УДК 621.315.5/.6

ФОРМИРОВАНИЕ АНТИОТРАЖАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

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

[1]Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь
[2]Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
г. Минск, Республика Беларусь

Разработан способ формирования антиотражающих покрытий на основе одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных методом химического парофазного осаждения (ХПО) из раствора железосодержащего катализатора при температуре не превышающей 200 °С. Сформированная пленка представляет собой массив из случайно ориентированных одностенных углеродных нанотрубок, что подтверждено исследованиями комбинационного рассеивания света и электронной микроскопии. Спектры зеркального отражения покрытия показали менее 1 % от падающего светового сигнала.

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

FORMATION OF ANTI-REFLECTIVE COATINGS BASED ON CARBON NANOTUBES

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

[1]Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Republic of Belarus
[2]Scientific and Practical Center of the National Academy
of Sciences of Belarus on Materials Science,
Minsk, Republic of Belarus

A method for producing antireflective coatings based on carbon nanotubes has been developed. The coating was deposited on the sample surface using chemical vapor deposition (CVD) from iron-containing catalyst solution at temperatures not exceeding 200 °C. The synthesized film is an array of randomly oriented single-walled carbon nanotubes, as confirmed by Raman scattering and electron microscopy studies. The specular reflectance spectra of the coating showed less than 1 % of the incident light signal.

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

E-mail: serg@nano.bsuir.edu.by

ВВЕДЕНИЕ

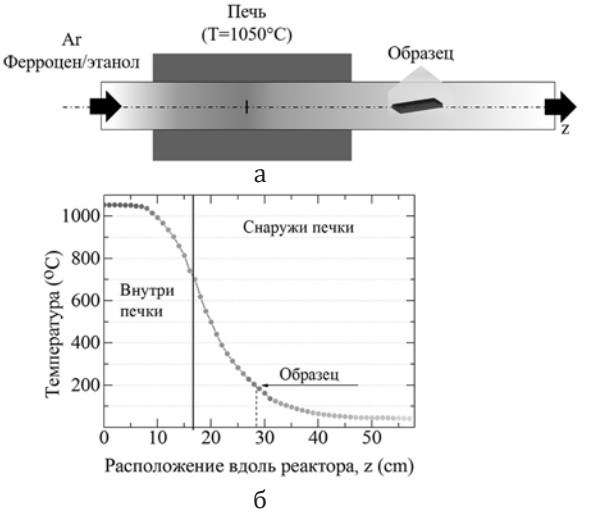
Развитие нанотехнологий вызвало рост интереса исследователей к разработке различных функциональных покрытий и структур. Важной областью исследований являются антиотражающие (светопоглощающие) материалы. Антиотражающие покрытия используются для повышения эффективности светотермального преобразования в 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 приведены результаты разработки антиотражающих покрытий на основе углеродных нанотрубок, синтезированных методом химического парофазного осаждения (ХПО) из раствора ферроцена/этанола на металлические подложки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрытие из одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) изготавливались согласно работе [15]. Пленки, содержащие неупорядоченно-ориентированные нанотрубки, формировались непосредственно на поверхности образца методом ХПО, основанном на каталитическом разложении жидкого углеводорода пиролизом железосодержащего раствора. Была разработана система ХПО, состоящая 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 %). Полученный раствор механически перемешивали в течение 5 минут, а затем переливали в емкость (шприц), прикрепленный к распылителю. Распылитель представлял собой специально разработанное устройство на основе шприца, приводимое в движение электродвигателем для регулирования скорости впрыска, которая в нашем случае составляла 0,2 мл/мин. После подключения всего оборудования в систему подавался аргон (чистота 99,99 %) в качестве газа-носителя (он также способствовал удалению кислорода из системы). Поток аргона был постоянным и составлял 100 $см^3$/мин на протяжении всего процесса и регулировался регулятором расхода газа. Печь нагревали до заданной температуры 1050 °C примерно за 30 минут. После стабилизации температуры печи включали распылитель. Объем раствора прекурсора, вводимого в течение процесса составлял 1,5–3,0 мл. Схема установки ХПО и температурный профиль реактора показаны на рисунке 1.

Продукт реакции, а именно одностенные углеродные нанотрубки, выдувались из горячей зоны реактора аргоном, образуя пленку непосредственно на поверхности образца, помещенного в холодную часть реакторной трубки (рисунок 1 а). Температура осаждения является одним из ключевых параметров. В частности, от нее зависят скорость роста пленки, результирующая плотность нанотрубок и их структура. В результате многочисленных испытаний



а — схематическое изображение ХПО установки; б —температурный профиль реактора
Рисунок 1 — Схема экспериментальной установки с распределением температуры

было установлено, что для наших целей оптимальное покрытие было получено в зоне реактора, где температура не превышала 200 °C, как показано на рисунке 1 б, где представлен температурный профиль внутри реактора, измеренный с помощью термопары.

После охлаждения до комнатной температуры поверхность пленки из одностенных углеродных нанотрубок окунали в органический раствор толуола и лака ХС-76 (10 г/л) с последующей сушкой при температуре 50 °C для улучшения адгезии между пленкой и подложкой и увеличение плотности пленки.

Спектры отражения измеряли при помощи спектрометра МС 122А как в режиме зеркального отражения, так и в режиме диффузионного отражения с учетом диффузионного рассеяния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфологические и структурные свойства пленки из углеродных нанотрубок исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Hitachi S4 800) и спектрометрии комбинационного рассеяния света (Confotec NR 500). На рисунке 2 показано изображение типичного образца, полученного методом сканирующей электронной микроскопии. Оно демонстрирует хаотично ориентированную, прерывистую наноструктурную сеть, где отдельные трубки имеют тенденцию переплетаться друг с другом, образуя пучки.

На рисунке 3 представлено СЭМ-изображение сформированного покрытия образца после окунания в органический раствор и финальной сушки.

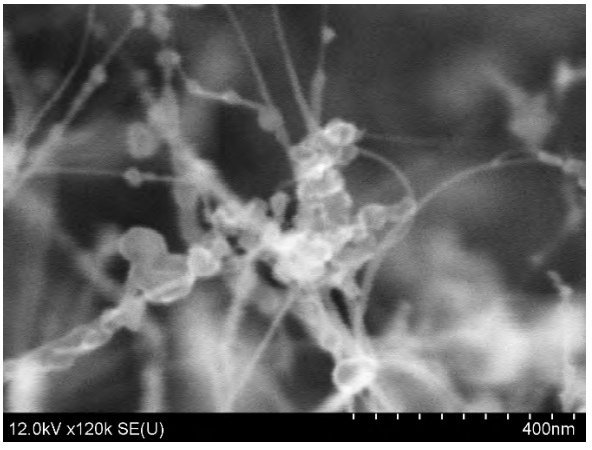


Рисунок 2 — СЭМ-изображение пленки из ОСУНТ до обработки раствором толуола и ХС-76

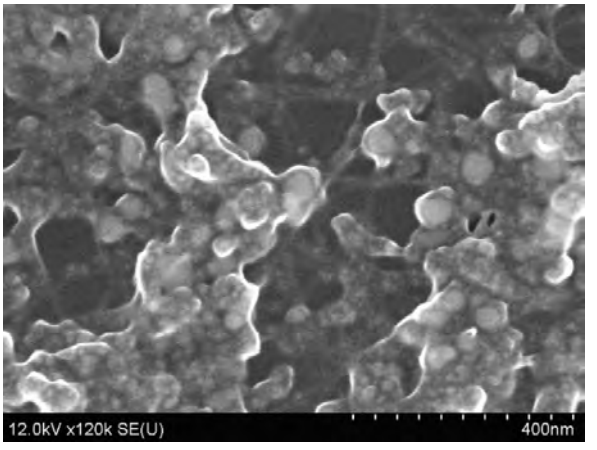


Рисунок 3 — СЭМ-изображение сформированного покрытия из ОСУНТ после обработки раствором толуола и ХС-76

Измерения комбинационного рассеяния света проводили при комнатной температуре, сканируя области образца размером 48×48 мкм^2 с длинами волн возбуждения 785 нм, 633 нм и 473 нм и объективом 40×. Шаг сканирования составлял 1 мкм как по оси *x*, так и по оси *y*. Время накопления сигнала для каждого спектра составляло 5 с. Мощность лазера тщательно контролировали, чтобы избежать нагрева образца и, как следствие, смещения положения и формы регистрируемых полос. Для определения интенсивности и положения всех пиков комбинационного рассеяния света использовали приближение Лоренца. Положения пиков в каждом спектре радиально-дыхательной моды (РДМ) были определены после вычитания фонового сигнала. На рисунке 4, представлены типичные спектры комбинационного рассеяния света (КРС) пленки из ОСУНТ, полученные на трех длинах волн. Характерными особенностями спектров КРС ОСУНТ являются расщепление

G-полосы в области 1580 см$^{-1}$ и наличие низкочастотной радиально-дыхательной моды.

G-полоса характерна для всех углеродных наноматериалов (или sp^2-систем). Ее расщепление для одностенных углеродных нанотрубок происходит из-за нарушения симметрии тангенциальных колебаний, вызванного сворачиванием графенового листа в цилиндрическую трубку. Группа *G*+ связана с атомными колебаниями вдоль оси нанотрубки, тогда как группа *G*– обусловлена колебаниями вдоль окружности нанотрубки. РДМ — это уникальная фононная мода, встречающаяся только в углеродных нанотрубках. Её наблюдение в спектрах комбинационного рассеяния света является прямым доказательством того, что образец содержит одностенные углеродные нанотрубки.

На рисунке 5 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод формирования антиотражающих покрытий на основе углеродных нанотрубок. Метод основан на химическом осаждении из газовой фазы, и заключался в пиролитическом разложении в потоке газа аргона раствора, состоящего из этанола и железосодержащего катализатора ферроцена. Спектры зеркального отражения сформированного покрытия показали менее 1 % от падающего светового сигнала видимого диапазона. Достигнутый уровень отражения свидетельствует о высокой эффективности светопоглащения в сформированных покрытиях, что представляет интерес для их использования в различных антиотражающих устройствах.

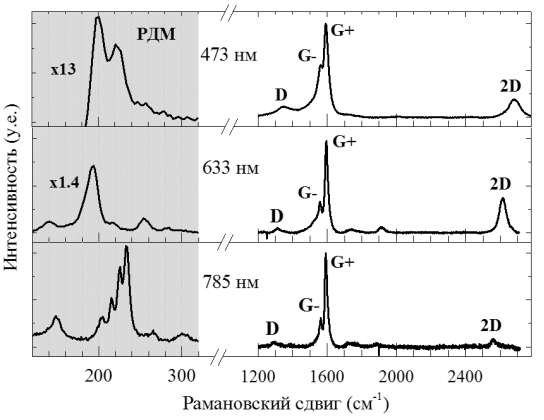
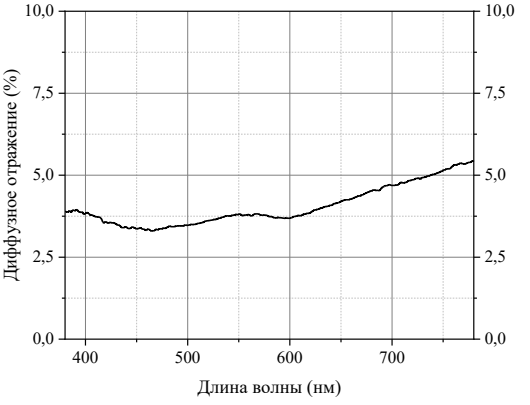
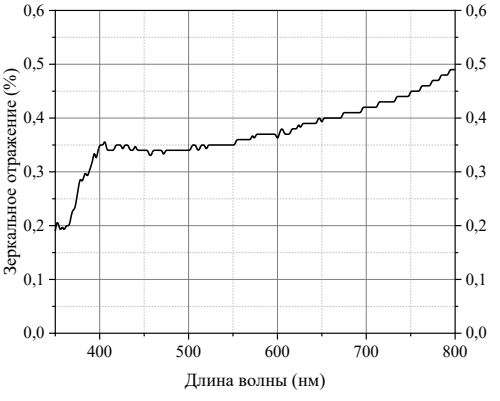


Рисунок 4 — Типичные спектры КРС пленки из ОСУНТ



а



б

а — режим диффузного рассеяния;
б — режим зеркального отражения

Рисунок 5 — Спектры отражения антиотражающих покрытий

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

ЛИТЕРАТУРА

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

2. 3D Silicon Photonic Structures Based on Avalanche LED with Interconnections Through Optical Interposer / S. K. Lazarouk, A. A. Leshok, T. A. Kozlova [et al.] // International Journal of Nanoscience. — 2019. — Vol. 18, № 3–4. — Art. 1940091.

3. Visible Electroluminescence from Al-Porous Silicon Reverse Bias Diodes Formed on the Base of Degenerate n-Type Silicon / S. Lazarouk, V. Bondarenko, P. Pershukevich [et al.] // MRS Online Proceedings Library Archive. — 1994. — Vol. 358. — P. 659–664.

4. Электролюминесценция наноструктурированного кремния в матрице анодного оксида алюминия / С. К. Лазарук, Д. А. Сасинович, П. С. Кацуба [и др.] // Физика и техника полупроводников. — 2007. — Т. 41. — С. 1126–1129.

5. Porous silicon obtained by anodization in the transition regime / M. Bertolotti, F. Carassiti, E. Fazio [et al.] // Thin Solid Films. — 1995. — Vol. 255, № 1–2. — P. 152–154.

6. Visible light from aluminum-porous silicon Schottky junctions / S. Lazarouk, P. Jaguiro, S. Katsouba [et al.] // Thin Solid Films. — 1996. — Vol. 276, № 1–2. — P. 168–170.

7. Stable electroluminescence from reverse biased n-type porous silicon–aluminum Schottky junction device / S. Lazarouk, P. Jaguiro, S. Katsouba [et al.] // Applied Physics Letters. — 1996. — Vol. 68. — P. 2108–2110.

8. 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. Optical characterization of reverse biased porous silicon light emitting diode / S. Lazarouk, S. Katsouba, A. Tomlinson [et al.] // Materials Science and Engineering: B. — 2000. — Vol. 69–70. — P. 114–117.

10. Si-based optoelectronic couple / P. Jaguiro, P. Katsuba, S. Lazarouk [et al.] // 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. Si-based emissive microdisplays / P. Jaguiro, P. Katsuba, S. Lazarouk [et al.] // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. — 2009. — Vol. 41, № 6. — P. 927–930.

13. 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. Properties of single-walled carbon nanotube film/Si heterojunctions fabricated in situ / L. A. Dronina, N. G. Kovalchuk, I. V. Komissarov [et al.] // Applied Nanoscience. — 2025. — Vol. 15, № 2.

REFERENCES

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

2. Lazarouk S. K., Leshok A. A., Kozlova T. A., Dolbik A. V., Vi L. D., Ilkov V. K., et al. 3D Silicon Photonic

Structures Based on Avalanche LED with Interconnections Through Optical Interposer. *International Journal of Nanoscience*, 2019, vol. 18, № 3–4, art. 1940091.

3. Lazarouk S., Bondarenko V., Pershukevich P., Monica S. La, Maiello G. Visible Electroluminescence from Al-Porous Silicon Reverse Bias Diodes Formed on the Base of Degenerate n-Type Silicon. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1994, vol. 358, pp. 659–664.

4. Lazarouk S. K., Sasinovich D. A., Katsuba P. S., Labunov V. A., Leshok A. A., Borisenko V. E. Elektrolyumine stsentsiya nanostrukturirovannogo kremniya v matritse anodnogo oksida alyuminiya [Electroluminescence from nanostructured silicon embedded in anodic alumina]. *Semiconductors*, 2007, vol. 41, № 9, pp. 1109–1112. (in Russian).

5. Bertolotti M., Carassiti F., Fazio E., Ferrari A., Monica S. La, Lazarouk S., et al. Porous silicon obtained by anodization in the transition regime. *Thin Solid Films*, 1995, vol. 255, № 1–2, pp. 152–154.

6. Lazarouk S., Jaguiro P., Katsouba S., Monica S. La, Maiello G., Masini G., et al. Visible light from aluminum-porous silicon Schottky junctions. *Thin Solid Films*, 1996, vol. 276, № 1–2, pp. 168–170.

7. Lazarouk S., Jaguiro P., Katsouba S., Masini G., Monica S. La, Maiello G., et al. Stable electroluminescence from reverse biased n-type porous silicon–aluminum Schottky junction device. *Applied Physics Letters*, 1996, vol. 68, pp. 2108–2110.

8. Lazarouk, S. K. Vliyanie lokal'noi napryazhennosti jelektricheskogo polya na formirovanie uporyadochennoi struktury poristogo anodnogo oksida alyuminiya [Effect of the local electric field on the formation of an ordered structure in porous anodic alumina] / S. K. Lazarouk, P. S. Katsuba, A. A. Leshok, V. B. Vysotskii // Technical Physics, vol. 60, № 9, pp. 1343–1347. (in Russian).

9. Lazarouk S., Katsouba S., Tomlinson A., Benedetti S., Mazzoleni C., Mulloni V., Mariotto G., Pavesi L. Optical characterization of reverse biased porous silicon light emitting diode. *Materials Science and Engineering*: B, 2000, vol. 69–70, pp. 114–117.

10. Jaguiro P., Katsuba P., Lazarouk S., Moore S., Smirnov A. Si-based optoelectronic couple. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2009, vol. 41, № 6, pp. 1094–1096.

11. Berashevich J. A., Lazarouk S. K., Borisenko V. E. Elektrolyuminestsentsiya v poristom kremnii pri obratnom smeshhenii bar'era Shottki [Electroluminescence in porous silicon at a reverse bias voltage applied to the Shottky barrier]. *Semiconductors*, 2006, vol. 40, № 2, pp. 234–239. (in Russian).

12. Jaguiro P., Katsuba P., Lazarouk S., Farmer M., Smirnov A. Si-based emissive microdisplays. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2009, vol. 41, № 6, pp. 927–930.

13. Katsuba P., Jaguiro P., Lazarouk S., Smirnov A. Stable electroluminescence of nanostructured silicon embedded into anodic alumina. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2009, vol. 41, № 6, pp. 931–934.

14. Lazarouk S. K., Mudryi A. V., Borisenko V. E. Room-temperature formation of erbium-related luminescent centers in anodic alumina. Applied Physics Letters, 1998, vol. 73, № 16, pp. 2272–2274.

15. Dronina L. A., Kovalchuk N. G., Komissarov I. V., Danilyuk A. L., et al. Properties of single-walled carbon nanotube film/Si heterojunctions fabricated in situ. *Applied Nanoscience*, 2025, vol. 15, № 2.

Статья поступила в редакцию 18.05.2026