

Лазерное формирование люминесцентных пузырьковых микроструктур в полимерных пленках

А.О.Рыбалтовский, А.А.Акованцева, В.Ф.Бурдуковский, Л.И.Кротова, Н.В.Минаев, П.С.Тимашев, Б.Ч.Холхоев, В.И.Юсупов

Представлены результаты лазероиндуцированного формирования люминесцирующих структур на поверхности пленок поли-2,2'-n-оксидифенилен-5,5'-бис-бензимидазола, полученных методом полива из раствора муравьиной кислоты. Структуры сформированы с использованием непрерывного лазерного излучения с длиной волны 405 нм при интенсивностях 10^2 – 10^4 Вт/см². Методами оптической, атомно-силовой и электронной микроскопии показано, что сформированные структуры представляют собой микропузырьковые пеноподобные агрегации. Предложена модель процесса формирования таких структур, связанная с выделением молекул муравьиной кислоты, конденсацией их в приповерхностном слое на дефектах матрицы и взрывным кипением в результате разогрева этого слоя полимерной пленки лазерным излучением. Люминесценция сформированных структур обусловлена уменьшением эффекта концентрационного тушения от близко расположенных центров свечения в циклах бензимидазола при их выходе на поверхность и увеличении расстояния между ними за счет растяжения на поверхности пузырьковых образований.

Ключевые слова: полибензимидазол, лазерное излучение, пузырьковые структуры, люминесценция, концентрационное тушение.

1. Введение

Лазероиндуцированное формирование поверхностных микроструктур зачастую связано с локальным изменением показателя преломления или коэффициентов поглощения и рассеяния. Например, структуры с градиентной плотностью вещества микронных и субмикронных размеров могут формироваться в чистых стеклах под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов (см., напр., [1–4]). За счет формирования металлических наночастиц, имеющих плазмонное поглощение [5], при воздействии лазерных импульсов на стекла, импрегнированные прекурсорами серебра, возможно формирование микроструктур, отличающихся высокими коэффициентами поглощения и рассеяния. Как показали эксперименты [6, 7], подобные структуры могут быть получены также и в полимерных матрицах, содержащих прекурсоры металлов, при воздействии непрерывного лазерного излучения. Актуальность

формирования различных микроструктур, в том числе брэгговских решеток, обусловлена интенсивным развитием элементной базы для фотоники и сенсорики [8, 9]. Отдельные исследования направлены на получение протяженных люминесцентных структур в различных прозрачных материалах с использованием лазерного излучения. Так, на примере производного полимера МЭГ-ПФВ (поли-[2-метокси-5-(2'-этилгексол-окси)-p-фенилен-винилен]), который исходно люминесцирует в красной области, была продемонстрирована возможность формирования миниатюрных люминесцентных волноводов с использованием фемтосекундного излучения [8, 9]. С добавлением красителя Родамин 610 в матрицу данного полимера тем же способом были получены и другие люминесцирующие структуры микронного масштаба [10], которые могут быть использованы в оптоэлектронике в качестве чувствительных элементов сенсорики.

На наш взгляд, особый интерес заслуживает другой подход, при котором в исходной матрице без применения каких-либо специальных добавок за счет лазерного воздействия создаются люминесцирующие центры, объединенные в структуры внутри объема или в приповерхностном слое. В работах [11, 12] было показано, что в матрицах полимеров (полиметилметакрилате, полистироле) под действием фемтосекундного лазерного излучения создаются достаточно стабильные люминесцирующие радикалы. В исследованиях [13–15] продемонстрирована возможность формирования люминесцирующих пеноподобных структур в матрице желатина с использованием импульсного лазерного излучения. В работе [16] впервые обращалось внимание на формирование люминесцирующих пузырьковых структур в объеме образца термостойкого полимера – поли-2,2'-n-оксидифенилен-5,5'-бис-бензимидазола (ОПБИ) – под действием непрерывного лазерного излучения с длиной волны 405 нм. Пеноподобные люминесцирующие структуры также наблюдались вдоль всей грани-

А.О.Рыбалтовский. НИИ ядерной физики им. Д.В.Скобельцына МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы; Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк, Пионерская, 2
А.А.Акованцева, Л.И.Кротова, Н.В.Минаев, В.И.Юсупов. Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк, Пионерская, 2; e-mail: minaevn@gmail.com

В.Ф.Бурдуковский, Б.Ч.Холхоев. Байкальский институт природопользования СО РАН, Россия, Республика Бурятия, 670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

П.С.Тимашев. Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк, Пионерская, 2; Институт регенеративной медицины, Первый МГМУ им. И.М.Сеченова, Россия, 119991 Москва, ул. Трубецкая, 8, стр. 2; Институт химической физики им. Н.Н.Семенова, Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 24 октября 2018 г., после доработки – 14 апреля 2019 г.

цы лазерных каналов, сформированных в водонасыщенной полимерной матрице при перемещении лазерного пучка вдоль ее поверхности [17].

Целью настоящей работы является подробное рассмотрение возможности формирования люминесцентных структур на поверхности пленочных образцов на основе ОПБИ при воздействии на них непрерывного лазерного излучения с длиной волны 405 нм. Изучение механизма образования таких структур представляет интерес, поскольку позволяет определить особенности физико-химических процессов лазероиндуцированной трансформации в матрице гетероцепных полимеров с большим содержанием другой компоненты (муравьиной кислоты, используемой в роли растворителя). Большой практический интерес вызывает возможность прецизионного формирования различных пористых микроструктур на поверхности полимерных пленок. Благодаря высокой удельной поверхности такие структуры могут быть использованы для эффективного внедрения и адсорбции различных веществ с целью придания им новых функциональных свойств, например люминесцентных и плазмонных.

2. Экспериментальные методики и образцы

Для формирования люминесцирующих структур в полимерной матрице использовались образцы термостойких пленок ОПБИ, полученных методом полива из раствора муравьиной кислоты (НСООН) и высушенных в воздушной атмосфере в течение двух недель при температуре 23 °С. Толщина пленок, используемых в экспериментах, варьировалась в диапазоне 40–80 мкм. Остаточное содержание молекул кислоты в высушенной пленке не превышало 10 масс.%. Подробное описание условий синтеза было представлено в работе [16], в которой впервые сообщалось о наличии люминесцентного свечения, возникающего на поверхности пленок в областях, облученных сфокусированным непрерывным лазерным излучением с длиной волны 405 нм. Из работы [18] известно, что исходные растворы ОПБИ в муравьиной кислоте обладают выраженной люминесценцией с характерными максимумами в области 398 и 410 нм, интенсивность которых убывает по мере роста концентрации молекул ОПБИ в растворе.

Фотоиндуцированное формирование протяженных структур на поверхности пленок ОПБИ производилось на установке, схема которой приведена на рис.1. Использовался твердотельный лазерный модуль (405 нм) с диодной накачкой (MDL-III-405, КНР), мощность непрерывного лазерного излучения в экспериментах составляла от 30 до 90 мВт. Излучение лазера с помощью планарного микроскопического $10\times$ объектива ($NA = 0.3$, $F = 6$ мм) фокусировалось на поверхность моторизованного трехкоординатного транслятора, на котором в горизонтальном положении крепился образец пленки. Структуры формировались при движении транслятора с образцом относительно точки фокусировки лазерного пучка. Интенсивность лазерного излучения на поверхности пленки в экспериментах достигала 10^4 Вт/см². Диаметр пятна излучения задавался путем изменения расстояния от образца до объектива, контроль процесса облучения осуществлялся с помощью цифровой видеокamеры (TourTek XFCAM1080PHB, КНР) с телескопическим объективом и модулем автофокусировки, которая позволяла получать изображение поверхности облучаемого образца. При точ-

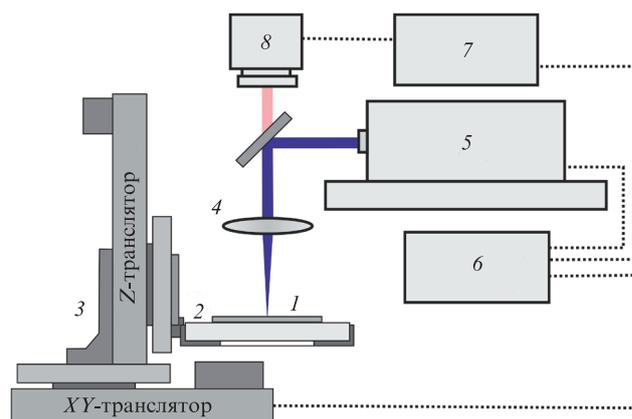


Рис.1. Схема установки лазероиндуцированного формирования структур в пленочных образцах:

1 – полимерная пленка; 2 – кварцевая пластина в оправке; 3 – моторизованный XYZ-транслятор; 4 – микрообъектив; 5 – лазер ($\lambda = 405$ нм); 6 – контроллер; 7 – управляющий компьютер; 8 – цифровая видеокamera.

ной фокусировке лазерного пучка на поверхность образца диаметр пятна в экспериментах составлял 10–20 мкм (по уровню $1/e^2$).

Использование такой системы для «рисования» линейных структур позволяет исследовать динамику их формирования в процессе облучения при различных режимах. В экспериментах формировались структуры в виде отдельных линий при различной интенсивности лазерного излучения на поверхности пленки (для этого образец смещался относительно фокальной плоскости объектива), а также при различной скорости перемещения лазерного пучка по поверхности образца.

Сформированные структуры исследовались методами люминесцентной и оптической 3D микроскопии, а также атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

С помощью оптической 3D микроскопии можно получить общую информацию о морфологии лазероиндуцированных структур в полимерных пленках при разных режимах формирования. Метод заключается в записи серии изображений со смещением по вертикальной оси с шагом ~ 1 –2 мкм, после чего проводится их программная обработка, позволяющая получить топографические изображения рельефа образцов. Изображения записывались с помощью 3D микроскопа HRM-300 Series (Huvitz, Корея) с объективами $5\times$ и $10\times$, использовалась цифровая камера HM-TV0.5XC (Huvitz, Корея).

Для регистрации интенсивности сигнала люминесценции с поверхности образца применялся микроскоп MC300 (Microg, Австрия), снабженный люминесцентным блоком, цифровой камерой DCM510 и длиннофокусным объективом $10\times/0.25$ LMPlanFLN (Olympus, Япония). Для возбуждения люминесценции использовались синяя (435 нм) и зеленая (546 нм) полосы люминесцентного блока с ртутной лампой. При изучении температурных эффектов, связанных с люминесценцией этих пленок, образец закреплялся на установленном под объективом микроскопа дисковом нагревателе, позволяющем осуществлять программируемый нагрев образца до 80 °С.

Исследование отдельных пузырьковых образований на поверхности пленок осуществлялось с помощью АСМ, что позволило изучить их микро- и нанорельеф. Съемка проводилась на приборе Multi Mode 8 (Bruker, США) с

максимальной площадью сканирования 14×14 мкм. Результаты воздействия непрерывного лазерного излучения на поверхность пленки из ОПБИ изучались также с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1450 (Karl Zeiss, Германия). Исследуемые образцы пленки помещали на стандартную проводящую углеродную клейкую ленту, на которую затем методом холодного плазменного напыления наносили слой золота-палладия (толщиной 15–20 нм), который обеспечивал требуемую электропроводность. Исследования пленок проводили при использовании ускоряющего напряжения 10 кВ.

Для регистрации спектров люминесценции полимерных пленок применялся также спектрофлюориметр Cary Eclipse (Agilent Technologies, Франция), а при измерении спектров поглощения таких пленок использовался спектрофотометр AVA-Spec-2048 (Avantes, Франция), позволяющий получать спектры в области 200–1100 нм.

3. Экспериментальные результаты

На рис.2 представлен спектр люминесценции пленок ОПБИ, который в отличие от спектра исходного раствора (имеющего широкую полосу с общим максимумом в районе 410 нм [18]) состоит из целого ряда достаточно узких полос в районе 430, 490, 510, 530 и 680 нм в УФ и видимой областях спектра.

Установлено, что интенсивность возбуждаемой непрерывным лазерным излучением (405 нм) люминесценции этих пленок быстро падает в несколько раз в течение

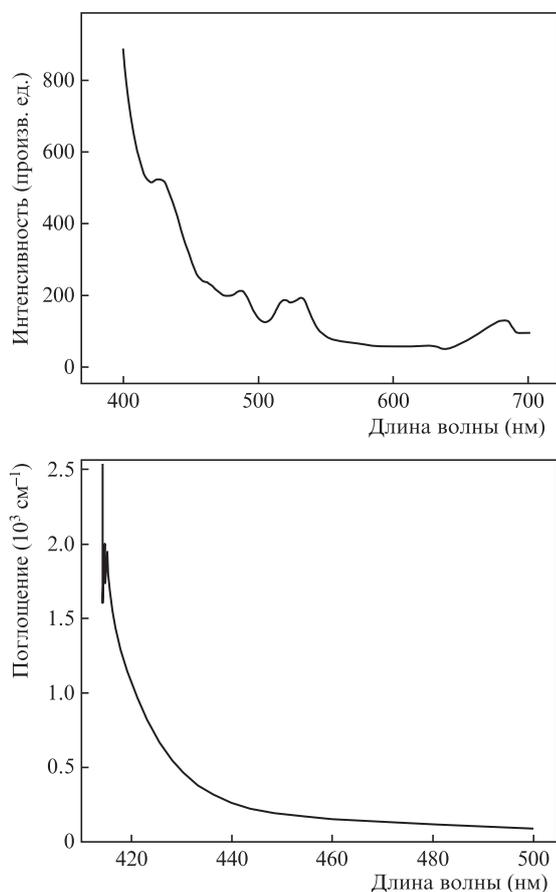


Рис.2. Спектр люминесценции пленочного образца ОПБИ толщиной 10 мкм, снятый при длине волны возбуждения 405 нм (а), и спектр его поглощения (б).

двух-трех секунд после начала облучения лазером с интенсивностью 6 Вт/см^2 . Стоит отметить, что спустя несколько секунд после окончания облучения при повторном возбуждении наблюдается восстановление интенсивности люминесценции до начального уровня. Если учесть, что сама матрица в этой области длин волн имеет поглощение свыше 10^3 см^{-1} (рис.2 и [16]), то такой обратимый эффект уменьшения люминесценции можно объяснить проявлением известного механизма температурного тушения люминесценции [19] в результате разогрева материала под действием лазерного излучения. Как отмечалось в [16], непрерывное лазерное облучение (длина волны 532 нм, интенсивность 15 Вт/см^2) может привести к разогреву пленки до 200°C и выше. При еще более высоких интенсивностях излучения ($\sim 10^2 \text{ Вт/см}^2$) наблюдались необратимые деструктивные явления, связанные с нарушением морфологии полимерного каркаса в приповерхностных областях пленки. Эти изменения обусловлены тем, что при этих температурах начинают выделяться молекулы муравьиной кислоты, находящиеся в связанных протонированных состояниях в цепочках бензимидазола, которые составляют основу матрицы ОПБИ [20,21]. Согласно [22], подобного рода лазероиндуцированные процессы в матрицах полимеров, сопровождающиеся десорбцией газовых молекул внутри объема полимера, относятся к числу свеллинговых. Важным элементом процесса является выделение высвободившихся молекул муравьиной кислоты и их конденсация на определенных дефектах матрицы с формированием пузырьковых структур (так называемый свеллинг-эффект [22]) в результате взрывного кипения [17]. Дальнейшее повышение интенсивности или дозы лазерного излучения может приводить к карбонизации полимера. При интенсивности падающего излучения $\sim 500 \text{ Вт/см}^2$ и минимальных скоростях перемещения лазерного излучения (5 мм/с) флюенс на поверхности полимерной пленки составляет $\sim 1 \text{ Дж/см}^2$.

На рис.3 приведены фотографии линейных структур, сформированных на поверхности полимерной пленки ОПБИ под действием лазерного излучения (405 нм) мощностью 70 мВт. При записи структур (рис.3,а) скорость перемещения лазерного пучка при переходе от полоски к полоске (справа налево) увеличивалась с 5 мм/с с шагом 5 мм/с. При этом размер пятна лазерного излучения на поверхности пленки не изменялся. На рис.3,б показаны фотографии фрагментов выборочных полосок в люминесцентном свете. Видно, что сформированные под действием лазерного излучения полосковые структуры обладают ярко выраженной люминесценцией. Пороговая плотность мощности лазерного излучения, приводящая к формированию люминесцирующих структур, составляет $\sim 1 \text{ кВт/см}^2$. Фотографии, полученные как в проходящем, так и в люминесцентном свете, позволяют сделать вывод, что с увеличением скорости перемещения лазерного излучения ширина каждой отдельной полоски постепенно уменьшается, при этом интенсивность люминесценции также уменьшается. Если предположить, что формирование пузырьковых структур начинается при превышении определенного порога флюенса, то наблюдаемое с некоторого момента расширение сформированных полосок при уменьшении скорости сканирования становится очевидным. Стоит также отметить, что в этих случаях для структур, снятых в люминесцентном свете (правый нижний прямоугольник на рис.3,б), хорошо наблюдается свечение стенок отдельных пузырьковых образований.

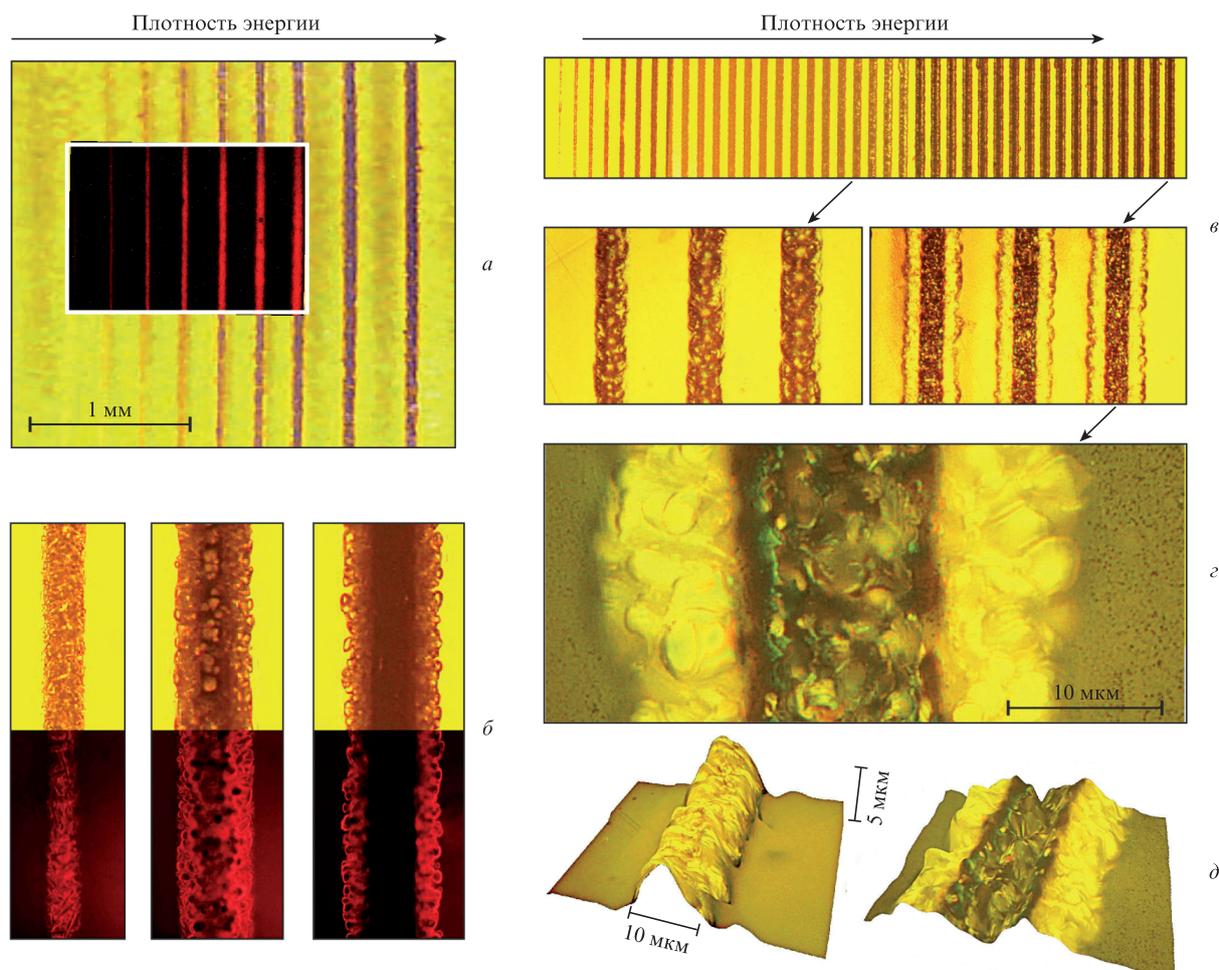


Рис.3. Фотографии пленки ОПБИ со сформированными структурами в виде полосок: сделанные в проходящем (а) и люминесцентном свете (б) при изменении скорости сканирования пучка, в проходящем свете при изменении фокусного расстояния (в) и в отраженном свете (г), а также топографические изображения участков отдельных полосок, снятые на 3D микроскопе (д).

В другой серии экспериментов, проведенной при постоянной скорости сканирования пучка (10 мм/с), постепенно от полоски к полоске с шагом 50 мкм изменялось фокусное расстояние до поверхности пленки. На рис.3,в представлены фотографии полученных полосок в проходящем свете на оптическом микроскопе. При этом крайняя правая полоска соответствует максимально точной фокусировке, а самая левая отвечает уходу от фокальной плоскости на 2 мм. На рис.3,г показаны участки отдельных полосок в увеличенном масштабе. На них отчетливо видно, что в режиме точной фокусировки пузырьковые структуры наблюдаются только по краям полоски, а в центральной части они разрушены. В режиме расфокусировки (при последовательном удалении от фокальной плоскости на 1 мм) формируемая полоска полностью состоит из пузырьковых структур.

Представленные на рис.3,д топографические изображения, снятые на трехмерном оптическом микроскопе, показывают, что сформированные под действием лазерного излучения структуры возвышаются над поверхностью пленки и образованы из скоплений пузырьков. При этом полоска (справа на рис.3,д), полученная в режиме точной фокусировки, имеет явный провал в центральной части, очевидно возникший при разрушении пузырьковых структур.

На рис.4,а,б представлены СЭМ-изображения полученных структур в режиме низкой и высокой скорости

сканирования пучка. Высокая скорость перемещения лазерного излучения позволяет получить тонкую лазерную полоску, состоящую из целстных пузырьковых образований. При низкой скорости сканирования (рис.4,а) формируются широкие полоски, периферия которых состоит из целстных пузырьковых образований, а центральная часть – из разрушенных пузырьковых структур.

Представленные результаты свидетельствуют о ведущей роли термических процессов в формировании пузырьковых структур в приповерхностных областях полимерной пленки. Изменяя параметры лазерного излучения, можно управлять шириной полосок. Иными словами, существует диапазон лазерного флюенса, при котором полоски состоят исключительно из целстных пузырьковых структур.

Полезную информацию о рельефе поверхности структур дают измерения, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии. Такие измерения позволили определить форму отдельных пузырьковых образований, которая зачастую имеет вид полусферы (рис.4,в). На рис.4,г приведены результаты моделирования распределения интенсивности фотолюминесценции I_{PL} подобного тонкостенного пузырька на поверхности пленки. Предполагалось, что толщина стенки, которая является источником люминесценции, много меньше размера пузырька. Видно, что I_{PL} максимальна на периферии и быстро падает к центру пузырька. Поэтому на 2D изображении в люми-

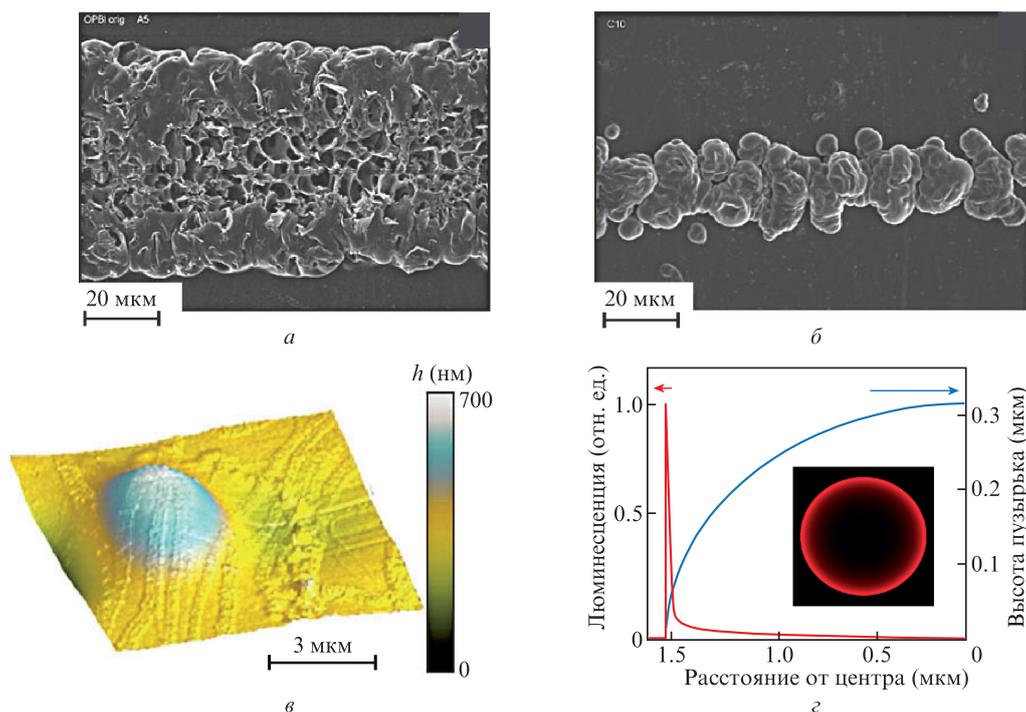


Рис.4. СЭМ-фотографии пузырьковых структур, полученных на поверхности пленки ОПБИ при скорости сканирования лазерного пучка 5 (а) и 50 мм/с (б), АСМ-изображение отдельного пузырька в области сформированной структуры на поверхности пленки (в), а также результаты моделирования распределения интенсивности люминесценции I_{PL} тонкостенного пузырька на поверхности пленки: зависимость высоты пузырька и I_{PL} от расстояния до его центра (на вставке – 2D распределение I_{PL}) (г).

несцентном свете такой пузырек отображается в виде тонкого кольца (вставка на рис.4,г). Подобные кольцеобразные структуры отчетливо регистрируются в сформированных на поверхности пленки ОПБИ лазерных полосках (рис.3,б). Это подтверждает наше предположение о решающем вкладе в сигнал люминесценции пузырьковых структур.

АСМ-измерения позволяют также проследить за изменением при термообработке размеров отдельного пузырькового образования в полоске, которое не соприкасается с другими пузырьками. Оказалось, что последовательный отжиг образца пленки до температур, не превышающих 150 °С, приводит к некоторому уменьшению поперечных размеров и росту высоты отдельных пузырьков (в пределах 10%–15%), что продемонстрировано в табл.1. Погрешность измерений параметров пузырька не превышала 5%. Отжиг пленок до более высоких температур не осуществлялся, поскольку он сопровождается появлением неконтролируемых пузырьков по всей поверхности пленки (включая и необлученные участки) за счет активации процесса выхода остатков связанных молекул муравьиной кислоты из матрицы полимера и последующей их конденсацией и кипением во всем объеме образца.

Табл.1. Зависимость размеров лазероиндуцированного пузырька на поверхности ОПБИ и шероховатостей необлученной области от температуры отжига пленки по результатам АСМ-измерений.

Температура отжига (время отжига: 30–35 мин) (°С)	Высота пузырька (шероховатость) (нм)	Диаметр пузырька (мкм)	Шероховатость необлученной области (нм)
До отжига	94 ± 5	10.0 ± 0.5	9.5 ± 0.2
80	105 ± 5	10.5 ± 0.5	7.9 ± 0.2
125	108 ± 5	10.3 ± 0.5	7.6 ± 0.2
150	107 ± 5	8.9 ± 0.5	5.5 ± 0.2

Демонстрируемые в табл.1 результаты указывают на сложный характер трансформации размеров и формы отдельных пузырьков с увеличением температуры обработки, что может быть связано как с процессом десорбции молекул муравьиной кислоты, так и с изменением пластичности самого материала при его нагреве. Последнее может приводить, в частности, к агрегации мелких пузырей в более крупные (в краевых областях отдельных структур), к их разрыву или слоупыванию. Все эти эффекты наиболее хорошо наблюдаются в случае точной фокусировки лазерного излучения (рис.4,а).

В связи с вышесказанным представляет интерес проследить за изменением интенсивности люминесценции сформированных структур при термообработке полученных образцов. Для этого изучались пленки, лазерное облучение которых проводилось в режиме расфокусировки, когда диаметр лазерного пятна на поверхности пленки достигал 100 мкм. При этом исследовался осредненный вдоль полосок поперечный профиль интенсивности люминесценции для отдельных линейных структур, сформированных при разных скоростях сканирования лазерного пучка. Проводилось сравнение полученных профилей до и после прохождения нескольких циклов термообработки (нагрев образца до 80 °С с последующим охлаждением до 30 °С). Результаты показали, что уже после прохождения первого-второго цикла нагрева интенсивность люминесценции для всех наблюдаемых структур необратимо уменьшалась (рис.5). При этом она все равно оставалась выше уровня люминесценции необлученной поверхности пленки (в промежутках между наведенными структурами). Обратим внимание на появление после термообработки четко наблюдаемых провалов на кривых интенсив-

ности люминесценции. Эти провалы свидетельствуют о том, что в процессе термообработки происходит локальное уменьшение интенсивности люминесценции в определенных областях, что может быть связано с изменением структуры или состава материала в этих областях. В частности, это может быть связано с процессом десорбции молекул муравьиной кислоты и последующей их конденсацией и кипением во всем объеме образца. Это приводит к образованию более крупных структур, к их разрыву или слоупыванию. Все эти эффекты наиболее хорошо наблюдаются в случае точной фокусировки лазерного излучения (рис.4,а).

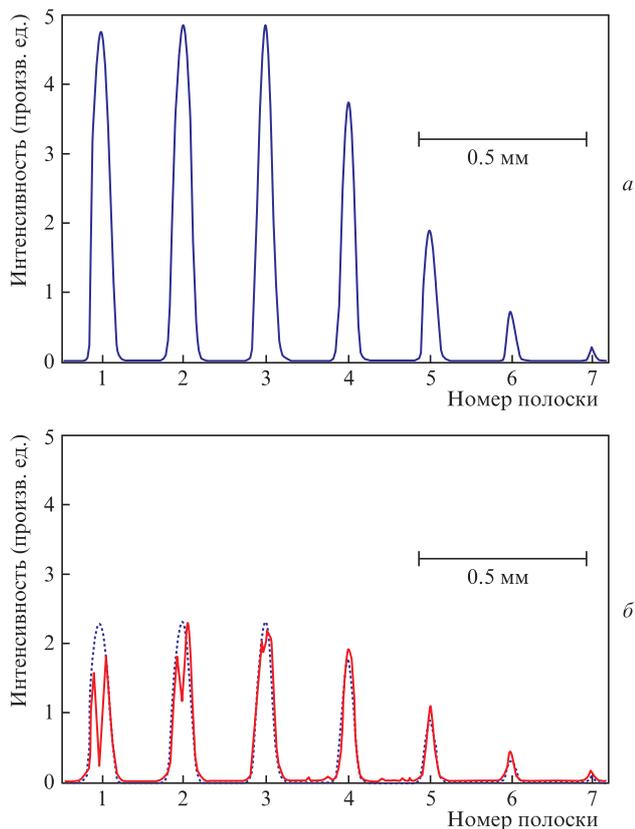


Рис.5. Осредненные профили сигнала люминесценции наблюдаемых структур, полученных при сканировании лазерного излучения со скоростями: 5(1), 10(2), 15(3), 20(4), 25(5), 30(6) и 35 мм/с (7) до термообработки пленки (а) и после второго цикла нагрев/охлаждение пленки (30 °С → 80 °С → 30 °С) (б). Пунктирные кривые соответствуют формам профилей до термообработки (амплитуды уменьшены).

ности люминесценции (рис.5,б, сплошные кривые) для первых трех структур. Эти провалы геометрически соответствуют осевым линиям отдельных люминесцирующих структур.

На рис.5,б видно, что глубина образовавшегося после термообработки провала в осредненном профиле сигнала люминесценции убывает с ростом скорости формирования структуры. Сопоставление формы профилей интенсивности люминесценции для отдельных структур до и после термообработки показывает, что их ширины, несмотря на наличие провалов, практически совпадают. Это говорит о том, что после проведения второго цикла нагрев/охлаждение (30 °С → 80 °С → 30 °С) наблюдается «выжигание» определенного количества люминесцирующих элементов (пузырьков) в центральной области полосок 1–3 (рис.5,б). Для объяснения этого нужно снова обратиться к изображениям структур, полученным при разных фокусировках лазерного излучения на поверхности пленки (разных флюенсах) и представленных с помощью 3D микроскопии (рис.3,д) и СЭМ (рис.4). Видно, что при больших флюенсах происходит схлопывание пузырьков вдоль осевой линии сформированных полосок. Это приводит к исчезновению в центральной части участков полимера с «растянутыми» полимерными цепями и, следовательно, к исчезновению новых источников люминесценции. Такая же ситуация, скорее всего, возникает и при дополнительном разогреве пленки на нагревательном элементе (рис.5,б), когда на профилях люминесценции в их центральных областях появляются отчетливые прова-

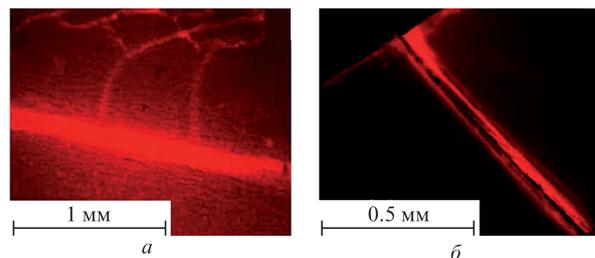


Рис.6. Фотографии люминесцирующих структур, полученных при механическом воздействии на пленки ОПБИ – при ее изгибной деформации (а) и при сквозном разрезе (б).

лы. Одной из возможных причин отсутствия закономерного уменьшения интенсивности люминесценции в пределах трех первых полосок (рис.5,а) с увеличением скорости их «рисования» является наложение процесса карбонизации поверхности пленки, который возникает при больших дозах лазерного излучения (см. рис.3,з). В принципе, этот же эффект может дать определенный вклад и в величину глубины самих провалов в наблюдаемых профилях люминесценции для данных структур.

Подобные ситуации с эффектом возрастания интенсивности люминесценции в растянутых областях полимерной матрицы, каковыми представляются нам пузырьковые образования, реализуются также и при механических воздействиях на пленки. Например, такая ситуация возникает при деформации образца пленки ОПБИ в виде сгиба или разреза (рис.6). Видно, что области сгиба и разреза просматриваются на фоне остальной пленки как более ярко люминесцирующие структуры. Таким образом, полимерную матрицу можно представить как среду, люминесцентные свойства которой зависят от внешних (лазерных, механических) воздействий и которая при этом обладает возможностью сохранения созданного стабильного люминесцентного отклика в течение длительного времени.

4. Обсуждение результатов

Все вышеперечисленные явления, связанные с изменениями люминесцентных свойств полимерной пленки в областях, подвергнутых лазерному облучению или механическому воздействию, могут быть объяснены с учетом эффектов концентрационного тушения центров люминесценции, существующих в матрицах подобных полимеров. Действительно, как отмечалось в [18], в результате воздействия возбуждающего излучения на длине волны 380 нм в растворе молекул полибензимидазола в муравьиной кислоте возникает люминесценция в зеленой области спектра. Согласно работам [18, 20, 21], полоса люминесценции имеет в растворе два максимума в районе 405 и 460 нм, которые связаны с переходом из возбужденного 1L_b в два нижних колебательных состояния. Эта система уровней относится к имидазольному кольцу, включающему атомы азота, который, в свою очередь, сопряжен с бензольным кольцом в молекулах полибензимидазола (рис.7). С увеличением концентрации молекул в подобных растворах интенсивность этой полосы падает, но зато появляется широкая полоса с максимумом в районе 550 нм. Падение интенсивности первой полосы связано с проявлением эффектов концентрационного тушения люминесценции [19], а появление длинноволновой полосы объясняется образованием более сложных агрегированных комплек-

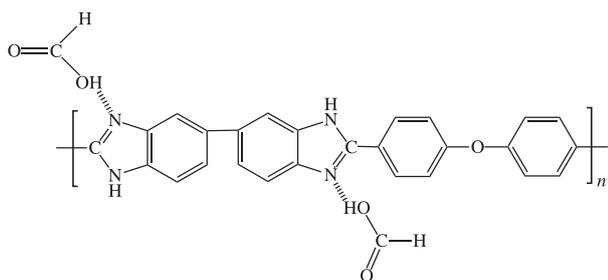


Рис.7. Структурный фрагмент бензимидазола с присоединенными молекулами муравьиной кислоты в протонированном состоянии.

сов в цепочках полибензимидазола [18]. Как видно из результатов, представленных на рис.2, по всей вероятности близкие по своей природе полосы люминесценции реализуются и в твердых пленках ОПБИ, хотя здесь проявляются и явные различия, поэтому более обстоятельное исследование спектроскопических свойств таких пленок будет представлено нами в отдельном сообщении.

Согласно нашим измерениям (рис.2) для твердой пленки ОПБИ в этой же области также наблюдается группа слабоинтенсивных линий люминесценции, имеющих ту же самую природу. Можно полагать, что люминесцентные центры, относящиеся к структурным элементам полимерной матрицы, в твердых пленках по сравнению с исходными растворами находятся на более близких расстояниях (в пределах нескольких нанометров друг от друга), что и приводит к эффективному тушению люминесценции [23, 24]. Известно, что в подобных ситуациях, когда расстояние между однотипными центрами свечения не превышает нескольких нанометров, процесс передачи энергии возбуждения от одного донорного центра D к другому происходит за счет резонансного диполь-дипольного механизма [23]. Вероятность этого процесса $k \propto r^{-6}$, где r – расстояние между ближайшими D -центрами. В этом случае процесс передачи и релаксации энергии возбуждения происходит по схеме: $D \rightarrow D \dots \rightarrow A$, где A – безызлучательно поглощающие центры, которыми могут быть молекулы воды, кислорода и некоторые другие примеси [24]. Для центров с характерными временами излучательного распада люминесцентного состояния $\sim 10^{-9}$ с (к таковым относятся и люминесцирующие центры в матрице ОПБИ [20]) эффективный перенос энергии возбуждения происходит, когда расстояние между ними не превышает 4–10 нм [23]. В нашей ситуации расстояние между ближайшими центрами свечения на кольцах бензимидазола составляет порядка 1 нм. Отсюда понятно, что даже небольшие изменения величины r в сторону увеличения могут привести к значительному уменьшению величины k и, следовательно, к возрастанию вероятности излучательной релаксации центра D . Отметим, что уровень люминесценции может повыситься с увеличением удельной поверхности. Это происходит благодаря тому, что эффективность свечения люминесцентных центров, расположенных на поверхности, выше из-за менее плотного окружения [25].

Отмеченные изменения могут происходить и при лазерном формировании полосок. Действительно, в образованных пузырьковых пеноподобных структурах на поверхности пленок ОПБИ (рис.3) из-за растяжения расстояние между центрами свечения больше, чем в необлучен-

ной области. Кроме этого, пеноподобные структуры имеют большую удельную поверхность. Поэтому из-за уменьшения эффективного тушения люминесценции по двум механизмам ее уровень в пузырьковых структурах значительно возрастает.

Подобные ситуации, связанные с ростом расстояний между центрами свечения и увеличением удельной поверхности, должны также реализоваться и при механических воздействиях на пленку, например в области ее сгиба без механического повреждения (рис.6,а) или разреза (рис.6,б). В целом такую систему с близкорасположенными центрами свечения в матрице можно представить, как нано- и микроструктурированную по этим центрам среду, весьма чувствительную к любым внешним воздействиям. Тепловое, в том числе лазерное (рис.3), или механическое (рис.6) воздействия приводят к локальному увеличению удельной поверхности и появлению растянутых областей, формируя таким образом свой долговременный отпечаток, легко обнаруживаемый в люминесцентном свете.

В настоящее время в мире наблюдается повышенный интерес к поискам и созданию новых пеноподобных матриц, которые могут быть использованы в различных областях науки и техники, начиная от биотехнологий и заканчивая синтезом различных каталитических систем (см., напр., [26–31]). Использование продемонстрированных выше эффектов на примере пленки ОПБИ открывает пути для получения новых функциональных устройств при дальнейшей миниатюризации пузырьковых структур с помощью фемтосекундного лазерного излучения.

5. Заключение

Впервые представлены экспериментальные результаты, которые демонстрируют создание люминесцирующих структур на поверхности термостойких пленок ОПБИ, синтезированных методом полива из раствора муравьиной кислоты. Структуры были получены с использованием сфокусированного непрерывного лазерного излучения с длиной волны 405 нм. Методами оптической спектроскопии, атомно-силовой и электронной сканирующей микроскопии показано, что созданные люминесцирующие структуры состоят из пузырьковых образований микронного размера на поверхности пленок. Предложена модель процесса формирования таких пузырьков, связанная с проявлением свеллинг-эффекта при активном выделении молекул муравьиной кислоты из протонированных состояний в полимерной матрице, их конденсации и взрывного кипения в результате интенсивного нагрева лазерным излучением. Усиление люминесценции образованных структур связано с уменьшением эффектов концентрационного тушения для центров свечения – кольцевых фрагментов в цепочках имидазола при выходе их на поверхность и росте расстояния между ними в растянутых (пузырьковых) областях матрицы.

Авторы посвящают свою статью памяти В.Н.Багратшвили.

Авторы выражают благодарность О.И.Громову (химический факультет МГУ) за полезные консультации. Работа поддержана РФФИ (гранты № 18-29-06056 в части лазерного структурирования материалов и № 18-33-00645 в части синтеза полимерных пленок ОПБИ), а также Министерством науки и высшего образования в рамках

выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части развития лазерных методов формирования микроструктур.

1. Shimotsuna Y., Kazansky P.G., Qiu J.R., Hirao K. *Phys. Rev. Lett.*, **91** (24), 242405 (2003).
2. Liang F., Vallee R., Chin S.L. *Opt. Express*, **20**, 4389 (2012).
3. Davis K.M., Miura K., Sugitomo N., Hirao K. *Opt. Lett.*, **21** (21), 1729 (1996).
4. Marla D., Andersen S.A., Zhang Y., Hattel J.H., Spandenberg J. *J. Manuf. Processes*, **32**, 432 (2018).
5. Qu S., Zeng H., Zhao C., Qiu J., Zhu C. *Chem. Phys. Lett.*, **384**, 382 (2004).
6. Bagratashvili V.N., Rybaltovskii A.A., Rybaltovskii A.O., Minaev N.V., Tsykina S.I., Panchenko V.Ya., Zavorotnyi Yu.S. *Laser Phys.*, **20**, 139 (2010).
7. Bagratashvili V.N., Minaev N.V., Rybaltovskii A.O., Yusupov V.I. *Laser Phys. Lett.*, **8** (12), 853 (2014).
8. Askins C.G., in *Defect in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology*. Ed. by G. Pacchioni, L. Skuja, D.L. Griscom (Dordrecht: Springer, 2000, NATO Science Series, Ser.II: Mathematical and Phys. Chem., Vol. 2, pp391–426).
9. Барабан А.П., Дмитриев В.А., Гаджала А.А. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **57** (5), 56 (2014) [*Russ. Phys. J.*, **57** (5), 627 (2014)].
10. Dirr S., Wiese S., Johannes H.-H. *Synth. Mater.*, **91** (1-3), 53 (1999).
11. Kydrius T., Slekys G., Juodkazis S. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 145501 (2010).
12. Sun H.-T., Sakka Y. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **15** (1), 014205 (2014).
13. Lin C.-A.J., Lee C.-H., Hsieh J.-T., Wang H.-H., Li J.K., Shen J.-L., Chan W.-H., Yeh H.-I., Chang W.H. *J. Med. Biolog. Eng.*, **29**, 276 (2009).
14. Kunwar P., Hassinen J., Bautista G., Ras R.H.A., Toivonen J. *ACS Nano*, **8**, 11165 (2014).
15. Li J., Zhu J.-J., Hu K. *Trends Anal. Chem.*, **58**, 90 (2014).
16. Акованцева А.А., Аксенова Н.А., Зархина Т.С., Кротова Л.И., Минаев Н.В., Рыбалтовский А.О., Холхоев Б.Ч., Фаринон И.А., Юсупов В.И., Бурдуковский В.Ф., Баграташвили В.Н., Тимашев П.С. *Журнал прикладной химии*, **90** (1), 91 (2017).
17. Жигарьков В.С., Юсупов В.И., Цыпина С.И., Баграташвили В.Н. *Квантовая электроника*, **47** (10), 942 (2017) [*Quantum Electron.*, **47** (10), 942 (2017)].
18. Ghosh S., Sannigrahi A., Maity S., Jana T. *J. Phys. Chem. B*, **114**, 3122 (2010).
19. Lakovic J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer, 2006, p.954).
20. Kojima T. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **18**, 1685 (1980).
21. Sannigrahi A., Arunbabu D., Sankar R.M., Jana T. *Macromolecules*, **40**, 2844 (2007).
22. Битюрин Н.М. *Квантовая электроника*, **40** (11), 955 (2010) [*Quantum Electron.*, **40** (11), 955 (2010)].
23. Агранович В.М., Галанин М.Д. *Перенос электронного возбуждения в конденсированных средах* (М.: Наука, 1978, с. 383).
24. Леоненко И.И., Александрова Д.И., Егорова А.В., Антонович В.П. *Методы и объекты химического анализа*, **7** (3), 108 (2012).
25. Yusupov V.I., Bagratashvili V.N. *Langmuir*, **34** (43), 12794 (2018), DOI:10.1021/acs.langmuir.8b01721.
26. Gaspard S., Oujja M., Abrsci C., Catalina F., Lazare S., Desvergne J.P., Castillejo M. *J. Photochem. Photobiol. A*, **193**, 187 (2008).
27. Castillejo M., Rebolgar E., Oujja M., Sauz M., Selimis A., Sigletou M., Psycharakis S., Ranella A., Fotakis C. *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 8919 (2012).
28. Леонова Е.В., Готовцева Е.Ю., Изаак Т.И., Светличный В.А., Бирюков А.А. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **9** (2), 58 (2011).
29. Sasikala S.P., Poulin P., Aumonier C. *Adv. Mater.*, **28**, 2663 (2016).
30. Рыбалтовский А.О., Аракчеев В.Г., Бекин А.Н., Данилюк А.Ф., Герасимова В.И., Минаев Н.В., Голубева Е.Н., Паренаго О.О., Баграташвили В.Н. *Сверхкритические флюиды: теория и практика*, **9** (4), 61 (2014).