

05:07

Изменение поверхностных свойств тонкопленочных поляризаторов с углеродными наноструктурами

© Н.В. Каманина, С.В. Лихоманова, П.Я. Васильев,
В.И. Студёнов, Л.А. Чернозатонский,
В.Е. Ваганов, И.В. Мишаков

Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный технический университет „ЛЭТИ“
Санкт-Петербургский государственный университет информационных
технологий, механики и оптики
E-mail: nvkamanina@mail.ru
Институт биохимической физики РАН им. Н.М. Эмануэля, Москва
Владимирский государственный университет
Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Поступило в Редакцию 18 мая 2011 г.

Рассмотрено влияние одно- и многостепенных углеродных нанотрубок на спектральные и прочностные свойства йодно-поливинилспиртовых поляризационных пленок, функционирующих в видимом спектре. Предложен возможный механизм изменения поверхностных и спектральных свойств.

Известно, что большинство дисплейных устройств, микроскопов биомедицинского применения, лазерных переключателей света и других функционируют с использованием поляризаторов света, в частности видимого диапазона спектра [1]. Возможность увеличения пропускания, а также повышения прочностных характеристик, обеспечивающих долговременную работу таких систем, является одним из основных требований к ним. В работе [2] был предложен и показан один из способов, решающих указанную выше проблему, а именно: было установлено, что структурирование лазерным методом [3] поверхности поляризационных пленок на основе поливинилового спирта (ПВС) углеродными нанотрубками (УНТ) приводит к увеличению пропускания на 2–5% в видимой области спектра для параллельной компоненты света, обеспечивает

сохранение минимального пропускания для ортогональной компоненты света, а также приводит к упрочнению поверхности пленок, заменяя процедуру их ламинирования. Однако не было выяснено влияние типа УНТ на спектр пропускания, не был детально рассмотрен возможный физический механизм изменения поверхностных свойств.

В данной работе при использовании углеродных одностенных (ОСНТ), многостенных (МСНТ) нанотрубок и углеродных нановолокон (УНВ) рассмотрено изменение спектра пропускания, прочностных характеристик и проведено квантово-химическое моделирование методами молекулярной динамики (МД) [4], слоистой структуры и ее механических свойств, согласующихся с экспериментальными особенностями обработки поверхности полимерных пленок углеродными наноструктурами (УНС) и объясняющее качественно наблюдаемые эффекты.

В качестве матричной основы для синтеза поляризационных пленок был использован ПВС, сам поляризатор представлял собой структуру, состоящую из пленки йодированного ПВС толщиной 60–80 μm и нанесенных с двух сторон углеродных наноструктур. ОСНТ были синтезированы в группе А.В. Крестинина (гр. Дисперсных углеродных материалов, Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка), МСНТ типа XNM-HP-11050 были получены из компании XipNano Materials, Inc. (Taiwan). УНВ типа МИГ и 65БР были синтезированы во Владимирском государственном университете и Новосибирском институте катализа им. Г.К. Борескова методом каталитического пиролиза углесодержащих газов при температурах 500–700°С. Волокна, полученные в ИК СО РАН, были исследованы в работе [5]. Волокна МИГ и 65БР имеют высокоразвитую поверхность, до 235 m^2/g , что подтверждается результатами ее измерения; они получили название „перистые“. Измерения спектральных характеристик пленок были сделаны с помощью спектрофотометра СФ-26 в диапазоне длин волн 200–800 nm . Для контроля спектральных измерений были использованы калиброванные фильтры. Ошибка в измерениях спектров составляла около 0.2%. Микротвердость исследовалась на микротвердомере ПМТ-3М разработки ОАО „ЛОМО“ (Санкт-Петербург) с нагрузкой на индентор 20 g .

Углеродные наноструктуры напылялись на поверхность ПВС-пленок в вакууме лазерным способом при применении квазинепрерывного CO_2 -лазера с p -поляризованным излучением, при приложении ориентирующего электрического поля напряженностью 50–200 V/cm . При

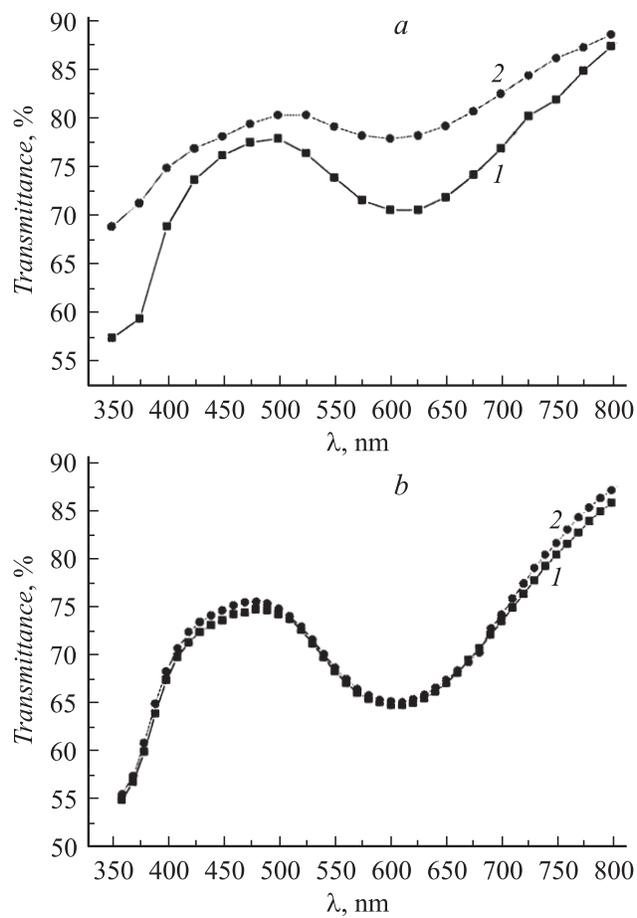


Рис. 1. Зависимости пропускания для параллельной компоненты света от длины волны для поляризационных пленок, обработанных одностенными углеродными нанотрубками (*a*) и многостенными углеродными нанотрубками или смесью нанотрубок с нановолокнами (*b*). Кривые 1 (*a, b*) соответствуют чистым структурам, кривые 2 (*a, b*) соответствуют структурам с нанесенными нанообъектами.

квантово-химическом моделировании процесса упрочнения применялись программы GULP [4] и TBDFТ [6].

На рис. 1, *a, b* показаны спектры пропускания изучаемых поляризационных пленок. Видно, что в результате структурирования поверхности пленок углеродными нанообъектами, с одной стороны, наблюдалось увеличение пропускания света для параллельной компоненты, составляющее 2–5% при использовании ОСНТ и 0.5–2% при использовании МСНТ или смеси углеродных нанотрубок с нановолокнами. Заметим, что во всех случаях наблюдалось сохранение минимального пропускания (на уровне 0.1–0.3%) для ортогональной компоненты света. Вне зависимости от типа нанотрубок установлено увеличение микротвердости поверхности поляризационных пленок в 2.2–2.5 раза. В таблице приведены полученные в эксперименте данные для чистых и наноструктурированных тонких поляризационных пленок. Заметим, что экспериментальные данные соответствуют пленкам, при структурировании которых использовались смеси нанотрубок и нановолокон.

В работе [2] наблюдаемое увеличение пропускания света для параллельной компоненты было объяснено тем, что нанесение на поверхность поляризационных пленок углеродных нанотрубок изменяет свойства границы раздела сред воздух–поляризационная пленка и уменьшает потери на отражение за счет эффекта Френеля, что связано с малостью показателя преломления углеродных нанотрубок, близкого к значению $n \sim 1.1$, в сравнении с показателем преломления матричной основы — ПВС с показателем преломления 1.5. Однако рассчитанные значения увеличения пропускания с учетом формул Френеля, показывающие возможность изменения пропускания на порядок, не согласуются с экспериментально наблюдаемыми величинами — увеличение пропускания до 5% при использовании ОСНТ. Применение моделирования методами МД квантовой химии позволило не только дополнить доказательство увеличения прочностных параметров за счет ковалентной привязки С–С-связями углеродных нанообъектов к поверхности матричного материала [7,8], но и внести некоторую ясность в рассогласование спектральных данных, что связано со встраиванием части матричного материала молекул ПВА в полости углеродных наноструктур.

На рис. 2, *a, b* приведены данные квантово-химического МД-расчета для упрощенной системы: одностенная углеродная нанотрубка — матричный ПВС. При моделировании использованы фрагменты ОСНТ

Сравнительные данные по микротвердости для чистых и наноструктурированных тонких поляризационных пленок на основе йодно-поливинилспиртовых композиций

Изучаемая система/число измерений	Микротвердость, 10^9 Па							Среднее значение	Коэффициент увеличения микротвердости
	1	2	3	4	5	6	7		
Чистая матричная поляризационная пленка	0.191	0.154	0.148	0.175	0.182	0.182	0.154	0.1694	2.587
Наноструктурированная поляризационная пленка	0.492	0.458	0.458	0.402	0.376	0.354	0.558	0.4383	

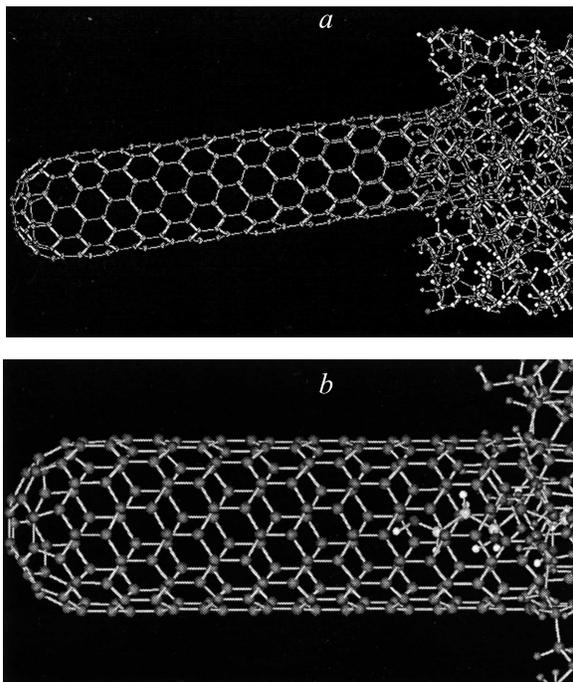


Рис. 2. Результат „встраивания“ нанотрубок в поверхность ПВХ-матрицы, полученный на основе МД моделирования (*a*); фрагмент ПВА внутри нанотрубки, которая образовалась при внедрении ОСНТ в пленку ПВА (*b*).

диаметром ~ 1 nm и длиной 4–5 nm и пленки ПВА толщиной ~ 4 nm, площадью $\sim 6 \times 6$ nm². Нанотрубки были внедрены на глубину ~ 2 nm. Треть ОСНТ моделировались со встроенными фрагментами ПВА (рис. 2,*b*).

Механизм образования данного композита можно представить следующим образом. Вылетающие фрагменты нанотрубок, выстроенные преимущественно перпендикулярно поверхности ПВА в электрическом поле (см. [2,3]), внедряются в слой ПВА, с его разрушением на глубину, определяемую скоростью их подлета. При этом атомы внедренного конца УНТ частично ковалентно сцепляются с атомами нарушенных

фрагментов ПВА. В благоприятных условиях нахождения фрагмента ПВА напротив открытого конца нанотрубки возможно проникновение его внутрь нанотрубки — образования „стручка“. В случае волокон внедрение матричного материала может осуществляться в дефектное пространство боковых поверхностей. Расчет показал, что такой „стручок“ энергетически более устойчив, чем свободный фрагмент ОСНТ. Наличие „стручков“ делает переход коэффициента преломления от пленки ПВА к слою УНТ более плавным. Это может объяснить небольшое увеличение пропускания в исследуемой композитной пленке по сравнению с пленкой ПВА.

Нами также вычислялся эффективный модуль Юнга $Y = \frac{FL}{\Delta L}$, $F = 2 \frac{\partial E}{\partial L}$ при действии силы F на площадку S слоистой структуры (рис. 2, а). Здесь учитывалось изменение энергии деформации при изменении толщины структуры L , когда исследуемый участок был „зажат“ снизу и с боковых сторон. Полученная величина 10 GPa примерно в 10 раз превысила модуль Юнга для чистого материала ПВА [6], что качественно подтверждает эксперимент данной работы с учетом измерений микротвердости композитной наноструктурированной пленки, количественные результаты которых дали увеличение микротвердости в 2.5 раза.

Таким образом, вполне логично могут быть объяснены результаты спектральных и прочностных измерений при учете размещения части матричного материала внутри остова углеродных наноструктур. Работа требует продолжения исследований с целью более детального изучения наблюдаемых процессов как в области оптимизации спектральных характеристик, так и при улучшении прочностных параметров.

Работа частично финансировалась из средств гранта РФФИ № 10-03-00916 (2010–2012); ФЦП НТБ проекта „Модулятор с ПЭВ“ (2011); президентской программы президиума РАН № 21 РАН.

Список литературы

- [1] Васильев А.А., Касасент Д., Компанец И.Н., Парфенов А.В. Пространственные модуляторы света. М.: Радио и связь, 1987. 320 с.
- [2] Каманина Н.В., Васильев П.Я., Студенов В.И. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 15. С. 89–93.

- [3] Каманина Н.В., Васильев П.Я., Студенов В.И. Патент России № 2405177 (RU 2 405 177 С2), приоритет от 23 декабря 2008 г.; зарегистрирован в Гос. реестре изобретений Российской Федерации 27 ноября 2010 г.
- [4] <https://projects.ivec.org/gulp/>
- [5] Мишаков И.В., Буянов Р.А., Зайковский В.И., Стрельцов И.А., Ведягин А.А. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 6. С. 916–921.
- [6] <http://www.dftb-plus.info/> Das B., Prasad K.E., Ramamurty U., Rao C.N.R. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 125705.
- [7] Каманина Н.В., Богданов К.Ю., Васильев П.Я., Студенов В.И. // Российские нанотехнологии. Разд. „Исследования и разработки“. 2009. Т. 4. № 9–10. С. 7.
- [8] Kamaniina N.V., Vasilyev P.Ya., Serov S.V., Savinov V.P., Bogdanov K.Yu., Uskokovic D.P. // Acta Physica Polonica A. 2010. V. 117. N 5. P. 786–790.