

Физика

Научная статья

УДК 535-31; 53.043; 532.783

**ВЛИЯНИЕ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА РЕЛЬЕФ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ
2-ЦИКЛООКТИЛАМИН-5-НИТРОПИРИДИН – ФУЛЛЕРЕНОВОЙ ПЛЕНКИ
ДЛЯ ОРИЕНТИРОВАНИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

Светлана Владимировна Лихоманова^{1,2*}, Галина Николаевна Зверева³,
Наталья Владимировна Каманина^{1,2,4}

¹Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия,
Научно-производственное объединение «Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова»,
Санкт-Петербург, Россия

²НИЦ «Курчатовский институт» – Институт ядерной физики (ПИЯФ), Гатчина, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации, Санкт-Петербург, Россия

⁴Санкт-Петербургский электротехнический университет (ЛЭТИ), Санкт-Петербург, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 31.01.2022,
Одобрена 21.02.2022,
Принята 25.02.2022

Ключевые слова:

органические материалы,
фуллерены,
УФ-излучение,
полимеризация,
абляция,
угол смачивания,
жидкие кристаллы,
рельеф поверхности

АННОТАЦИЯ

В работе исследовано влияние УФ-излучения эксимерных ламп с длинами волн 126 и 173 нм на рельеф поверхности и гидрофобные свойства тонких пленок 2-циклооктиламин-5-нитропиридин (COANP), сенсibilизированных фуллереном C₇₀. С помощью атомно-силовой микроскопии продемонстрировано образование периодического рельефа на поверхности пленки COANP + 5,0 вес. % C₇₀ после облучения ксеноновой лампой с длиной волны 173 нм. Измерены краевые углы смачивания поверхностей пленок и показано снижение гидрофобных свойств после взаимодействия с УФ-излучением как на длине волны 126 нм, так и на 173 нм. В качестве процессов, приводящих к наблюдаемым результатам, обсуждаются такие как полимеризация и абляция мономерной системы COANP-C₇₀, вызванные УФ-излучением. На основании полученных экспериментальных данных в работе рассматриваются перспективные направления применения полученных материалов в области дисплейной техники, совершенствования оптических элементов, в том числе для оптического ограничения излучения, а также использование УФ-излучения эксимерных ламп как прямого метода модификации поверхностей материалов.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.1.39

Для цитирования:

Лихоманова С. В., Зверева Г. Н., Каманина Н. В. Влияние УФ-излучения на рельеф и свойства поверхности 2-циклооктиламин-5-нитропиридин – фуллереновой пленки для ориентирования жидких кристаллов // Жидк. крист. и их практич. использ. 2022. Т. 22, № 1. С. 39–46.

*Автор для переписки: lsv-87@bk.ru

©Лихоманова С. В., Зверева Г. Н., Каманина Н. В., 2022

Physics

Research Article

**INFLUENCE OF UV-RADIATION ON SURFACE RELIEF AND PROPERTIES
OF 2-CYCLOOCTYLAMINO-5-NITROPYRIDINE – FULLERENE THIN FILM
FOR ORIENTATION OF LIQUID CRYSTALS**

Svetlana V. Likhomanova^{1,2*}, Galina N. Zvereva³, Natalia V. Kamanina^{1,2,4}

¹*Vavilov State Optical Institute, Saint- Petersburg, Russia*

Scientific and Production Association «Vavilov State Optical Institute», Saint- Petersburg, Russia

²*SRC «Kurchatov Institute» – Petersburg Institute of Nuclear Physics, Gatchina, Russia*

³*Saint-Petersburg University of Civil Aviation, Saint-Petersburg, Russia*

⁴*Saint-Petersburg Electrotechnical University («LETI»), Saint-Petersburg, Russia*

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 31 January 2022

Approved 21 February 2022

Accepted 25 February 2022

Key words:

organic materials,
fullerenes,
liquid crystals,
UV-radiation,
polymerization,
ablation,
contact angle,
surface relief

ABSTRACT

UV-radiation influence of the excimer lamp with the wavelength 126 and 173 nm on the surface relief and hydrophobic properties of the 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine (COANP) – fullerene C₇₀ system thin-film has been studied. The periodical relief formation on the COANP + 5,0 wt. % C₇₀ thin-film surface has been shown using an atomic-force microscopy. The contact angles of the film surfaces were measured and the hydrophobic properties decrease was demonstrated. The polymerization and ablation processes as the possible mechanisms leading to the obtained results are discussed. Based on the experimental results, the article considers promising application areas of the obtained materials in the field of display technology, improvement of optical elements, including those for the optical limiting, as well as the use of UV-radiation of excimer lamps as a direct method for modifying surfaces of materials.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.1.39

For citation:

Likhomanova S.V., Zvereva G.N., Kamanina N.V. Influence of UV-radiation on surface relief and properties of 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine – fullerene thin-film for orientation of liquid crystals. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (1), 39–46 (in Russ.).

*Corresponding author: lsv-87@bk.ru

© Likhomanova S.V., Zvereva G.N., Kamanina N.V., 2022

Введение

Известно, что внешнее поле, включая фото-воздействие, играет существенную роль в эффективном проявлении наиболее значимых процессов в органических материалах, включая жидкокристаллические среды [1–3]. Поэтому расширение области спектрального воздействия источника излучения, а также мощности излучения (плотности энергии), естественно, актуально и своевременно. При этом влияние УФ-излучения на поверхность материала представляет собой интерес как с точки зрения изучения разрушающего эффекта на материалы, так и с точки зрения поиска способа для контролируемой модификации поверхностей. Последний процесс вполне может способствовать расширению путей поиска новых ориентирующих сред для жидкокристаллических (ЖК) молекул. Авторами работы [4] с помощью ксеноновой УФ-лампы был успешно получен многослойный графен. Благодаря процессу УФ-полимеризации холестерических ЖК-молекул в работе [5] была изготовлена фотонная пленка с уширенной полосой отражения и брэгговским отражением для изотропных материалов. Абляцией материала лампой были получены наночастицы нитрида бора [6]. В работе [7] излучение эксимерной лампы вакуумного ультрафиолетового диапазона рассматривается в качестве метода низкотемпературного осаждения материалов. Полимеризацию под воздействием УФ-излучения применяют для создания оптического волокна [8]. С помощью УФ-ламп получают полимерное покрытие для ориентации ЖК-молекул [9].

Ряд наших предыдущих исследований был направлен на поиск [10–12] эффективных сред для сенсibilизации жидких кристаллов и способов улучшения рельефа разных поверхностей для использования в создании жидкокристаллических оптических элементов. Была показана эффективность сенсibilизации молекул ЖК фуллеренами, квантовыми точками, наночастицами из группы лантаноидов. За счет лазерного вертикального осаждения углеродных нанотрубок с последующей обработкой электромагнитной волной был создан

рельеф подложек, позволяющий исключить использование токсичных материалов для ориентации ЖК [13]. Развитие исследований изучаемых сред привело к постановке задачи о рассмотрении влияния ультрафиолетового излучения [14] на тонкие пленки.

В настоящем исследовании в продолжение работ по поиску способов повышения эффективности работы ЖК-элементов были изучены гидрофобные свойства, а также рельеф поверхности пленок из несенсибилизированной молекулы 2-циклооктиламин-5-нитропиридин (COANP) и сенсибилизированной молекулой фуллерена C₇₀ в концентрации 0,5 и 5,0 вес. % после облучения вакуумным УФ-излучением.

Эксперимент

Источником облучения в работе являлись аргоновая лампа с длиной волны 126 нм и ксеноновая лампа с $\lambda = 173$ нм. Длительность воздействия излучения на исследуемые образцы пленок составляла 180 с для 173 нм и 60 с для длины волны 126 нм. Плотность падающей энергии была 450 мДж/см². Облучение проводилось через слой воздуха толщиной $d = 0,6$ мм. Пленки из несенсибилизированного мономера COANP и COANP с добавлением 0,5 и 5,0 вес. % фуллерена C₇₀ были нанесены на стеклянные подложки. Исследование рельефа поверхности пленок проводилось на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver Next AFM (ООО «НТ-МДТ», Москва, Зеленоград). Для измерения и анализа угла смачивания поверхности использовался прибор Data Physics OCA 15EC («Data Physics Instruments GmbH», Германия).

Результаты и их обсуждение

Анализ поверхности методом АСМ

В работе был проведен анализ рельефа поверхностей пленок материалов до и после облучения. На рис. 1–3 представлены полученные диаграммы значений средней шероховатости поверхности и визуализированные данные АСМ-экспериментов.

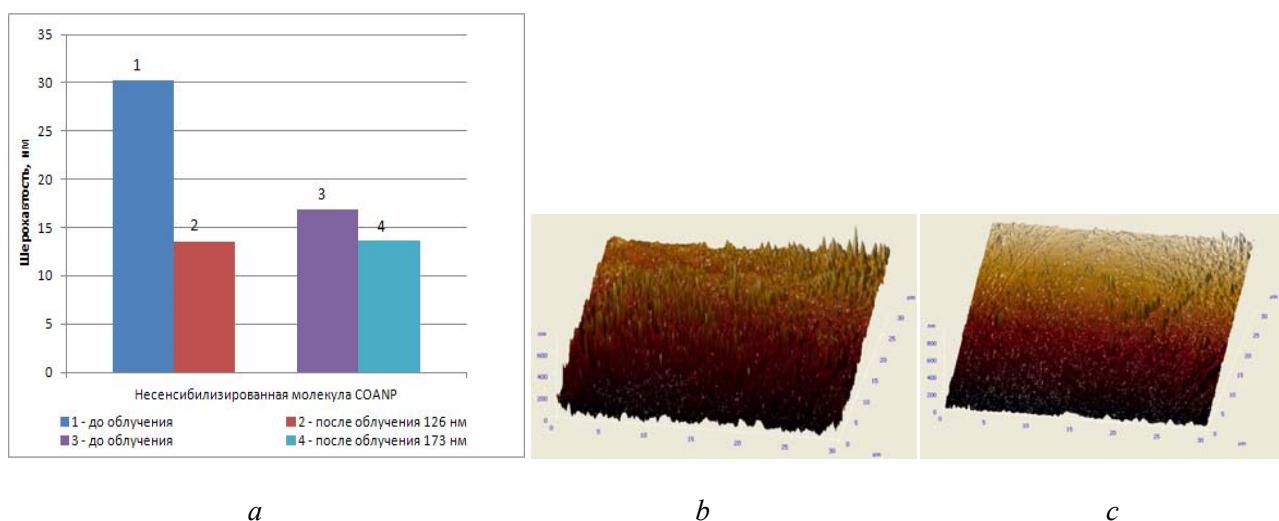


Рис. 1: *a* – Данные значений средней шероховатости (нм) поверхности пленки из несенсибилизированной молекулы COANP. АСМ-изображения поверхности образца пленки из несенсибилизированной молекулы COANP: *b* – до облучения, *c* – после облучения 173 нм

Fig. 1: *a* – Roughness average data of non-sensitized COANP thin-film surface, AFM images of non-sensitized COANP thin-film surface: *b* –before radiation, *c* – after 173 nm radiation

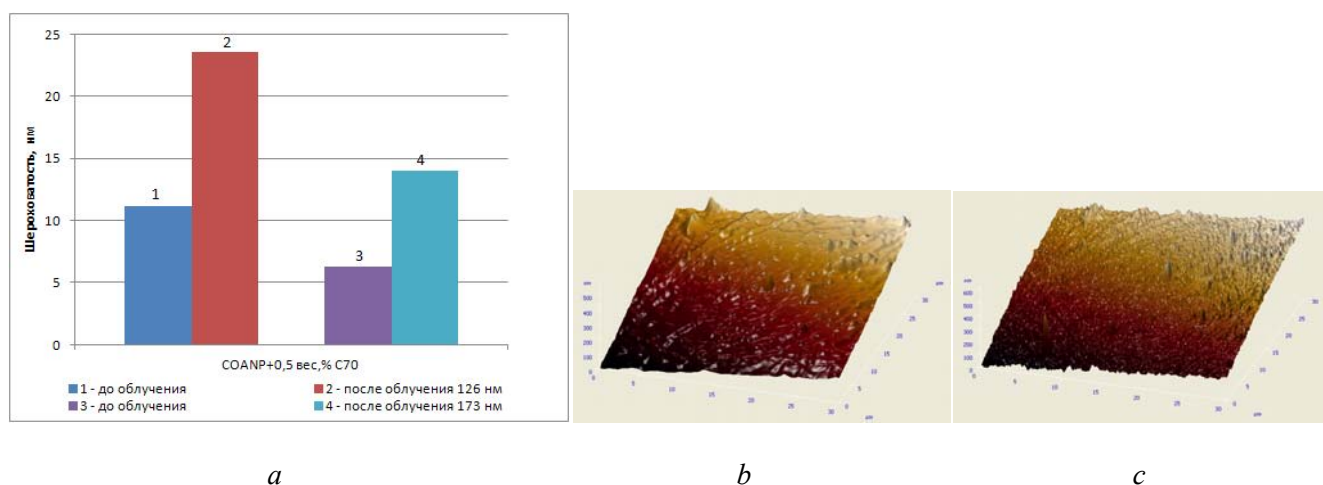


Рис. 2: *a* – Данные значений средней шероховатости (нм) поверхности пленки из системы COANP + 0,5 вес. % C₇₀. АСМ-изображения поверхности образца пленки из системы COANP + 0,5 вес. % C₇₀: *b* – до облучения, *c* – после облучения 173 нм

Fig. 2: *a* – Roughness average data of COANP + 0,5 wt. % C₇₀ thin-film surface. AFM images of COANP + 0,5 wt. % C₇₀ thin-film surface: *b* – before radiation, *c* – after 173 nm radiation

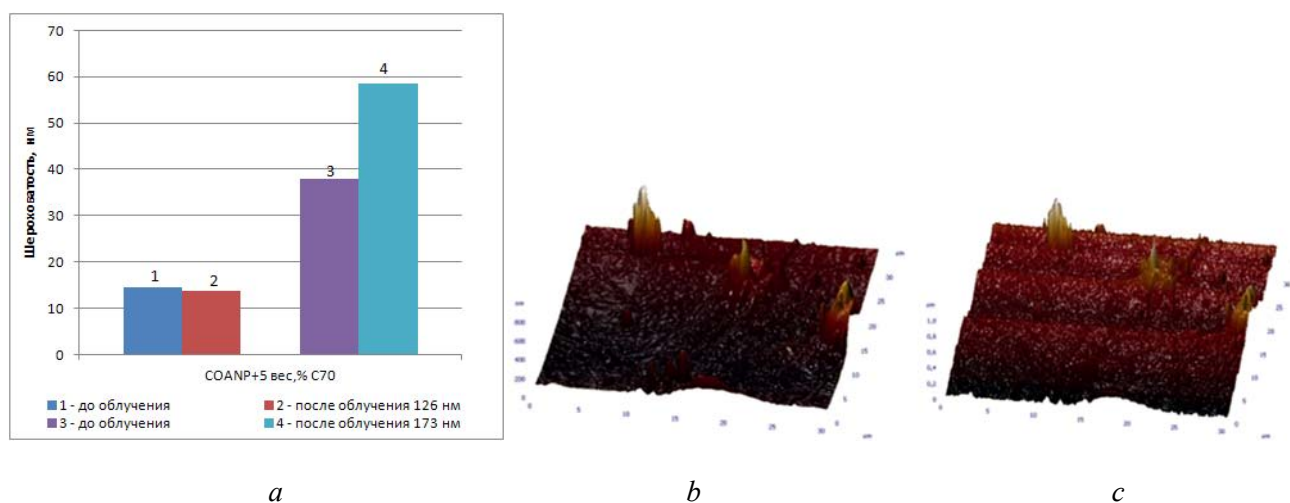


Рис. 3: *a* – Данные значений средней шероховатости (нм) поверхности пленки из системы COANP + 5,0 вес. % C₇₀, *b* – АСМ-изображение поверхности образца пленки из системы COANP + 5,0 вес. % C₇₀ до облучения, *c* – АСМ-изображение поверхности образца пленки из системы COANP + 5,0 вес. % C₇₀ после облучения 173 нм

Fig. 3: *a* – Roughness average data of COANP + 5,0 wt. % C₇₀ thin-film surface, *b* – AFM image of COANP + 5,0 wt. % C₇₀ thin-film surface before radiation, *c* – AFM image of COANP + 5,0 wt. % C₇₀ thin-film surface after 173 nm radiation

Анализ данных рельефа поверхности показывает, что при облучении УФ-излучением несенсибилизированной пленки COANP не происходит образование периодического рельефа. После облучения аргоновой лампой (126 нм) шероховатость рельефа значительно снизилась, что может быть объяснено абляцией.

Шероховатость поверхности образца пленки COANP + 0.5 вес. % C₇₀ после облучения обоими источниками излучения увеличилась, но образованные максимумы неровностей расположены на поверхности в произвольном порядке без геометрического упорядочивания.

На полученных данных по исследованию рельефа поверхности с помощью АСМ видно, что после облучения пленки COANP с добавлением 5,0 вес. % фуллерена C₇₀ наблюдается формирование периодического рельефа – бороздок. Подобный результат может быть объяснен процессом полимеризации системы COANP-C₇₀. COANP является мономерной молекулой, связь в которой образована по донорно-акцепторному механизму между

акцепторной группой NO₂ и донорной частью NH. В предыдущих работах, к примеру, в публикации [15] было показано, что сенсибилизация COANP акцепторной частицей с большим значением энергии сродства к электрону, например, фуллерена C₇₀ со значением энергии сродства к электрону ~2,68 эВ, приводит к образованию межмолекулярного комплекса с переносом заряда. Молекула C₇₀ содержит двойные связи C=C, способные к разрушению под действием УФ-излучения и образованию полимеризованного фуллерена [16]. Длина волны излучения ксеноновой лампы (173 нм) лежит в области поглощения фуллерена C₇₀ [17], что приводит к разрушению двойной связи C=C и возможности «сшивания» молекулярных цепей комплекса COANP-C₇₀ с образованием полимера как между молекулами фуллерена, так и между молекулами COANP, для которых C₇₀ будет играть роль фотоинициатора. Образованные полимерные цепочки, вполне вероятно, и формируют рельеф поверхности.

Исследование гидрофобных свойств

Пленки из несенсибилизированного и сенсибилизированного фуллереном COANP до облучения обладают гидрофобными свойствами: угол смачивания составляет 95–99°. Из диаграммы, представленной на рис. 4, видно, что сенсибилизация C_{70} незначительно повышает гидрофобность пленок. Изменения в смачиваемости поверхности COANP и COANP+ C_{70} происходят после облучения

материалов УФ-излучением. Тенденция уменьшения гидрофобности наблюдается после взаимодействия с длиной волны 173 нм. Для несенсибилизированного COANP уменьшение краевого угла смачивания после облучения 173 нм составляет ~15°, для COANP + 5,0 вес. % C_{70} – 10°. Значительное снижение гидрофобных свойств получено для пленки COANP + 0,5 вес. % C_{70} – угол уменьшился на 25°.

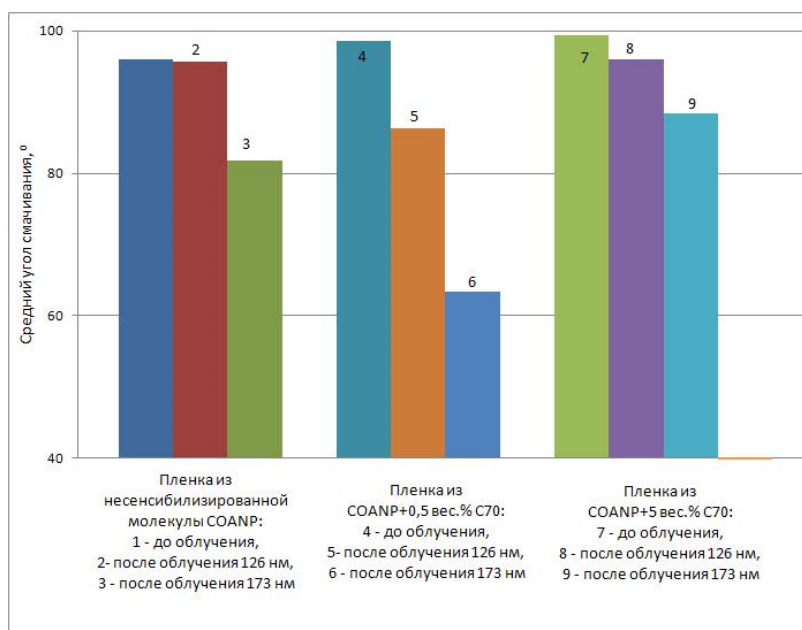


Рис. 4. Диаграмма углов смачивания поверхности пленок из несенсибилизированной молекулы COANP, COANP + 0,5 вес. % C_{70} и COANP + 5 вес. % C_{70} до облучения (столбцы 1, 4, 7), после облучения 126 нм (столбцы 2, 5, 8) и после облучения 173 нм (столбцы 3, 6, 9)

Fig. 4. Contact angles of thin-film surface non-sensitized COANP, COANP + 0,5 wt. % C_{70} and COANP + 5 wt. % C_{70} before radiation (column 1, 4, 7), after 126 nm radiation (column 2, 5, 8) and after 173 nm radiation (column 3, 6, 9)

Выводы

На основании проведенных экспериментов и анализа полученных данных в настоящей работе показано, что воздействие УФ-излучения на поверхность тонкой пленки системы COANP- C_{70} приводит к формированию периодического рельефа. Данный рельеф формируется при концентрации углеродного сенсибилизатора в количестве 5,0 вес. %, что может говорить о том, что меньшая концентрация фуллерена является недостаточной для формирования сопряженных цепей COANP- C_{70} под действием УФ. Снижение

значения угла смачивания для пленок после УФ-облучения указывает на изменение поверхностных энергий на границах раздела пленки, воды и воздуха в результате абляционных и полимеризационных процессов.

Полученные результаты позволяют рассматривать излучение УФ-лампы как способ модификации поверхности тонких пленок из органических матриц, а сами модифицированные пленки на подложках – в качестве конструктивных элементов для создания ЖК-ячеек и оптических модуляторов.

При этом получаемый рельеф возможно рассматривать как для ориентирования ЖК-молекул в ЖК-ячейках, так и для модификации фоточувствительного слоя СОАНР в модуляторах света как ключевого слоя для записи и считывания информации. Примеры ориентации ЖК на подложках с микрорельефом описаны в [18–20]. Более того, стоит заметить, что таковой рельеф вполне возможно использовать и в системах ограничения оптического излучения за счет потери энергии на рассеяние и дифракцию на такой структурированной поверхности.

Благодарность: Авторы благодарят коллегу из НИЦ «Курчатовский институт» – Институт ядерной физики (ПИЯФ) А. С. Тойкку за участие в проведении экспериментальных работ по атомно-силовому анализу.

Acknowledgments: The authors are grateful to the colleague from SRC “Kurchatov Institute” – Petersburg Institute of Nuclear Physics A.S. Toikka for the participation in the AFM experimental analysis.

Список источников / References

1. Chigrinov V.G., Kompanets I.N., Vasiliev A.A. Behavior of nematic liquid crystals in inhomogeneous electric fields. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1979, **55**, 193–208.
2. Беляев В. В., Чилая Г. С. Жидкие кристаллы в начале XXI века: монография. М. : МГОУ, 2017. 142 с. [Belyaev V.V., Chilaya G.S. Liquid crystals at the beginning of the XXI century: monograph. Moscow : Moscow State Regional University, 2017, 142 p. (in Russ.)].
3. Chigrinov V.G., Kozenkov V.M., Kwok H.-S. Photoalignment of liquid crystalline materials: physics and applications. UK, Wiley-SID series, 2008, 248 p. ISBN:9780470065396. DOI: 10.1002/9780470751800.
4. Im T.H., Park D.Y., Lee H.K., Park J.H., Jeong C.K., Joe D.J., Lee K.J. Xenon flash lamp-induced ultrafast multilayer graphene growth. *Special Issue: Graphene Oxide Liq. Cryst.*, 2017, **34** (9), 1600429. DOI: 10.1002/ppsc.201600429.
5. Zhang Y.-S., Emelyanenko A.V., Liu J.-H. Fabrication and optical characterization of imprinted broad-band photonic films via multiple gradient UV photopolymerization. *Polymer Physics*, 2017, **55** (19), 1427–1435. DOI: 10.1002/polb.24392.
6. Eshon S., Zhang W., Saunders M., Zhang Y., Chua H.T., Gordon J.M. Panorama of boron nitride nanostructures via lamp ablation. *Nano Research*, 2019, **12**, 557–562. DOI: 10.1007/s12274-018-2252-0.
7. Kim J., Park S.-J. In-Situ photo-dissociation and polymerization of carbon disulfide with vacuum ultraviolet microplasma flat lamp for organic thin films. *Appl. Sci.*, 2021, **11**, 2597. DOI: 10.3390/app11062597.
8. Pshko A.M. Optical and mechanical properties of self-written polymer waveguide between single mode optical fibers using UV photocurable monomer system. *Mater. Sci. Eur. Polymer J.*, 2020, **139**, 109950. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109950.
9. Zhu G., Wang F., Liu W., Gong X., Geng P., Gao Z., Wang Y. Synthesis of photosensitive polyimide for liquid crystal alignment under non-polarised UV ageing lamp irradiation and a study on the possible mechanism of alignment. *Liq. Cryst.*, 2019, **47** (4), 489–499. DOI: 10.1080/02678292.2019.1658816.
10. Kamanina N.V., Zubtcova Yu.A., Kukharchik A.A., Lazar C., Rau I. Control of the IR-spectral shift via modification of the surface relief between the liquid crystal matrixes doped with the lanthanide nanoparticles and the solid substrate. *Optics Express*, 2016, **24** (2), A270–A275 (6 p.). DOI: 10.1364/OE.24.00A270.
11. Kamanina N.V. Nanoparticles doping influence on the organics surface relief. *J. Mol. Liq.*, 2019, **238**, 65–68. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.03.043.
12. Каманина Н. В., Лихоманова С. В., Зубцова Ю. А., Кужаков П. В., Зимнухов М. А., Васильев П. Я., Студёнов В. И. Модификация поверхности материалов при использовании лазерного метода ориентированного наноструктурирования // *Оптический журнал*. 2018. Т. 85, № 11. С. 81–89 DOI: 10.17586/1023-5086-2018-85-11-81-89. [Kamanina N.V., Likhomanova S.V., Zubtcova Yu.A., Kuzhakov P.V., Zimnukhov M.A., Vasil'ev P.Ya., Studenov V.I. Surface modification of materials using laser-oriented nanostructuring. *Journal of Optical Technology*, 2018, **85** (11), 722–228. DOI: 10.1364/JOT.85.000722].
13. Каманина Н. В., Кухарчик А. А., Кужаков П. В., Зубцова Ю. А., Степанов Р. О., Барышников Н. В. Модификация углеродными нанотрубками проводящего ИТО-слоя для ориентирования жидких кристаллов в электрооптических устройствах преобразования оптической информации // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2015. Т. 15, № 3. С. 109–118. [Kamanina N.V., Kukharchik A.A., Kuzhakov P.V., Zubtcova Yu.A., Stepanov R.O., Baryshnikov N.V. Modification of the conductive ITO layer by carbon nanotubes for orientation of liquid crystals in electro-optical optical information conversion devices. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2015, **15** (3), 109–118 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2015.3.109].

14. Каманина Н. В., Тойка А. С., Зверева Г. Н., Кузачков П. В., Барнаш Я. В., Тарасов С. А. Рельеф поверхности полиимидных тонкопленочных ориентирующих материалов для жидкокристаллических модуляторов света // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2021. Т. 21, № 4. С. 47–52. [Kamanina N.V., Toikka A.S., Zvereva G.N., Kuzhakov P.V., Barnash Ya.V., Tarasov S.A. Surface relief of polyimide thin-film orienting materials for liquid crystalline light modulators. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2021, **21** (4), 47–52 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2021.4.47].
15. Likhomanova S.V., Kamanina N.V. COANP-fullerenes system for optical modulation. *J. of Phys.: Conf. Series*, 2016, **741** (1), 012146. DOI: 10.1088/1742-6596/741/1/012146.
16. Макарова Т. Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов: обзор // *Физика и техника полупроводников*. 2001. Т. 35, № 3. С. 257–293. [Makarova T.L. Electrical and optical properties of pristine and polymerized fullerenes. *Semiconductors*, 2001, **35** (3), 243–278. DOI: 10.1134/1.1356145].
17. Лобанов Б. В., Мурзашев А. И. Электронные и оптические свойства фуллерена C₇₀ в рамках концепции сильно коррелированного состояния // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59, № 2. С. 409–413. [Lobanov B.V., Murzashev A.I. Electron and optical properties of fullerene C₇₀ within the conception of a strongly correlated state. *Phys. Solid State*, 2017, **59** (2), 423–427. DOI: 10.1134/S1063783417020159].
18. Belyaev V., Misnik V., Trofimov S., Volynsky A., Kononov V., Muravskii A. Generation of periodic microrelief in tensioned polymeric substrates with hard coating and their physical properties. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 011904–011906.
19. Беляев В. В. Применение подложек с различными микрорельефами поверхности в оптоэлектронике и устройствах отображения информации // *Оптический журнал*. 2005. Т. 72, № 9. С. 79–85. [Belyaev V.V. Using substrates with various surface microreliefs in optoelectronics and information-display devices. *Journal of Optical Technology*, 2005, **72** (9), 719–724. DOI: 10.1364/JOT.72.000719].
20. Kamanina N., Jovanovic Z., Belyaev V. Liquid crystal aligning using different approaches. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2020, **1560**, 012040, (5 p.). DOI: 10.1088/1742-6596/1560/1/012040.

Вклад авторов:

- ¹**Лихоманова С. В.** – анализ данных, написание текста статьи.
²**Зверева Г. Н.** – проведение экспериментов по облучению образцов.
³**Каманина Н. В.** – создание образцов, планирование эксперимента, анализ данных, редактирование текста статьи.

Contribution of the authors:

- ¹**Likhomanova S.V.** – data analyzing, writing the text of the article.
²**Zvereva G.N.** – experiments of the UV irradiation.
³**Kamanina N.V.** – samples creating, experiments planning, data analyzing, editing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹<https://orcid.org/0000-0002-1554-8410>

²<https://orcid.org/0000-0003-1322-1438>

³<https://orcid.org/0000-0002-2903-2685>

Поступила 31.01.2022, одобрена 21.02.2022, принята 25.02.2022
 Received 31.01.2022, approved 21.02.2022, accepted 25.02.2022