длиной волны $\lambda_p = 405 \text{ нм}$ - $n^{**} = 340$. Знание этих значений позволяет установить связь между c^* и c^{**} по формулам (3.67), (3.70).

Соотношение сечений поглощения CdS в пересчете на единицу Cd-S на измеряющей (405 нм) и облучающей (365 нм) длинах волн (см. Рис. 2.25)

$$\sigma_{Cp} / \sigma_C = 0.84,$$

Соотношение сечений поглощения полупроводника и прекурсора на длине волны 365 нм $\sigma_C / \sigma_A = 12.5$.

Приведем примеры расчета оптической плотности слоя в зависимости от времени (экспозиции) УФ облучения. Коэффициент поглощения света на длине волны модификации материала (365 нм) $\alpha(x)$ рассчитывается из соотношения (3.60). Распределение $\alpha(x)$ в слое для различных значений E_{exp} приведено на рис. 3.8. Пусть $c(x^*) = c^*$. В тех точках слоя, где $c < c^*$ ($x^* < x < l$), $\tilde{\alpha} = 1 - c$, то есть происходит просветление слоя на длине волны облучения. До момента времени τ_0^* , $c(x=0, \tau_0^*) = c^*$, весь слой просветляется (график для 50 Дж/см² на Рис. 3.8). $\tau_0^* = -\ln(1 - c^*)$, $x^*(\tau_0^*) = 0$. При $\tau > \tau_0^*$ точка x^* двигается вправо, ко второй границе слоя, при этом поглощение области $0 < x < x^*$ возрастает (график для 75 Дж/см² на Рис. 3.8). В момент времени τ_l^* $c(x=l, \tau_l^*) = c^*$, $x^* = l$. При $\tau > \tau_l^*$ поглощающие излучение кластеры возникают уже во всем объеме слоя (график для 93 Дж/см² на Рис. 3.9).

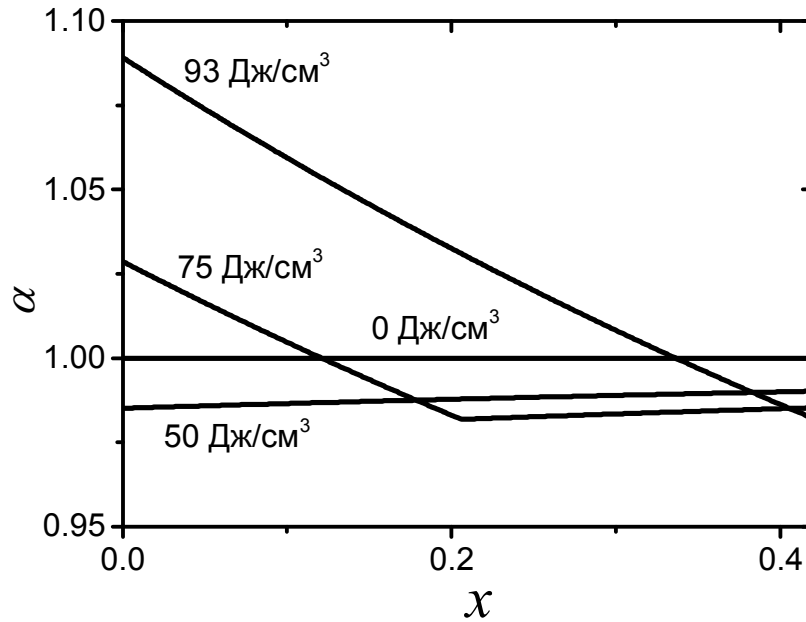


Рис. 3.8. Распределение коэффициента поглощения $\alpha(x)$ ($\lambda=365$ нм) в слое при различных значениях УФ экспозиции.

Коэффициент поглощения света на длине волны λ_p , на которой происходит измерение (405 нм), $\alpha_p(x)$ рассчитывается из соотношения (3.61). Распределение $\alpha_p(x)$ в слое для различных значений E_{exp} приведено на рис. 3.9. Аналогично $c(x^{**})=c^{**}$. При $\tau < \tau_0^{**} = -\ln(1-c^{**})$ в материале нет поглощения света. При $\tau > \tau_0^{**}$ $x^{**} > 0$, поглощение появляется в слое $0 < x < x^{**}$.

Так как экспериментально измеряется именно УФ экспозиция материала E_{exp} , то если $E_{exp} < E_{exp}^{**}$, то $D_p = 0$. При $E_{exp} \geq E_{exp}^{**}$ D_p определяется по формуле (3.62).

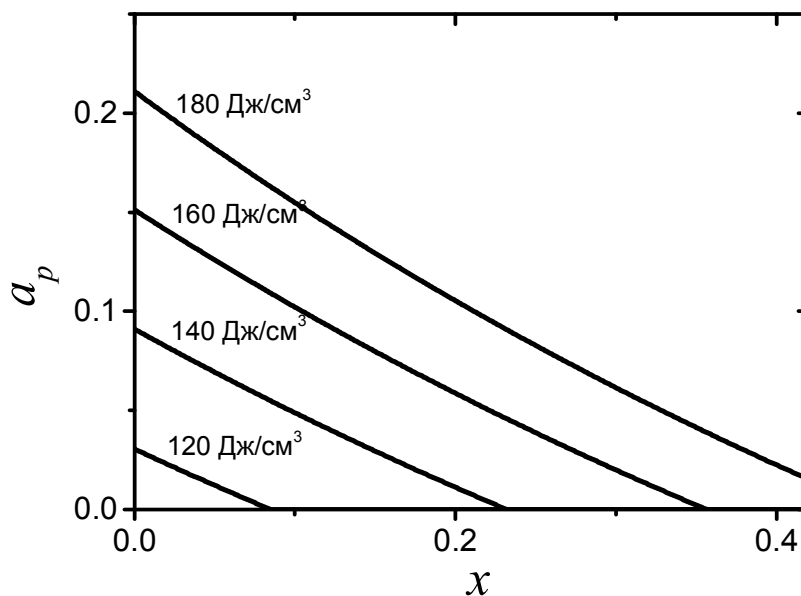


Рис. 3.9. Распределение коэффициента поглощения $\alpha_p(x)$ ($\lambda_p=405$ нм) в слое при различных значениях УФ экспозиции.

На рис. 3.10 представлены примеры рассчитанных зависимостей концентрации c на границах слоя $c_0 (E_{exp})$ и $c_l (E_{exp})$ от экспозиции при УФ облучении при температуре $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, рассчитанные по формулам (3.64) и (3.65).

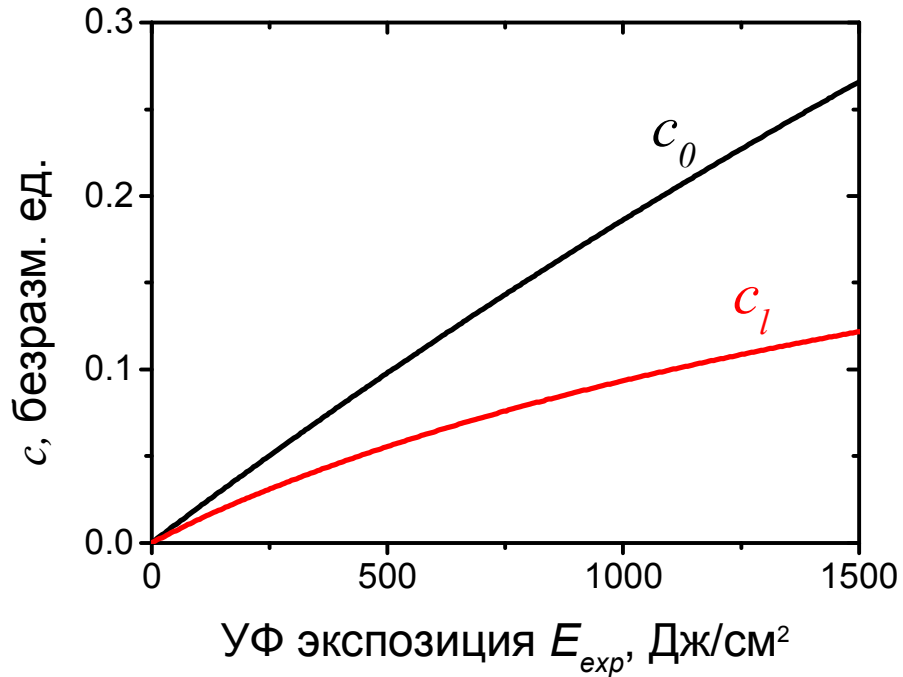


Рис. 3.10. Расчетная зависимость концентрации $c_0 (E_{exp})$ и $c_l (E_{exp})$ от экспозиции при температуре $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Далее приведем результаты расчетов оптической плотности слоя в двух рассмотренных случаях распределения частиц по размерам (соотношения (3.36) и (3.39)), а также сравним их с результатами измерений, описанными в главе 2.

Для расчетов возьмем значения параметров, указанные в таблице 3.1.

$T, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$\mu \ll 1$ (близкое к монодисперсному распределение)			$\mu \gg 1$ (широкое распределение по размерам)		
	$\beta (\text{см}^3/\text{Дж})$	$E^{**} (\text{Дж}/\text{см}^2)$	η_A	$\beta (\text{см}^3/\text{Дж})$	$E^{**} (\text{Дж}/\text{см}^2)$	η_A
90	$2.06 \cdot 10^{-4}$	160	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	110	$4 \cdot 10^{-4}$
100	$3.3 \cdot 10^{-4}$	100	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	75	$5.9 \cdot 10^{-4}$
110	$4.1 \cdot 10^{-4}$	80	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$	58	$7.6 \cdot 10^{-4}$

Таблица 3.1. Значения параметров β и E^{**} , подобранные для расчета оптической плотности для сравнения с экспериментальными результатами. Приведено также значение квантового выхода η_A для каждого случая.

Для квантового выхода реакции можно применить Аррениусовское приближение:

$$\eta_A(T) = \eta_{A0} \exp(-T_a / T). \quad (3.73)$$

Тогда получим, что в случае $\mu \ll 1$: $\eta_{A0} \approx 200$, $T_a \approx 5000\text{ K}$, а в случае $\mu \gg 1$: $\eta_{A0} \approx 100$, $T_a \approx 4500\text{ K}$.

Таким образом, энергия активации составляет примерно 0.4 эВ.

Результаты расчетов оптической плотности $D_p(E_{\text{exp}})$ при значениях параметров из таблицы 3.1 приведены на рис. 3.11. При небольших значениях оптической плотности слоя (менее 1) достигается хорошее соответствие теоретических и экспериментальных результатов.

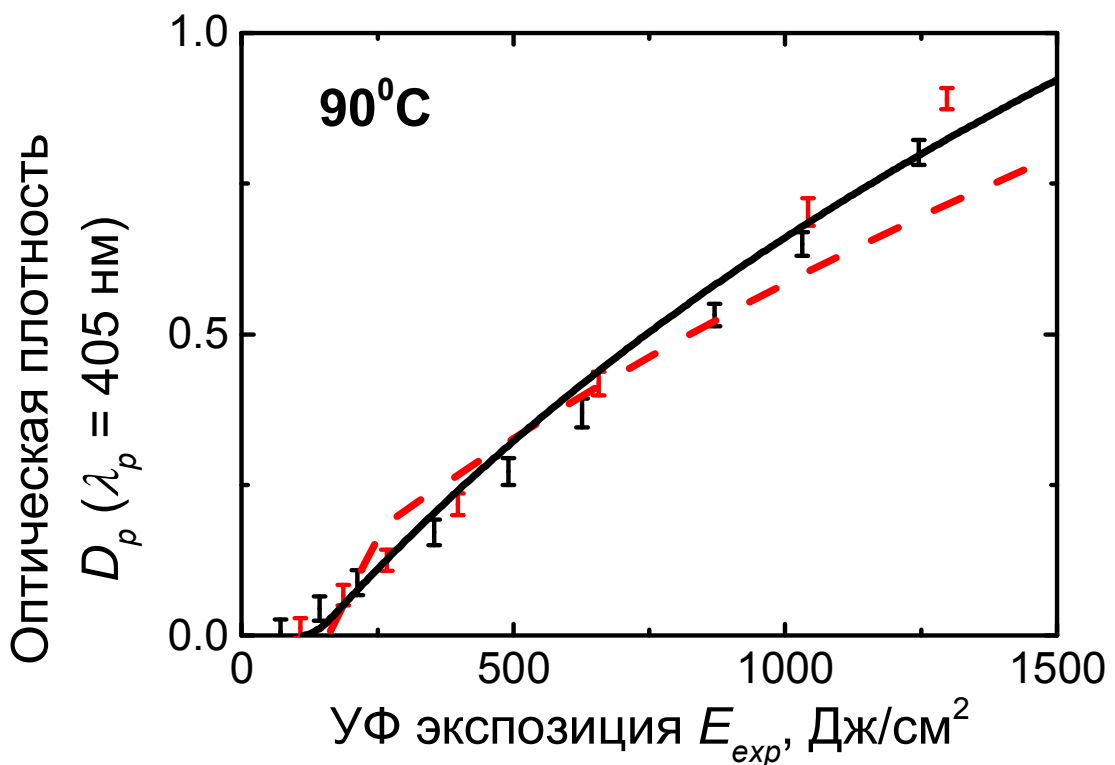


Рис. 3.11. Сравнение экспериментальных результатов с теоретическим расчетом оптической плотности слоя $D_p(E_{\text{exp}})$ на длине волны 405 нм при его облучении УФ светом на 365 нм. Экспериментально полученные значения отмечены точками с диапазоном погрешности, как на рис. 2.2. Пунктирная линия – результаты расчета по формулам (3.67)-(3.69) в предположении $\mu \ll 1$. Непрерывная линия - результаты расчета по формулам (3.70)-(3.72) в предположении $\mu \gg 1$. Параметры β и E^{**} для расчетов взяты из таблицы 3.1.

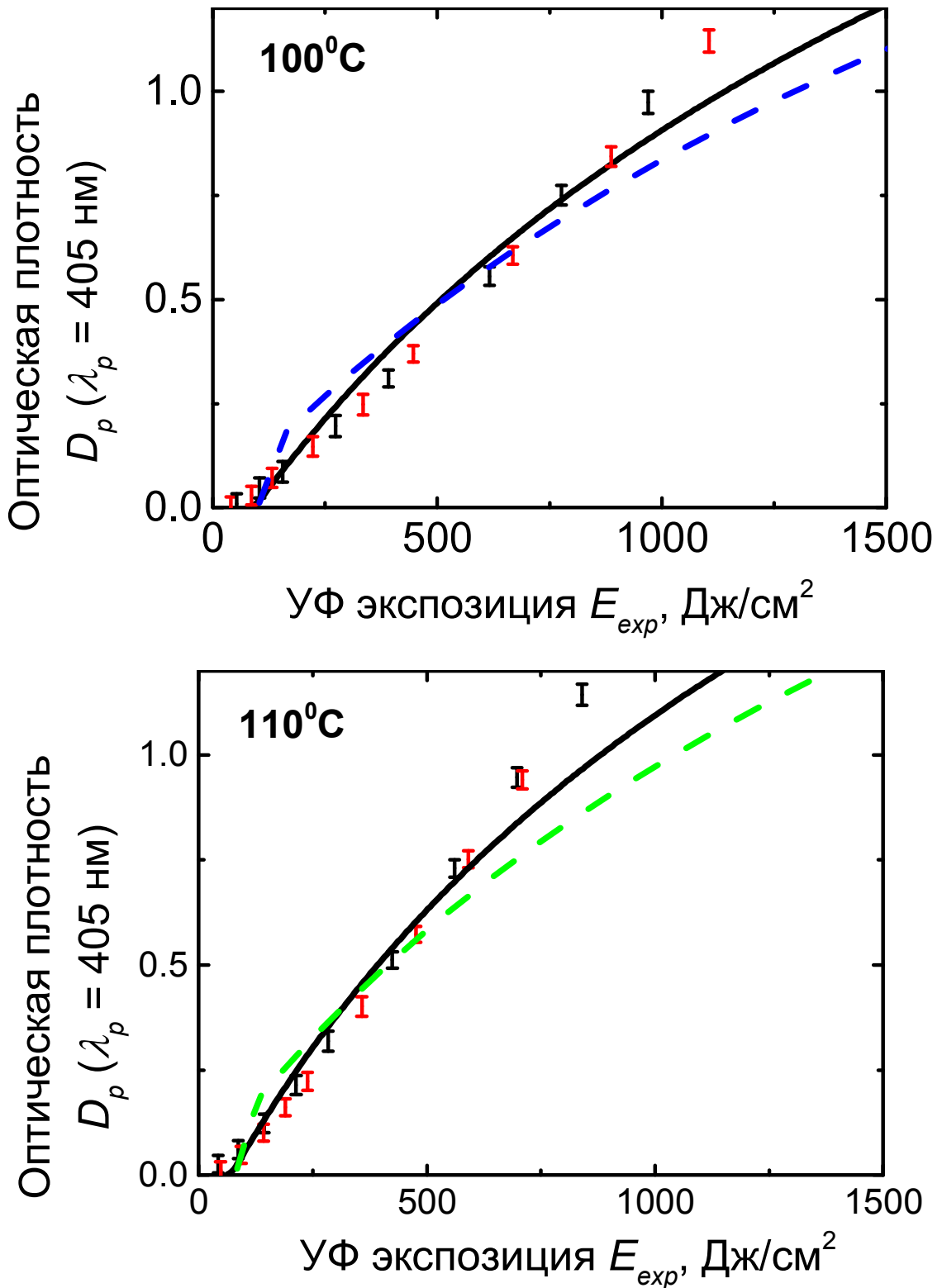


Рис. 3.11 (продолжение). Сравнение экспериментальных результатов с теоретическим расчетом оптической плотности слоя $D_p(E_{exp})$ на длине волны 405 нм при его облучении УФ светом на 365 нм. Экспериментально полученные значения отмечены точками с диапазоном погрешности, как на рис. 2.2. Пунктирная линия – результаты расчета по формулам (3.67)-(3.69) в предположении $\mu \ll 1$. Непрерывная линия - результаты расчета по формулам (3.70)-(3.72) в предположении $\mu \gg 1$. Параметры β и E^{**} для расчетов взяты из таблицы 3.1.

3.6 Условия применимости приближений, использованных для расчетов

Для теоретических расчетов был использован ряд предположений, упрощающих рассматриваемую модель. Имея результаты расчетов, можно определить условия применимости этих приближений.

Предполагалось малым количество «мономеров» B . Вновь появляющиеся «мономеры» быстро присоединяются к растущим частицам. Для этого необходимо, чтобы время жизни свободного мономера было существенно меньше времени роста кластера, то есть

$$\frac{1}{K_{01}B_{00}} \ll t^*. \quad (3.74)$$

Далее имеется условие, которое позволяет пренебречь процессом гомогенной нуклеации наночастиц (в результате столкновений «мономеров» друг с другом), выражающимся слагаемым $K_{BB}B^2$:

$$K_{BB}B^2 \ll K_{01}B_0B. \quad (3.75)$$

Как следует из выражения для стационарного значения B (3.14), $B < \frac{\eta_A \sigma_A AI}{K_{01}B_0}$.

Следовательно, из условия (3.75) следует следующее условие:

$$\sqrt{K_{BB}\eta_A\sigma_A AI} \ll K_{01}B_0. \quad (3.75a)$$

Наконец, в ходе решения системы уравнений также пренебрегалось диффузионным слагаемым в предположении, что пространственные масштабы задачи существенно превышают диффузионную длину мономера. Пространственный масштаб определяется поглощением слоя, поэтому условие выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{\alpha_{\max}} \gg l_B = \sqrt{\frac{D_B}{K_{01}B_{00}}}. \quad (3.76)$$

Рассмотрим выполнение условий (3.74)-(3.76) в случае предположений $\mu \ll 1$ и $\mu \gg 1$.

Время t^* можно оценить по времени «инкубационного периода» роста частиц. Минимальное из теоретически подобранных значений E^{**} (таблица 3.1) соответствует времени t^{**} порядка 150 с ($58 \text{ Дж/см}^2 / 400 \text{ мВт/см}^2$). Из выражения (3.32) следует, что $t^* / t^{**} = (n^* / n^{**})^{2/3} = 0.74$, то есть $t^* = 110$ с.

Также будем использовать следующие оценочные значения:

$$\eta_A = 5.5 \cdot 10^{-4}, \sigma_A = 4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2, A \approx A_0 = 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, h\nu = 5.3 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}, W = 0,4 \text{ мВт/см}^2.$$

Результаты расчетов приведены в таблице 3.2.

	$\mu \ll 1$ (близкое к монодисперсному распределение)	$\mu \gg 1$ (широкое распределение по размерам)
(3.74)	$B_{00} = C^{**}/n^{**} = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (Из (3.38)); Считаем, что $K_{01} \approx 0.5K_{BB}$. Отсюда из (3.5) $D_B \gg \frac{n^{**}}{8\pi C^{**} t^* R_B} = 5 \cdot 10^{-12} \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$.	$B_{00} K_{01} = \frac{5K_{BB} C^{**}}{12(n^{**})^{5/3}}$ (аналогично (3.42)). Из (3.74) следует $D_B \gg \frac{3(n^{**})^{5/3}}{20\pi C^{**} t^* R_B} = 1.5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$.
(3.75а)	$D_B \gg \left(\frac{n^{**}}{C^{**}}\right)^2 \frac{\eta_A \sigma_A A I}{4\pi R_B}$, $I = W/h\nu$ $D_B \gg 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.	(3.42) подставим в (3.75а): $D_B \gg 0.09 \frac{(n^{**})^{10/3} \eta_A \sigma_A A I}{(C^{**})^2 \pi R_B}$, $D_B \gg 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.
(3.76)	$l_B = \sqrt{\frac{n^{**}}{16\pi R_B C^{**}}} \approx 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ см}$.	$l_B = \sqrt{\frac{3(n^{**})^{5/3}}{40\pi R_B C^{**}}} \approx 10^{-4} \text{ см}$.

Таблица 3.2. Следствия из условий (3.74)-(3.76) для случаев $\mu \ll 1$ и $\mu \gg 1$

Условия (3.74) и (3.75) дают ограничение снизу на коэффициент диффузии D_B . Отметим, что для молекул внутри полимерной матрицы характерны значения коэффициента диффузии порядка $10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ в твердом полимере и $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ в жидком полимере. Эксперимент, описанный в главе 2, проводился при температурах материала близких к температуре стеклования, то есть ограничения на коэффициент диффузии мономера попадают в указанные рамки. Условие (3.76) выполняется, так как коэффициент поглощения α заведомо меньше $\sigma_C A_0 = 300 \text{ см}^{-1}$.

Заключение к главе 3

В данной главе была сформулирована теоретическая модель формирования и роста полупроводниковых наночастиц CdS. Задачей теоретического рассмотрения было качественное объяснение наблюдаемых в эксперименте эффектов: роста оптического поглощения материала при УФ воздействии на него, задержки этого роста в начале процесса, зависимости приобретенных оптических свойств от УФ экспозиции. Начальный этап формирования фотоиндуцированного материала объясняется зависимостью оптических свойств полупроводниковых наночастиц от размера. Для объяснения дозовой зависимости поглощения был сделан ряд приближений. Во-первых, предполагалось, что разрушение прекурсора является лимитирующей стадией процесса. Во-вторых, рассматривалась гетерогенная модель роста наночастиц, то есть их формирование вокруг центров конденсации, исходно имеющихся в материале. При этом предполагается быстрый процесс диффузии «мономеров», то есть отдельных элементов Cd-S, выделившихся в результате распада молекулы прекурсора. Рассмотрено два предельных случая распределения частиц по размерам: близкое к монодисперсному распределение или же, наоборот, широкое распределение с размерами до максимально возможного в данный момент времени. Для этих двух случаев подбираются значения параметров,

соответствующие экспериментальным данным. Кроме этого, принимались во внимание конечная толщина полимерного слоя и поглощение действующего УФ излучения в слое.

Сравнение с экспериментальными результатами дает возможность оценить квантовый выход для фотохимического разрушения прекурсора в диапазоне $10^{-3} - 10^{-4}$. Эта величина зависит от температуры в соответствии с законом Аррениуса, при этом энергия активации составляет порядка 0.4 эВ. Имеется также и ограничение на коэффициент диффузии «мономера» для корректности приведенного теоретического рассмотрения. С точки зрения полученных ограничений на значения коэффициента диффузии наиболее соответствующим действительности выглядит первый из рассмотренных предельных случаев, а именно монодисперсное распределение наночастиц по размерам. Другой рассмотренный случай предполагает очень быструю диффузию «мономеров». При этом для этого случая получается лучшее соответствие экспериментальным результатам. Из этого следует, что более реалистичная модель соответствует промежуточному случаю.

Результаты, представленные в главе 3, опубликованы в работах [4A],[12A],[13A],[14A].

Глава 4. Лазерное структурирование материала

В главе 2 рассмотрены возможности создания в ПММА/TEDBCd люминесцентных областей под действием УФ излучения. При этом для модификации материала применялись УФ светодиоды. Такие источники излучения оказались удобны для исследования закономерностей фотоиндуцированных процессов: они дают непрерывное излучение в ближнем УФ диапазоне с высокой оптической мощностью на сравнительно большую площадь материала (В экспериментах, приведенных в главе 2, интенсивность достигала 400 мВт/см^2 , при этом облучаемая площадь составляла 0.4 см^2). Однако для создания в материале люминесцентных микроструктур необходимо применять лазерные источники излучения. В данной главе работы рассмотрена возможность создания люминесцентных структур в прозрачном материале ПММА/TEDBCd с помощью лазерного УФ воздействия. Наиболее широко распространенная технология модификации материала – прямая лазерная запись – представляет собой сканирование сфокусированным лучом для создания в образце определенного рисунка. Формирование таким способом люминесцентных структур, состоящих из наночастиц золота или серебра с размерами несколько нм продемонстрировано, например в работах [100], [101]. Прямая лазерная запись структур, содержащих наночастицы CdS в матрице ПММА с растворенным в ней прекурсором CdDBX (дибутилдитиокарбонат кадмия) обсуждается в статье [102]. В ходе нашей работы запись наночастиц CdS проводилась в материале ПММА/TEDBCd.

Другая возможность модификации материала на субмикронных масштабах заключается в использовании прозрачных микросфер в качестве фокусирующих элементов. Результат взаимодействия света с такими сферическими частицами зависит от их размеров. Для частиц с размерами меньше длины волны распределение интенсивности рассеянного света соответствует полю диполя. С увеличением размера сферической частицы происходит формирование «фотонного джета» вблизи ее поверхности, электромагнитное поле локализуется в направлении распространения волны [103]. В работе [104] реализовано прямое экспериментальное наблюдение фотонных наноджетов, создаваемой при фокусировке плоской волны микросферой, методами конфокальной микроскопии. Преимущественно лазерная модификация материала через слой микросфер используется для получения периодических двумерных массивов отверстий на поверхности [105] [106]. Возможно также локальное увеличение объема материала («свеллинг») с формированием на поверхности периодического массива «холмиков» [107]. Помимо использования микросфер как оптических элементов известно также их применение в микролитографии для создания периодически расположенных на поверхности объектов пирамидальной формы [108].

В данной главе работы исследуются возможности лазерной записи люминесцентных структур в ПММА/TEDBCd. Рассмотрена как прямая лазерная запись, так и формирование с помощью прозрачных микросфер периодической люминесцентной структуры. Для облучения образцов применялся Nd:YAG лазер на третьей гармонике (355 нм). Длительность каждого импульса составляет примерно 15 нс. Рассмотренные в данной главе режимы оптического воздействия на материал предполагают УФ облучение с малой интенсивностью при повышенной температуре. Запись структур ведется в образце, помещенном в термостат с температурой $90 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Фотолюминесцентные свойства

записанной структуры дополнительно исследовались с помощью лазерного конфокального микроскопа Carl Zeiss LSM 880. Для возбуждения люминесценции в этом микроскопе применялся диодный лазер с длиной волны 405 нм. Спектры фотолюминесценции регистрировались в диапазоне 407-717 нм.

4.1 Прямая лазерная запись люминесцентных структур

Прямая лазерная запись реализована путем воздействия сфокусированного излучения 3 гармоника наносекундного Nd:YAG лазера (355 нм). Коэффициент поглощения пленки ПММА/TEDBCd с массовой долей прекурсора 5% на длине волны 355 нм составляет примерно 50 см^{-1} . Повышение температуры за счет поглощения импульса может быть оценено из формулы

$$\Delta T = \frac{\alpha}{c\rho} J, \quad (4.1)$$

где α – коэффициент поглощения, c – удельная теплоемкость, ρ – плотность материала, J – плотность потока энергии. Плотность ПММА составляет примерно 1.18 г/см^3 , теплоемкость $1,27 \text{ Дж/г}\cdot^\circ\text{C}$, следовательно при $J = 0.1 \text{ Дж/см}^2$ изменение температуры не превышает 3°C . Однако в результате роста оптического поглощения материала в процессе модификации дополнительный нагрев образца при воздействии лазерными импульсами может оказаться значительным и приводить к разрушению материала.

Радиус фокального пятна (по уровню интенсивности $1/e$ относительно максимума) может быть вычислен по формуле [109]

$$\rho_f = \frac{\lambda}{2\pi\rho_0} f. \quad (4.2)$$

В данном случае он составляет 10 мкм.

Длина фокальной перетяжки

$$b = \frac{1}{\pi} \frac{\lambda f^2}{\rho_0^2} \approx 3.5 \text{ мм}. \quad (4.3)$$

Измеренный диаметр фокального пятна также оказался равным 20 мкм. Так как образец помещается в термостат, а «толстые» пленки (сотни микрон) также располагается между стеклами, то установка образца точно в фокусе оказывается затруднительной. Поэтому фактический диаметр луча на поверхности образца оценивался после облучения на основе распределения интенсивности люминесценции в изображениях, полученных на конфокальном микроскопе. При этом предполагалось, что интенсивность люминесценции зависит от локальной УФ экспозиции, если действие лазерных не приводит к значительному нагреву материала (то есть на начальных этапах облучения). Распределение интенсивности в лазерном пучке считалось гауссовым. Таким образом, сравнение изображений двух полученных в материале люминесцентных «пятен» при воздействии импульсами в одних и тех же условиях с разной продолжительностью облучения позволяет провести оценку диаметра луча и, следовательно, плотности энергии в импульсе.

Рассмотрим процесс модификации люминесцентных свойств материала ПММА/TEDBCd при воздействии на него лазерными импульсами на длине волны 355 нм в зависимости от времени воздействия. Для такого исследования было взято два типа

образцов ПММА/TEDBCd: «тонкие» толщиной несколько мкм и «толстые» - примерно 200 мкм.

Тонкая пленка ПММА/TEDBCd была изготовлена на кварцевом стекле. Толщина пленки составила примерно 4 мкм. При облучении пленка помещалась в термостат при температуре 97 °С так, что поверхность, на которую попадало лазерное излучение, оставалась открытой. Лазерное воздействие производилось с частотой повторения 10 имп/сек сфокусированным лучом (диаметр пятна составлял примерно 20 мкм). При этом плотность энергии в лазерном импульсе составляла примерно 320 мДж/см². При таких параметрах в пленке было создано несколько люминесцентных пятен с различной продолжительностью лазерного воздействия. На рис. 4.1 приведена последовательность люминесцентных изображений облученных с различной экспозицией областей, а также спектры люминесценции, измеренные в центре пятна в области диаметром 8 мкм. Из полученных результатов видно, что интенсивность люминесценции возрастает в течение 5 минут лазерного воздействия, затем достигает максимума, а при облучении дольше 15 минут происходит «выцветание» материала (см рис. 4.2).

Далее аналогичным образом было рассмотрено формирование люминесцентной области под воздействием лазерного излучения в «толстой» пленке ПММА/TEDBCd (толщина примерно 200 мкм). Теплоотвод в таком образце происходит менее эффективно, чем в тонкой пленке в предыдущем случае. Облучение производилось с частотой повторения импульсов 5 Гц. При этом диаметр луча в области воздействия составил примерно 25 мкм, а плотность энергии в импульсе - 80 мДж/см². Пленка в процессе облучения зажата между двумя кварцевыми стеклами и помещена в термостат при температуре 94 °С. Область, в которой происходит лазерная модификация, в данном случае получается неоднородной по глубине, а сигнал фотолюминесценции на глубине более 100 мкм практически пропадает. Поэтому все люминесцентные изображения и соответствующие спектры были получены на одной и той же глубине около 10 мкм под поверхностью образца в области диаметром 4 мкм. Последовательность получаемых изображений и спектров приведена на рис. 4.3. Здесь также наблюдается выцветание сигнала фотолюминесценции: пятно, получившееся в результате лазерного воздействия в течение 40 минут, имеет кольцевую форму, при этом интенсивность люминесценции в центре снижается.

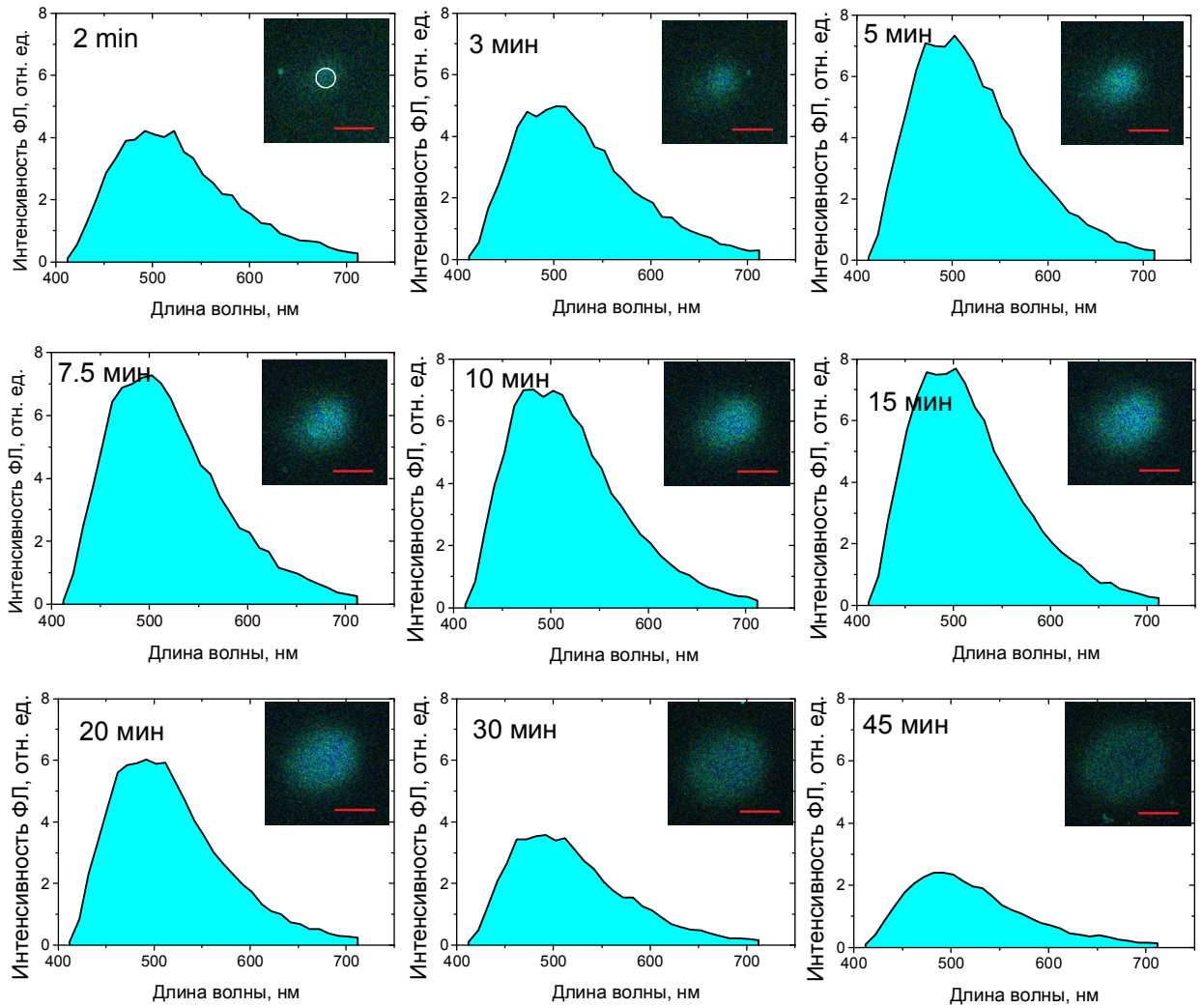


Рис. 4.1. Спектры фотолюминесценции (длина волны возбуждения фотолюминесценции 405 нм), измеренные в центрах облученных областей тонкой (4 мкм) пленки ПММА/TEDBCd и соответствующие люминесцентные микрофотографии. Масштаб, указанный на рисунках, соответствует 20 мкм. Облучение лазерными импульсами на длине волны 355 нм с частотой повторения 10 имп/сек и плотностью энергии в импульсе 320 мдж/см^2 при температуре термостата $97 \text{ }^\circ\text{C}$. Область, в которой производилось измерение спектров фотолюминесценции, показана на первой фотографии, на остальных – аналогично (диаметр области 8 мкм).

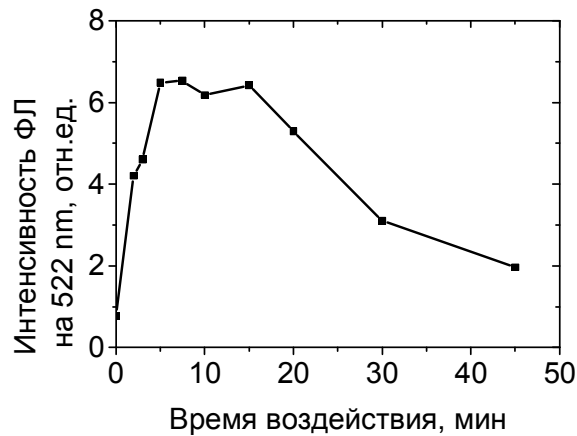


Рис. 4.2. Интенсивность сигнала фотолюминесценции на длине волны 522 нм (вблизи максимума) для областей в пленке ПММА/ТЕDВСd, изображенных на рис. 4.1.

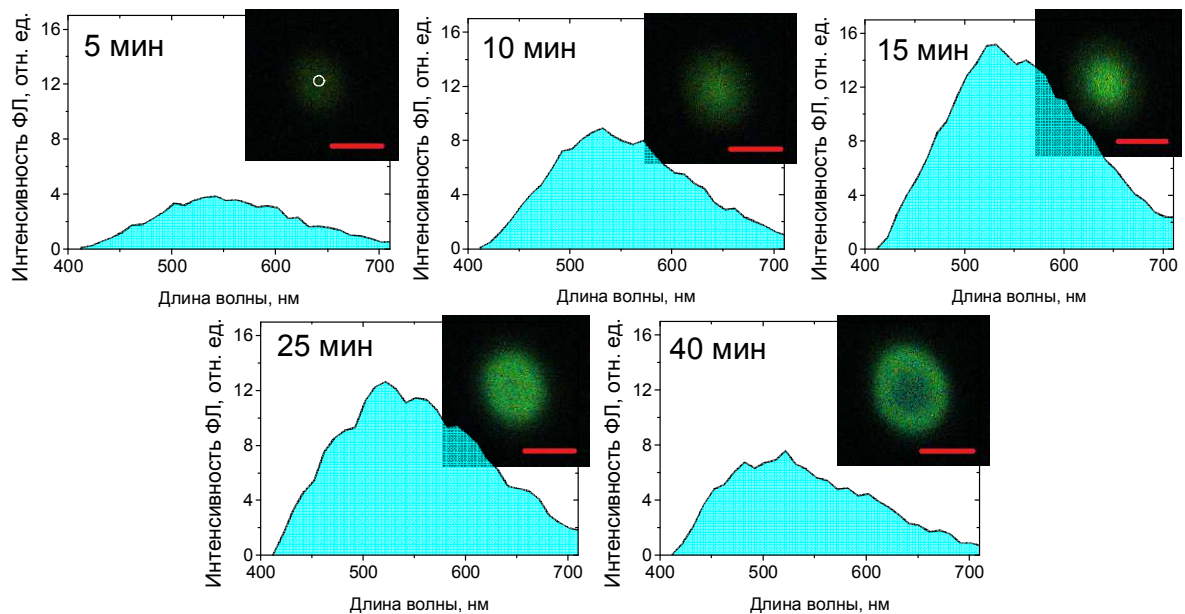


Рис. 4.3. Спектры фотолюминесценции (длина волны возбуждения фотолюминесценции 405 нм), измеренные в центрах облученных областей тонкой пленки ПММА/ТЕDВСd (толщина 200 мкм) и соответствующие люминесцентные микрофотографии на глубине 10 мкм от поверхности образца. Масштаб, указанный на рисунках, соответствует 20 мкм. Облучение лазерными импульсами на длине волны 355 нм с частотой повторения 5 имп/сек и плотностью энергии в импульсе 80 мДж/см² при температуре термостата 94 °С. Область, в которой производилось измерение спектров фотолюминесценции, показана на первой фотографии, на остальных – аналогично (диаметр области 4 мкм).

Увеличение энергии лазерного импульса приводит к изменению люминесцентных свойств модифицированного материала. В следующем эксперименте на «толстой» пленке плотность энергии в импульсе составила примерно 120 мДж/см². При этом наблюдается не только изменение интенсивности сигнала фотолюминесценции с возрастанием экспозиции, но и изменение формы спектра (см рис. 4.4). Приведенные на рис. 4.4 данные также получены в результате измерений на глубине 10 мкм от поверхности. В результате

облучения в течение 5 минут максимум в спектре фотолюминесценции соответствует длине волны 520-530 нм, при дальнейшем облучении сдвигается к 600 нм, одновременно происходит уширение спектра. Также при облучении в течении 10 мин и 15 мин наблюдается второй максимум в спектре на длине волны 430-440 нм.

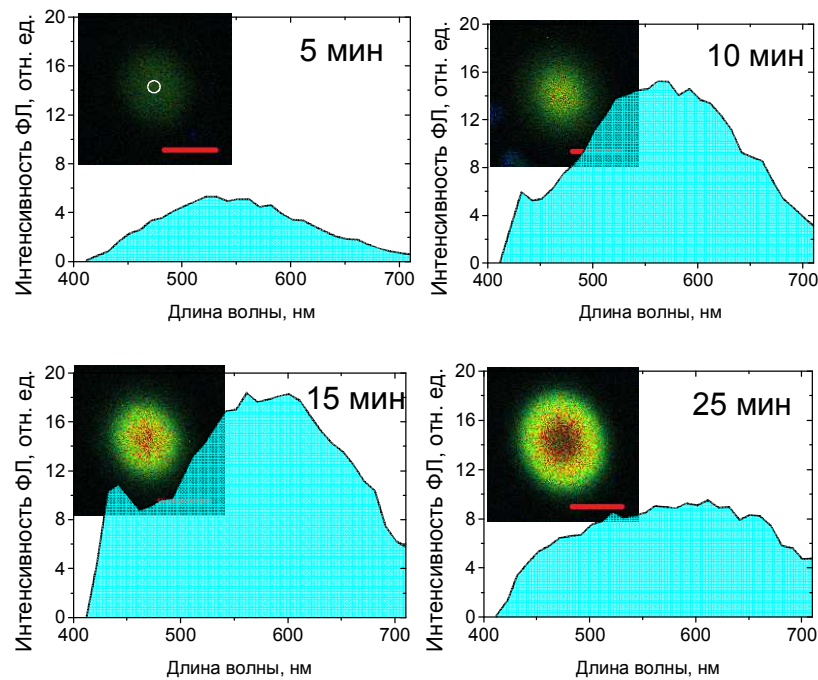


Рис. 4.4. Спектры фотолюминесценции (длина волны возбуждения фотолюминесценции 405 нм), измеренные в центрах облученных областей тонкой пленки ПММА/ТЕДВСd (толщина 200 мкм) и соответствующие люминесцентные микрофотографии на глубине 10 мкм от поверхности образца. Масштаб, указанный на рисунках, соответствует 20 мкм. Облучение лазерными импульсами на длине волны 355 нм с частотой повторения 5 имп/сек и плотностью энергии в импульсе 120 мДж/см² при температуре термостата 96 °С. Область, в которой производилось измерение спектров фотолюминесценции, показана на первой фотографии, на остальных – аналогично (диаметр области 4 мкм).

Далее продемонстрирована запись люминесцентной структуры при сканировании образца лазерным лучом, сфокусированным в пятно диаметром примерно 30 мкм. Частота повторения импульсов составляла 5 Гц, а на один импульс приходится плотность энергии 115 мДж/см². Образец представляет собой пленку толщиной 200 мкм, помещенную в термостат с температурой 96 °С, установленный на моторизованном линейном трансляторе. В ходе эксперимента было записано несколько линий длиной 0.5 мм с различной скоростью движения образца: 1.25 мкм/с, 0.625 мкм/с, 0.313 мкм/с, 0.156 мкм/с. Расстояние между линиями составляет 0.2 мм. Выбранные параметры облучения не приводят к повреждениям материала. На рис. 4.5 изображена люминесцентная микрофотография записанной в образце структуры. Это изображение получено с помощью микроскопа Nikon Eclipse Si-S, который оборудован ртутной лампой высокого давления для фотолюминесцентной микроскопии.

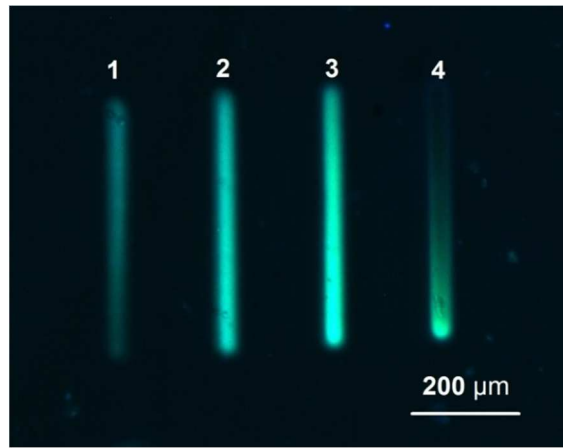


Рис. 4.5. Микрофотография фотолуминесцентной структуры, полученной в результате записи в пленке ПММА/TEDBCd сфокусированным лазерным излучением. Линии получены для следующих скоростей сканирования: 1 – $v=1.25$ мкм/с, 2 – $1/2v=0.625$ мкм/с, 3 – $1/4v=0.313$ мкм/с, 4 – $1/8v=0.156$ мкм/с.

Из рисунка видно, что с увеличением времени записи яркость линий сначала увеличивается, затем падает: интенсивность люминесценции для линии 4 существенно меньше, чем для линии 3 при вдвое меньшей скорости записи. Полученные с помощью конфокального микроскопа изображения каждой линии и соответствующие спектры ФЛ, а также спектр ФЛ в необлученной области приведены на рис. 4.6.

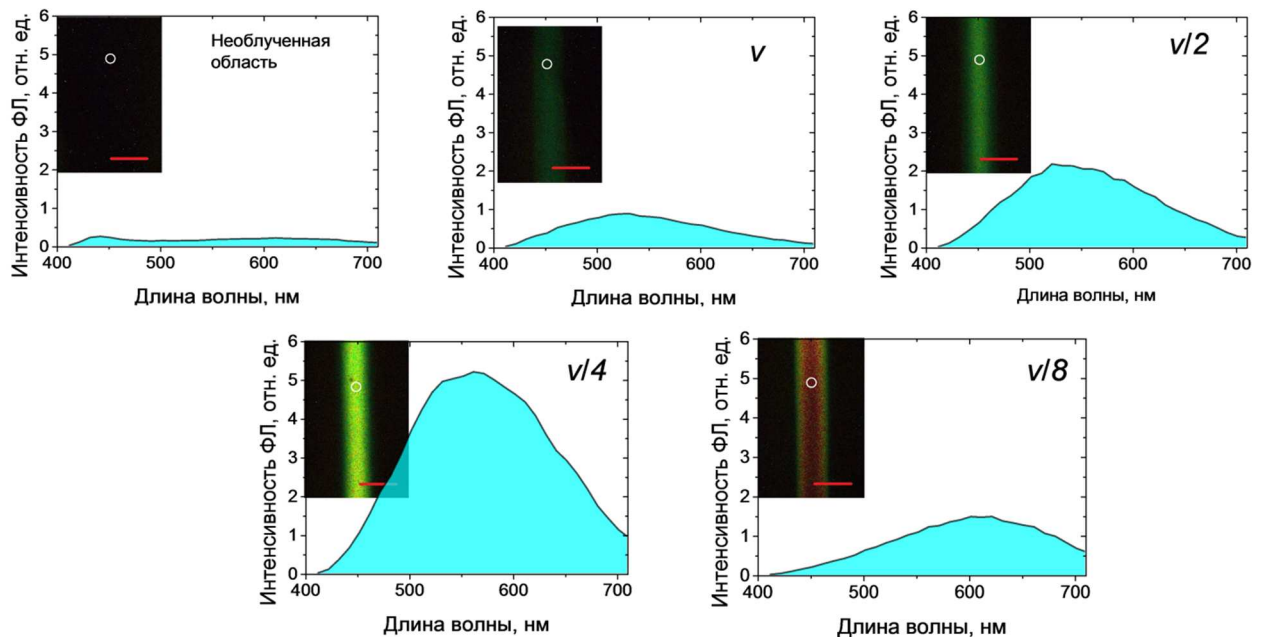


Рис. 4.6. Люминесцентные микрофотографии линий, полученных при лазерной записи в пленке ПММА/TEDBCd с различной скоростью сканирования и соответствующие спектры фотолуминесценции, измеренные в центрах линий. Толщина пленки 200 мкм. Масштаб, указанный на рисунках, соответствует 20 мкм. Облучение лазерными импульсами на длине волны 355 нм с частотой повторения 5 имп/сек и плотностью энергии в импульсе 115 мДж/см² при температуре термостата 96 °С. Кружком отмечена область, в которой производилось измерение спектров фотолуминесценции (диаметр области 16 мкм).

Из представленных результатов видно, что спектр фотолюминесценции смещается в длинноволновую область с ростом экспозиции при записи структуры. При этом максимум в спектре соответствует длине волны примерно 520 нм для самой «быстрой» записи и примерно 610 нм для самой «медленной» записи. На рисунке также виден рост интенсивности сигнала ФЛ с ростом УФ экспозиции при записи для линий 1 – 3 и подавление люминесценции для линии 4. При этом эффект тушения люминесценции наиболее сильно проявляется в коротковолновой области спектра и менее сильно – в длинноволновой области спектра.

4.2 Структурирование материала через фазовую маску

Использование прозрачных микросфер в качестве маски позволяет создавать периодические гексагональные люминесцентные структуры в ПММА / TEDBCd. На пленку ПММА/TEDBCd наносился слой микрошариков из полистирола (диаметр 10 мкм, Sigma-Aldrich), каждый из которых действует как линза, фокусируя излучение в области материала, находящейся под шариком. На рис. 4.7 приведена фотография получившейся маски. В результате действия УФ излучения на материал через монослой таких микрошариков более интенсивное воздействие происходит под шариками. После воздействия микросферы удаляются, а в материале записывается периодическая люминесцентная структура (см рис. 4.8).

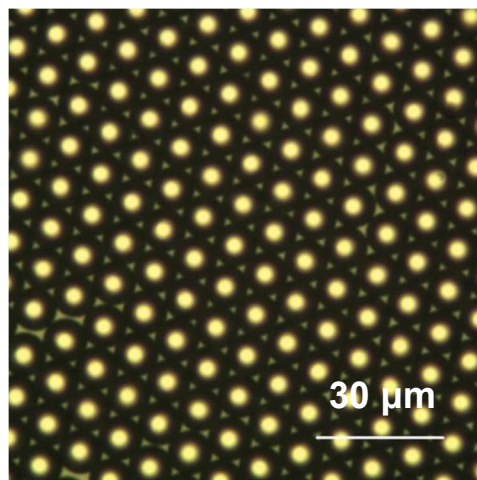


Рис. 4.7. Монослой микрошариков диаметром 10 мкм, нанесенных на поверхность пленки ПММА/TEDBCd.

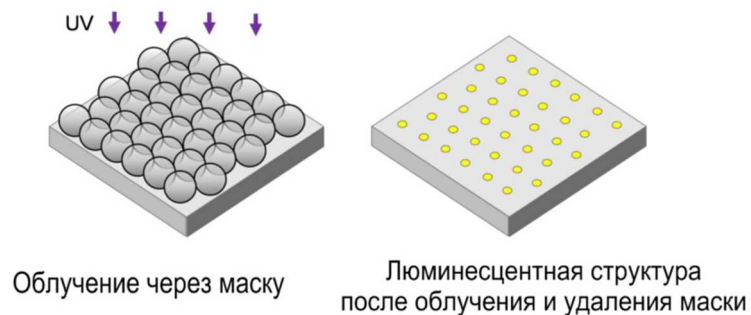


Рис. 4.8. Схема лазерного облучения материала через монослой прозрачных микросфер.

Расчетное распределение интенсивности для плоской монохроматической волны (355 нм), прошедшей через слой прозрачных диэлектрических сфер диаметром 10 мкм, лежащих на поверхности образца, приведено на рис. 4.9. Для расчета значение показателя преломления внутри каждой сферы принято равным 1.65 (как для полистирола), а внутри материала образца 1.51 (как для ПММА). При этом поглощение излучения внутри сфер и образца не учитывалось. Как видно из рисунка, увеличение интенсивности в результате фокусировки микросферами достигает примерно 800 раз. Размер области, в которой происходит локализация излучения, составляет примерно 0.5 мкм в диаметре и 1 мкм в длину.

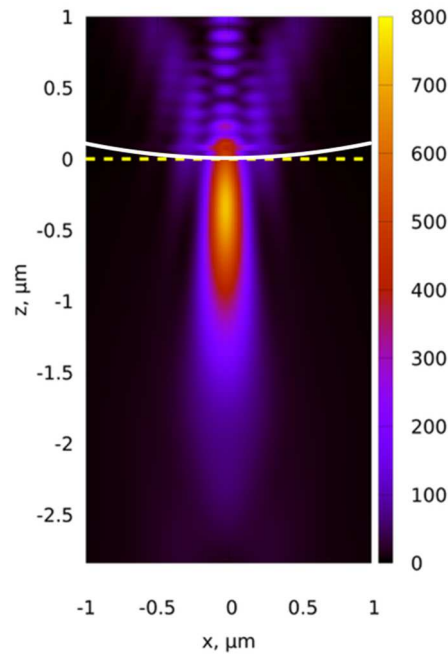


Рис. 4.9. Расчетное распределение интенсивности электрического поля вблизи поверхности шара из полистирола ($n=1.65$) диаметром 10 мкм, лежащего на поверхности образца с показателем преломления $n=1.51$ при облучении плоской монохроматической волной ($\lambda=355$ нм). Интенсивность падающей волны принята за единицу. Белой линией показана поверхность сферы, желтой пунктирной линией – поверхность образца.

Для оценки поглощения полистирола была изготовлена тонкая пленка (толщиной примерно 35 мкм) на кварцевой подложке методом полива из раствора полистирола в толуоле. Вычисление поглощения с корректировкой на отражение дает значения коэффициента поглощения на длине волны 355 нм примерно 8.5 см^{-1} . Следовательно, слой микрошариков практически не поглощает используемое для лазерного структурирования излучение.

Для структурирования через маску из микросфер также была изготовлена пленка ПММА/TEDBCd на кварцевой подложке, на которую затем наносились шарики; для лазерного воздействия образец помещался в термостат. Облучение производилось также на третьей гармонике (355 нм) с частотой следования импульсов 5 Гц несфокусированным лазерным лучом (диаметр примерно 1.7 мм).

На рис. 4.10 приведены УФ-микрофотографии образца после лазерного воздействия с плотностью энергии в импульсе 23 мДж/см^2 в течение 6 минут через слой шариков, а также после снятия маски.

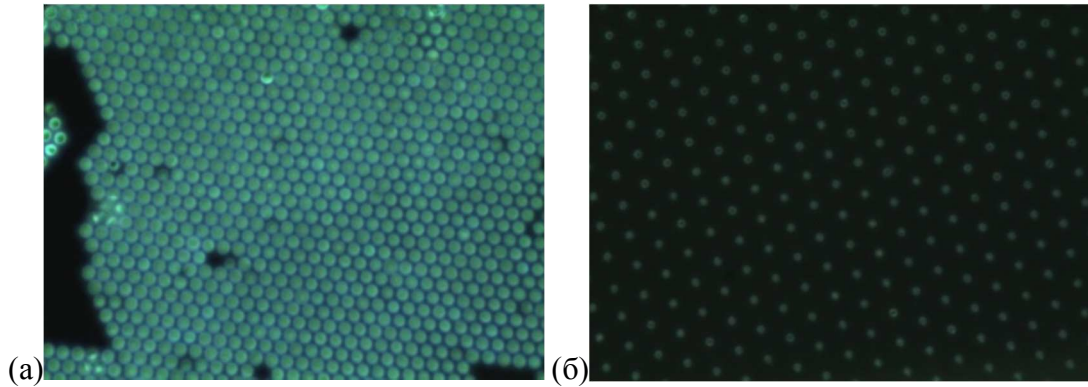


Рис. 4.10. УФ-микрофотографии пленки ПММА/TEDBCd после лазерного облучения через монослой микрошариков диаметром 10 мкм. (а): изображение через слой шариков, (б): изображение после удаления шариков с поверхности.

Исследования с помощью конфокальной люминесцентной микроскопии позволяют получить снимки сечений люминесцентной структуры в различных плоскостях. Вертикальное сечение вдоль ряда люминесцентных пятен приведено на рис. 4.11. Каждое пятно имеет сложную форму: в области максимальной фокусировки лазерного излучения шариками сигнал фотолюминесценции отсутствует. Диаметр отдельных пятен в полученной периодической структуре составляет примерно 3 мкм, а высота – 6 мкм. Также на рис. 4.12 приведены два горизонтальных сечения структуры на различной глубине. Лазерно-индуцированная люминесцентная структура выглядит как решетка колец в верхней части и как решетка круглых пятен в нижней точке. Люминесцентное изображение и спектры ФЛ для полученной структуры приведены на рис. 4.13. Максимум в спектре ФЛ соответствует длине волны 512-522 нм.

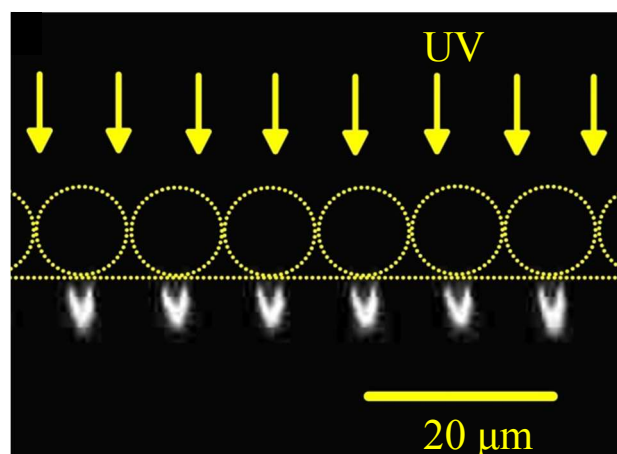


Рис. 4.11. Вертикальное сечение люминесцентной структуры, полученной в результате воздействия лазерными импульсами через монослой полистироловых шариков. Параметры лазерного воздействия: длина волны 355 нм, частота повторения импульсов 5 Гц, средняя интенсивность 150 мВт/см^2 . Стрелками указано направление действия лазерного излучения, желтыми пунктирными линиями – предполагаемое положение поверхности пленки и слоя микросфер.

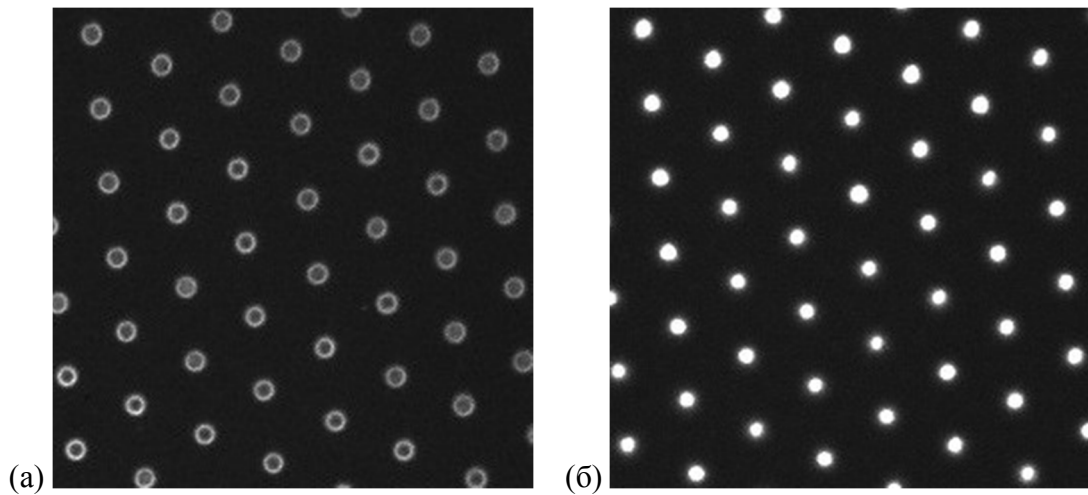


Рис. 4.12. Горизонтальные сечения люминесцентной структуры, полученной в результате воздействия лазерными импульсами через монослой полистироловых шариков, на разных уровнях: (а) – на глубине 1 мкм от поверхности пленки, (б) – на глубине 5 мкм от поверхности пленки. Параметры лазерного воздействия: длина волны 355 нм, частота повторения импульсов 5 Гц, средняя интенсивность 150 мВт/см².

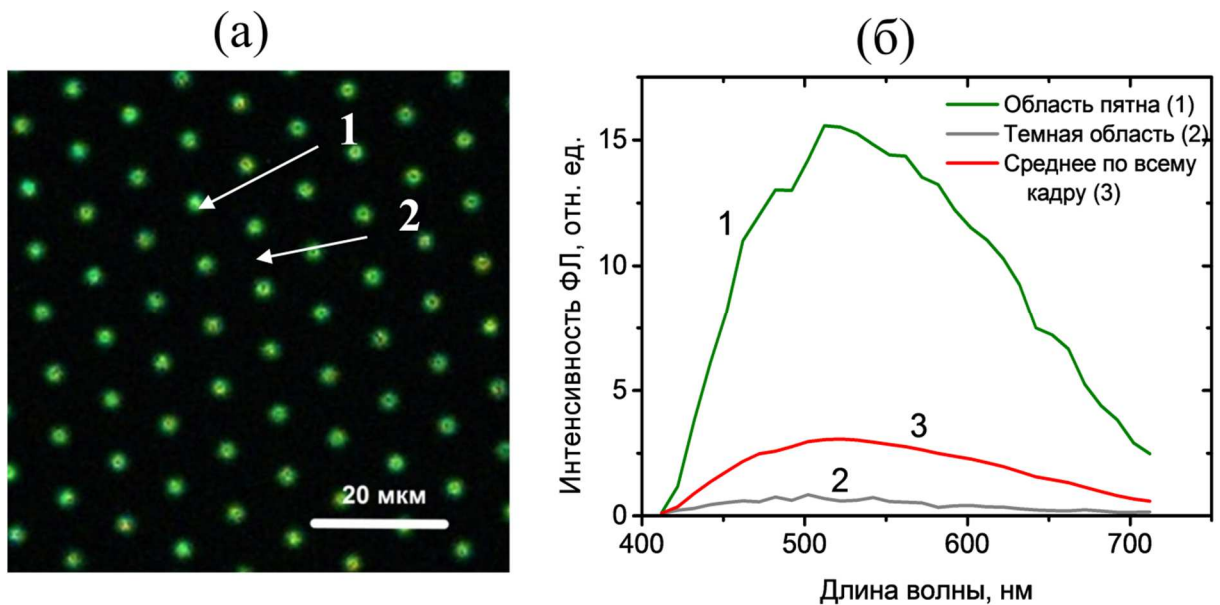


Рис. 4.13. (а) - Люминесцентное изображение периодической структуры, полученной в результате воздействия через монослой шариков (длина волны 355 нм, частота повторения импульсов 5 Гц, средняя интенсивность 150 мВт/см²). (б) - Спектры люминесценции в области пятна, в темной области, а также усредненный по всему кадру.

Форма полученных люминесцентных областей может быть связана как с эффектом выцветания, наблюдаемого при записи линий сфокусированным излучением, так и с эффектами лазерной абляции материала. Второй эффект в данном случае оказывает значительное влияние, так как оценка по формуле 4.1 и распределению интенсивности, представленному на рис. 4.8, дает величину кратковременного нагрева порядка 800 °С. Поэтому также рассмотрим случай воздействия через монослой микросфер на образец

ПММА/ТЕDВCd лазерного излучения с меньшей энергией в импульсе 0.88 мДж/см^2 . Оценочное значение кратковременного нагрева области под шариком при этом составит 30°C , что не должно приводить к абляции материала. Лазерное воздействие при таких параметрах происходит в течение 3 часов. При этом УФ экспозиция составляет 48 Дж/см^2 , то есть примерно такое же значение, как и в предыдущем случае при облучении с «высокой» интенсивностью (41 Дж/см^2). При этом результат такого воздействия существенно отличается от наблюдаемого ранее. На рис. 4.14а приведено люминесцентное изображение полученной структуры, а на рис. 4.14б – ее вертикальное сечение. Интенсивность люминесценции теперь значительно меньше (спектры ФЛ не приведены, так как измеряемый сигнал в данном случае на уровне шума). В данной ситуации уже нельзя считать, что результат зависит только от УФ экспозиции, как в главе 2, так как температура при лазерном воздействии определяется не только термостатом, но и кратковременным нагревом за счет оптического поглощения. Как уже было показано, величина этого нагрева может оказаться существенной. Поэтому разницу в интенсивности люминесценции структуры можно объяснить тем, что в первом случае процесс модификации материала происходит на самом деле при более высокой температуре. Далее, в получаемых элементах структуры отсутствуют «темные пятна» в центре, что соответствует отсутствию абляции материала.

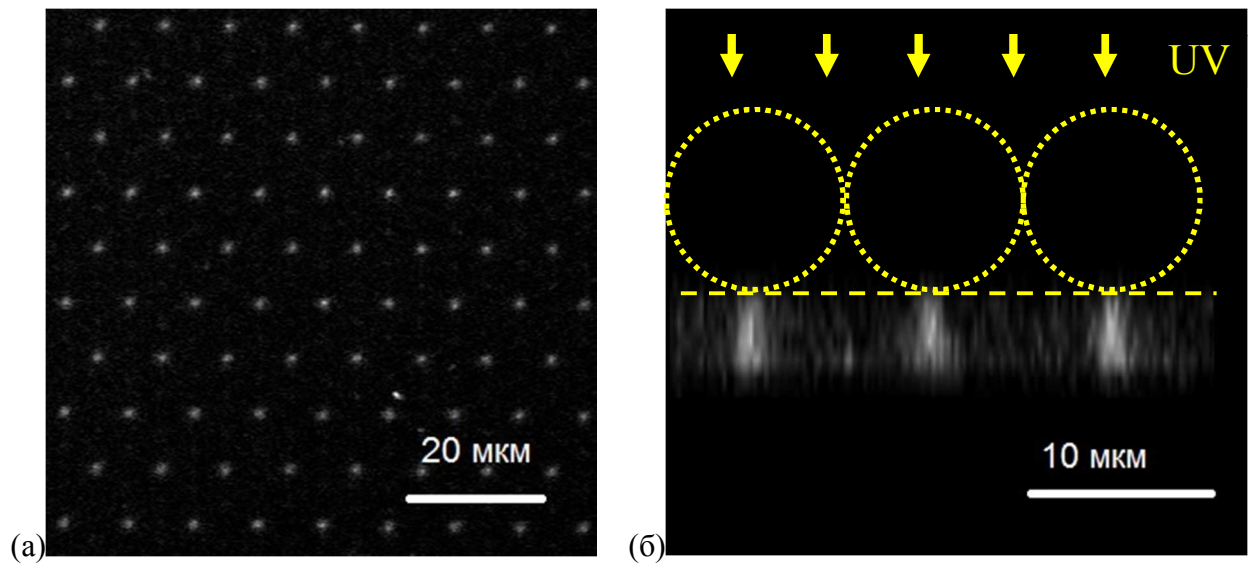


Рис. 4.14. (а) Люминесцентное изображение (суммарное по всем каналам) периодической структуры, полученной в результате лазерного воздействия (длина волны 355 нм , частота повторения импульсов 5 Гц , плотность энергии в импульсе 0.88 мДж/см^2) через монослой шариков диаметром 10 мкм из полистирола. (б) Вертикальное сечение полученной структуры. Стрелками указано направление действия лазерного излучения, желтыми пунктирными линиями – предполагаемое положение поверхности пленки и слоя микросфер.

Для уточнения влияния импульсного лазерного воздействия через слой микросфер на форму поверхности пленки ПММА/ТЕDВCd дополнительно проводилось исследование поверхности методами атомно-силовой микроскопии (АСМ). На одной и той же пленке

ПММА/TEDBCd были сформированы три облученные области, далее был удален слой микросфер, после чего производилась съемка рельефа поверхности в этих областях. Облучение производилось также на третьей гармонике (355 нм) с частотой повторения импульсов 10 Гц несфокусированным лазерным лучом (1.7 мм). Температура образца составляла примерно 97 °С. Облучение производилось при трех различных значениях интенсивности, при этом суммарная экспозиция во всех случаях была примерно одинаковой и составляла 120 – 130 Дж/см². В таблице 4.1 приведены используемые параметры облучения.

Облучаемая область	Время облучения, ч	Плотность энергии за импульс в центре пятна, мДж/см ²
1	4	0.85
2	2	1.7
3	1	3.6

Таблица. 4.1. Параметры лазерного воздействия для формирования периодических структур в ПММА/TEDBCd через монослой 10мкм-микросфер для дальнейшего АСМ исследования. Воздействие производилось на длине волны 355 нм с частотой следования импульсов 10 Гц. Температура, поддерживаемая в термостате, составляет 97°С.

Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа Solver Pro M производства компании NT-MDT (Зеленоград, Россия). АСМ исследования проводились в атмосферных условиях в бесконтактном режиме с использованием кремниевых I-образных кантилеверов NT-MDT ETALON HA_NC с радиусом закругления острия < 10 нм (согласно паспортным данным). Полученные карты рельефа поверхности приведены на рис. 4.15а-в. Также на рис. 4.15г-е приведены профили поверхности вдоль линии, проходящей под центрами микросфер.

В области № 1 (облучение с плотностью энергии в импульсе 0.85 мДж/см²) на местах нахождения микросфер на поверхности полимерной пленки наблюдаются только лунки глубиной до 200 нм. Кроме того, имеются хаотично расположенные углубления также до 200 нм, предположительно возникшие при изготовлении пленки на этапе ее высыхания вследствие испарения растворителя. При этом на поверхности не наблюдается каких-либо эффектов лазерной абляции материала.

В области № 2 (облучение с плотностью энергии в импульсе 1.7 мДж/см²) на местах нахождения некоторых шариков на фоне «мелких» лунок как в области 1 могут наблюдаться конусообразные отверстия глубиной до 1 мкм и диаметром примерно 1 мкм.

В области № 3 (облучение с плотностью энергии в импульсе 3.6 мДж/см²) практически везде на местах нахождения шариков видны глубокие отверстия (глубина 1 мкм, диаметр 1.5 – 2 мкм)

Таким образом, в случаях 2 и 3 имеет место лазерная абляция материала образца. Следует иметь в виду, что в результате лазерной модификации материала происходит изменение его оптических свойств, в том числе, увеличение оптического поглощения. Поэтому оценка кратковременного нагрева материала после воздействия лазерного импульса, приведенная в таблице 4.1, верна для начальных этапов облучения, но при этом может оказаться заниженной после длительного лазерного воздействия.

На рис. 4.16 также изображены для каждого из рассмотренных случаев профили поверхности в окрестности одной произвольно выбранной лунки с предполагаемым положением микросферы. Видно, что для области №1 (облучение с «низкой»

интенсивностью) поверхность шарика хорошо ложится на профиль лунки, что говорит о том, что небольшие углубления в 200 нм появляются как результат выдавливания материала шариками. Для других двух случаев (области №2 и №3) глубина отверстия под шариком (примерно 1 мкм) соответствует расчетному вертикальному размеру области фокусировки луча шариком (см рис. 4.8).

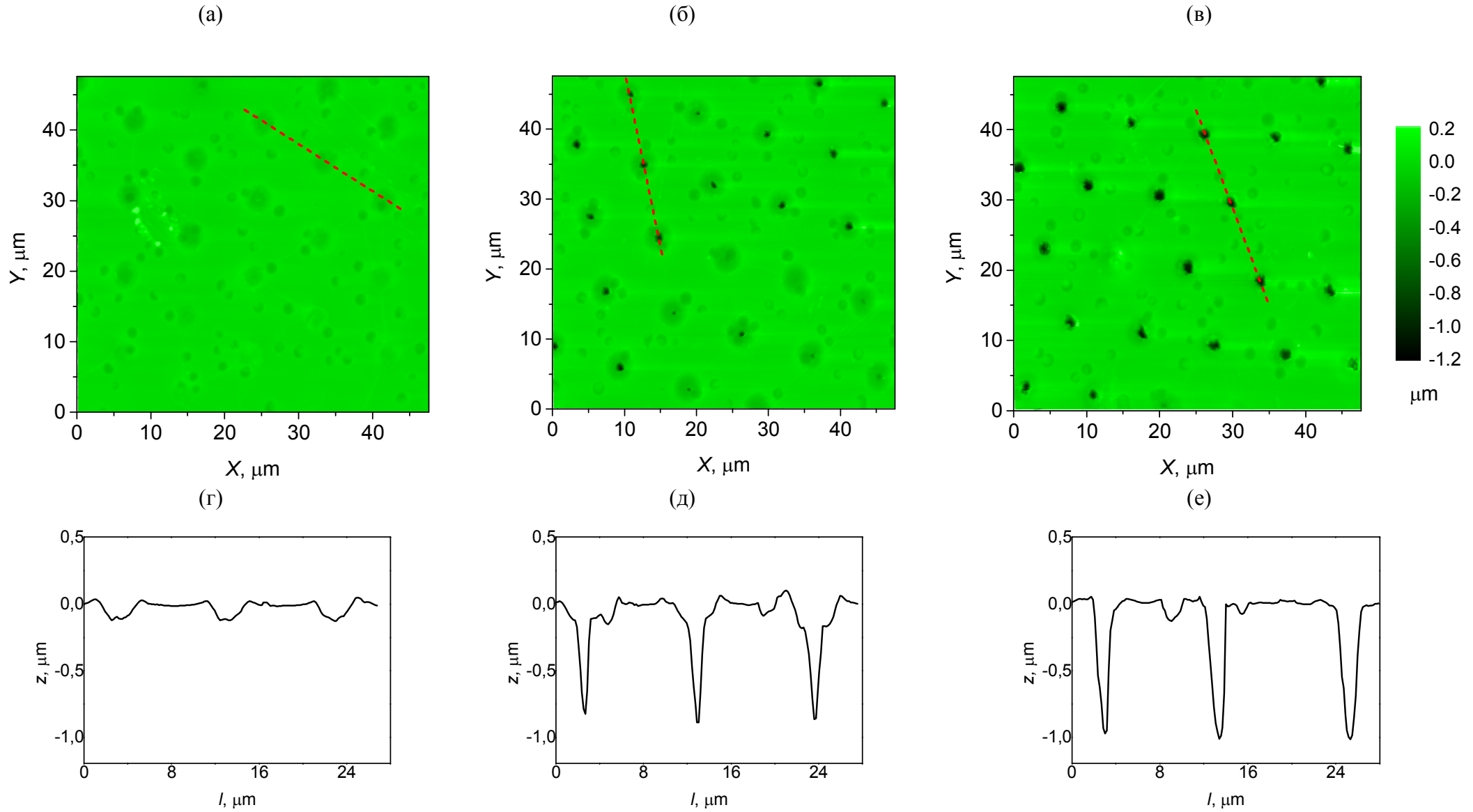
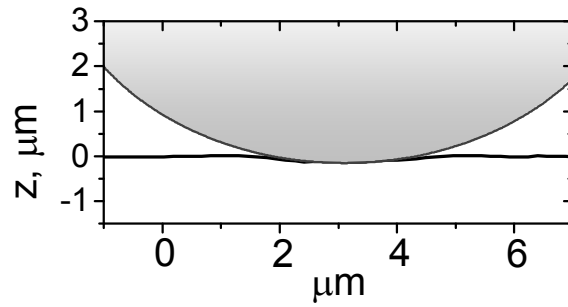
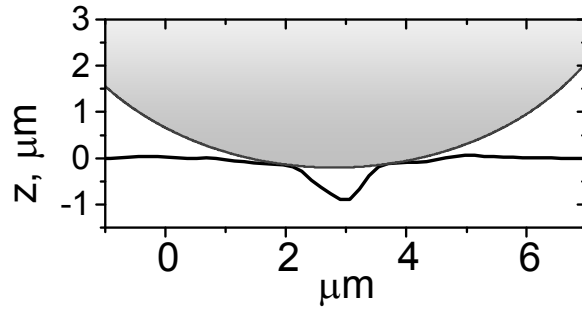


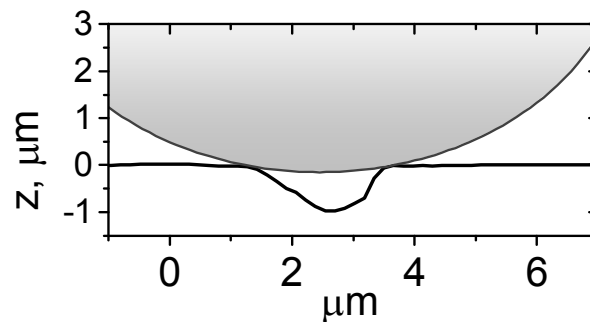
Рис. 4.15. (а)-(в): АСМ-рельеф поверхности после лазерного воздействия на пленки ПММА/ТЕДВСд через монослой шариков диаметром 10 мкм. (г)-(е): Профиль поверхности вдоль пунктирных отрезков на соответствующих АСМ-изображениях. Воздействие лазерными импульсами происходит на длине волны 355 нм с частотой повторения 10 Гц со плотностью энергии 0.85 мДж/см² (а,г), 1.7 мДж/см² (б,д), 3.6 мДж/см² (в,е).



(a)



(б)



(в)

Рис. 4.16. Профиль углубления, образующегося под шариком в результате лазерного воздействия с различной плотностью энергии в импульсе: (а) 0.85 мДж/см^2 , (б) 1.7 мДж/см^2 , (в) 3.6 мДж/см^2 . Форма профиля получена на основе данных АСМ, изображена также предполагаемая поверхность шарика.

В том же самом образце в областях 1-3 затем было проведено исследование полученной в результате лазерного воздействия люминесцентной структуры. Толщина пленки составила примерно 7-8 мкм.

В области 1 люминесцентные пятна имеют коническую форму с вершиной вблизи поверхности пленки, в точке касания шариком поверхности. Горизонтальное сечение полученной структуры выгладит как массив маленьких точек (рис. 4.17).

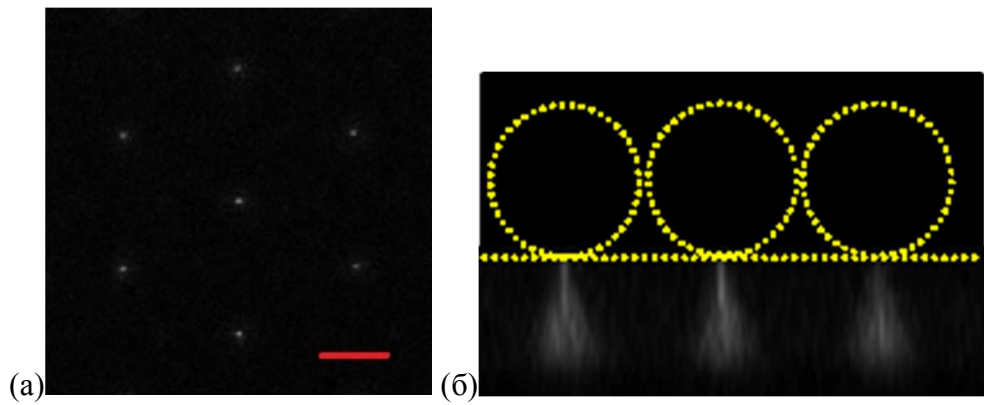


Рис. 4.17. (а): Горизонтальное сечение люминесцентной структуры, полученной в области 1 (воздействие с плотностью энергии в импульсе 0.85 мДж/см^2) на глубине 1 мкм от поверхности образца. Масштабный отрезок соответствует 5 мкм. (б) Вертикальное сечение вдоль ряда образовавшихся люминесцентных пятен.

В области 2 люминесцентная структура более выражена, некоторые пятна имеют темную область вблизи поверхности, глубина этого темного объема составляет до 1-2 мкм (рис. 4.18). Некоторые пятна (по-видимому, те, где не происходит лазерной абляции) не имеют этой темной области.

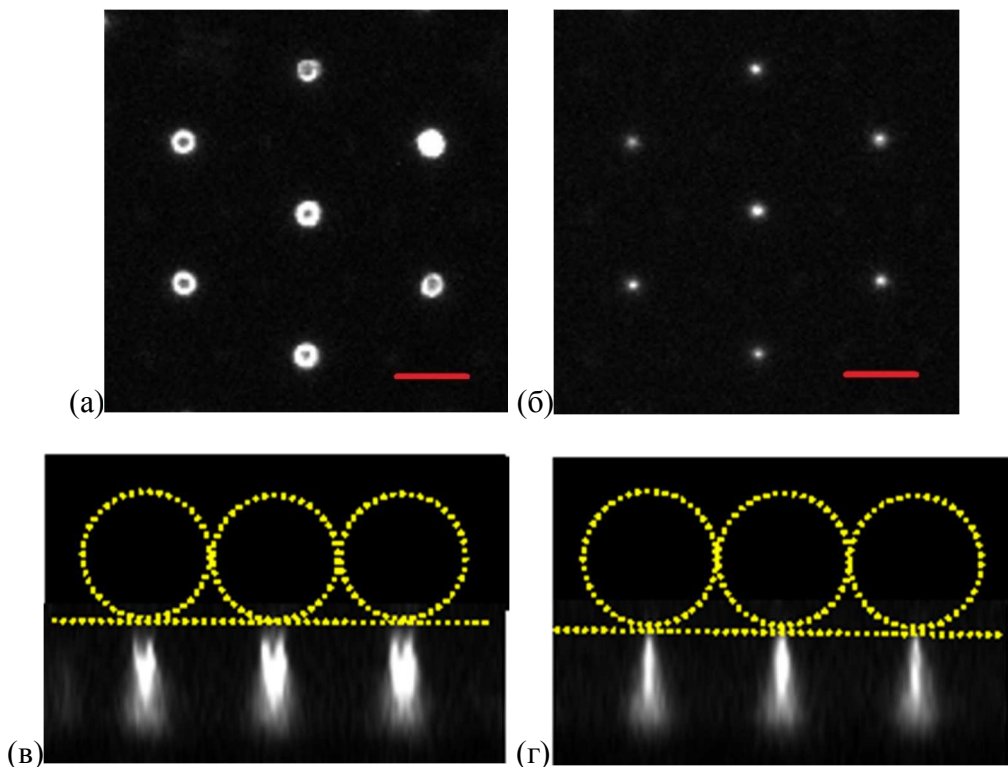


Рис. 4.18. (а,б): Горизонтальные сечения люминесцентной структуры, полученной в области 1 (воздействие с плотностью энергии в импульсе 1.7 мДж/см^2) на глубине 1 мкм от поверхности образца. Масштабный отрезок соответствует 5 мкм. (в,г): Вертикальные сечения вдоль ряда образовавшихся люминесцентных пятен.

В области 3 практически все люминесцентные пятна имеют «углубление» сверху до 2-3 мкм. Размеры «темной области» на люминесцентном изображении превышают глубину отверстия, наблюдаемую с помощью АСМ. Это может быть связано с выцветанием фотолюминесценции. Горизонтальное сечение структуры выглядит как массив колец (рис. 4.19).

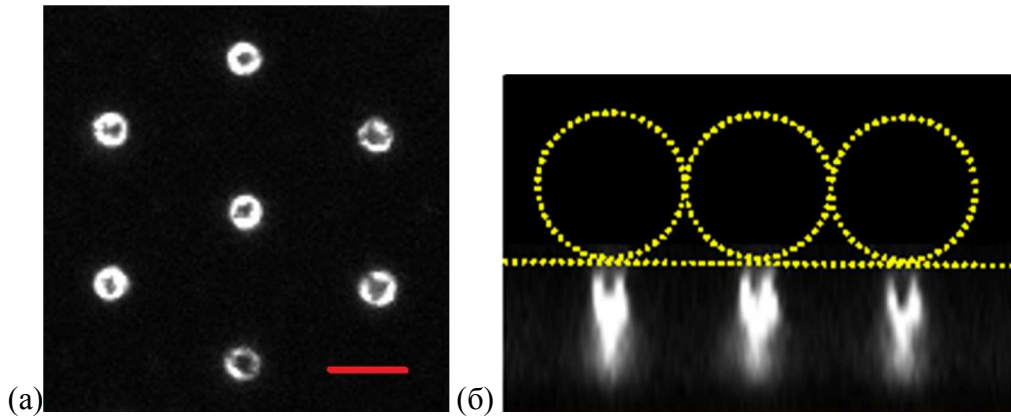


Рис. 4.19. (а): Горизонтальное сечение люминесцентной структуры, полученной в области 1 (воздействие с плотностью энергии в импульсе 3.6 мДж/см^2) на глубине 1 мкм от поверхности образца. Масштабный отрезок соответствует 5 мкм. (б) Вертикальное сечение вдоль ряда образовавшихся люминесцентных пятен.

На рис. 4.20а-в представлены люминесцентные микрофотографии полученных структур. Кроме того, были измерены спектры фотолюминесценции в пределах одной «точки» для каждого случая (см рис. 4.20г). Видно, что интенсивность люминесценции возрастает с ростом энергии лазерных импульсов, а для случая 3 также наблюдается относительное увеличение длинноволновой части спектра люминесценции, что соответствует ранее представленным результатам по прямой лазерной записи структур.

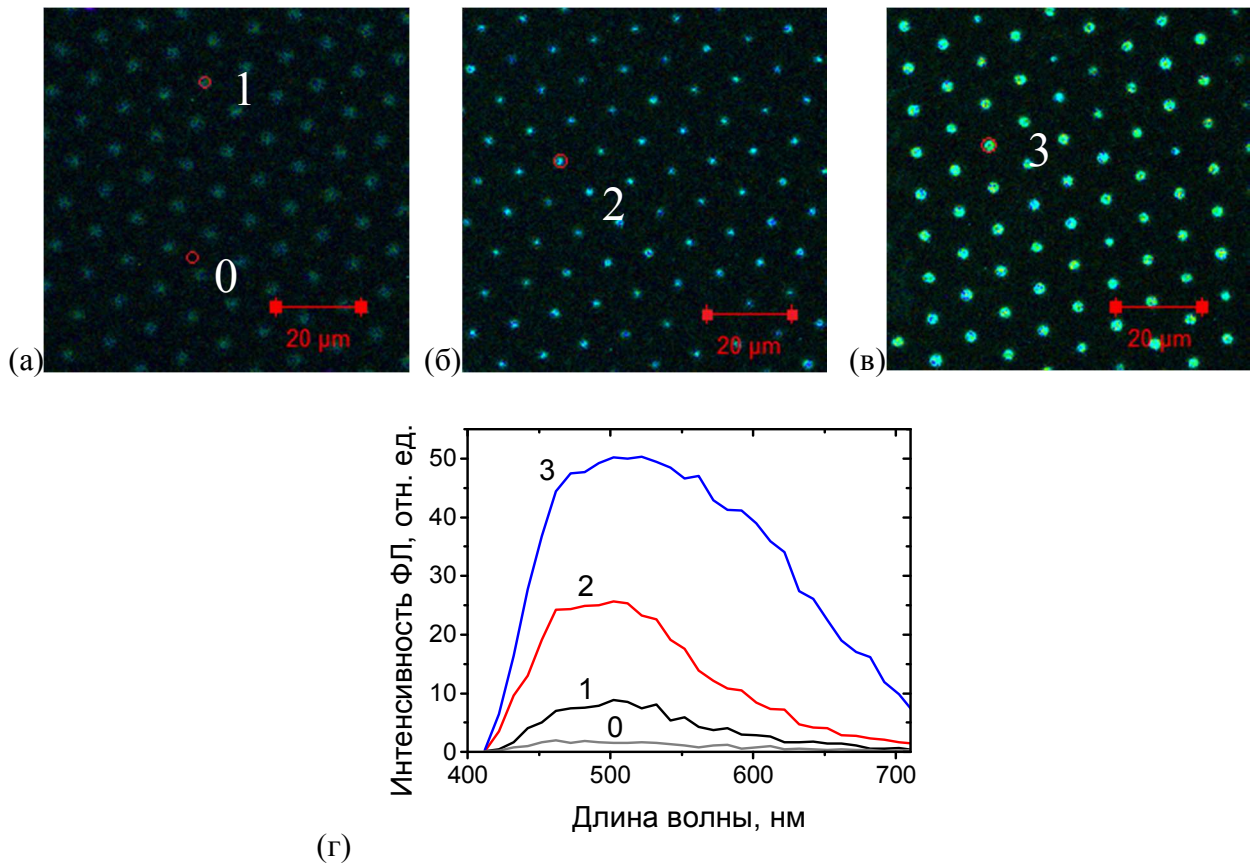


Рис. 4.20 Люминесцентные микрофотографии периодических структур, полученных в областях облучения 1-3 в результате лазерного воздействия через слой микросфер. (а) – область 1, облучение с плотностью энергии в импульсе 0.85 мДж/см^2 в течение 4 часов, (б) - область 2, облучение с плотностью энергии в импульсе 1.7 мДж/см^2 в течение 2 часов, (в) - область 3, облучение с плотностью энергии в импульсе 3.6 мДж/см^2 в течение 1 часа. (г) – Спектры фотолюминесценции в точках 0, 1-3 в областях, облученных с различными параметрами (0 – необлученный участок)

Заключение к главе 4

В главе 4 исследованы возможности лазерной записи люминесцентных структур в пленках ПММА/TEDBCd. Для записи структур использовалось излучение третьей гармоники Nd:YAG лазера (355 нм). При этом облучаемый образец помещался в термостат при температуре близкой к температуре стеклования полимера. Это позволило использовать для модификации материала лазерное излучение с плотностью энергии в импульсе, исключающей повреждение поверхности образца. Кроме того, при таком подходе обеспечивается рост наночастиц CdS внутри материала в интервале между импульсами.

Прямая лазерная запись проводилась при фиксированной плотности энергии в импульсе, но при различных скоростях сканирования. При превышении дозы УФ облучения некоторого значения происходит уменьшение сигнала ФЛ облученной области. Такой эффект дает возможность формирования люминесцентных структур в виде колец (см рис. 4.3, 4.4). При увеличении плотности энергии в импульсе наблюдается также сдвиг

спектра фотолюминесценции в модифицированной области. Такой эффект, вероятнее всего, объясняется формированием дефектных поверхностных состояний в наночастицах [87] [110]. Он наблюдался в «толстых» пленках, где теплоотвод при действии лазерных импульсов происходит менее эффективно.

Использование фазовой маски из прозрачных диэлектрических микросфер позволяет производить лазерную запись периодических люминесцентных структур микронного размера. Были использованы микросферы диаметром 10 мкм из полистирола. Такие сферы обеспечивают фокусировку света в области размером порядка 1 мкм. При этом в зависимости от энергии лазерных импульсов модификация среды может идти с одновременной абляцией материала или без нее. Вблизи порога абляции в материале формируются наиболее контрастные люминесцентные структуры, которые могут быть названы «люминесцентными джетами» (по аналогии с «фотонными джетами» [103]).

Результаты главы 4 приведены в статье [6А], а также в докладе [12А].

Глава 5. Возможности пространственной локализации фотоиндуцированного роста наночастиц

В главе 4 показана возможность лазерного формирования микроструктур в фотоиндуцированных нанокомпозитах. Возникает вопрос, насколько локальным будет пространственное распределение наночастиц при локальном иницировании данного процесса. Иницированием здесь мы называем процесс термического или фотохимического воздействия на полимер с внедренным в него прекурсором, приводящий к разрушению молекул прекурсора, так что рост наночастиц в матрице происходит при участии продуктов распада. В данной главе мы рассмотрим один из механизмов такой локализации. При этом рассматривается простейшая модель, где этот механизм существенен.

Локальное иницирование процесса роста наночастиц может быть осуществлено с помощью фокусировки лазерного излучения. В данной главе также рассмотрен случай, когда модификация материала происходит вблизи уже сформированных плазмонных наночастиц. Такое рассмотрение имеет своей целью исследование возможного сценария формирования сложных нанокомпозитов. Например, это могут быть экситон-плазмонные среды, в которых внутри полимерной матрицы имеются одновременно металлические и полупроводниковые наночастицы. Для этого в полимер изначально вводятся прекурсоры двух типов, для последующего формирования двух компонент системы. Мы рассмотрим случай, когда металлическая подсистема уже сформирована, и мы имеем материал с металлическими наночастицами и прекурсором для второй подсистемы, растворенным в матрице.

Результаты, представленные в главе 5, представлены в работах [7A] [8A], [12A] [13A] [16A] [19A].

5.1 Рост наночастиц с постоянным источником

Мы исследуем пространственно-ограниченный процесс формирования нанокомпозитного материала, который может быть реализован, например, при воздействии на некоторую область сфокусированным лазерным излучением. Рассмотрим следующую модель формирования наночастиц. Пусть B - концентрация элементов (мономеров), из которых «собираются» наночастицы (будем называть их «частицы типа B », одинарные частицы, мономеры). Для элементов B учитываем следующие процессы: генерацию этих элементов (способ их создания не уточняем, но подразумеваем фотоиндуцированный процесс распада прекурсора), диффузию, их столкновения с последующим образованием двойных элементов, а также присоединение к уже сформированным нанокластерам. В целом эта модель соответствует рассмотренной в главе 3. В отличие от главы 3 мы рассмотрим эффект локализации процесса на примере гомогенной модели. Здесь гомогенное образование нанокластеров превалирует над присоединением мономеров к изначально имеющимся в среде центрам конденсации. Таким образом, аналогично выражению (3.1) получим следующее уравнение для B :

$$\frac{\partial B}{\partial t} = G_0 g \left(\frac{\bar{R}}{R_G} \right) + D_B \Delta B - K_{BB} B^2 - B \sum_{n=2}^{\infty} K_{n,n+1} B_n. \quad (5.1)$$

D_B – коэффициент диффузии мономеров, Δ – оператор Лапласа. Здесь первое слагаемое $G_0 g\left(\frac{\bar{R}}{R_G}\right)$ – источник элементарных частиц, где G_0 – его амплитуда, а $g(x)$ – нормированное распределение, $g(0) = 1$, R_G – характерный радиус действия источника. Для упрощения аналитических расчетов мы предполагаем источник сферически симметричным и имеющим гауссову форму:

$$G_0 g\left(\frac{\bar{R}}{R_G}\right) = G_0 e^{-R^2/R_G^2}. \quad (5.2)$$

Стоит уточнить, что в рассматриваемом случае скорость генерации исходных мономеров не зависит от времени. Это соответствует ситуации, когда прекурсора много, и скорость его распада не меняется во время воздействия, кроме того, не учитывается диффузия молекул прекурсора, которая должна происходить в направлении области распада. Учет этого эффекта проведен в [111].

Мы считаем, что диффузионное движение имеется только у минимальных элементов (типа B), частицы состоящие из двух и более элементов (концентрации частиц из n элементов обозначаем B_n) предполагаются «замороженными» в матрице. K_{BB} – константа скорости димеризации мономеров, $K_{n,n+1}$ – константа реакции присоединения мономера к кластеру B_n . Введем отношение констант реакции (см. (3.8))

$$\delta_n = K_{n,n+1} / K_{BB} = (1 + \sqrt[3]{n}) / 4. \quad (5.3)$$

Пусть $W = \sum_{n=2}^{\infty} B_n$ – общая концентрация кластеров, состоящих более чем из одного элемента. Тогда $B_n = f_n W$, где f_n – функция распределения. Среднее значение константы коагуляции для столкновения одиночных частиц с кластерами определим следующим образом: $\bar{K} = \sum_{n=2}^{\infty} f_n K_{n,n+1}$. Тогда уравнение (5.1) примет вид

$$\frac{\partial B}{\partial t} = G_0 g\left(\frac{\bar{R}}{R_G}\right) + D_B \Delta B - K_{BB} B^2 - \bar{K} W. \quad (5.4)$$

Для рассмотрения простейшей модели возьмем $\delta = \bar{K} / K_{BB} = 0.5$, считая, что константа присоединения не зависит от размеров частиц.

Так как мы считаем кластеры из более чем одного элемента неподвижными, то значение W может увеличиваться лишь при формировании новых кластеров в результате столкновения двух одиночных элементов типа B . Таким образом, уравнение для W имеет вид

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{K_{BB}}{2} B^2. \quad (5.5)$$

Так как один кластер формируется двумя одиночными молекулами, в этом уравнении появляется множитель $1/2$. Таким образом, здесь мы рассматриваем вариант гомогенной модели формирования частиц.

Введем также величину M – концентрацию элементарных частиц, агрегированных в кластеры, то есть все элементы, более не являющиеся одиночными и не участвующие в диффузионном движении. Уравнение для M имеет вид

$$\frac{\partial M}{\partial t} = K_{BB} B^2 + \bar{K} B W . \quad (5.6)$$

Введем безразмерные величины для каждой переменной:

$$b = \frac{B}{G_0 t_D}, \quad w = \frac{W}{G_0 t_D}, \quad m = \frac{M}{G_0 t_D}, \quad \tau = \frac{t}{t_D}, \quad r = \frac{R}{R_G}.$$

Здесь t_D – диффузионное время,

$$t_D = \frac{R_G^2}{D_B}. \quad (5.7)$$

Обозначим

$$\zeta = K_{BB} G_0 t_D^2 = \frac{t_D}{(K_{BB} G_0 t_D)^{-1}}. \quad (5.8)$$

Величина $(K_{BB} G_0 t_D)^{-1}$ имеет смысл характерного времени реакции соединения двух элементов в димер. Таким образом ζ – это отношение характерного времени диффузии мономеров из области инициирования к характерному времени димеризации. При больших значениях ζ распределение одинарных частиц должно расплываться мало, так как должно быстро происходить их накопление в кластерах. При малых значениях параметра, наоборот, частицы растут медленно, при этом мономеры диффундируют из области инициирования, и именно в этом случае необходим механизм локализации процесса роста наночастиц.

В результате для трехмерного случая система безразмерных уравнений (5.1), (5.5), (5.6) выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{\partial b}{\partial \tau} = e^{-r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial b}{\partial r} \right) - \zeta (b^2 + \delta b w) \\ \frac{\partial w}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \zeta b^2 \\ \frac{\partial m}{\partial \tau} = \zeta (b^2 + \delta b w) \end{cases} . \quad (5.9)$$

Найдем приближенное решение этой системы с помощью метода моментов. Для этого возьмем пробные функции в виде гауссовых распределений:

$$b(r, \tau) = b_0(\tau) e^{-r^2/r_b^2(\tau)}, \quad w(r, \tau) = w_0(\tau) e^{-r^2/r_w^2(\tau)}, \quad m(r, \tau) = m_0(\tau) e^{-r^2/r_m^2(\tau)}$$

Подставим их в качестве решений системы (6.9):

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(b_0(\tau) e^{-r^2/r_b^2(\tau)} \right) = e^{-r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(b_0(\tau) e^{-r^2/r_b^2(\tau)} \right) \right) - \\ - \zeta \left(\left(b_0(\tau) e^{-r^2/r_b^2(\tau)} \right)^2 + \delta \left(b_0(\tau) e^{-r^2/r_b^2(\tau)} \right) \left(w_0(\tau) e^{-r^2/r_w^2(\tau)} \right) \right) \\ \frac{\partial}{\partial \tau} \left(w_0(\tau) e^{-r^2/r_w^2(\tau)} \right) = \frac{1}{2} \zeta \left(b_0(\tau) e^{-r^2/r_b^2(\tau)} \right)^2 \\ \frac{\partial}{\partial \tau} \left(m_0(\tau) e^{-r^2/r_m^2(\tau)} \right) = \zeta \left(\left(b_0(\tau) e^{-r^2/r_b^2(\tau)} \right)^2 + \delta \left(b_0(\tau) e^{-r^2/r_b^2(\tau)} \right) \left(w_0(\tau) e^{-r^2/r_w^2(\tau)} \right) \right) \end{cases} .$$

Момент n -го порядка вычисляется следующим образом:

$$\mathbf{M}_n[f(r, \tau)] = \int_0^{\infty} r^n f(r, \tau) dr. \quad (5.10)$$

Получим следующие уравнения для моментов первого и второго порядков:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau}(b_0 r_b^2) &= 1 - 2b_0 - 0.5\zeta b_0^2 r_b^2 - 0.5\delta\zeta b_0 w_0 r_{bw}^2, \\ \frac{d}{d\tau}(w_0 r_w^2) &= 0.25\zeta b_0^2 r_b^2, \\ \frac{d}{d\tau}(m_0 r_m^2) &= 0.5\zeta b_0^2 r_b^2 + 0.5\delta\zeta b_0 w_0 r_{bw}^2, \\ \frac{d}{d\tau}(b_0 r_b^3) &= 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}}\zeta b_0^2 r_b^3 - \frac{1}{2\sqrt{2}}\delta\zeta b_0 w_0 r_{bw}^3, \\ \frac{d}{d\tau}(w_0 r_w^3) &= \frac{1}{4\sqrt{2}}\zeta b_0^2 r_b^3, \\ \frac{d}{d\tau}(m_0 r_m^3) &= \frac{1}{2\sqrt{2}}\zeta b_0^2 r_b^3 + \frac{1}{2\sqrt{2}}\delta\zeta b_0 w_0 r_{bw}^3. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Здесь введено обозначение $r_{bw} = \sqrt{\frac{2}{1/r_b^2 + 1/r_w^2}}$.

Систему уравнений (5.11) можно разрешить относительно производных по времени. В результате получаем систему обыкновенных дифференциальных уравнений для функций $b_0(\tau)$, $w_0(\tau)$, $m_0(\tau)$, $r_b(\tau)$, $r_w(\tau)$, $r_m(\tau)$:

$$\begin{aligned} \dot{b}_0 &= \frac{3-6b_0}{r_b^2} - \frac{2}{r_b^3} - \frac{\zeta b_0^2}{2}(3-\sqrt{2}) - \delta\zeta b_0 w_0 \frac{r_{bw}^2}{2r_b^2} \left(3 - \sqrt{2} \frac{r_{bw}}{r_b}\right), \\ \dot{w}_0 &= \zeta b_0^2 \frac{r_b^2}{4r_w^2} \left(3 - \sqrt{2} \frac{r_b}{r_w}\right), \\ \dot{m}_0 &= \zeta b_0^2 \frac{r_b^2}{2r_m^2} \left(3 - \sqrt{2} \frac{r_b}{r_m}\right) + \delta\zeta b_0 w_0 \frac{r_{bw}^2}{2r_m^2} \left(3 - \sqrt{2} \frac{r_{bw}}{r_m}\right), \\ \dot{r}_b &= \frac{2}{r_b} + \frac{1}{b_0 r_b^2} - \frac{1}{b_0 r_b} + \frac{\zeta b_0 r_b}{4}(2-\sqrt{2}) + \delta\zeta w_0 \frac{r_{bw}^2}{4r_b} \left(2 - \sqrt{2} \frac{r_{bw}}{r_b}\right), \\ \dot{r}_w &= \frac{\zeta b_0^2 r_b^2}{8w_0 r_w} \left(\sqrt{2} \frac{r_b}{r_w} - 2\right), \\ \dot{r}_m &= \frac{\zeta b_0^2 r_b^2}{4m_0 r_m} \left(\sqrt{2} \frac{r_b}{r_m} - 2\right) + \frac{\delta\zeta b_0 w_0 r_{bw}^2}{4m_0 r_m} \left(\sqrt{2} \frac{r_{bw}}{r_m} - 2\right). \end{aligned} \quad (5.12)$$

Для системы уравнений (5.12) необходимо задать начальные условия. Так как в начальный момент времени никаких частиц нет, а частицы типа В создаются за счет источника при $t>0$, то $b_0(0)=0$, $w_0(0)=0$, $m_0(0)=0$. Радиус распределения одиночных частиц определяется источником, поэтому $r_b(0)=1$. Скорость формирования центров

кластеров пропорциональна квадрату концентрации одиночных частиц, поэтому следует считать $r_w(0) = 1/\sqrt{2}$. Скорость накопления частиц в кластерах в начальный момент времени также пропорциональна квадрату концентрации отдельных элементов, так как формирование кластеров начинается именно с возникновения двойных частиц. Отсюда следует, что $r_m(0) = 1/\sqrt{2}$. С этими начальными условиями система уравнений легко решается численно. Решения для амплитуд и размеров распределений приведены на рис. 5.1 и 5.2 для трех значений параметра ζ : $\zeta = 0.01$, $\zeta = 1$, $\zeta = 100$. Кроме этого, приведены также решения в случае $\delta = 0$, то есть когда из рассматриваемого процесса исключается рост частиц размером больше 2, и взаимодействие отдельных мономеров сводится к образованию димеров.

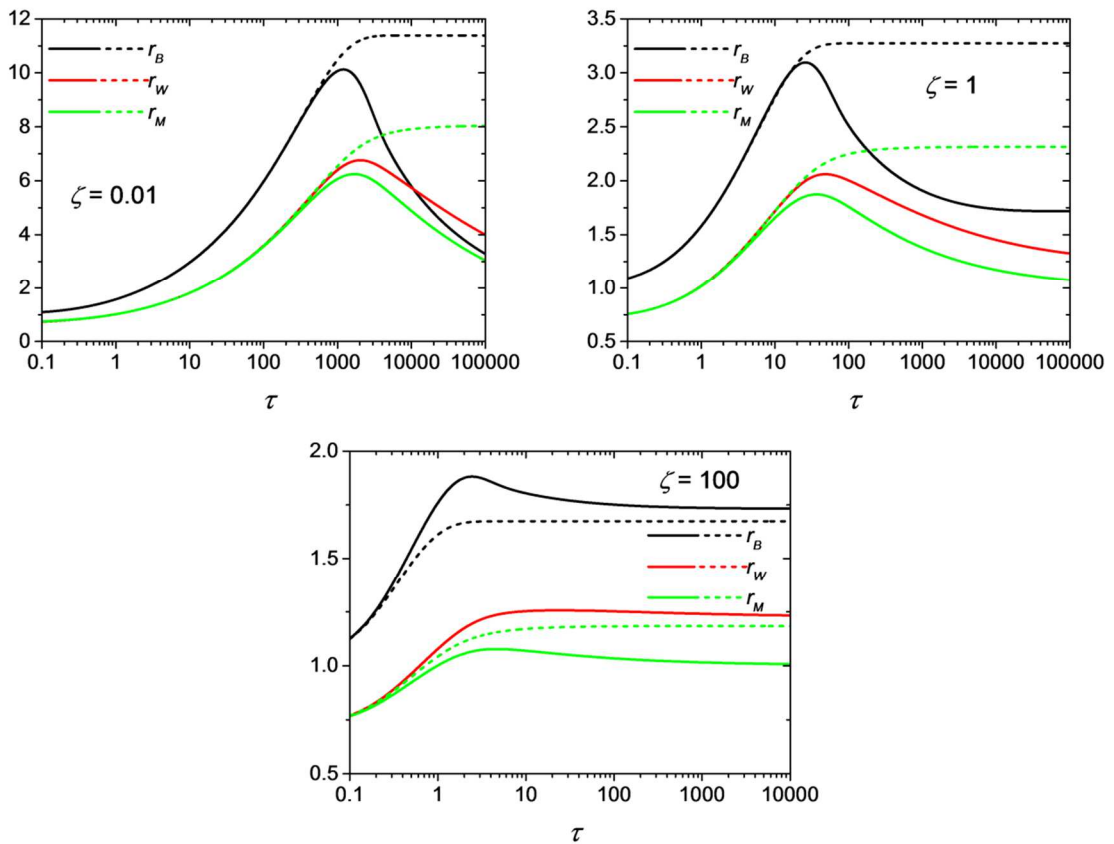


Рис. 5.1. Ширина гауссова распределения концентрации одиночных частиц (черная линия), кластеров (красная) и элементов, собранных в кластеры (зеленая) из метода моментов. Значения нормированы на размер источника одиночных частиц. Значения параметра ζ указаны на графиках. Сплошными линиями изображены решения для $\delta = 0.5$. Пунктирными линиями приведена ширина распределения для $\delta = 0$ (только димеризация), в этом случае решения для w совпадают.

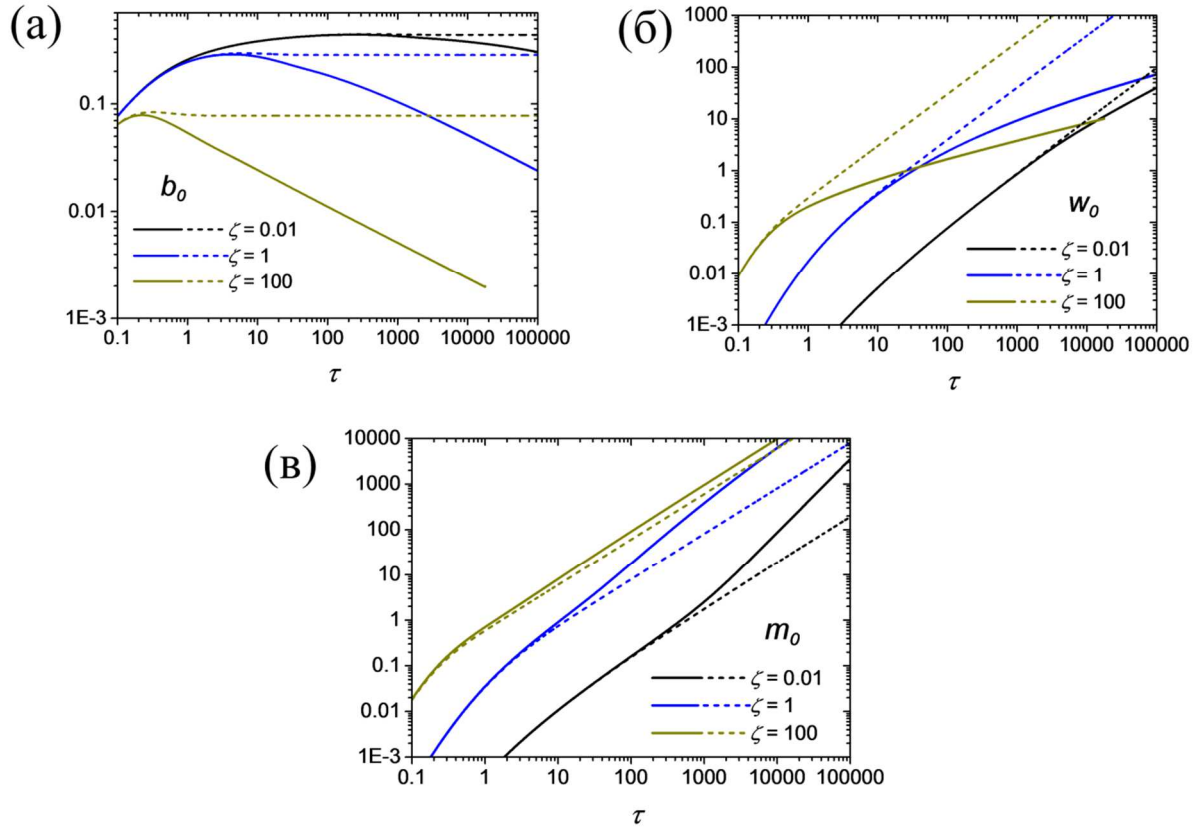


Рис. 5.2. Амплитуды гауссова распределения концентрации одиночных частиц (а), кластеров (б) и элементов, собранных в кластеры (в) из метода моментов. Значения нормированы на размер источника одиночных частиц. Для расчета взяты значения параметра ζ 0.01, 1, 100. Сплошными линиями изображены решения для $\delta = 0.5$. Пунктирными линиями приведены решения для $\delta = 0$ (только димеризация).

Отметим, что при $\zeta \gg 1$ ($\zeta=100$) размер области формирования димеров ($\delta = 0$) примерно соответствует размеру области генерации мономеров. В данном случае в силу медленной диффузии мономеры остаются в том объеме, где они появляются. Учет роста частиц незначительно изменяет полученные решения. В двух других рассмотренных случаях ($\zeta=1$, $\zeta=0.01$) получаются иные результаты. Малое значение параметра ζ соответствует быстрой диффузии, вследствие чего мономеры легко покидают область генерации. При $\delta=0$ это приводит к тому, что размер области, где формируются димеры, существенно превышает размер области инициирования процесса. В таком случае учет захвата мономеров растущими наночастицами, т.е. $\delta>0$, позволяет обеспечить локализацию области роста частиц. Как видно из рис. 5.1 для $\zeta=1$ и $\zeta=0.01$, сначала, пока сформированных кластеров мало, решения в при $\delta=0$ и $\delta>0$ близки, затем, с ростом количества кластеров, при $\delta>0$ увеличивается роль присоединения мономеров к кластерам. Это приводит к уменьшению размера области, занимаемой наночастицами, то есть эффекту локализации.

Средний размер образующихся кластеров вычисляется следующим образом:

$$\langle d(\tau) \rangle = \frac{\int m(r, \tau) d\mathbf{r}}{\int w(r, \tau) d\mathbf{r}} = \frac{m_0(r) r_m^3}{w_0(r) r_w^3}. \quad (5.13)$$

Зависимость $\langle d \rangle$ от времени изображена на рис. 5.3.

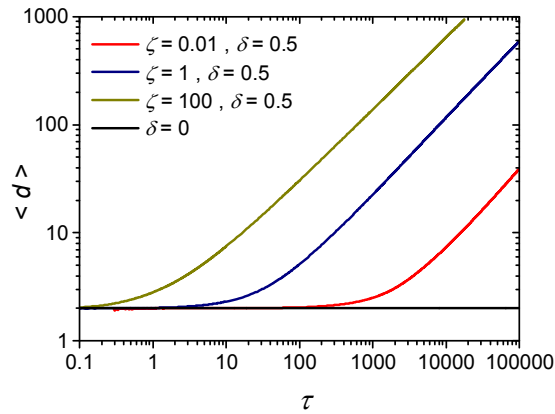


Рис. 5.3. Средний размер частиц для различных значений параметра ζ при $\delta = 0.5$, а также в случае только димеризации при $\delta = 0$.

В случае димеризации без накопления частиц средний размер частиц составит 2 элемента. С увеличением скорости реакции ζ увеличивается и средний размер кластера. Случай димеризации также интересен наличием стационарного решения. В рамках метода моментов стационарные значения имеются для r_b и r_w . При этом из уравнений (5.11) стационарное значение b_0 – корень уравнения $(1 - 2b_{0st})^3 = \zeta b_{0st}^2$, а $r_{b,st} = \frac{\sqrt{2}}{1 - 2b_{0st}}$.

Таким образом, в данной задаче существует характерный параметр ζ – отношение времени диффузии мономера из области инициирования к характерному времени образования нанокластеров (в нашем случае – это время димеризации). При относительно большом времени диффузии мономеров $\zeta \gg 1$ процесс роста наночастиц локализован в области инициирования. В случае же малого значения параметра ζ , мономеров легко покидают область инициирования. Однако в этом случае эффект захвата мономеров растущими кластерами ($\delta > 0$) обеспечивает локализацию вещества в ограниченной области пространства. Отметим, что в процессе вычислений мы полагали $\delta = 0.5$, что соответствует его минимально возможному значению. На самом деле значение этого параметра существенно больше, что видно из формулы (5.3) и Рис. 5.3.

5.2 Модификация материала при воздействии ультракороткими лазерными импульсами на металлические наночастицы в полимерной матрице

В предыдущем разделе было рассмотрено формирование наночастиц в полимерной матрице при разложении прекурсора в некоторой области. Этот процесс может идти под воздействием лазерного излучения. Таким образом, происходит модификация изначально однородного материала. В результате существенным образом изменяются оптические свойства среды. Приведенное рассмотрение может быть применено к формированию в полимере металлических наночастиц.

Рассмотрим металлическую наночастицу находящуюся в среде с растворенными в ней молекулами, например, молекулами прекурсора металлических или полупроводниковых наночастиц. Металлическая наночастица, внедренная в полимерную матрицу, может усиливать эффект лазерного воздействия на материал. Во-первых, воздействие на материал при наличии металлических частиц может происходить за счет

перераспределения интенсивности лазерного излучения и двухфотонного поглощения прекурсором, вследствие усиления света вблизи частицы. Во-вторых, возможна термоактивированная реакция разложения прекурсора при нагревании частицы лазерным импульсом и, как следствие, увеличении температуры в полимерной матрице вблизи металлической частицы. Мы рассмотрим именно этот механизм дальнейшей модификации среды.

Рассмотрим процесс распространения тепла в полимерной матрице с растворенным в ней прекурсором в окрестности металлической частицы радиуса R_p , нагретой ультракоротким лазерным импульсом. Будем считать, что в начальный момент времени частица приобретает температуру, отличающуюся на ΔT_p от температуры окружающей среды.

Система уравнений для температуры частицы и распределения температуры вокруг нее:

$$\begin{cases} \frac{\partial T(R,t)}{\partial t} = \chi_m \frac{1}{R} \frac{\partial^2 (RT(R,t))}{\partial R^2} \\ \frac{\partial T(R=R_p,t)}{\partial t} = \frac{\chi}{R_p} \beta \frac{\partial T(R,t)}{\partial R} \Big|_{R=R_p} \\ T(R,t=0) = T_r \\ T(R=R_p,t=0) = T_r + \Delta T_p. \end{cases} \quad (5.14)$$

Здесь T_r – комнатная температура (температура термостата), ΔT_p – повышение температуры частицы сразу после воздействия на нее лазерного импульса, χ_m – температуропроводность матрицы, R расстояние от центра координат до точки. Также здесь сразу введен безразмерный параметр $\beta = \frac{3C_m \rho_m}{C_p \rho_p}$, где C и ρ – удельная теплоемкость

и плотность материала, индекс p относится к частице, а индекс m – к окружающей ее полимерной матрице. Первое уравнение в системе – это уравнение для температуры в пространстве вне частицы. Второе уравнение – это граничное условие на поверхности частицы, представляющее собой закон сохранения энергии. Так как мы считаем, что температура во всех точках частицы одинакова (теплопроводность материала частицы велика), то в единицу времени частица выделяет в окружающее пространство тепло

$\frac{\partial Q}{\partial t} = C_p \rho_p \frac{4}{3} \pi R_p^3 \frac{\partial T(R=R_p,t)}{\partial t}$. Поток тепла снаружи от частицы равен $J = C_m \rho_m 4\pi R_p^2 \frac{\partial T(R,t)}{\partial R} \Big|_{R=R_p}$. Равенство этих величин дает граничное условие на

производные от температуры: $\frac{\partial T(R=R_p,t)}{\partial t} = \frac{3C_m \rho_m}{C_p \rho_p} \frac{1}{R_p} \frac{\partial T(R,t)}{\partial R} \Big|_{R=R_p}$. Далее в системе

(5.14) приведены начальные условия для распределения температуры: температура полимерной матрицы в начальный момент равна комнатной, а температура частицы превышает ее на ΔT_p .

Введем безразмерное время $\tau = \frac{\beta^2}{r_p^2} \chi_m t$ и безразмерную координату $r = \frac{R}{R_p}$,

нормированную на радиус частицы. В случае золотой частицы, находящейся в матрице ПММА, $\beta = 1.821$. Система (5.14) примет тогда следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial T(r, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (rT(r, \tau))}{\partial r^2} \\ \frac{\partial T(r=1, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial T(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=1} \\ T(r, \tau = 0) = T_r \\ T(r=1, \tau = 0) = T_r + \Delta T_p. \end{cases} \quad (5.15)$$

Будем считать, что в результате воздействия одного лазерного импульса разрушается малое количество молекул прекурсора. Это позволит пренебречь тепловыми эффектами, возникающими при реакции и их влиянием на распространение тепла в полимерной матрице.

Уравнение теплопроводности решается с помощью преобразования Лапласа для функции $T(r, \tau)$:

$\tilde{T}(r, s) = \int_0^\infty e^{-s\tau} T(r, \tau) d\tau$, где $\tilde{T}(r, s)$ – изображение функции $T(r, \tau)$. В результате

применения интегрального преобразования система (5.15) приводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений. Результат обратного преобразования к найденному решению приведено в работе [112]:

$$T(r, \tau) = T_r + \frac{\Delta T_p}{2\sqrt{\pi r}} e^{\frac{\beta(r-1)+\tau}{2} - \frac{\tau}{\beta}} \int_0^\tau \left(\frac{\beta(r-1)+\tau}{\xi^{3/2}} - \frac{1}{\xi^{1/2}} \right) e^{\left(\frac{1}{\beta} - \frac{1}{4}\right)\xi - \frac{(\beta(r-1)+\tau)^2}{4\xi}} d\xi \quad (5.16)$$

Это выражение также может быть записано через специальные функции:

$$T(r, \tau) = T_r + \frac{\Delta T_p}{4r} e^{\frac{\beta(r-1)+\tau}{2} - \frac{\tau}{\beta}} \left\{ \left(2 - \frac{i}{\sqrt{\frac{1}{\beta} - \frac{1}{4}}} \right) e^{i(\beta(r-1)+\tau)\sqrt{\frac{1}{\beta} - \frac{1}{4}}} \operatorname{erfc} \left(\frac{\beta(r-1)+\tau + 2i\tau\sqrt{\frac{1}{\beta} - \frac{1}{4}}}{2\sqrt{\tau}} \right) + c.c. \right\}$$

Здесь $\operatorname{erfc}(x)$ – дополнительная функция ошибок, $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$.

Теперь рассмотрим термоактивированный распад прекурсора в матрице вблизи частицы. Будем предполагать, что реакция протекает по закону Аррениуса [113]:

$$-\frac{\partial N_X(R, t)}{\partial t} = N_X A \exp\left(-\frac{T_A}{T(R, t)}\right). \quad (5.17)$$

Здесь T_A – температура активации, A – константа реакции. Вычислим количество прореагировавших молекул после одного лазерного импульса. Так как мы предполагаем, что оно мало, количество исходных молекул N_X можно считать неизменным в ходе этого процесса:

$$\Delta N_x(R) = -N_x(R) A \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{T_A}{T(R,t)}\right) dt. \quad (5.18)$$

Введем следующую величину:

$$G(r) = A \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{T_A}{T(r,t)}\right) dt. \quad (5.19)$$

Эта величина означает долю разрушенных молекул за импульс. После количества импульсов N_{pulse} , конверсия частиц ν :

$$\nu(r) = 1 - (1 - G(r))^{N_{pulse}}. \quad (5.20)$$

Выражение для температуры (5.16) имеет вид $T(r, \tau) = T_r + \Delta T_p g(r, \tau)$, где $g(r, \tau)$ – нормированная величина, так что $g(r = 1, \tau = 0) = 1$.

На рис. 5.4 приведена зависимость температуры от времени в различных точках матрицы вблизи частицы. Видно, что температура быстро достигает максимума, а дальше медленно спадает до начального значения. На поверхности частицы температура начинает уменьшаться сразу после воздействия импульса. Основной вклад в реакцию происходит именно в то время, когда значение температуры вблизи максимума.

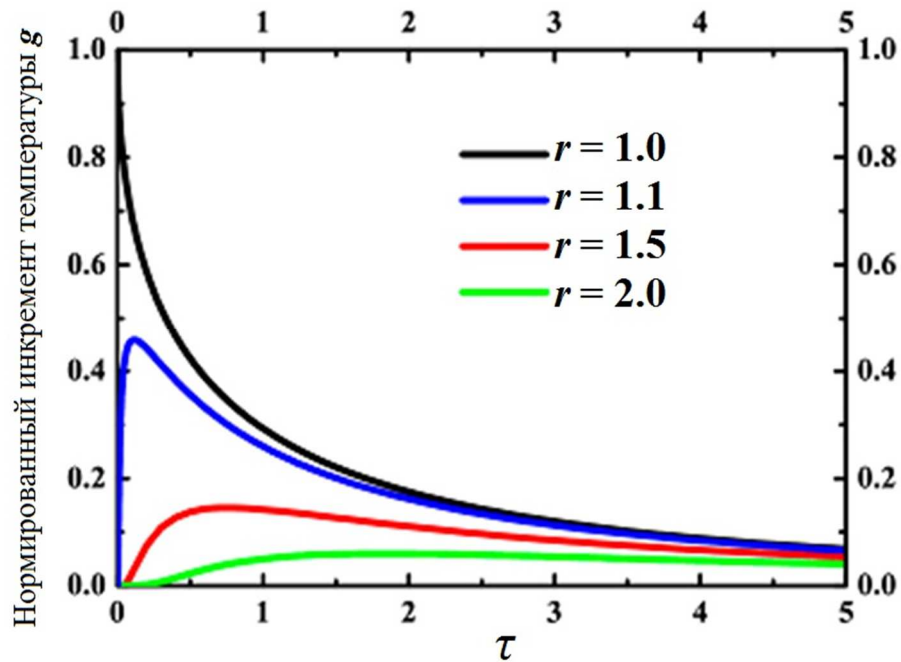


Рис. 5.4. Изменение нормированной температуры g со временем τ в процессе остывания металлической частицы внутри полимерной матрицы на различных расстояниях от центра, $r = 1$ соответствует поверхности частицы.

Приближенная зависимость температуры на поверхности частицы от времени в начале процесса остывания может быть найдена из (5.16). Разложение функции $erfc(x)$ в ряд при малых значениях параметра: $erfc(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(x - \frac{x^3}{3} + \dots \right)$.

При $r = 1$:

$$T(r=1, \tau) = T_r + \frac{\Delta T_p}{4} e^{\left(\frac{1-i}{2\beta}\right)\tau} \left\{ \left(2 - \frac{i}{b}\right) e^{i\tau b} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\tau} \frac{1+2ib}{2}\right) + c.c. \right\},$$

где $b = \sqrt{\frac{1}{\beta} - \frac{1}{4}}$. При малых τ

$$T(r=1, \tau) \approx \Delta T_p \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau}\right) + T_r. \quad (5.21)$$

Увеличение температуры металлической частицы ΔT_p в результате поглощения лазерного можно оценить следующим образом:

$$\Delta T_p = \frac{\sigma_{abs} F_0}{C_p \rho_p V_p}. \quad (5.22)$$

Здесь V_p – объем частицы, σ_{abs} – сечение поглощения частицы, F_0 – плотность энергии импульса ($F_0 = \int_0^{t_{pulse}} I(t) dt$, t_{pulse} – длительность импульса). При этом нагрев частицы

считается однородным по всему ее объему, так как ее размеры меньше глубины скин-слоя. Кроме того, мы считаем, что окружающий частицу материал не поглощает лазерное излучение и не успевает нагреться за счет передачи тепла от частицы за время импульса. Для этого импульс должен быть достаточно коротким. Количество теплоты, получаемое частицей за импульс порядка $Q_p \approx C_p \rho_p \Delta T_p \cdot 4\pi R_p^3 / 3$. Количество теплоты, отдаваемое частицей за время t в окружающий материал примерно $Q_m \approx C_m \rho_m \Delta T_p \cdot 4\pi R_p^2 \sqrt{\chi_m t}$ (χ_m – теплопроводность матрицы, порядка 10^{-3} см²/с). Величины Q_p и Q_m становятся сравнимыми за время

$$t^* = \frac{1}{9} \left(\frac{C_p \rho_p}{C_m \rho_m} \right)^2 r_p^2 \chi_m^{-1}. \quad (5.23)$$

Для металлической частицы размером 10 нм время τ составляет примерно 100 пс. Приведенная оценка нагрева частицы верна при длительности импульса $t_{pulse} \ll t^*$.

Воспользовавшись выражением для сечения поглощения частицы, размеры которой значительно меньше глубины скин-слоя металла, получим

$$\Delta T_p = \frac{F_0}{C_p \rho_p} \cdot \frac{2\pi n_m}{\lambda} \cdot \frac{9\varepsilon'' \varepsilon_m}{(\varepsilon' + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon''^2}. \quad (5.24)$$

В результате, например, лазерный импульс на длине волны, соответствующей плазмонному резонансу золота ($\lambda = 530$ нм), с плотностью энергии $F_0 = 10^{-4}$ Дж/см² приводит к увеличению температуры частицы примерно на 100 К. Такие параметры достигаются в коммерчески доступных лазерах, при этом может облучаться сразу площадь до 1 см².

Для оценки конверсии молекул прекурсора вблизи поверхности частицы возьмем некоторые реалистичные параметры для лазерных установок. Пусть частота повторения импульсов 10^3 импульсов в секунду. В результате каждого импульса температура частицы возрастает на величину ΔT_p . Для оценок будем использовать $\Delta T_p \sim 100$ К. Следует

отметить, что в мощных фемтосекундных лазерных импульсах энергия импульса может превышать критическое значение самофокусировки. Однако рассматриваемые интенсивности (меньше 10^9 Вт/см²) не достаточны для эффектов самофокусировки. Для развития филаментации необходимо, чтобы интеграл $B = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^l I n_2 dz$ был больше 1 [114].

Здесь l – расстояние, на котором начинается филаментация, n_2 – нелинейный показатель преломления. Взяв характерные значения $n_2 \approx 10^{-14}$ см²/Вт и интенсивность $I \approx 10^9$ Вт/см², получим значение $B = 1$ на расстоянии $l = 1.5$ см. Это оценка максимальной толщины образца.

Будем предполагать комнатную температуру равной 300 К. Константа реакции A не превышает 10^{13} с⁻¹. Температура активации T_A обычно меньше 12,000 К для веществ, используемых в качестве прекурсоров [115] [116]. Характерное значение температуропроводности полимеров $\chi_m \sim 10^{-3}$ см²/с. Радиус частицы R_p будем считать равным 20 нм. Количество импульсов N_{pulse} может быть до 10^6 за несколько минут.

Для оценки значения интеграла G воспользуемся большим параметром $T_A/(T_r + \Delta T_p) \gg 1$, наличие которого позволяет применить метод перевала [117]. Вычисление дает (см (5.19),(5.21)):

$$G(r=1) \approx \frac{R_p^2}{\beta^2 \chi_m} A \exp\left(-\frac{T_A}{\Delta T_p + T_r}\right) \frac{\pi(\Delta T_p + T_r)^4}{(\Delta T_p T_A)^2} \quad (5.25)$$

Этот результат хорошо согласуется с численными расчетами (Рис. 5.5).

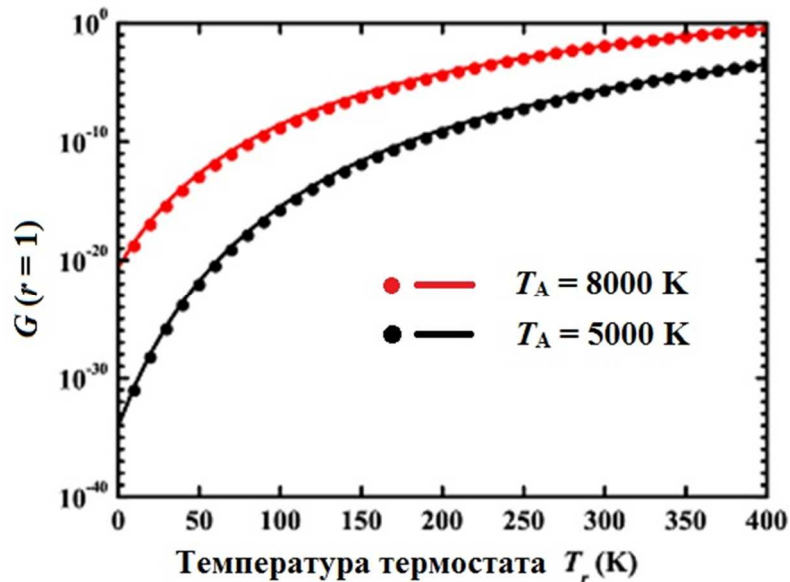


Рис. 5.5. Значение $G(r=1)$ для разных значений температуры термостата. Для сравнения взяты два значения температуры активации: 5000 К и 8000 К. Точные вычисленные значения изображены точками (5.19), приближенный результат - линией (5.25). Радиус частицы принят равным 20 нм, $\Delta T_p = 100$ К.

Тогда конверсия прекурсора вблизи частицы из (5.20) и (5.25):

$$\nu(r=1) = 1 - \left(1 - \frac{a^2}{\beta^2 \chi_m} A \exp\left(-\frac{T_A}{\Delta T_p + T_r}\right) \frac{\pi(\Delta T_p + T_p)^4}{(\Delta T_p T_A)^2} \right)^{N_{pulse}} \quad (5.26)$$

Облучение большим количеством импульсов приводит к нагреванию образца. Степень такого нагрева зависит от частоты повторения импульсов, радиуса лазерного луча, толщины образца, условий теплоотвода с поверхности и т. д. С точки зрения численных оценок результат такого нагрева сказывается на температуре окружающей частицу среды T_r .

Из результатов расчетов видно, что для температуры активации $T_A = 10,000$ К возрастания температуры на 100 К в результате воздействия лазерного импульса оказывается недостаточно для протекания реакции (рис. 5.6, 5.7). Если $\Delta T_p = 150$ К, то конверсия молекул прекурсора составит примерно 10%, а если $\Delta T_p = 200$ К, то значительно больше. С другой стороны, слишком сильный нагрев также нежелателен, так как может привести к разрушению полимерной матрицы.

Важной характеристикой всего процесса является максимально достижимая температура в каждой точке, так как именно она определяет наибольшую скорость протекания реакции. На рис. 5.8а представлены распределения температуры в различные моменты времени и огибающая этих распределений. Максимальное увеличение температуры может быть приближенно представлено функцией $g_{\max}(r) = \exp(-a(r-1)^b)$.

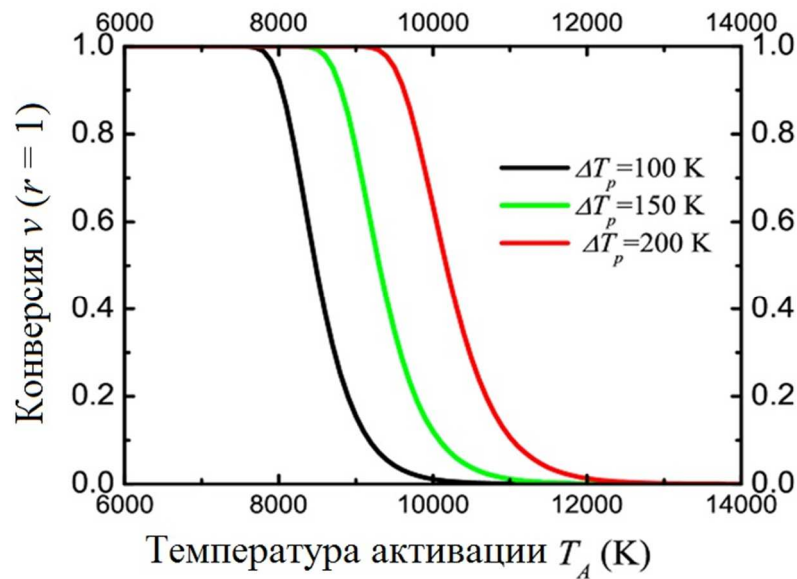


Рис. 5.6. Конверсия прекурсора вблизи поверхности золотой наночастицы. Конверсия рассчитана как функция температуры активации для различных начальных температур частицы. Параметры для расчета: радиус частицы $R_p = 20$ нм, температура термостата (окружающей среды) $T_r = 300$ К, количество импульсов $N_{pulse} = 10^6$.

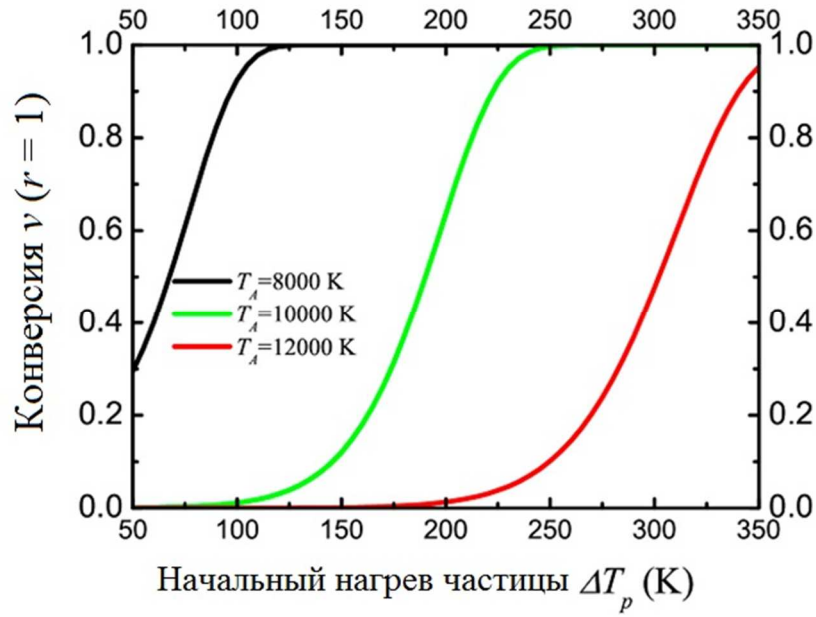


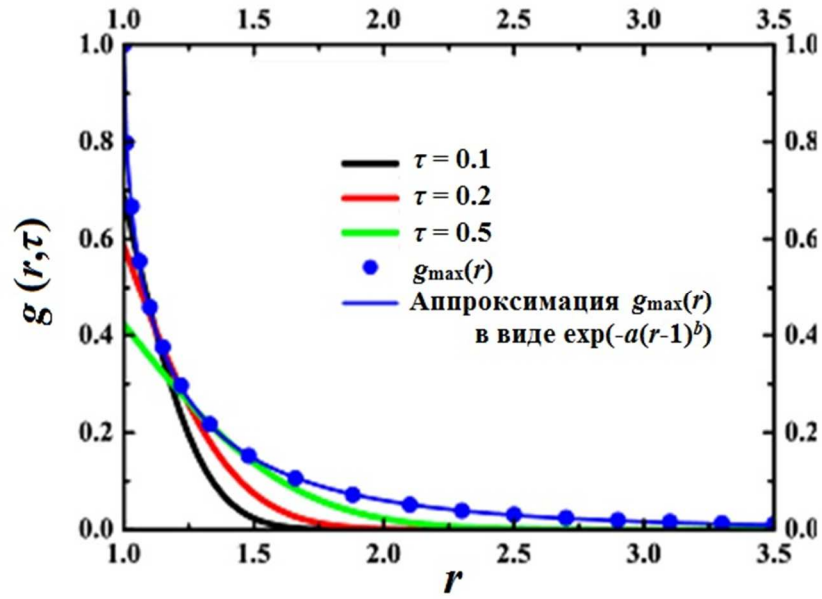
Рис. 5.7. Конверсия прекурсора вблизи поверхности золотой наночастицы, рассчитанная как функция температуры частицы после импульса, расчеты приведены для нескольких значений температуры активации. Параметры для расчета: радиус частицы $R_p = 20$ нм, температура термостата (окружающей среды) $T_r = 300$ К, количество импульсов $N_{pulse} = 10^6$.

В работе [118] такая зависимость представлена для золотой частицы в воде, так что параметр β отличается от рассматриваемого случая. Однако для большинства материалов β порядка 1. Это единственный параметр в системе уравнений, от которого зависит распределение температуры. Зависимость аппроксимационных параметров a и b от β может быть приближена линейной (Рис. 5.8б,в).

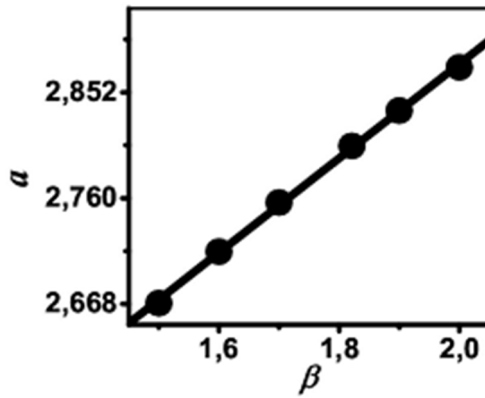
На рис. 5.9 представлен результат расчета величины $G(r)$. При ненулевой температуре этот интеграл расходится. Однако при комнатной температуре скорость реакции пренебрежимо мала. Так как мы рассчитываем результат лазерного нагрева частицы, то для сходимости интеграла вклад комнатной температуры можно вычесть:

$$G_1(r) = \frac{R_p^2}{\beta^2 \chi_m} A \int_0^\infty \left(\exp\left(-\frac{T_A}{T_r + \Delta T_p g(r, \tau)}\right) - \exp\left(-\frac{T_A}{T_r}\right) \right) d\tau \quad (5.27)$$

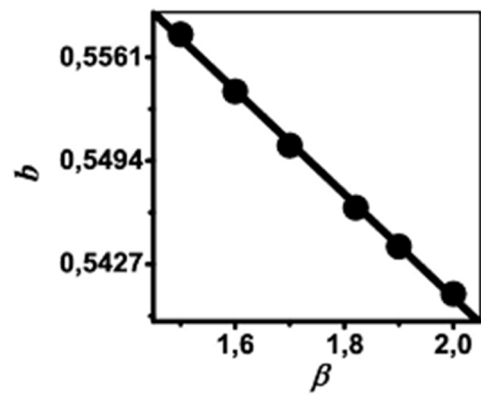
Чтобы сравнить объем пространства, в котором происходит реакция, рассчитаем нормированное распределение $G_1(r)/G_1(r=1)$. Видно (см. рис. 5.9), что более высокое значение энергии активации приводит к меньшему объему реакции. Термически активированная реакция может быть эффективной лишь у самой поверхности частицы.



(a)



(б)



(в)

Рис. 5.8. (а): Распределение нормированной температуры g по координате r в разные моменты времени. Показана также максимальная достижимая температура в каждой точке. (б,в): Зависимости параметров a и b от β , эта зависимость приближается линейной $a = 2.06 + 0.41\beta$, $b = 0.61 - 0.034\beta$.

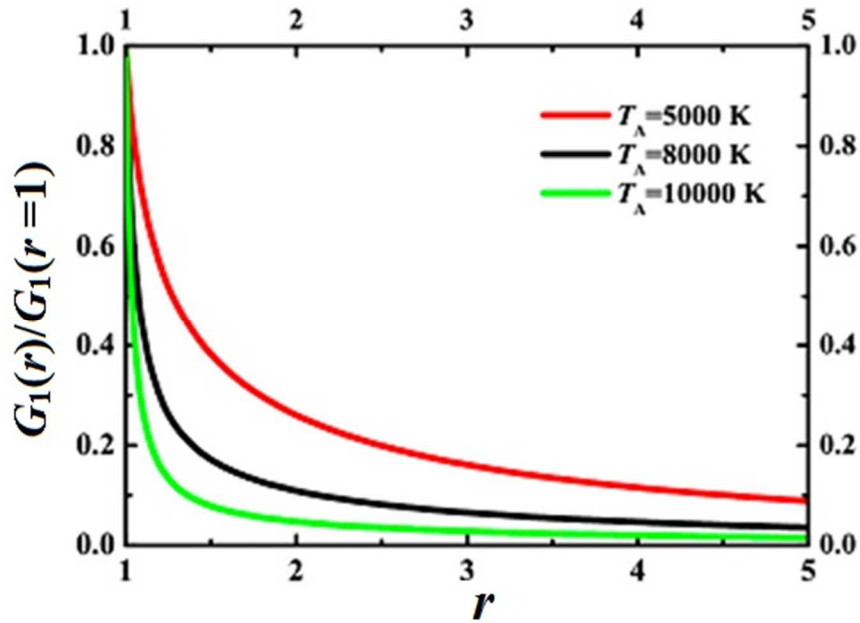


Рис. 5.9. Нормированное число прореагировавших молекул $G_1(r)/G_1(r=1)$ для различных значений температуры активации. Параметры для расчета: $\Delta T_p = 100$ К, $T_r = 300$ К.

Таким образом, рассмотрена термоактивированная реакция в среде, индуцированная нагревом плазмонной частицы ультракороткими лазерными импульсами. Было проанализировано сферически симметричное решение соответствующего уравнения теплопроводности и доля прореагировавших молекул прекурсора вблизи частицы. Показано, что конверсия этого процесса может приближаться к 1 при использовании лазерных импульсов с энергией порядка 1 мДж при разумном количестве импульсов, если энергия активации для реакции не превышает 1 эВ. Более точный подбор параметров, соответствующих реальным системам, выходит за рамки данной работы.

Приложение. Прозрачные УФ-индуцированные нанокомпозиты на основе полимерных материалов с двумя прекурсорами.

В данном разделе представлены первые результаты экспериментов по УФ воздействию на полимерные материалы с прекурсорами двух типов: для создания металлических и полупроводниковых наночастиц. Эти результаты опубликованы в статье [9A]. В полимерную матрицу ПММА были введены прекурсоры для фотоиндуцированного формирования частиц сульфида кадмия и для частиц золота. В качестве первого соединения был взят циклический дитиолат кадмия TEDBCd. Наиболее известное фоточувствительное соединение золота – золотохлористоводородная кислота – в данном случае не подходит для использования, так как в растворе реагирует с $[\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNEt}_2)_2)_2]$. Поэтому в качестве прекурсора золота был взят комплекс Ph-C \equiv C-Au-PPh $_3$ (фенилэтинил-(трифенилфосфин)золото (I)), ранее не использовавшийся для синтеза наночастиц.

Пленка ПММА, содержащая 10% Ph-C \equiv C-Au-PPh $_3$, при облучении светодиодом с длиной волны 365 нм приобретает красноватый оттенок, а в спектре поглощения появляется максимум вблизи 530 нм, что говорит о формировании в материале наночастиц золота (рис. П1). При этом нагрев образца производился только за счет поглощения УФ излучения. Формирование наночастиц золота также подтверждается с помощью ПЭМ микроскопии (рис. П2).

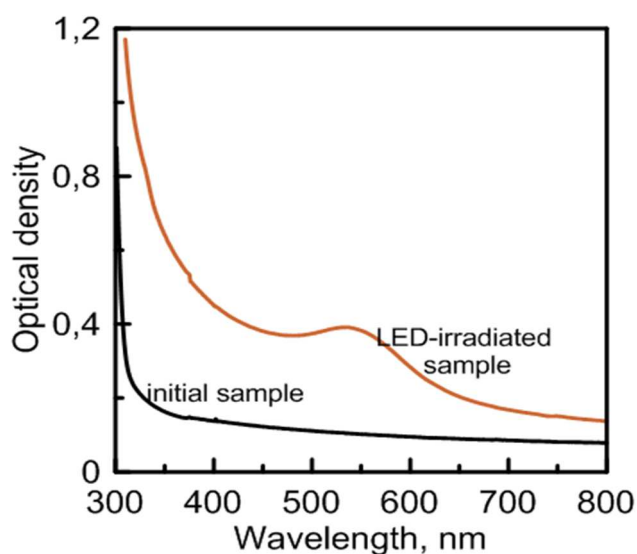


Рис. П1. Спектр оптической плотности пленки ПММА/ Ph-C \equiv C-Au-PPh $_3$ с массовым содержанием соединения золота 10% до и после УФ облучения (светодиод, 365 нм).

В составе пленки, содержащей оба прекурсора, имелось 3% TEDBCd и 10% Ph-C \equiv C-Au-PPh $_3$. Облучение ее с помощью светодиода в течение 5 минут с интенсивностью, дающей нагрев до 85 °С, приводит к появлению желтой окраски, а также к возрастанию сигнала фотолюминесценции. Максимум спектра люминесценции при этом находится вблизи 500 нм. Для более интенсивного воздействия была выбрана меньшая область. Нагрев под действием излучения при более близком расположении светодиода достигает 110-120 °С. При таких условиях (облучение примерно в течение 5 минут) происходит увеличение оптической плотности материала, соответствующее росту наночастиц золота.

Более сложно происходит эволюция спектров фотолюминесценции пленки. В спектрах ФЛ имеется два максимума: один соответствует длине волны 500 нм, второй – в более длинноволновом диапазоне. Дальнейшее облучение материала с той же интенсивностью приводит к подавлению фотолюминесценции (рис. П3).

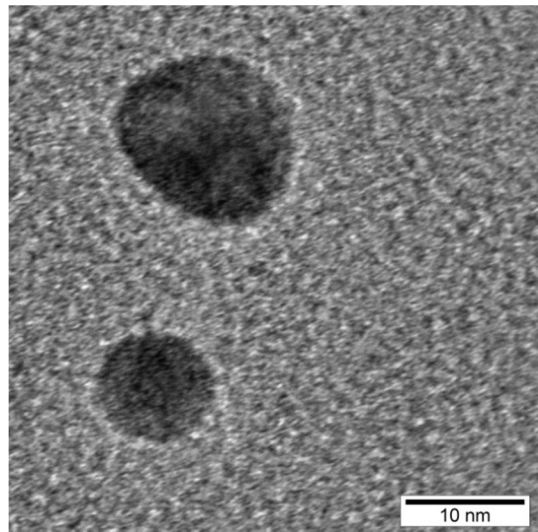


Рис. П2. ПЭМ – микрофотография материала ПММА/ Ph-C≡C-Au-PPh₃(10%) после УФ облучения с интенсивностью 400 мВт/см² при температуре 120 °С в течение 10 минут.

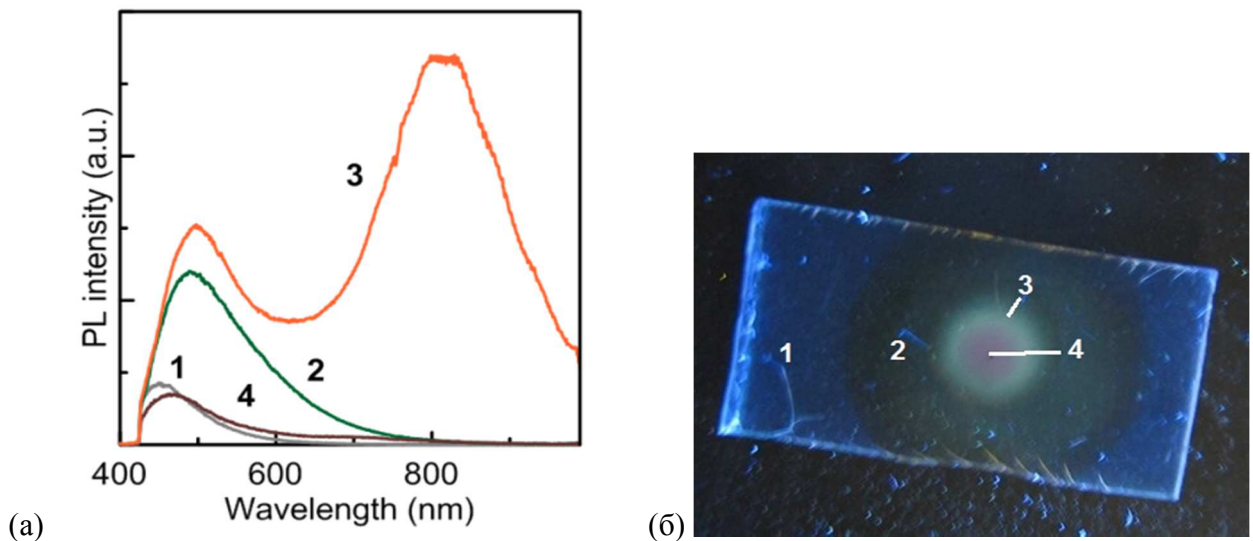


Рис. П3. (а) - Спектры фотолюминесценции пленки ПММА/TEDBCd/ Ph-C≡C-Au-PPh₃ после ее УФ облучения в различных областях образца. Области отличаются интенсивностью УФ воздействия и соответствующим нагревом за счет поглощения УФ излучения. (б) – фотография пленки в УФ свете. Номера спектров 1-4 соответствуют точкам, указанным на фотографии.

На ПЭМ снимках такого материала наблюдаются частицы двух типов, отличающиеся размерами (рис. П4). Более крупные частицы имеют кристаллическую структуру, соответствующую металлическому золоту. Структуру частиц меньшего размера установить не удалось.

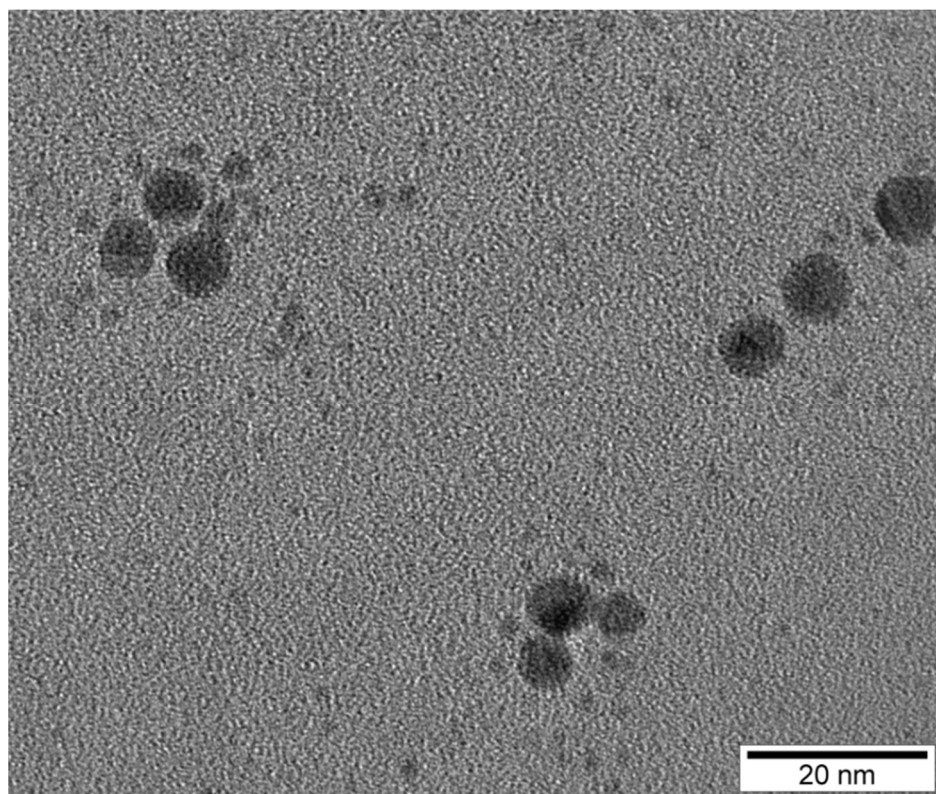


Рис. П4. ПЭМ – микрофотография материала ПММА/TEDBCd(3%)/Ph-C≡C-Au-PPh₃(10%) после УФ облучения с интенсивностью 360 мВт/см² при температуре 115 °С в течение 15 минут.

Другой использованный в исследованиях прекурсор золота PentCCAuPEt₃ (AuALK, гептинил-(триэтилфосфин)золото (I)) не содержит ароматических групп, которые, вероятно, могут давать нежелательные эффекты при фотораспаде Ph-C≡C-Au-PPh₃, так как участвуют в образовании побочных продуктов, сильно поглощающих в видимой области спектра.

Мы рассмотрели процесс УФ-воздействия на материалы, содержащие одновременно прекурсоры, содержащие золото и прекурсоры, содержащие атомы кадмия и серы (TEDBCd). В качестве прекурсора золота было использовано соединение AuALK. Массовая доля каждого из соединений, AuALK и TEDBCd, в полимерной матрице составляла по 5%. Их облучение проводилось с помощью светодиода (365 нм) с интенсивностью 380 мВт/см² при различных контролируемых температурах. Серии полученных спектров приведены на рис. П5а,б. По этим результатам видно, что полимерная пленка достаточно быстро приобретает окраску, при этом появляется максимум оптического поглощения вблизи 425-430 нм. Затем рост поглощения замедляется (см рис. П5в,г). Далее происходит формирование частиц золота, которому соответствует рост поглощения и наличие на спектрах максимума на 530-540 нм. При более высокой температуре процесс происходит быстрее.

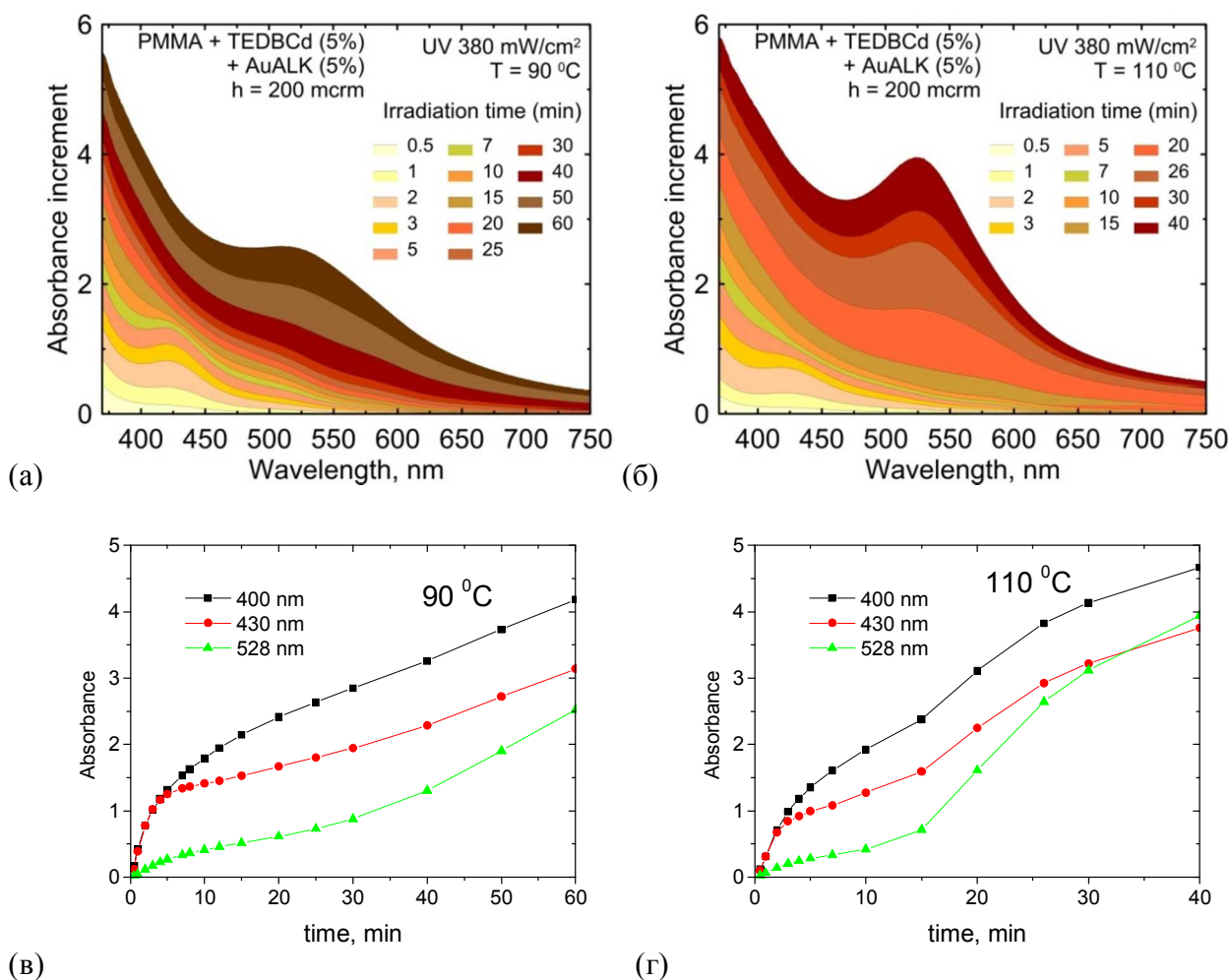


Рис. П5. (а,б) - Серии спектров поглощения пленок ПММА/AuALK(5%)/TEDBCd(5%) при УФ-облучении. (в,г) - Изменение оптической плотности в процессе УФ-воздействия на определенных длинах волн.

Форма спектра люминесценции такого материала зависит от длины волны возбуждающего света. При подсветке фиолетовым светом (405 нм) люминесценция наблюдается в длинноволновом диапазоне (700-900 нм). При подсветке зеленым светом (532 нм) есть люминесценция в более коротковолновой области вблизи 600 нм (рис. П6).

Такие результаты можно интерпретировать как проявление экситон-плазмонных взаимодействий. При накачке с длиной волны короче плазмонного резонанса золотых наночастиц происходит тушение люминесценции, а в полосе плазмонного резонанса – наоборот, усиление.

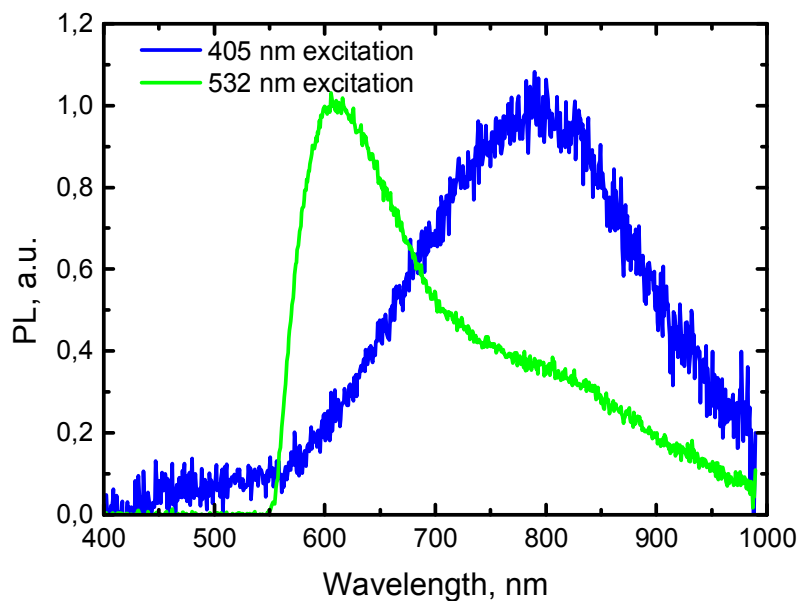


Рис. П6. Спектры фотолюминесценции пленки ПММА с прекурсорами AuALK и TEDBCd, 5% по массе каждого после УФ облучения в течение 30 мин при температуре 97 °С. Синяя линия – спектр фотолюминесценции при подсветке пленки светом с длиной волны 405 нм, зеленая линия – при подсветке на 532 нм. Спектры нормированы на значение в максимуме.

Результаты, приведенные в этом разделе, изложены в статье [9А] и в докладах [15А][17А][18А][21А][22А]. Проведено исследование полимерных материалов, содержащих одновременно прекурсоры TEDBCd и совместимое с ним соединение золота (Ph-C≡C-Au-PPh₃ или PentCCAuPEt₃). Это первые результаты по исследованию фотоиндуцированных материалов с двумя прекурсорами. В ходе работы было рассмотрено изменение оптического поглощения при УФ воздействии и исследованы люминесцентные свойства полученного материала. Была обнаружена существенная разница в спектрах фотолюминесценции в зависимости от длины волны возбуждающего света: люминесценция вблизи 600 нм наблюдается при подсветке зеленым светом, а в длинноволновом диапазоне – при подсветке фиолетовым светом. Предположительно такое влияние на люминесцентные свойства оказывают именно наночастицы золота.

Заключение

В процессе работы исследовались фотоиндуцированные процессы формирования полупроводниковых наночастиц сульфида кадмия в средах на основе полимеров. В качестве исходных материалов использовались полимеры (ПММА) с добавленными в них однокомпонентными прекурсорами. В этих соединениях уже имеется связь между атомами металла и серы, что позволяет получать полупроводниковые наночастицы с небольшим количеством дефектов в результате оптического воздействия на материал. Наличие этой связи также облегчает формирование и рост частиц в твердой полимерной среде с низкой подвижностью молекул. Основные результаты проведенной работы перечислены далее.

1. Рассмотрены материалы с традиционно используемым прекурсором – дитиолатом кадмия $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$, не растворимым в ПММА. В результате воздействия на исследуемые образцы наносекундными лазерными импульсами с длиной волны 266 нм происходит распад прекурсора и придание материалу люминесцентных свойств, характерных для частиц CdS. Представленные в работе исследования были впервые проведены с системами полимер / прекурсор, полученными методом объемной полимеризации. Далее приведено сравнение лазерно-индуцированных люминесцентных свойств чистого прекурсора и полимера с прекурсором. Обнаружена зависимость спектров фотолюминесценции образцов ПММА / $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ от плотности энергии лазерных импульсов, применяемых для УФ воздействия на материал.

2. Исследовано влияние УФ воздействия на материал, в котором в качестве прекурсора использовано растворимое в ПММА соединение TEDBCd. В представленной работе это соединение впервые применялось как прекурсор именно для фотохимического процесса. В ходе работы было рассмотрено использование различных источников УФ излучения для модификации такого материала, в том числе, лазерных источников, а также мощных УФ светодиодов.

3. Проведено детальное исследование эволюции фотоиндуцированных оптических свойств материала ПММА/TEDBCd. Для этого в качестве источников УФ излучения применялись УФ светодиоды с центральной длиной волны 365 нм. Для независимого контроля температуры образца с одновременным измерением его оптического поглощения была разработана и применена специальная конструкция фотохимического реактора. Проведенные исследования позволили сделать ряд выводов. Во-первых, рост оптического поглощения материала на выделенной длине волны начинается через определенный интервал времени после начала УФ воздействия. Величина этого интервала зависит от длины волны. Скорость роста оптического поглощения зависит от температуры образца, а при фиксированной температуре – только от УФ экспозиции.

4. Возможности *in-situ* измерения оптических свойств исследуемых материалов могут быть расширены за счет применения широкополосных источников излучения (в работе для этого применялись белые светодиоды) для измерения спектров оптического поглощения образцов во всем видимом диапазоне. Это позволяет сделать дополнительные выводы о параметрах формируемых внутри полимерной матрицы полупроводниковых наночастиц.

5. Полученные результаты позволяют формулировать теоретические модели фотоиндуцированного роста наночастиц в полимерной матрице. В работе показано, что

наблюдаемые эффекты могут быть описаны с точки зрения гетерогенной модели роста полупроводниковых кластеров.

6. Показаны возможности лазерного микроструктурирования пленок ПММА / TEDBCd с применением наносекундного Nd:YAG лазера на 3-й гармонике (355 нм). Люминесцентные структуры создавались в материале двумя способами: прямой лазерной записью при воздействии сфокусированного излучения, а также с помощью облучения через маску, представляющую собой монослой прозрачных диэлектрических микрошариков. Второй способ позволяет создавать в материале периодические люминесцентные структуры с размером отдельных элементов несколько микрон.

7. Задача локализованной модификации материала исследуется теоретически. Во-первых рассмотрена локализация области формирования наночастиц при наличии постоянного источника «мономеров» (продуктов распада прекурсора, из которых впоследствии формируются наночастицы). Такой источник может создаваться при действии на материал сфокусированного лазерного излучения. Показано, что захват мономеров образовавшимися наночастицами увеличивает степень пространственной локализации процесса. Во-вторых, решается задача о распаде прекурсора вблизи металлической частицы при воздействии на нее лазерными импульсами. Показано, что при характерных параметрах термически активированной реакции распада прекурсора, конверсия такого процесса может быть значительной при разумной продолжительности процесса облучения. Рассмотренный процесс может быть реализован при создании нанокompозитных материалов с двумя типами наночастиц, например, металлическими и полупроводниковыми, одновременно.

Дополнительно получены первые результаты по фотоиндуцированному формированию объемных материалов с одновременно содержащимися в них металлическими и полупроводниковыми наночастицами. В работе были исследованы материалы на основе матрицы ПММА, в которую добавлены прекурсоры для частиц сульфида кадмия и для частиц золота. Формирование в них наночастиц золота под действием УФ излучения приводит и к появлению новых люминесцентных свойств, по сравнению с полимерами с одним прекурсором. Появляется зависимость спектра люминесценции от длины накачки, предположительно связанная с влиянием плазмонных наночастиц на люминесцентные свойства материала.

Публикации по теме исследования

- 1A. Agareva N., Smirnov A. A., Afanasiev A., Sologubov S., Markin A., Salomatina E., Smirnova L., Bityurin N. Properties of cadmium-(bis)dodecylthiolate and polymeric composites based on it // *Materials*. 2015. Vol. 8. No. 12. pp. 8691-8700.
- 2A. Smirnov A. A., Afanasiev A., Ermolaev N., Bityurin N. LED induced green luminescence in visually transparent PMMA films with CdS precursor // *Opt. Mater. Express*. 2016. Vol. 6. No. 1. pp. 290-295.
- 3A. Smirnov A. A., Afanasiev A., Gusev S., Tatarskiy D., Ermolaev N., Bityurin N. Exposure dependence of the UV initiated optical absorption increase in polymer films with a soluble CdS precursor and its relation to the photoinduced nanoparticle growth // *Opt. Mater. Express*. 2018. Vol. 8. No. 6. pp. 1603-1612.
- 4A. Bityurin N., Smirnov A. A. Model for UV induced growth of semiconductor nanoparticles in polymer films // *Appl. Surf. Sci*. 2019. Vol. 487. pp. 678-691.
- 5A. Smirnov A. A., Kudryashov A., Agareva N., Afanasiev A., Gusev S., Tatarskiy D., Bityurin N. *In-situ* monitoring of the evolution of the optical properties for UV LED irradiated polymer-based photo-induced nanocomposites // *Appl. Surf. Sci*. 2019. Vol. 486. pp. 376-382.
- 6A. Smirnov A. A., Elagin V., Afanasiev A., Pikulin A., Bityurin N. Luminescent patterns recorded by laser irradiation of a PMMA matrix with a soluble CdS precursor // *Opt. Mater. Express*. 2020. Vol. 10. No. 9. Pp. 2114-2125.
- 7A. Smirnov A. A., Pikulin A., Bityurin N. Spatial localization of nanoparticle growth in photoinduced nanocomposites // *Appl. Phys. A*. 2018. Vol. 124. P.117.
- 8A. Smirnov A. A., Pikulin A., Sapogova N., Bityurin N. Femtosecond laser irradiation of plasmonic nanoparticles in polymer matrix: Implications for photothermal and photochemical material alteration // *Micromachines*. 2014. Vol. 5. No. 4. pp. 1202-1218.
- 9A. Bityurin N., Ermolaev N., Smirnov A. A., Afanasiev A., Agareva N., Koryukina T., Bredikhin V., Kamensky V., Pikulin A., Sapogova N. Plasmonic, excitonic and exciton-plasmonic photoinduced nanocomposites // *Appl. Phys. A*. 2016. Vol. 122. P.193.
- 10A. Agareva N., Smirnov A.A., Salomatina E., Smirnova L., Afanasiev A., Gusev S., Tatarskiy D., Bityurin N. Photoinduced nanocomposites based on soluble precursor of CdS nanoparticles in polymethyl methacrylate matrix obtained by bulk radical polymerization // *Polym. Bull*. 2020. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03193-5>.
- 11A. Патент РФ № 2726271. Способ измерения *in situ* спектра экстинкции прозрачного образца в фотохимическом процессе / Битюрин Н. М., Смирнов А. А. Заявл. 23.10.2019. Опубл. 10.07.2020. Бюл. № 19.
- 12A. Bityurin N., Smirnov A.A., Pikulin A. Photoinduced nanocomposites: experimental results and theoretical modeling // *International Symposium Flamn-19 (Fundamentals of Laser Assisted Micro-& Nanotechnologies)*. June 30 -July 4. 2019. St.Petersburg. Russia. P. 77.

- 13A. Bityurin N., Smirnov A.A., Afanasiev A., Pikulin A. Photoinduced formation of inorganic nanoparticles in polymer matrix: mechanisms and laser structuring // International Conference Advanced Laser Technologies ALT'19. September 15-20. 2019. Prague. Czech Republic. LP-I-9.
- 14A. Bityurin N., Smirnov A.A. Model for UV induced CdS nanoparticle formation in a polymer matrix // 11th International conference on photo-excited processes and applications – ICPEPA 11, September 10-14. 2018. Vilnius. Lithuania. P.81.
- 15A. Smirnov A.A., Kudryashov A., Afanasiev A., Ermolaev N., Agareva N., Gusev S., Tatarskiy D., Bityurin N. In-situ monitoring of the evolution of optical properties of UV LED irradiated polymer-based photoinduced nanocomposites // 11th International conference on photo-excited processes and applications – ICPEPA 11. September 10-14. 2018. Vilnius. Lithuania. P.161.
- 16A. Bityurin N., Pikulin A., Smirnov A.A., Sapogova N. Controlling over the spatial distribution of nanoparticles in photoinduced nanocomposites // COLA 2017, The 14-th International Conference on Laser Ablation. September 3-8. 2017. Marseille. France. P. 99.
- 17A. Smirnov A.A., Agareva N.A., Ermolaev N.L., Afanasiev A.V., Gusev S.V., Tatarskiy D.A., Bityurin N.M. UV-induced polymer-based excitonic and plasmonic nanocomposites // LPHYS'17, 6th annual International Laser Physics Workshop. July 17-21. 2017. Kazan. Russia.
- 18A. Smirnov A.A., Afanasiev A., Ermolaev N., Gusev S., Bityurin N. UV-LED induced plasmonic and excitonic nanocomposites // 10-th International Conference on Photoexcited Processes and Applications. August 29 – September 2. 2016. Brasov. Romania. P. 159.
- 19A. Smirnov A.A., Pikulin A., Sapogova N., Bityurin N. Plasmonic particle mediated laser alteration of material // 10-th International Conference on Photoexcited Processes and Applications. August 29 – September 2. 2016. Brasov. Romania. P. 160.
- 20A. Bityurin N., Smirnov A.A., Kudryashov A., Gusev S., Tatarskiy D. Study on UV induced growth of CdS nanoparticles in polymer films // 12-th International Conference on Physics of Advanced Materials. September 22-28. 2018. Heraklion. Greece. P. 206.
- 21A. Bityurin N., Ermolaev N., Smirnov A. A., Afanasiev A., Gusev S., Tatarskiy D. Fabrication and investigation of photoinduced exciton-plasmon nanocomposites // 11-th International Conference on Physics of Advanced Materials. September 8-14. 2016. Cluj-Napoca. Romania. Pp. 160-161.
- 22A. Смирнов А., Битюрин Н. УФ-индуцированные экситонные и плазмонные нанокompозитные среды // XXI Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки: материалы докладов. 2016. С. 37.
- 23A. Смирнов А., Битюрин Н. Исследование механизмов формирования фотоиндуцированных нанокompозитных сред // XX Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки: материалы докладов. 2015. С. 58-59.

Список литературы

1. Kumar S., Sarita, Nehra M., Dilbaghi N., Tankeshwar K., Kim K.H. Recent advances and remaining challenges for polymeric nanocomposites in healthcare applications // *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 80, 2018. pp. 1-38.
2. Zhang D., Gökce B. Perspective of laser-prototyping nanoparticle-polymer composites // *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 392, 2017. pp. 991-1003.
3. Parola S., Julián-López B., Carlos L.D., Sanchez C. Optical properties of hybrid organic-Inorganic materials and their applications // *Adv. Funct. Mater.* 2016. Vol. 26. pp. 6506-6544.
4. Koo J.H., Kim D.C., Shim H.J., Kim T.H., Kim D.H. Flexible and stretchable smart display: materials, fabrication, device design, and system integration // *Adv. Funct. Mater.* 2018. Vol. 28. P. 1801834.
5. Wang S., Kang Y., Wang L., Zhang H., Wang Y., Wang Y. Organic/inorganic hybrid sensors: A review // *Sens. Actuator B-Chem.* 2013. Vol. 182. pp. 467-481.
6. Zhao N., Yan L., Zhao X., Chen X., Li A., Zheng D., Zhou X., Dai X., Xu F.J. Versatile types of organic/inorganic nanohybrids: from strategic design to biomedical applications // *Chem. Rev.* 2019. Vol. 119. No. 3. pp. 1666-1762.
7. Gaponenko S.V. Introduction to nanophotonics. Cambridge University Press, 2010.
8. Amendola V., Pilot R., Frasconi M., Maragò O.M., Iati M.A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2017. Vol. 29. P. 203002.
9. Rycenga M., Cobley C.M., Zeng J., Li W., Moran C.H., Zhang Q., Qin D., Xia Y. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications // *Chem. Rev.* 2011. Vol. 111. No. 6. pp. 3669-3712.
10. Gaponik N., Hickey S.G., Dorfs D., Rogach A.L., Eychmüller A. Progress in the light emission of colloidal semiconductor nanocrystals // *Small.* 2010. Vol. 6. pp. 1364-1378.
11. Regulacio M.D., Han M.Y. Composition-tunable alloyed semiconductor nanocrystals // *Acc. Chem. Res.* 2010. Vol. 43. No. 5. pp. 621-630.
12. Coe-Sullivan S., Liu W., Allen P., Steckel J.S. Quantum dots for LED downconversion in display applications // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2013. Vol. 2. No. 2. pp. R3026-R3030.
13. Yang Y., Zheng Y., Cao W., Titov A., Hyvonen J., Manders J.R., Xue J., Holloway P.H., Qian L. High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures // *Nature Photon.* 2015. Vol. 9. pp. 259–266.
14. Kramer I.J., Sargent E.H. Colloidal quantum dot photovoltaics: a path forward // *ACS Nano.* 2011. Vol. 5. No. 11. pp. 8506-8514.
15. Martynenko I.V., Litvin A.P., Purcell-Milton F., Baranov A.V., Fedorov A.V., Gun'ko Y.K. Application of semiconductor quantum dots in bioimaging and biosensing // *J. Mater. Chem. B.* 2017. Vol. 5. pp. 6701-6727.

16. Pu Y., Cai F., Wang D., Wang J.X., Chen J.F. Colloidal synthesis of semiconductor quantum dots toward large-scale production: a review // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. Vol. 57. pp. 1790-1802.
17. Rodrigues T.S., Zhao M., Yang T.H., Gilroy K.D., da Silva A. Synthesis of colloidal metal nanocrystals: a comprehensive review on the reductants // *Chem. – Eur. J.* 2018. Vol. 24. P. 16944–16963.
18. Gaponenko S.V. *Optical properties of semiconductor nanocrystals.* Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
19. Kreibig U., Vollmer M. *Optical properties of metal clusters.* 25th ed. Berlin: Springer Verlag, 1995.
20. Grzelczak M., Liz-Marzán L.M. The relevance of light in the formation of colloidal metal nanoparticles // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. pp. 2089-2097.
21. Zeng H., Du X.W., Singh S.C., Kulinich S.A., Yang S., He J., Cai W. Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22. pp. 1333-1353.
22. Li S., Lin M.M., Toprak M.S., Kim D.K., Muhammed M. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications // *Nano Reviews.* 2010. Vol. 1:1. P. 5214.
23. Bityurin N., Alexandrov A., Afanasiev A., Agareva N., Pikulin A., Sapogova N., Soustov L., Salomatina E., Gorshkova E., Tsverova N., Smirnova L. Photoinduced nanocomposites—creation, modification, linear and nonlinear optical properties // *Appl. Phys. A.* 2013. Vol. 112. No. 1. pp. 135–138.
24. Kurihara K., Kizling J., Stenius P., Fendler J.H. Laser and pulse radiolytically induced colloidal gold formation in water and in water-in-oil microemulsions // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. Vol. 105. No. 9. pp. 2574-2579.
25. Alexandrov A., Smirnova L., Yakimovich N., Sapogova N., Soustov L., Kirsanov A., Bityurin N. UV-initiated growth of gold nanoparticles in PMMA matrix // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 248. No. 1-4. pp. 181-184.
26. Carotenuto G., Martorana B., Perlo P., Nicolais L. A universal method for the synthesis of metal and metal sulfide clusters embedded in polymer matrices // *J. Mater. Chem.* 2003. Vol. 13. pp. 2927-2930.
27. Steckel J.S., Ho J., Hamilton C., Xi J., Breen C., Liu W., Allen P., Coe-Sullivan S. Quantum dots: the ultimate down-conversion material for LCD displays // *J. Soc. Inform. Display.* 2015. Vol. 23. pp. 294–305.
28. Chen H., He J., Wu S.T. Recent advances on quantum-dot-enhanced liquid-crystal displays // *IEEE J. Select. Top. Quant. Electron.* 2017. Vol. 23. pp. 1-11.
29. Lin H.Y., Sher C.W., Hsieh D.H., Chen X.Y., Chen H.M.P., Chen T.M., Lau K.M., Chen C.H., Lin C.C., Kuo H.C. Optical cross-talk reduction in a quantum-dot-based full-color micro-light-emitting-diode display by a lithographic-fabricated photoresist mold // *Photon. Res. PRJ.* 2017. Vol. 5. pp. 411–416.

30. Antolini F., Ghezelbash A., Esposito C., Trave E., Tapfer L., Korgel B.A. Laser-induced nanocomposite formation for printed nanoelectronics // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. pp. 1095–1098.
31. Antolini F., Orazi L. Quantum dots synthesis through direct laser patterning: a review // *Front. Chem.* 2019. Vol. 17.
32. Loste J., Lopez-Cuesta J.M., Billon L., Garay H., Save M. Transparent polymer nanocomposites: an overview on their synthesis and advanced properties // *Prog. Polym. Sci.* 2019. Vol. 89. pp. 133-158.
33. Kim B.H., Onses M.S., Lim J.B., Nam S., Oh N., Kim H., Yu K.J., Lee J.W., Kim J.H., Kang S.K., et al. High-resolution patterns of quantum dots formed by electrohydrodynamic jet printing for light-emitting diodes // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15. No. 2. pp. 969-973.
34. Dai X., Deng Y., Peng X., Jin Y. Quantum-dot light-emitting diodes for large-area displays: towards the dawn of commercialization // *Adv. Mater.* 29:1607022. 2017. Vol. 29. P. 1607022.
35. Faraday M. X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light // *Phil. Trans. R. Soc.* 1857. Vol. 147.
36. Bityurin N., Alexandrov A., Afanasiev A., Agareva N., Pikulin A., Sapogova N., Soustov L., Salomatina E., Gorshkova E., Tsverova N., Smirnova L. Photoinduced nanocomposites—creation, modification, linear and nonlinear optical properties // *Appl. Phys. A.* 2013. Vol. 112. pp. 135-138.
37. Sapogova N., Bityurin N. Model for UV induced formation of gold nanoparticles in solid polymeric matrices // *Appl. Surf. Sci.* 2009. Vol. 255. No. 24. pp. 9613-9616.
38. Yanagihara N., Uchida K., Wakabayashi M., Hara T. Detailed study on the characterization of silver nanocluster in poly(methyl methacrylate) // *MRS Proceedings.* 1997. Vol. 501. No. 227.
39. Yanagihara N., Tanaka Y., Okamoto H. Formation of silver nanoparticles in poly (methyl methacrylate) by UV irradiation // *Chem. Lett.* 2001. Vol. 30. No. 8. pp. 796-797.
40. Nadar L., Sayah R., Vocanson F., Crespo-Monteiro N., Boukenter A., Sao Joao S., Destouches N. Influence of reduction processes on the colour and photochromism of amorphous mesoporous TiO₂ thin films loaded with a silver salt // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2011. Vol. 10. pp. 1810-1816.
41. Battie Y., Destouches N., Bois L., Chassagneux F., Tishchenko A., Parola S., Boukenter A. Growth mechanisms and kinetics of photoinduced silver nanoparticles in mesostructured hybrid silica films under UV and visible illumination // *J. Phys. Chem. C.* 2010. Vol. 114. No. 19. pp. 8679-8687.
42. Destouches N., Crespo-Monteiro N., Vitrant G., Lefkir Y., Reynaud S., Epicier T., Liu Y., Vocanson F., Pigeon F. Self-organized growth of metallic nanoparticles in a thin film under homogeneous and continuous-wave light excitation // *J. Mater. Chem. C.* 2014. Vol. 2. No. 31. pp. 6256-6263.
43. Chen H.T., Lin H.L., Kuo C., Chen I.G. UV-induced synthesis of silver nanofiber networks as transparent electrodes // *J. Mater. Chem. C.* 2016. Vol. 4. pp. 7675-7682.
44. Smet P.F., Moreels I., Hens Z., Poelman D. Luminescence in sulfides: a rich history and a bright future // *Materials.* 2010. Vol. 3. No. 4. pp. 2834-2883.

45. Bera D., Qian L., Tseng T.K., Holloway P.H. Quantum dots and their multimodal applications: a review // *Materials*. 2010. Vol. 3. No. 4. pp. 2260-2345.
46. Shen H., Wu Y., Fang L., Ye S., Wang Z., Liu W., Cheng Z., Zhang J., Wang Z., Yang B. From 1D to 3D: a new route to fabricate tridimensional structures via photo-generation of silver networks // *RSC Adv*. 2015. Vol. 5. pp. 28633-28642.
47. Zhang Y.L., Chen Q.D., Xia H., Sun H.B. Designable 3D nanofabrication by femtosecond laser direct writing // *Nano Today*. 2010. Vol. 5. No. 5. pp. 435-448.
48. Malinauskas M., Farsari M., Piskarskas A., Juodkazis S. Ultrafast laser nanostructuring of photopolymers: A decade of advances // *Phys. Rep.* 2013. Vol. 533. No. 1. pp. 1-31.
49. Scalbi S., Fantin V., Antolini F. Environmental assessment of new technologies: production of a quantum dots-light emitting diode // *J. Clean. Prod.* 2017. Vol. 142. No. 4. pp. 3702-3718.
50. Malik M.A., Afzaal M., O'Brien P. Precursor chemistry for main group elements in semiconducting materials // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. No. 7. pp. 4417-4446.
51. Rees W.S., Kräuter G. Preparation and characterization of several group 12 element (Zn, Cd)-bis(thiolate) complexes and evaluation of their potential as precursors for 12–16 semiconducting materials // *J. Mater. Res.* 1996. Vol. 11. No. 12. pp. 3005-3016.
52. Antolini F., Di Luccio T., Re M., Tapfer L. Formation of II-VI nanocrystals in polymeric matrix: Thermolytic synthesis and structural characterization // *Cryst. Res. Technol.* 2005. Vol. 40. pp. 948-954.
53. Antolini F., Di Luccio T., Laera A.M., Mirengi L., Piscopiello E., Re M., Tapfer L. Direct synthesis of II–VI compound nanocrystals in polymer matrix // *phys. stat. sol. (b)*. 2007. Vol. 244. pp. 2768-2781.
54. Athanassiou A., Cingolani R. Photon-induced formation of CdS nanocrystals in selected areas of polymer matrices // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 91. P. 153108.
55. Fragouli D., Laera A.M., Pompa P.P., Caputo G., Resta V., Allione M., Tapfer L., Cingolani R., Athanassiou A. Localized formation and size tuning of CdS nanocrystals upon irradiation of metal precursors embedded in polymer matrices // *Microelectron. Eng.* 2009. Vol. 86. No. 4-6. pp. 816-819.
56. Fragouli D., Resta V., Pompa P.P., Laera A.M., Caputo G., Tapfer L., Cingolani R., Athanassiou A. Patterned structures of in situ size controlled CdS nanocrystals in a polymer matrix under UV irradiation // *Nanotechnology*. 2009. Vol. 20. P. 155302.
57. Camposeo A., Polo M., Neves A.A.R., Fragouli D., Persano L., Molle S., Laera A.M., Piscopiello E., Resta V., Athanassiou A., et al. Multi-photon in situ synthesis and patterning of polymer-embedded nanocrystals // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. pp. 9787-9793.
58. Dance I.G. The structural chemistry of metal thiolate complexes // *Polyhedron*. 1986. Vol. 5. pp. 1037–1104.

59. Resta V., Laera A.M., Piscopiello E., Schioppa M., Tapfer L. Highly efficient precursors for direct synthesis of tailored CdS nanocrystals in organic polymers // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114. pp. 17311–17317.
60. Resta V., Laera A.M., Camposeo A., Piscopiello E., Persano L., Pisignano D., Tapfer L. Spatially confined CdS NCs in situ synthesis through laser irradiation of suitable unimolecular precursor-doped polymer // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116. pp. 25119–25125.
61. Pradhan N., Katz B., Efrima S. Synthesis of high-quality metal sulfide nanoparticles from Alkyl Xanthate single precursors in alkylamine solvents // *J. Phys. Chem. B*. 2003. Vol. 107. pp. 13843–13854.
62. Račiukaitis G., Gečys P., Antolini F., Stroea L., Bansal A.K., Samuel I.D.W., Allard S., Scherf U., Ortolani L. Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XVIII // Formation of quantum dots from precursors in polymeric films by ps-laser. San Francisco. United States. 2013. Vol. Proc. SPIE 8607. P. 860702.
63. Bansal A.K., Antolini F., Sajjad M.T., Stroea L., Mazzaro R., Ramkumar S.G., Kass K.J., Allard S., Scherf U., Samuel I.D.W. Photophysical and structural characterisation of in situ formed quantum dots // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. pp. 9556–9564.
64. Stroea L., Bansal A.K., Samuel I.D.W., Kowalski S., Allard S., Scherf U., Ortolani L., Cavallini S., Toffanin S., Antolini F. Growth of photoluminescent cadmium sulphide quantum dots from soluble single source precursors in solution and in film // *Sci. Adv. Mater.* 2015. Vol. 7. No. 1. pp. 1-14.
65. Ramasamy K., Malik M.A., Helliwell M., Raftery J., O'Brien P. Thio-and dithio-biuret precursors for zinc sulfide, cadmium sulfide, and zinc cadmium sulfide thin films // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23. No. 6. pp. 1471-1481.
66. Lin Y.W., Hsieh M.M., Liu C.P., Chang H.T. Photoassisted Synthesis of CdSe and core-shell CdSe/CdS quantum dots. // *Langmuir*. 2005. Vol. 21. pp. 728–734.
67. Bansal A.K., Sajjad M.T., Antolini F., Stroea L., Gečys P., Raciukaitis G., André P., Hirzer A., Schmidt V., Ortolani L., et al. In situ formation and photo patterning of emissive quantum dots in small organic molecules // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7. pp. 11163–11172.
68. Morselli D., Scarpellini A., Athanassiou A., Fragouli D. Single step in situ formation of porous zinc oxide/PMMA nanocomposites by pulsed laser irradiation: kinetic aspects and mechanisms // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. pp. 11412–11418.
69. Qayyum H., Lu C.H., Chuang Y.H., Lin J.Y., Chen S. Formation of uniform high-density and small-size Ge/Si quantum dots by scanning pulsed laser annealing of pre-deposited Ge/Si film // *AIP Adv.* 2016. Vol. 6. P. 055323.
70. Haridas M., Tripathi L.N., Basu J.K. Photoluminescence enhancement and quenching in metal-semiconductor quantum dot hybrid arrays 2011. Vol. 98. P. 063305.
71. Лебедев В.С., Медведев А.С. Эффекты плазмон-экситонного взаимодействия при поглощении и рассеянии света двухслойными наночастицами металл/J-агрегат // *Квантовая электроника*. 2012. Т. 42. № 8. С. 701–713.

72. Achermann M. Exciton–plasmon interactions in metal–semiconductor nanostructures // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. Vol. 1. No. 19. pp. 2837-2843.
73. Vasa P., Pomraenke R., Schwieger S., Mazur Y.I., Kunets V., Srinivasan P., Johnson E., Kihm J.E., Kim D.S., Runge E., Salamo G., Lienau C. Coherent exciton–surface-plasmon-polariton interaction in hybrid metal-semiconductor nanostructures // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. P. 116801.
74. Jung D.R., Kim J., Nam S., Nahm C., Choi H., Kim J.I., Lee J., Kim C., Park B. Photoluminescence enhancement in CdS nanoparticles by surface-plasmon resonance // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 99. P. 041906.
75. Lambright S., Butaeva E., Razgoniaeva N., Hopkins T., Smith B., Perera D., Corbin J., Khon E., Thomas R., Moroz P., et al. Enhanced lifetime of excitons in nonepitaxial Au/CdS core/shell nanocrystals // *ACS Nano*. 2014. Vol. 8. No. 1. pp. 352-361.
76. Morita D., Yamamoto M., Akaishi K., Matoba K., Yasutomo K., Kasai Y., Sano M., Nagahama S., Mukai T. Watt-class high-output-power 365 nm ultraviolet light-emitting diodes // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 43. P. 5945.
77. Hölz K., Lietard J., Somoza M.M. High-power 365 nm UV LED mercury arc lamp replacement for photochemistry and chemical photolithography // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. Vol. 5. pp. 828-834.
78. Muramoto Y., Kimura M., Nouda S. Development and future of ultraviolet light-emitting diodes: UV-LED will replace the UV lamp // *Semicond. Sci. Technol.* 2014. Vol. 29. P. 084004.
79. Dietlin C., Schweizer S., Xiao P., Zhang J., Morlet-Savary F., Graff B., J-P, Lalevée J. Photopolymerization upon LEDs: new photoinitiating systems and strategies // *Polym. Chem.* 2015. Vol. 6. pp. 3895-3912.
80. Cambié D., Bottecchia C., Straathof N.J.W., Hessel V., Noël T. Applications of continuous-flow photochemistry in organic synthesis, material science, and water treatment // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. pp. 10276-10341.
81. Stamplecoskie K.G., Scaiano J.C. Light emitting diode irradiation can control the morphology and optical properties of silver nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. No. 6. pp. 1825-1827.
82. Grabiec M., Wolak A., Véron O., Blondeau J.P., Pellerin N., Allix M., Pellerin S., Dzierżęga K. Laser-driven precipitation and modification of silver nanoparticles in soda lime glass matrix monitored by on-line extinction measurements // *Plasmonics*. 2012. Vol. 7. pp. 279-286.
83. Jiménez J.A. In situ optical study of the phase transformation kinetics of plasmonic Ag in laser-irradiated nanocomposite glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 2015. Vol. 425. pp. 20–23.
84. Bityurin N., Znaidi L., Marteau P., Kanaev A. UV absorption of titanium oxide based gels // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 367. pp. 690–696.
85. Antolini F., Burresi E., Stroea L., Morandi V., Ortolani L., Accorsi G., Blosi M. Time and temperature dependence of CdS nanoparticles grown in a polystyrene matrix // *J. Nanomater.* 2012. C. 815696.

86. Woggon U. Optical properties of semiconductor quantum dots. Springer Tracts in Modern Physics ed. Berlin: Springer-Verlag, 1997.
87. Veamatahau A., Jiang B., Seifert T., Makuta S., Latham K., Kanehara M., Teranishi T., Tachibana Y. Origin of surface trap states in CdS quantum dots: relationship between size dependent photoluminescence and sulfur vacancy trap states // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. pp. 2850-2858.
88. Li X., Bullen C., Chon J.W.M., Evans R.A., Gu M. Two-photon-induced three-dimensional optical data storage in CdS quantum-dot doped photopolymer // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90. P. 161116.
89. Berlman I. Handbook of fluorescence spectra of Aromatic Molecules. 2nd ed. New York: Academic Press, 1971.
90. Brus L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory // *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90. No. 12. pp. 2555-2560.
91. Медведев С.А., редактор. Физика и химия соединений АИВVI. Москва: Мир, 1970.
92. Krause M.M., Kambhampati P. Linking surface chemistry to optical properties of semiconductor nanocrystals // *Phys.Chem.Chem.Phys.* 2015. Vol. 17. pp. 18882-18894.
93. Wang C.W., Moffitt M.G. Surface-tunable photoluminescence from block copolymer-stabilized cadmium sulfide quantum dots // *Langmuir.* 2004. Vol. 20. pp. 11784-11796.
94. Weller H., Schmidt H.M., Koch U., Fojtik A., Baral S., Henglein A., Kunath W., Weiss K., Dieman E. Photochemistry of colloidal semiconductors. Onset of light absorption as a function of size of extremely small CdS particles // *Chem. Phys. Lett.* 1986. Vol. 124. No. 6. pp. 557-560.
95. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. Москва: Мир, 1986.
96. Ninomiya S., Adachi S. Optical properties of wurtzite CdS // *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 78. P. 1183.
97. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том V. Статистическая физика. Часть 1. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2001.
98. Эйнштейн А., Смолуховский М. Брауновское движение: сб. ст. ОНТИ, гл. ред. общетехн. лит., 1936.
99. Bityurin N., Luk'yanchuk B.S., Hong M.H., Chong T.C. Models for laser ablation of polymers // *Chem. Rev.* 2003. Vol. 103. pp. 519-552.
100. Kunwar P., Hassinen J., Bautista G., Ras R.H.A., Toivonen J. Sub-micron scale patterning of fluorescent silver nanoclusters using low-power laser // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. P. 23998.
101. Bitarafan M.H., Suomala S., Toivonen J. Sub-microwatt direct laser writing of fluorescent gold nanoclusters in polymer films // *Opt. Mater. Express.* 2020. Vol. 10. No. 171. pp. 138-148.
102. Antolini F., Orazi L. Solid state synthesis of CdS quantum dots through laser direct writing // *AIP Conf. Proc.* 2019. Vol. 2145. P. 020016.

103. Luk'yanchuk B.S., Paniagua-Domínguez R., Minin I., Minin O., Wang Z. Refractive index less than two: photonic nanojets yesterday, today and tomorrow // *Opt. Mater. Express*. 2017. Vol. 7. No. 6. pp. 1820-1847.
104. Ferrand P., Wenger J., Devilez A., Pianta M., Stout B., Bonod N., Popov E., Rigneault H. Direct imaging of photonic nanojets // *Opt. Express*. 2008. Vol. 16. No. 10. pp. 6930-6940.
105. Piglmayer K., Denk R., Bauerle D. Laser-induced surface patterning by means of microspheres // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80. No. 25. pp. 4693-4695.
106. Brodoceanu D., Landstrom L., Bauerle D. Laser-induced nanopatterning of silicon with colloidal monolayers // *Appl. Phys. A*. 2007. Vol. 86. pp. 313-314.
107. Bityurin N., Afanasiev A., Bredikhin V., Alexandrov A., Agareva N., Pikulin A., Ilyakov I., Shishkin B., Akhmedzhanov R. Colloidal particle lens arrays-assisted nano-patterning by harmonics of a femtosecond laser // *Opt. Express*. 2013. Vol. 21. No. 18. pp. 21485-21490.
108. Lenzmann F., Li K., Kitai A.H., Stover H.D.H. Thin-film micropatterning using polymer microspheres // *Chem. Mater.* 1994. Vol. 6. No. 2. pp. 156-159.
109. Ахманов С.А., Никитин С.Ю. *Физическая оптика*. Москва: Наука, 2004.
110. Noglik H., Pietro W.J. Chemical functionalization of cadmium sulfide quantum-confined microclusters // *Chem. Mater.* 1994. Vol. 6. No. 10. pp. 1593-1595.
111. Pikulin A., Smirnov A.A., Bityurin N. Model for local generation of nanoparticles in photoinduced nanocomposites by the focused laser light // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 475. pp. 1010-1020.
112. Paterson S. Conduction of heat from local sources in a medium generating or absorbing heat // *Glasgow Math. Assoc.* 1953. Vol. 1. pp. 164-169.
113. Штиллер В. *Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика*. Москва: Мир, 2000.
114. Шен И.Р. *Принципы нелинейной оптики*. Москва: Наука, 1986.
115. Nakano M., Fujiwara T., Koga N. Thermal decomposition of silver acetate: physico-geometrical kinetic features and formation of silver nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. 2016. Vol. 120. No. 16. pp. 8841-8854.
116. Nair P.S., Scholes G.D. Thermal decomposition of single source precursors and the shape evolution of CdS and CdSe nanocrystals // *J. Mater. Chem.* 2006. Vol. 16. pp. 467-473.
117. Федорюк М.В. *Метод перевала*. Москва: Наука, 1977.
118. Baffou G., Rigneault H. Femtosecond-pulsed optical heating of gold nanoparticles // *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 84. P. 035415.