

09

Лазерная запись изображений на пленках из однослойных углеродных нанотрубок аэрозольного синтеза

© Г.М. Михеев¹, К.Г. Михеев¹, И.В. Аношкин², А.Г. Насибулин^{2,3,4}

¹ Институт механики УрО РАН, Ижевск, Россия

² Аалто университет, Эспоо, Финляндия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет, Россия

⁴ Сколковский институт науки и технологий, Сколково, Московская область, Россия

E-mail: mikheev@udman.ru

Поступило в Редакцию 7 апреля 2015 г.

Показана возможность записи изображений на полупрозрачных проводящих пленках из однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) аэрозольного синтеза с помощью сфокусированного маломощного излучения He–Ne-лазера на длине волны 632.8 nm. При этом пленки ОУНТ могут быть свободно висющими, могут лежать на стеклянных или полимерных подложках. Лазерная запись изображений на ОУНТ, лежащих на полимерных подложках, осуществляется благодаря увеличению прозрачности ОУНТ за счет химических реакций при взаимодействии капсулированных в ОУНТ наночастиц железа и продуктов, выделяющихся при локальном термическом разложении полимеров. Запись изображений на свободно висящих пленках ОУНТ и на пленках ОУНТ, лежащих на стеклянных подложках, осуществляется обработкой пленки кислотой.

Пленки из однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) являются новым материалом, обладающим рядом уникальных свойств. Они находят широкое применение в фотонике и оптоэлектронике (см., например, [1–5]). Одним из перспективных методов получения ОУНТ является аэрозольный метод, основанный на высокотемпературном разложении паров ферроцена в газовом потоке монооксида углерода [6,7]. При этом пленки из ОУНТ осаждаются на мембранных фильтрах при комнатной температуре. Благодаря слабой адгезии ОУНТ к материалу фильтра получаемые пленки можно перенести практически на любой материал. Такие пленки можно использовать для создания высокоэффективных пленочных транзисторов и интегральных микросхем [8],

формирования гибких, прозрачных и электропроводящих покрытий, оптических насыщающихся поглотителей и холодных полевых эмиттеров электронов [9]. Кроме этого, в пленках из ОУНТ, полученных аэрозольным методом, можно наблюдать эффект увлечения носителей заряда фотонами, что, в свою очередь, позволяет их использовать для создания быстродействующих фотоприемников, датчиков угла, а также анализаторов поляризации лазерного излучения [10]. ОУНТ, полученные аэрозольным методом, практически не содержат аморфного углерода и других нежелательных углеродных примесей, однако включают в себя частицы каталитического железа [9,11]. Считается, что влияние таких капсулированных наночастиц железа на свойства пленок из ОУНТ незначительно. Между тем нами недавно показано, что полупрозрачные пленки из детонационных наноалмазов, содержащие множество различных примесей и дефектов, под действием сфокусированного маломощного излучения лазера отжигаются и меняют свою оптическую плотность [12]. Обнаруженное явление можно использовать для лазерной записи изображений. Проявление похожих эффектов можно ожидать и в пленках из ОУНТ. Целью данной работы является демонстрация возможности лазерной записи изображений на пленках, полученных из ОУНТ аэрозольного синтеза.

В данной работе были использованы пленки из ОУНТ, полученные сухим аэрозольным методом, на мембранных фильтрах. Толщина пленок варьировалась от несколько десятков до нескольких сотен нанометров. Полученные пленки переносились на прозрачные подложки полиэтилентерефталата (ПЭТ). Для краткости эти пленки будем называть пленками ОУНТ–ПЭТ. Эксперименты проводились с помощью He–Ne-лазера на длине волны 632.8 nm, встроенного в спектрометр комбинационного рассеяния света (Horiba Jobin Yvon HR 800). Излучение лазера фокусировалось на пленку, расположенную на двухкоординатном столике. Для фокусировки излучения использовались стандартные микрообъективы 10, 50, 100 \times . Максимальная мощность излучения лазера на выходе объектива 100 \times не превышала 8.5 mW, при этом диаметр лазерного пятна на поверхности пленки составлял 5 μ m. В результате плотность мощности в области лазерного воздействия на пленку была не более 50 kW/cm².

Эксперименты показали, что кратковременное воздействие сфокусированного лазерного излучения на пленки ОУНТ–ПЭТ приводит к увеличению ее локальной прозрачности с образованием просветленной области в форме диска. На рис. 1 показаны изображения таких участков

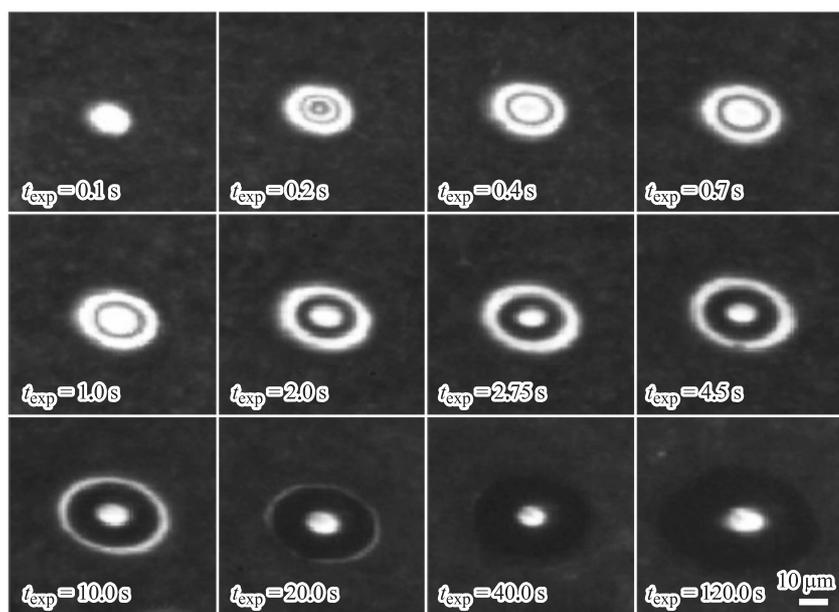


Рис. 1. Изображения просветленных участков пленки ОУНТ, полученные при фокусировке излучения объективом $10\times$ и плотности мощности 1.7 kW/cm^2 с различным временем экспозиции t_{exp} .

пленок, полученные при фокусировке излучения объективом $10\times$ при плотности мощности 1.7 kW/cm^2 и различных временах экспозиции. Видно, что с увеличением времени облучения картина воздействия лазерного излучения на пленку изменяется. Таким образом, в зависимости от времени облучения (доли секунд или минуты) диаметр модифицированной области пленки составляет от 10 до $60 \mu\text{m}$.

При включенном лазере и непрерывном перемещении исследуемого образца в горизонтальной плоскости, перпендикулярной оптической оси объектива $10\times$, с помощью двухкоординатного стола вдоль фиксированного направления на пленке ОУНТ–ПЭТ образовывалась линия, толщина которой варьировалась от 10 до $20 \mu\text{m}$ в зависимости от скорости движения луча лазера (от 0.4 до 10 mm/s) по поверхности пленки. Далее можно было „начертить“ следующую линию, которая

была параллельна первой и располагалась на некотором расстоянии от нее. Таким образом, на пленке из ОУНТ можно было получить изображение большого числа параллельных линий, представляющих собой дифракционную решетку (рис. 2, *a*). Аналогичным образом на пленках ОУНТ–ПЭТ можно было записать сеть, состоящую из взаимно перпендикулярных просветленных линий (рис. 2, *b*).

Исследования, проведенные с помощью растрового электронного микроскопа, показали, что линии дифракционной решетки на пленке ОУНТ–ПЭТ представляют собой параллельные бороздки в виде небольшого углубления на поверхности пленки (рис. 2, *c*). Измерения, проведенные с помощью двухлучевого спектрофотометра, показали, что лазерная обработка пленки ОУНТ–ПЭТ приводит к уменьшению оптической плотности примерно на 0.2 в широком диапазоне длин волн от 310 до 900 nm.

Для исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) пленок после лазерного облучения просветление исследуемого участка осуществлялось через объектив $100\times$ при плотности мощности 50 kW/cm^2 в течение времени менее 1 s. При этом спектры КРС пленок до и после лазерного просветления (во избежание лазерного нагрева и разрушения ОУНТ в течение продолжительного времени сканирования спектрометра [13]) снимались с помощью объектива $100\times$ при значительно меньшей плотности мощности, которая составляла 0.4 kW/cm^2 . Эти исследования показали, что все „дышащие“ моды КРС, т.е. пики с частотными сдвигами до 300 cm^{-1} , характеризующие ОУНТ с различными диаметрами [14], просветленных участков пленок не только сохраняются, но и проявляются в более выраженной форме. Это доказывает, что на просветленных участках пленок деградации ОУНТ не происходит.

Дальнейшие эксперименты показали, что аналогичные результаты получаются при облучении пленок ОУНТ на подложках из поликарбоната или полихлорвинила (ПХВ). Однако свободно висящие пленки ОУНТ, а также пленки на стеклянных подложках под действием продолжительного лазерного облучения при плотности мощности 50 kW/cm^2 в течение продолжительного времени не меняют своих оптических свойств. Все это говорит о возможности протекания химических реакций между наночастицами железа, находящимися внутри ОУНТ, и продуктами, возникающими при термическом разложении полимерных материалов, таких как ПЭТ, поликарбонат или же ПХВ. К тому же

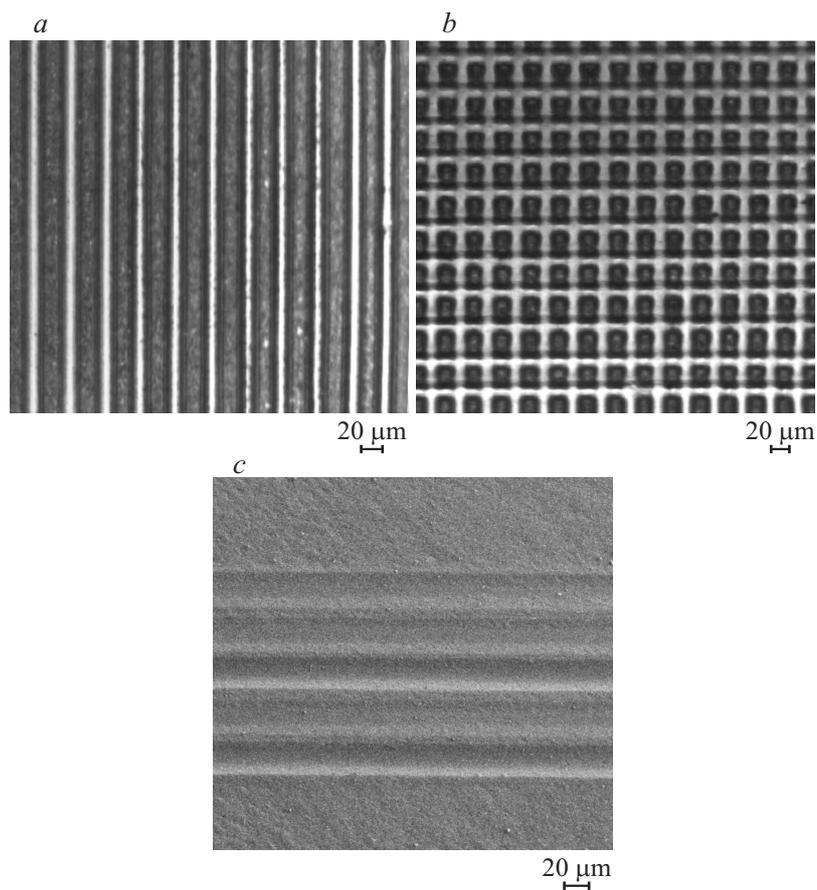


Рис. 2. Оптическое изображение параллельных линий (*a*) и взаимно перпендикулярных линий (*b*), записанных на пленке ОУНТ–ПЭТ с помощью сфокусированного излучения He–Ne-лазера, а также изображение записанных лазером параллельных линий, полученное растровым электронным микроскопом (*c*).

стимулированные лазером химические реакции с участием углеродных нанотрубок в жидких суспензиях наблюдались ранее в [15,16].

Известно, что при температурах выше 110–120°C ПВХ разлагается с выделением хлористого водорода HCl, хорошо реагирующего с

металлами. Нагрев прозрачных подложек, очевидно, может происходить за счет передачи тепла от пленки ОУНТ, поглощающей лазерное излучение на длине волны 632.8 nm. По этой причине участок полимерной подложки, находящийся под сфокусированным лазерным пятном, может нагреваться до температур, достаточных для разложения материала подложки.

Для проверки этой гипотезы были проведены дополнительные эксперименты. Поверх свободно висящей пленки ОУНТ или же пленки ОУНТ на стеклянной подложке был нанесен слой жидкости, состоящий из раствора соляной или серной кислоты. Далее проводилось облучение пленки излучением лазера при тех же условиях, при которых наблюдалось лазерное просветление пленок ОУНТ–ПЭТ. опыты показали, что при вышеописанных условиях эксперимента одинаково хорошо происходит лазерное просветление пленки из ОУНТ, лежащей на стеклянной подложке, и свободно висящей пленки ОУНТ. Это доказывает выдвинутую выше гипотезу о механизме лазерного просветления пленок ОУНТ аэрозольного синтеза на полимерных подложках.

Обнаруженное явление может быть использовано для записи изображений на пленках из ОУНТ аэрозольного синтеза. Такой способ записи изображений осуществляется при значительно меньших (в тысячи раз) плотностях мощности излучения, в отличие от известной лазерной термохимической технологии синтеза оптических элементов на пленках хрома [17]. Полученные в данной работе новые знания также могут быть применены для модификации ОУНТ аэрозольного синтеза с целью получения прозрачных пленок с высокой удельной проводимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке президиума УрО РАН (проект № 15-9-1-20) и Министерства образования и науки Российской Федерации (проект DOI: RFMEFI58114X0006).

Список литературы

- [1] *Hasan T., Sun Z., Wang F. et al. // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 3874–3899.*
- [2] *Sun Z., Hasan T., Ferrari A.C. // Low-Dimensional Syst. Nanostructures. 2012. V. 44. P. 1082–1091.*
- [3] *Itkis M.E., Borondics F., Yu A., Haddon R.C. // Science. 2006. V. 312. P. 413–416.*
- [4] *Bissett M., Koper I., Shapter J. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 6778–6783.*
- [5] *Cataldo S., Salice P., Menna E., Pignataro B. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 5919–5940.*

- [6] *Kaskela A., Nasibulin A.G., Timmermans M.Y.* et al. // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 4349–4355.
- [7] *Nasibulin A.G., Kaskela A., Mustonen K.* et al. // *ACS Nano.* 2011. V. 5. P. 3214–3221.
- [8] *Anoshkin I.V., Nasibulin A.G., Mudimela P.R.* et al. // *Nano Res.* 2013. V. 6. P. 77–86.
- [9] *Nasibulin A.G., Shandakov S.D., Timmermans M.Y.* et al. // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2011. V. 2. P. 589–595.
- [10] *Mikheev G.M., Nasibulin A.G., Zonov R.G.* et al. // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 77–83.
- [11] *Anisimov A.S., Nasibulin A.G., Jiang H.* et al. // *Carbon.* 2010. V. 48. P. 380–388.
- [12] *Мухеев Г.М., Мухеев К.Г., Могилева Т.Н.* и др. // *Квантовая электроника.* 2014. Т. 44. С. 1–3.
- [13] *Olevik D., Soldatov A.V., Dossot M.* et al. // *Phys. Status Solidi.* 2008. V. 245. P. 2212–2215.
- [14] *Saito R., Takeya T., Kimura T.* et al. // *Phys. Rep.* 2005. V. 57. P. 4145–4153.
- [15] *Mikheev K.G., Mikheev G.M., Kuznetsov V.L.* et al. // *J. Nanomater. Mol. Nanotechnol.* 2013. V. 2. P. 1–4.
- [16] *Мухеев Г.М., Кузнецов В.Л., Мухеев К.Г.* // *Письма в ЖТФ.* 2013. Т. 39. В. 7. С. 43–50.
- [17] *Вейко В.П., Корольков В.И., Полещук А.Г.* и др. // *Квантовая электроника.* 2011. Т. 41. С. 631–636.