УДК 621.315.5/.6

ФОРМИРОВАНИЕ АНТИОТРАЖАЮЩИХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Ковальчук Н.Г.[1], Дронина Е.А.[1], Прищепа С.Л.[1], Томашевич Л.П.[1], Петров А.В.[2], Каланда Н.А.[2], Лазарук С.К.[1]

[1]Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, n.kovalchuk@bsuir.by

[2]НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Республика Беларусь

Аннотация: предложен метод создания антибликовых слоев на основе одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ). Формирование пленок ОСУНТ проводилось при температуре до 200 °С методом химического парофазного осаждения (ХПО) с использованием раствора железосодержащего катализатора. По данным электронной микроскопии и КР-спектроскопии, полученное покрытие представляет собой массив из случайно ориентированных ОСУНТ. Анализ зеркального отражения подтвердил высокую эффективность покрытия, задерживающего более 99% падающего излучения.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; наноструктуры; химическое парофазное осаждение; спектры отражения; спектры комбинационного рассеяния света; антиотражающие покрытия.

I. ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в области нанотехнологий увеличил интерес научного сообщества к созданию функциональных слоев и тонкопленочных структур. Важной областью исследований являются антиотражающие (светопоглащающие) материалы. Антиотражающие покрытия используются для повышения эффективности светотермального преобразования в солнечной энергетике, в микросистемах приема оптического излучения космических аппаратов (микросистемы дистанционного зондирования поверхности Земли), в военной промышленности в качестве маскировки, а также для управления световым сигналом в различных оптоэлектронных устройствах [1-14].

В данной работе представлены результаты формирования антиотражающих покрытий из углеродных нанотрубок. Модифицированные слои формировались на металлических подложках методом ХПО с использованием прекурсора на основе раствора ферроцена в этаноле.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез покрытий на основе ОСУНТ осуществлялся по методике, описанной в работе [15]. Массив из случайно ориентированных нанотрубок формировался непосредственно на подложках методом ХПО путем каталитического пиролиза жидкого углеводорода. Экспериментальная установка представляла собой систему, состоящую из горизонтальной трубчатой печи (длиной 340 мм), кварцевой трубки (длина 1500 мм) и распылителя. Раствор прекурсора приготавливали путем растворения при комнатной температуре соответствующего количества порошка ферроцена ($Fe(C_5H_5)_2$, чистота 98%) в этаноле (C_2H_5OH, чистота 99,8%) с последующим механическим перемешиванием в течение 5 минут. Готовый раствор помещали в шприцевой дозатор с электроприводом, который обеспечивал контролируемую скорость подачи 0,2 мл/мин. Инертную среду и транспорт паров обеспечивал постоянный поток аргона (99,99%) с расходом 100 см³/мин, задаваемый регулятором расхода газа. Рабочая зона реактора нагревалась до 1050 °С в течение 30 минут. По достижении термической стабилизации активировали подачу реагента; суммарный объем впрыскиваемого прекурсора варьировался от 1,5 до 3,0 мл. Принципиальная схема ХПО-установки и распределение температур в реакторе приведены на рисунке 1.

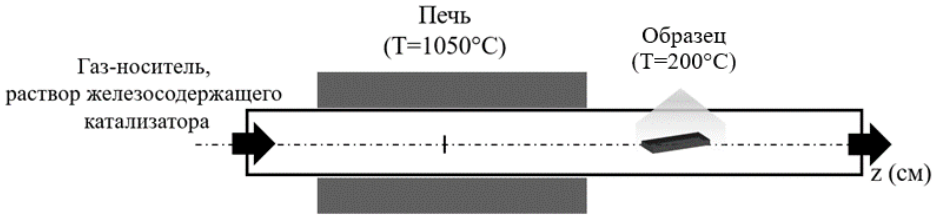


Рисунок 1. Схема экспериментальной ХПО установки

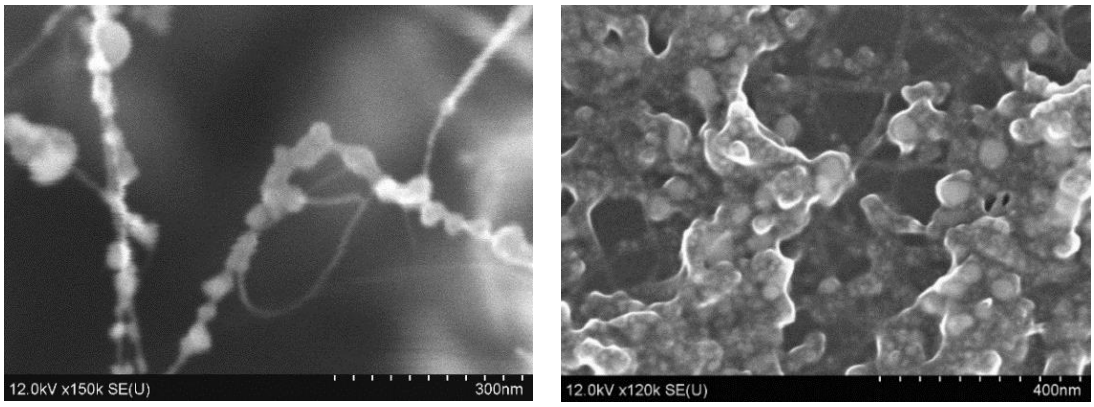
Продукты пиролиза – одностенные углеродные нанотрубки – переносились потоком аргона из высокотемпературной зоны реактора в его охлаждаемую часть, где происходило их осаждение

непосредственно на поверхность образцов (рис. 1). Температурный режим в области подложки выступает определяющим фактором, контролирующим кинетику роста, итоговую плотность и структурные характеристики формируемого массива ОСУНТ. Серия экспериментальных тестов показала, что оптимальные по структуре и свойствам антиотражающие слои формируются в низкотемпературной области реактора (до 200 °C).

После охлаждения системы до комнатной температуры образцы с пленкой ОСУНТ подвергали обработке композиционным раствором лака ХС-76 в толуоле (концентрация 10 г/л) методом окунания с последующей сушкой при 50 °C. Данная процедура выполнялась с целью повышения адгезионной прочности на границе «пленка – подложка» и уплотнения наноструктурированного слоя. Оптические свойства покрытий исследовались на спектрометре МС 122А; регистрация спектров проводилась как в геометрии зеркального, так и диффузного отражения для корректного учета рассеянного излучения.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфологические и структурные свойства пленки из углеродных нанотрубок исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Hitachi S4800) и спектрометрии комбинационного рассеяния света (Confotec NR 500). На рисунке 2 показано изображение типичного образца, полученного методом сканирующей электронной микроскопии. Оно демонстрируют хаотично ориентированную, прерывистую наноструктурную сеть, где отдельные трубки имеют тенденцию переплетаться друг с другом, образуя пучки. На рисунке 2б представлено СЭМ-изображение сформированного покрытия образца после окунания в органический раствор и финальной сушки.



а) б)

Рисунок 2. СЭМ изображение пленки из ОСУНТ а) до обработки б) после обработки раствором толуола и ХС-76

Анализ спектров комбинационного рассеяния света (КРС) выполнялся при комнатной температуре путем картирования участков поверхности размером 48 × 48 мкм² с шагом 1 мкм по осям X и Y. Возбуждение спектров осуществлялось лазерами с длинами волн 785, 633 и 473 нм через объектив с увеличением 40×; время экспозиции для каждой точки составляло 5 с. Мощность лазера тщательно контролировали, чтобы избежать нагрева образца и, как следствие, смещения положения и формы регистрируемых полос. Профили и интенсивность пиков аппроксимировали с помощью функции Лоренца. Выделение компонент радиально-дыхательной моды (РДМ) проводилось после коррекции базовой линии и вычитания фона.

Типичные КР-спектры сформированных ОСУНТ-пленок для трех длин волн лазера приведены на рисунке 3. Ключевыми маркерами ОСУНТ в полученных спектрах служат наличие низкочастотной радиально-дыхательной моды (РДМ) и характерное расщепление G-полосы вблизи 1580 $см^{-1}$. Если G-полоса в целом присуща всем углеродным sp2-системам, то ее расщепление на высокочастотную G+ (колебания атомов вдоль оси трубки) и низкочастотную G– (колебания по окружности) компоненты специфично именно для одностенных трубок. Оно обусловлено нарушением симметрии тангенциальных колебаний при сворачивании графеновой плоскости в цилиндр и одномерным квантовым ограничением фононов. В свою очередь, появление моды РДМ выступает прямым физическим критерием, однозначно подтверждающим присутствие одностенных углеродных нанотрубок в структуре покрытия.

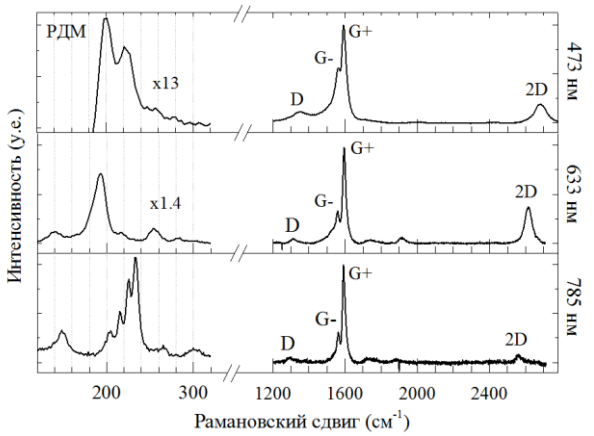
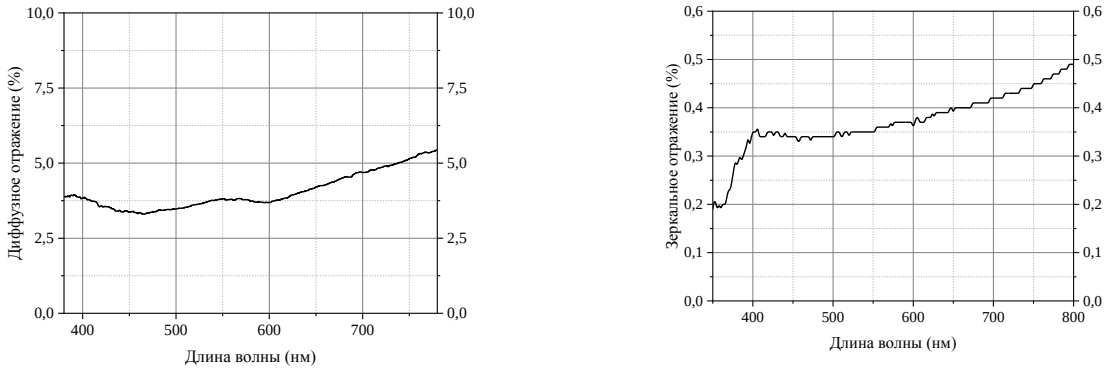


Рисунок 3. Типичные спектры КРС пленки из ОСУНТ

На рисунке 4 представлены спектры отражения сформированных антиотражающих покрытий, измеренных в режимах зеркального отражения и диффузного рассеяния света. Как видно из рисунка 5 при зеркальном отражении регистрируется 0,2-0,5 % от падающего светового сигнала. Измерение диффузионного отражения показало 4-5 % от падающего светового потока, что свидетельствует о диффузном рассеянии света сформированным наноструктурированным покрытием.



а) б)

Рисунок 4. Спектры отражения антиотражающих покрытий:

а – режим диффузного рассеяния, б – режим зеркального отражения

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен эффективный метод создания антиотражающих покрытий на основе углеродных нанотрубок. Технология основывается на процессе химического парофазного осаждения, реализуемом путем пиролитического разложения раствора железосодержащего катализатора (ферроцена) в инертной среде аргона. Исследование оптических свойств показало, что коэффициент зеркального отражения полученных слоев в видимом диапазоне спектра составляет менее 1%. Столь низкий уровень отражения подтверждает высокую светопоглощающую способность сформированных наноструктур, что открывает широкие перспективы для их интеграции в современные оптоэлектронные и антибликовые устройства.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ проект № Т25ИНДА-004 (формирование антиотражающих покрытий), проект № Ф25-МЭ-016 (формирование углеродных нанотрубок).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Monica, S. La Progress in the field of integrated optoelectronics based on porous silicon / Monica S. La, G. Maiello, A. Ferrari, G. Masini, S. Lazarouk, P. Jaguiro et al. // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 297, № 1-2. – P. 265-267.

[2] Lazarouk, S. K. 3D Silicon Photonic Structures Based on Avalanche LED with Interconnections Through Optical Interposer / S. K. Lazarouk, A. A. Leshok, T. A. Kozlova, A. V. Dolbik, L. D. Vi, V. K. Ilkov et al. // International Journal of Nanoscience. – 2019. – Vol. 18, № 3-4. – Art. 1940091.
[3] Lazarouk, S. Visible Electroluminescence from Al-Porous Silicon Reverse Bias Diodes Formed on the Base of Degenerate n-Type Silicon / S. Lazarouk, V. Bondarenko, P. Pershukevich, S. Monica La, G. Maiello // MRS Online Proceedings Library Archive. – 1994. – Vol. 358. – P. 659-664.
[4] Лазарук С.К. Электролюминесценция наноструктурированного кремния в матрице анодного оксида алюминия / С.К. Лазарук, Д.А. Сасинович, П.С. Кацуба, В.А. Лабунов, В.Е. Борисенко // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41. – С. 1126-1129.
[5] Bertolotti M. Porous silicon obtained by anodization in the transition regime / M. Bertolotti, F. Carassiti, E. Fazio, A. Ferrari, S. Monica La, S. Lazarouk et al. // Thin Solid Films. – 1995. – Vol. 255, № 1-2. – P. 152-154.
[6] Lazarouk S. Visible light from aluminum-porous silicon Schottky junctions / S. Lazarouk, P. Jaguiro, S. Katsouba, S. Monica La, G. Maiello, G. Masini et al. // Thin Solid Films. – 1996. – Vol. 276, № 1-2. – P. 168-170.
[7] Lazarouk S. Stable electroluminescence from reverse biased n-type porous silicon–aluminum Schottky junction device / S. Lazarouk, P. Jaguiro, S. Katsouba, G. Masini, S. Monica La, G. Maiello et al. // Applied Physics Letters. – 1996. – Vol. 68. – P. 2108-2110.
[8] Лазарук С.К. Влияние локальной напряженности электрического поля на формирование упорядоченной структуры пористого анодного оксида алюминия / С.К. Лазарук, П.С. Кацуба, А.А. Лешок, В.Б. Высоцкий // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 65. – № 9. – С. 86–90.
[9] Lazarouk S. Optical characterization of reverse biased porous silicon light emitting diode / S. Lazarouk, S. Katsouba, A. Tomlinson, S. Benedetti, C. Mazzoleni, V. Mulloni, G. Mariotto, L. Pavesi // Materials Science and Engineering: B. – 2000. – Vol. 69-70. – P. 114–117.
[10] Jaguiro P. Si-based optoelectronic couple / P. Jaguiro, P. Katsuba, S. Lazarouk, S. Moore, A. Smirnov // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2009. – Vol. 41, № 6. – P. 1094-1096.
[11] Берашевич, Ю.А. Электролюминесценция в пористом кремнии при обратном смещении барьера Шоттки / Ю.А. Берашевич, С.К. Лазарук, В.Е. Борисенко // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40. № 2. – С. 240–245.
[12] Jaguiro P. Si-based emissive microdisplays / P. Jaguiro, P. Katsuba, S. Lazarouk, M. Farmer, A. Smirnov // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2009. – Vol. 41, № 6. – P. 927-930.
[13] Katsuba P. Stable electroluminescence of nanostructured silicon embedded into anodic alumina / P. Katsuba, P. Jaguiro, S. Lazarouk, A. Smirnov // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2009. – Vol. 41, № 6. – P. 931-934.
[14] Lazarouk S.K. Room-temperature formation of erbium-related luminescent centers in anodic alumina / S.K. Lazarouk, A.V. Mudryi, V.E. Borisenko // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 73, № 16. – P. 2272-2274.
[15] Dronina L. A. Properties of single-walled carbon nanotube film/Si heterojunctions fabricated in situ / L. A. Dronina, N. G. Kovalchuk, I. V. Komissarov, A. L. Danilyuk et al. // Applied Nanoscience. – 2025. – Vol. 15, № 2.

PRODUCTION OF ANTI-REFLECTIVE LAYERS BASED ON CARBON NANOTUBE

N.G. Kovalchuk[1], L.A. Dronina[1], S.L. Prischepa[1], L.P. Tomashevich[1], A.V. Petrov[2], N.A. Kalanda[2], S.K. Lazarouk[1]

[1] Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus, n.kovalchuk@bsuir.by

[2]Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

Abstract: a method for creating antireflective layers based on single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) is proposed. The structure was deposited at temperatures up to 200°C using chemical vapor deposition (CVD) with a liquid iron-containing catalyst. Electron microscopy and Raman spectroscopy data show that the resulting coating consists of a randomly oriented array of SWCNTs. Specular reflectance analysis confirmed the coating's high efficiency, blocking more than 99% of incident radiation.

Keywords: carbon nanotubes; nanostructures; chemical vapor deposition; reflectance spectra; Raman spectra; antireflection coatings.