

05.1;07

## **Особенности наноструктурированных покрытий при использовании лазерной технологии и ориентированных углеродных нанотрубок**

© Н.В. Каманина, П.Я. Васильев, В.И. Студенов

Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,  
Санкт-Петербург  
Санкт-Петербургский государственный технический университет „ЛЭТИ“  
Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики „ИТМО“  
E-mail: nvkamalina@mail.ru

*В окончательной редакции 29 сентября 2010 г.*

Рассмотрен вопрос о влиянии углеродных нанотрубок на поверхностную механическую прочность и прозрачность различных „мягких“ материалов УФ- и ИК-диапазона, полупроводников, металлов, пластиков. Показаны перспективы использования лазерной обработки поверхности материалов и ориентированных в электрическом поле углеродных нанотрубок. Установлено увеличение поверхностной механической прочности материалов от 2 до 10 раз и изменение спектра пропускания на 2–10%.

В связи с необходимостью совершенствования компонентной базы для микро- и нанoeлектроники задачи поиска и изучения новых материалов, объемные или поверхностные свойства которых могут быть модернизированы при использовании наностабилизаторов, как-то: фуллеренов, нанотрубок, квантовых точек, — становятся актуальными и своевременными. При этом известно, что моделирование свойств различных материалов нанообъектами, размеры которых менее или кратны 100 нм, приводит к появлению особенностей, которые не свойственны ни самим матричным системам, ни наносенсибилизаторам [1,2]. Новые композиционные системы обладают достаточно уникальными структурными, спектральными, фотопроводниковыми, фоторефрактивными свойствами, а также проявляют изменение в своих поверхностных свойствах. Особенно наглядно поверхностные характеристи-

ки материалов меняются при использовании углеродных нанотрубок. Изменяются спектр пропускания, механическая и лазерная прочность, шероховатость поверхности. На первый взгляд, происходит обычное формирование эффективного слоя на границе раздела поверхность материала–нанотрубка, поскольку применение нанотрубок, показатель преломления которых  $n = 1.1$ , существенно уменьшает потери Френеля с единиц процентов ( $\sim 4$  и  $8\%$  от одной и двух необработанных поверхностей силикатного стекла, например) до долей процентов ( $\sim 0.2$  и  $0.4\%$  от одной и двух обработанных поверхностей силикатного стекла соответственно).

Таким образом, в случае использования нанотрубок коэффициент отражения уменьшается в 20 раз.

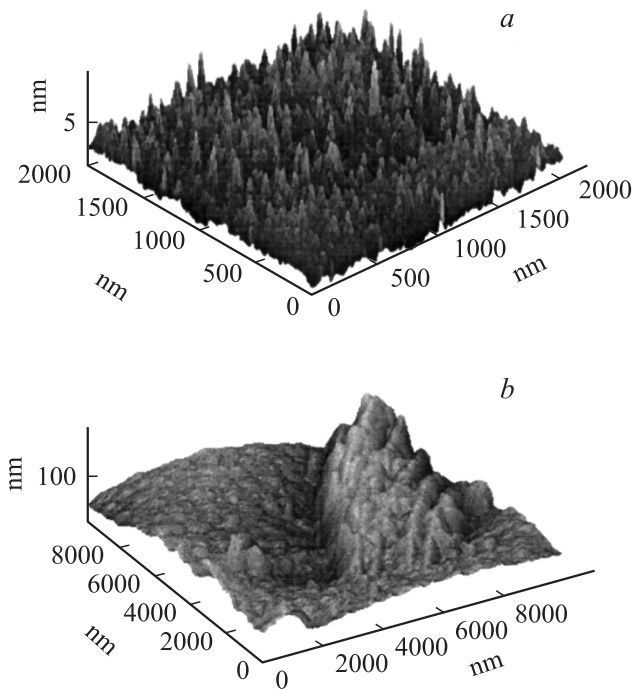
Кроме того, нанотрубки могут быть ковалентно связаны с поверхностными атомарными слоями матриц [3–5], что предполагает отсутствие границы раздела и проявление особенностей трудноразрушимых С–С связей остова нанотрубок. Можно показать на простой модели, что поверхность с нанесенными нанотрубками действительно выдерживает большие механические нагрузки, чем без нанотрубок; для того чтобы разрушить такую поверхность, необходимо сначала согнуть нанотрубки, а затем уже оторвать их от поверхности, разрушая ковалентные связи в приповерхностном слое материала. Рассмотрим поверхность модельной системы фторид магния–углеродная нанотрубка, нанесенная на поверхность вертикально. Общая энергия, необходимая для разрушения верхнего слоя поверхности с нанотрубками, будет равна сумме энергии  $W_{rem}$ , затраченной на отрыв слоя нанотрубок от поверхности фторида, и энергии  $W_{destr}$ , идущей на разрушение самой поверхности фторида магния. Поскольку нами ранее было показано [3,4], что нанотрубки, нанесенные на поверхность фторидов, значительно увеличивают прочность этой поверхности, из этого следует, что значения  $W_{rem}$  и  $W_{destr}$  представляют собой величины одного порядка. При попытке оторвать слой нанотрубок, прикладывая силу трения параллельно поверхности фторида, необходимо сначала деформировать трубки, а потом оторвать их от подложки. Поэтому  $W_{rem}$  состоит из энергии упругой деформации трубки  $W_{elast}$  под действием силы, приложенной к свободному концу, и энергии разрыва ковалентных связей молекулы  $MgC$   $W_{MgC}$ . Аналитические расчеты показали, что энергия  $W_{elast}$  близка по величине к значению  $1.8 \cdot 10^{-20}$  J, а энергия  $W_{MgC} = 0.4 \cdot 10^{-20}$  J, т. е. энергия  $W_{elast}$  более чем в 4 раза больше, чем энергия разрыва ко-

валентной связи  $W_{\text{MgC}}$ . Этим и объясняется увеличение поверхностной механической прочности материала, модифицированного нанотрубками. В расчетах были учтены следующие параметры нанотрубки: толщина стенки однослойной нанотрубки 0.34 nm, радиус нанотрубки  $r = 4$  nm, длина нанотрубки  $L = 50$  nm; модуль Юнга для углеродных нанотрубок  $E = 1.5$  ТПа был взят из публикации [6].

Кроме того, сами нанотрубки, будучи сориентированы вертикально поверхности материала, не ухудшают его спектр пропускания в ИК-области, поскольку мнимая часть диэлектрической проницаемости этих нанообъектов, ответственная за поглощение, близка к нулю в ближней и средней ИК-области.

В данной работе использовался метод лазерного осаждения нанообъектов — углеродных нанотрубок; источником излучения служил квазинепрерывный щелевой  $\text{CO}_2$ -лазер с  $p$ -поляризованным излучением на длине волны 10.6  $\mu\text{m}$ , с мощностью 30 W. В зависимости от материала подложки проводилась дополнительная обработка матричной структуры поверхностной электромагнитной волной. Кроме того, углеродные нанотрубки в процессе нанесения были ориентированы в электрическом поле напряженностью 100–200  $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Использовались одно- и многостенные углеродные нанотрубки. Поверхностная механическая прочность (склерометрическая прочность, твердость при царапании, прочность на истирание, абразивная) исследовалась на приборе СМ-55 (разработка ГОИ им. С.И. Вавилова) при нагрузке на индентор 100 g. Спектры пропускания исследовались на приборе Perkin-Elmer Lambda 9 и лабораторном спектрофотометре СФ-26, функционирующем в диапазоне длин волн 200–1200 nm.

Сформированный лазерным способом рельеф поверхности углеродных нанотрубок на матричной структуре приведен на рис. 1. Показаны картины соответственно для случая вертикального расположения ориентированных в электрическом поле, нанесенных на поверхность углеродных нанотрубок (рис. 1, *a*) и АСМ-изображение материала с участком, не обработанным и обработанным поверхностной электромагнитной волной (рис. 1, *b*). Заметим, что применение дополнительной обработки поверхностной электромагнитной волной приводило к снижению шероховатости поверхности в 1.5–2.5 раза по критерию  $R_a$  и  $S_q$ . В табл. 1 приведены данные для шероховатости поверхности для фторида магния и кремния. В табл. 2 показаны результаты изменения поверхностной механической прочности ряда материалов до и



**Рис. 1.** АСМ-фотография рельефа из углеродных нанотрубок на поверхности матричного материала: *a* — соответствует вертикальному расположению ориентированных в электрическом поле нанесенных на поверхность углеродных нанотрубок; *b* — соответствует выбранному участку между поверхностями, обработанными и не обработанными поверхностной электромагнитной волной.

после нанесения ориентированных углеродных нанотрубок; видно, что лазерная обработка поверхности различных материалов углеродными нанотрубками, ориентированными в электрическом поле, существенно улучшает поверхностную механическую прочность.

На рис. 2 приведены спектры пропускания УФ и части видимой области для материалов на основе фторидов магния, кальция, лития. Видно, что ковалентная „привязка“ углеродных нанотрубок к поверхности матричных материалов приводит к ликвидации границы раздела сред и существенному улучшению спектра пропускания. Кроме

Таблица 1.

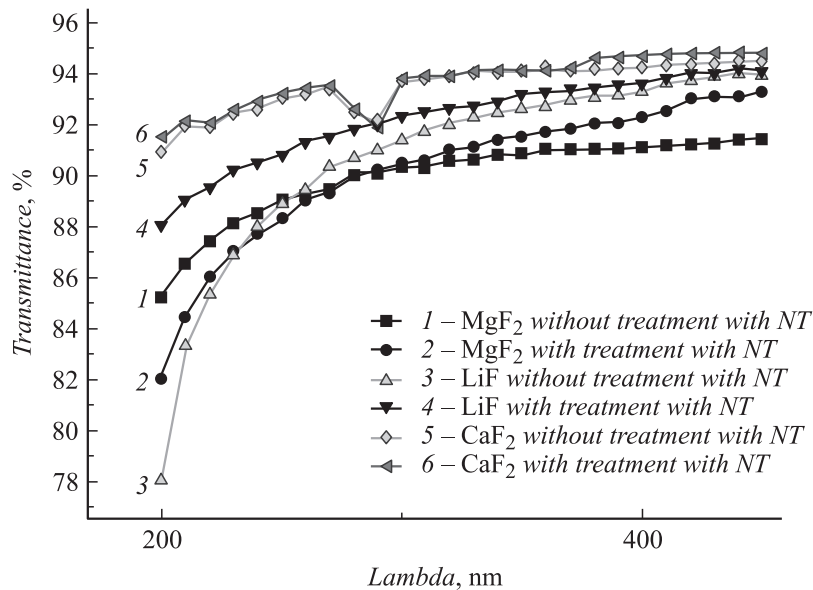
Материал	Характеристики, определяющие шероховатость оптической поверхности	Параметры шероховатостей участка на образце без обработки	Параметры шероховатостей участка на образце после обработки ПЭВ	Примечание
Фторид магния MgF <sub>2</sub>	$R_a$	6.2	2.7	Исследовался участок размером 5000 × 5000 nm
	$S_q$	8.4	3.6	
Кремний Si	$R_a$	0.19	0.15–0.16	Исследовался участок размером 30 × 30 nm
	$S_q$	0.3	0.20	

Таблица 2.

Материал	Число оборотов на истирание, выдерживаемое образцом	
	без углеродных нанотрубок	с нанесенными углеродными нанотрубками
Органическое стекло	200–400 оборотов до появления отчетливого кольца	1500–3000* оборотов, что соответствует по твердости оптическому стеклу К8
BaF <sub>2</sub>	200	3000
CaF <sub>2</sub>	500–1000	2500–3000
MgF <sub>2</sub>	1000	3000
ZnSe	2500	2700–3000
Ge	200	550–600
Cu	50	250

\* 3000 оборотов — нулевая поверхностная прочность по эталону — силикатному стеклу крону К8, регистрируемая по появлению необратимого кольца на поверхности неорганического стекла при указанном числе оборотов.

того, на длине волны 126 nm для модельной системы MgF<sub>2</sub> были проведены дополнительные исследования, которые показали изменения в спектре пропускания, а именно: увеличение прозрачности материала



**Рис. 2.** УФ- и видимые спектры пропускания фторидов магния (кривые 1, 2), лития (3, 4), кальция (5, 6) до нанесения углеродных нанотрубок (1, 3, 5) и после нанесения их на поверхность материалов углеродных нанотрубок (2, 4, 6).

со структурированной нанотрубками поверхностью на 10 и более процентов, в сравнении с чистой поверхностью, без нанесения на нее нанотрубок. Установлены следующие значения величины пропускания  $T$  для группы от 1 до 5 случайным образом выбранных образцов: № 1. 61.8% → 66.6%; № 2. 63.6% → 69%; № 3. 54.5% → 65.8%; № 4. 58.1% → 67.5%; № 5. 50.9% → 65%.

Итак, проведенные исследования показали перспективность использования ориентированных в электрическом поле, вертикально нанесенных лазерным методом углеродных нанотрубок на поверхность различных материалов. В ходе работы были сделаны следующие выводы о том, что технология позволяет проводить: увеличение в 2–10 раз (в зависимости от материала) поверхностной механической прочности на истирание; увеличение микротвердости „мягких“ материалов УФ-и ИК-диапазона (BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, LiF, MgF<sub>2</sub> и др.), ряда полупроводниковых

материалов, органических стекол, металлов; уменьшение в 2–3 раза среднеквадратичной шероховатости поверхности „мягких“ оптических материалов ( $MgF_2$  и др.), ряда полупроводников (Si и др.) и металлов (Ti, Ta, Cu и др.); увеличение в 3–5 раз лазерной прочности прозрачных проводящих покрытий на основе окислов индия и олова (ITO-покрытия); увеличение пропускания образцов в УФ-области и в ИК-области на 10–12 и на 3–5% соответственно; увеличение на 3–5% пропускания параллельной компоненты света в структурированных пленочных йод-поливинил-спиртовых поляризаторах; технология позволяет создать новый способ вертикального ориентирования молекул ЖК бесконтактным методом.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 10-03-00916 (2010–2012 гг.) и гранта ФГУП „НПК „ГОИ им. С.И. Вавилова““ по теме „Перспектива“ (2010 г.). Частично результаты работы были доложены на Международной материаловедческой конференции YUCOMAT-2010 (Черногория, сентябрь 2010, travel grant РФФИ # 10-03-08190-з).

## Список литературы

- [1] *Robertson J.* // *Materialstoday*. 2004. N 10. P. 46–52.
- [2] *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices* / Eds Sam-Shajing Sun, Larry R. Dalton. USA: University of Washington, 2008. 936 p.
- [3] *Каманина Н.В., Васильев П.Я., Студенов В.И.* // *Оптический журнал*. 2008. Т. 75. № 12. С. 57–60.
- [4] *Каманина Н.В., Богданов К.Ю., Васильев П.Я., Студенов В.И.* // *Оптический журнал*. 2010. Т. 76. № 2. С. 84–86.
- [5] *Kamanina N.V., Bogdanov K.Yu., Vasilyev P.Ya., Studeonov V.I., Pujsha A.E., Shmidt A.V., Krestinin A.V., Kajzar F.* // *Nonlinear Optics and Quantum Optics*. 2010. V. 40. P. 277–285.
- [6] *Пул Ч. мл., Оуэнс Ф.* *Нанотехнологии*. М.: Техносфера, 2007. С. 119.