

09.1

Спектральные свойства неорганических материалов группы фторидов щелочно-земельных металлов на примере наноструктурированного MgF_2

© П.В. Кужаков^{1–3}, Н.В. Каманина^{1–3}¹ Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия² Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Ленинградская обл., Россия³ Санкт-Петербургский электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kpv_2002@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 июля 2022 г.

В окончательной редакции 14 сентября 2022 г.

Принято к публикации 14 сентября 2022 г.

Представлены новые результаты в направлении улучшения спектральных свойств неорганических материалов группы фторидов щелочно-земельных металлов путем их покрытия углеродными нанотрубками (на примере оптического материала MgF_2). Моделирование и анализ данных свидетельствуют о том, что образовавшиеся наноструктуры могут быть использованы в качестве современных прозрачных оптических элементов, таких как наноструктурированные защитные окна, плоскопараллельные пластины, для приборов в УФ-диапазоне спектра. Изученный структурированный материал может быть использован в качестве нового конструкционного материала для оптико-эмиссионных и рентгеновских спектрометров.

Ключевые слова: защитные окна, нанотрубки, спектрометры.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.21.53708.19314

Фторид магния (MgF_2) обладает уникальными оптическими свойствами, оставаясь прозрачным в широком спектральном диапазоне. Популярность MgF_2 постоянно возрастает, поскольку он стал идеальным антибликовым покрытием для лазерных устройств, важным материалом для оптоволоконной связи благодаря широкой запрещенной зоне, низкому показателю преломления, своим механическим свойствам и высокой стойкости к лазерному повреждению [1–3]. Исследуемый материал используется в вакуумной ультрафиолетовой области и часто находит применение в оптических окнах, линзах и др. [4,5]. Заметим, что особое место в исследованиях занимает процесс наноструктурирования кристаллических систем, причем акцент делается на использовании для этой цели углеродных нанотрубок (УНТ), которые обнаруживают высокую твердость и уникальную систему энергетических уровней [6,7]. В настоящей работе в УФ-области длин волн исследованы спектральные свойства наноструктурированного фторида магния и сопутствующие особенности с целью выявления эффекта просветления наноструктурированного материала. В качестве неорганической матрицы использовался MgF_2 , а в качестве покрытия были рассмотрены нанообъекты в виде одностенных нанотрубок. Следует упомянуть, что углеродные нанотрубки были осаждены на поверхность материала с использованием CO_2 -лазера с p -поляризованным излучением на длине волны $10.6 \mu m$ и мощностью 30 W [8]. Предлагаемое оптическое покрытие и оптический элемент представляют собой систему,

состоящую из одного слоя УНТ толщиной 100 nm, напыляемых в вакууме, и матричной подложки из MgF_2 .

Осаждение углеродных нанотрубок проводилось в вакууме на подложки, нагретые до температуры менее $80^\circ C$, при использовании направленного осаждения материала покрытия из углеродных нанотрубок излучением лазера. Как отмечалось выше, источником излучения служил квазинепрерывный щелевой CO_2 -лазер. Для ориентирования УНТ применялась специальная сетка с возможностью подведения напряжения, что позволяло варьировать напряженность электрического поля от 100 до $600 V/cm$.

Измерения спектральных характеристик покрытия и оптического элемента проводились с помощью спектрометра Perkin Elmer Lambda 9 согласно ГОСТ Р 54164–2010.

Использование в качестве оптического покрытия слоя из углеродных нанотрубок, ориентированно наносимых в вакууме с помощью излучения квазинепрерывного CO_2 -лазера, позволило существенно увеличить однородность покрытия, снизив размер неоднородностей с микро- до наноразмеров, и существенно расширить спектральный диапазон функционирования оптического элемента за счет работы в УФ-области спектра. Кроме того, напыление нанотрубок на подложки с температурой подогрева менее $80^\circ C$ предполагает нанесение покрытия на твердотельные материалы. Улучшенная однородность покрытия и оптического элемента, а также повышенное светопропускание (вплоть до 87–90%) в широкой области спектра являются необходимыми условиями

применения в оптоэлектронике, телекоммуникационных системах, а также в лазерной, дисплейной, медицинской технике.

Важно подчеркнуть еще раз, что углеродные нанотрубки ориентировались в вертикальном положении в электрическом поле от 100 до 600 V/cm, чтобы образовать возможную ковалентную „привязку“ нанобъектов к приповерхностным слоям матрицы и избежать потери материала в большом телесном угле. В узком диапазоне спектра от 200 до 205 nm в системе УНТ/MgF₂ наблюдается эффект просветления, и этот эффект подтверждается измерениями как спектра пропускания, так и спектра отражения (рис. 1 и 2). Более того, наноструктурированные образцы демонстрируют лучшую микротвердость. Действительно, после осаждения УНТ на поверхность MgF₂ микротвердость увеличивается на 6% [8].

В работе [8] были изучены изменения электронных свойств, вызванные присутствием осажденных УНТ. Установлено, что наличие адсорбированной УНТ приводит к образованию дополнительных электронных полос в пределах запрещенной зоны подложки MgF₂. Эти данные свидетельствуют о влиянии адсорбированных на поверхность УНТ на оптические свойства нового композита.

Мы продолжаем начатое ранее моделирование системы УНТ/MgF₂. В настоящей работе применялись метод DFT (теория функционала плотности) с обменно-

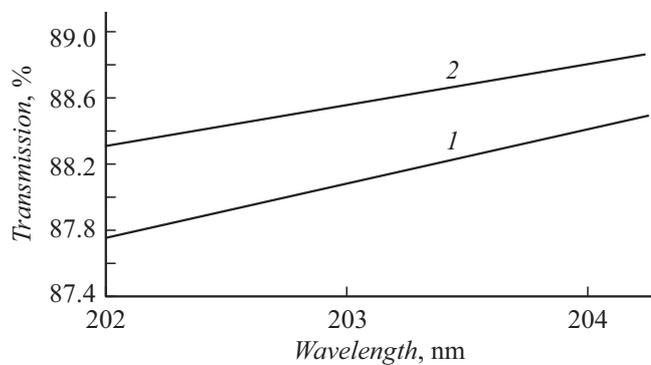


Рис. 1. Зависимость пропускания от длины волны для чистого (1) и наноструктурированного (2) образца MgF₂ толщиной 5 nm.

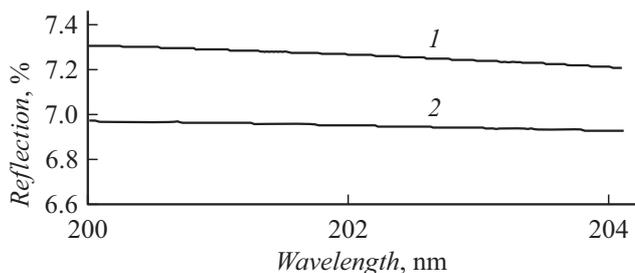


Рис. 2. Зависимость отражения от длины волны для чистого (1) и наноструктурированного (2) образца MgF₂ толщиной 5 nm.

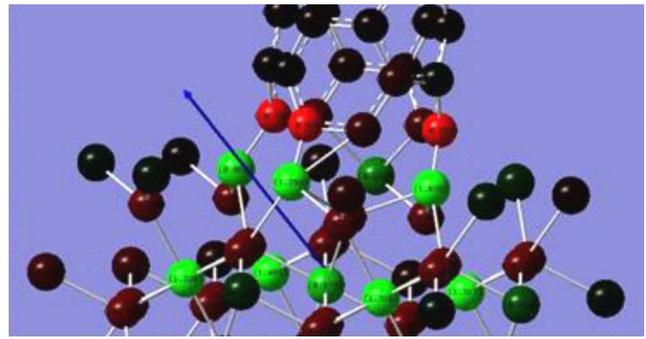


Рис. 3. Отображение распределения атомных зарядов структуры УНТ/MgF₂.

корреляционным функционалом LSDA (приближение локальной спиновой плотности) в базе 3-21*G и метод расчета Хартри–Фока с атомным базисным набором HF/STO-3G SP. Расчеты выполнены в программе Gaussian 09W. Визуализация результатов квантово-химического моделирования проводилась с помощью программы GaussView 5.0.

В исследуемой атомной структуре границы раздела УНТ/MgF₂ (рис. 3) на поверхность MgF₂ были осаждены УНТ. Было обнаружено, что присутствие УНТ на поверхности MgF₂ приводит к перераспределению заряда непосредственно на межфазной границе, что несомненно приведет к изменению электронных свойств. Чтобы охарактеризовать химическую связь, использовался стандартный анализ заселенности по Малликену для эффективных зарядов атомов Q и заселенностей связи [9,10]. Расчетные эффективные заряды составляют $1.294e$ для Mg_{ion} и $0.278e$ для F_{ion} . Заселенность связи между ионами Mg и F пренебрежимо мала и составляет $0.042e$. Заселенность связи F–F отрицательна (на уровне $-0.024e$), что указывает на отталкивание между ионами F.

При рассмотрении связи структуры УНТ/MgF₂ расчетные эффективные заряды составляют $1.294e$ для Mg_{ion} и $-0.826e$ для C_{ion} . Длина связи 1.6 \AA . Получившаяся связь одинарная. Перераспределение заряда формирует новые энергетические уровни, что значительно влияет на оптические свойства материала. Это не противоречит данным по моделированию, полученным в работе [8].

Ввиду большого количества атомов для рассматриваемой элементарной ячейки модель УНТ состояла из небольшого кластера УНТ, верхний конец которого был пассивирован атомами водорода. Поскольку после осаждения основные изменения атомной структуры происходят непосредственно на границе раздела, выбранной длины УНТ достаточно, чтобы качественно описать также и изменение электронных свойств. Рассматриваемая система состояла из 56 атомов фтора, 62 атомов магния, а также из 60 атомов углерода и 11 атомов водорода, составляющих кластер УНТ.

В качестве практического применения структурированной системы УНТ/MgF₂ можно предложить использовать защитные окна из материала MgF₂ в оптико-эмиссионных спектрометрах. При эксплуатации таких приборов возможно, например, ухудшение качества оптических стекол линз объективов, вызванное в основном загрязнением от искрового воздействия, защитой от которого служат устанавливаемые в осветительном узле специальные защитные окна [11].

Проанализировав наноструктурированную углеродными нанотрубками систему на примере MgF₂ и исследованные оптические характеристики, а затем сопоставив их с результатами работ [8–11], можно сделать следующие выводы.

1. Применение лазерно-ориентированного метода осаждения углеродных нанотрубок на поверхность материалов MgF₂ приводит к заметным спектральным сдвигам в УФ-области, эффекту просветления. Этот эффект имеет тенденцию распространения и в более коротковолновую область спектра.

2. Используя методы квантовой химии, мы продемонстрировали, что нейтральные и полярные поверхности самой подложки из MgF₂ являются ионными и объемными, обнаруживая приповерхностную химическую связь, при этом связь MgF₂ с УНТ значительно влияет на оптические свойства материала подложки.

3. По результатам сравнительных исследований обрабатываемые материалы могут найти применение в оптоэлектронике и лазерной оптике (например, для хранения газа и накопления солнечной энергии) и т.п. Полученные результаты полезны для упрочнения и просветления выходных окон УФ-ламп, используемых для дезинфекции больничных и поликлинических помещений, а также в целом в оптоэлектронике, телекоммуникационных и дисплейных системах.

4. Благодаря эффекту просветления в рабочей области УФ-диапазона спектра изученный наноструктурированный материал может быть использован в качестве нового конструкционного материала для спектроскопии в оптико-эмиссионных спектрометрах.

Благодарности

Авторы выражают благодарность коллективу лаборатории „Фотофизика наноструктурированных материалов и устройств“ (АО НПО „ГОИ им. С.И. Вавилова“, Санкт-Петербург) за обсуждение результатов на лабораторных семинарах.

Финансирование работы

Работа частично финансировалась за счет проектов „СТАРТ“ (С1-112174, Фонд содействия инновациям) и „Перспективный РИД“ (НР/ДЦФиФ-1, СПбГЭТУ „ЛЭТИ“).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H.R. Mahida, D. Singh, K.P. Pritam, Y. Srvane, P.B. Thakor, A. Rajeev, AIP Conf. Proc., **2220**, 100008 (2020). DOI: 10.1063/5.0001971
- [2] H.R. Mahida, Y. Sonvane, S.K. Gupta, P.B. Thakor, Solid State Commun., **252** (22), 8 (2017). DOI: 10.1016/j.ssc.2017.01.005
- [3] Y. Du, B.S. Chen, J.J. Lin, H.W. Tseng, Y.L. Wu, C.F. Yang, Mod. Phys. Lett. B, **35** (29), 2140001 (2021). DOI: 10.1142/S0217984921400017
- [4] A.B. Usseinov, D. Gryaznov, A. Popov, E.A. Kotomin, D. Seitov, F.U. Abuova, K.A. Nekrasov, A.T. Akilbekov, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **470** (10), 14 (2020). DOI: 10.1016/j.nimb.2020.02.038
- [5] Z. Zhao, K. Kuroda, A. Harasawa, T. Kondo, S. Shin, Y. Kobayashi, Chin. Opt. Lett., **17** (5), 051406 (2019). DOI: 10.3788/COL201917.051406
- [6] Shweta, C. Gautam, K.K. Dey, M. Ghosh, R. Prakash, K. Sharma, D. Singh, Appl. Phys. A, **127** (7), 545 (2021). DOI: 10.1007/s00339-021-04708-1
- [7] B.T. Susi, J.F. Tu, J. Carbon Res., **8** (3), 34 (2022). DOI: 10.3390/c8030034
- [8] N. Kamanina, A. Toikka, Y. Barnash, P. Kuzhakov, D. Kvashnin, Materials, **15** (14), 4780 (2022). DOI: 10.3390/ma15144780
- [9] T. Lisitsyn, L. Lisitsyna, A. Dauletbekova, M. Golkovskii, Zh. Karipbayev, D. Musakhanov, A. Akilbekov, M. Zdorovets, A. Kozlovskiy, E. Polissadova, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **435**, 263 (2018). DOI: 10.1016/j.nimb.2017.11.012
- [10] R. Eglitis, A.I. Popov, J. Purans, J. Ran, Low Temp. Phys., **46**, 1206 (2020). DOI: 10.1063/10.0002475
- [11] П.В. Кужаков, П.Я. Васильев, Н.В. Каманина, Завод. лаб. Диагностика материалов, **83** (8), 39 (2017).