

На правах рукописи



Кужаков Павел Викторович

Исследование спектральных, прочностных и гигроскопических свойств оптических монокристаллов галогенидов щелочных металлов при наноструктурировании их поверхности

Специальность 01.04.05 –
«Оптика»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2018

Работа выполнена в Акционерном обществе «Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова»

Научный руководитель доктор физико – математических наук,
старший научный сотрудник
Каманина Наталия Владимировна

Официальные оппоненты: **Девдариани Александр Зурабович**
доктор физико-математических наук,
профессор, Федеральное Государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский
государственный университет»,
профессор кафедры «Оптика»

Плешаков Иван Викторович
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
ведущий научный сотрудник федерального
государственного бюджетного учреждения
науки “Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук”

Ведущая организация Федеральное Государственное Автономное
образовательное учреждение высшего
образования Санкт-Петербургский
национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и
оптики

Защита состоится « » 2018 г. в ___ часов ___ минут на заседании
диссертационного совета Д 999.022.02 при АО «Государственный оптический
институт имени С.И. Вавилова, по адресу: 199053, Санкт Петербург, Кадетская
линия В.О., дом 5, корпус 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АО «Государственный
оптический институт имени С.И. Вавилова, по адресу: 199053, Санкт Петербург,
Кадетская линия В.О., дом 5, корпус 2 и на сайте:
<http://www.npkgoi.ru/?module=articles&c=Personal&b=7&a=4>

Автореферат разослан «__» _____ 2018 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 999.022.02,
кандидат физико-математических наук

А.Г. Журенков

Общая характеристика работы

В диссертационной работе исследуется влияние процесса наноструктурирования, при лазерном способе осаждения углеродных нанотрубок (УНТ), на прочностные, спектральные и гигроскопические свойства монокристаллов галогенидов щелочных металлов (ГЩМ).

Актуальность темы. Известно, что междисциплинарная взаимосвязь физики, химии, биомедицины, спектроскопии, светотехники ведет к изучению и использованию новых материалов, поиску актуальных методов исследования основных свойств модифицированных наноструктурами систем, в том числе – кристаллических [1-6]. Для таких систем важно возникновение новых, связанных с наномасштабным проявлением, свойств веществ: структурных, оптических, механических. Существенным становится собственно влияние процесса направленного наноструктурирования, за счёт лазерного поверхностного осаждения углеродных наноматериалов, на основные физико-химические свойства важнейших в оптике галогенидов щелочных металлов (ГЩМ). В этом случае можно активировать и проявлять новые особенности гигроскопичных кристаллических тел, что предопределяет актуальность и своевременность темы, а также ведёт к получению новых модифицированных материалов с заданными свойствами. Характеристики полученных материалов находятся в сильной зависимости от условий нанесения данных структур, и могут изменяться в широких пределах.

Расширяющиеся отрасли современной науки, связанные с наноструктурированными материалами, работающими в инфракрасном диапазоне спектра, требуют соответствующей базы, обладающей усовершенствованными физико-химическими свойствами. Некоторые монокристаллы ГЩМ, благодаря расширенному диапазону пропускания и невысоким оптическим потерям, используются в инфракрасной (ИК) - спектроскопии, медицинской техники, оптике световодов (Патент РФ №2465566). Диапазон пропускания является одним из факторов при выборе материала оптического волокна, но важны также и свойства, принципиальные при эксплуатации: стабильность состава, стойкость к влаге при нормальных условиях. Так, например, кювета-световод с торцами из бромида калия KBr, пригодна в качестве волоконно-оптической приставки (“соединителя волокна” с делителем из монокристалла KBr) в ИК-Фурье спектрометре [7] конечно с учетом влагостойкости.

Выделим широко применяемые ГЩМ: KBr, KCl, NaCl. Известно, что щелочно-галогидные кристаллы являются удобными модельными объектами для исследования закономерностей формирования спектральных характеристик в оптике. В диссертационной работе данные кристаллы были выбраны с учетом перспективности их наноструктурирования и последующем получении влагостойкости, улучшенными прочностными характеристиками, спектральным пропусканием без окон поглощения. Заметим, что исследование именно

спектральных характеристик с учетом показателем преломления кристалла и показателем преломления углеродных нанотрубок позволяет найти взаимосвязи и корреляцию между разными физико-химическими свойствами этих систем.

На практике поверхность элементов из монокристаллов часто имеет немалое число недостатков, что проявляется в результате дефектов шлифовки, различных загрязнений, низкой влагостойкости, требующие увеличения диапазона пропускания и улучшения прочностных свойств материалов.

Вышеперечисленные направления реализуются в лаборатории «Фотофизика сред с нанообъектами» АО «ГОИ им. С.И. Вавилова», которые обеспечивают непрерывную последовательность фундаментальных и прикладных исследований по разработке перспективных наноструктурированных материалов с углеродсодержащими частицами. Одной из задач по исследованию процессов наноструктурирования в модельных системах щелочноземельных галогенидов, при лазерном осаждении углеродных нанотрубок и нановолокон, является анализ спектральных характеристик, с тем, чтобы выявить оптимальные параметры оптических элементов для различных функциональных назначений. Развитие современных оптоэлектронных технологий выдвигает требование по созданию новых влагостойких оптических материалов.

Существует также проблема в области лазерной медицины, спектроскопии по разработке каналов доставки аналитических сигналов от исследуемой области на детектор. Известны соединители волокна с делителем из монокристалла KBr с диапазоном работы от 1,28 до 28,6 мкм, но гигроскопичность кристаллов является недостатком.

Таким образом, экспериментальное и теоретическое исследование природы ИК излучения и явлений при его распространении и взаимодействии с кристаллами KBr, KCl, NaCl, а также исследование по влиянию углеродсодержащих частиц на свойства исследуемых материалов, в частности, прочностные, гигроскопические свойства и спектральные характеристики исходной структуры образцов монокристаллов галогенидов щелочных металлов, наноструктурированных углеродными нанотрубками и нановолокнами, – это актуальная задача. Исследование физической природы и новых свойств монокристаллов галогенидов щелочных металлов, в том числе материалов световодов и элементов Фурье-спектрометров, при поверхностной модификации химического состава материалов нанообъектами на примере углеродных нанотрубок (УНТ), с учётом использования воздействия лазерного излучения в инфракрасной области спектра, - определяют актуальность темы и соответствуют паспорту специальности 01.04.05 – Оптика.

Цели и задачи работы. Цель работы - это научное обоснование осаждения углеродных наноструктур: УНТ, нановолокон на

монокристаллы галогенидов щелочных металлов KBr, KCl, NaCl, исследование их прочностных, гигроскопических свойств и спектральных характеристик, для возможного практического применения в оптоэлектронных устройствах ИК - диапазона спектра.

Задачи:

1. Выявить механизмы изменения свойств монокристаллов галогенидов щелочных металлов, структурированных нанообъектами, при воздействии инфракрасного излучения на длине волны 10,6 мкм (CO₂-лазер).

2. Осуществить квантово-химическое моделирование и исследовать электронные свойства границ раздела на основе углеродных нанотрубок и подложки на примере бромида калия KBr.

3. Установить и изучить корреляции между изменением прочностных свойств и спектральных характеристик монокристаллов выбранной группы галогенидов, при условии наноструктурирования их поверхности УНТ.

4. Исследовать функциональные свойства влагоустойчивости с определением угла смачиваемости гидрофильных исследуемых оптических материалов.

Методология и методы исследования:

В диссертационной работе были применены методы оптической спектроскопии, атомно-силовой микроскопии. Для решения ряда задач было использовано квантово-химическое моделирование в программном пакете VASP.

Данные исследования входили в тематический план работы отдела «Фотофизика сред с нанообъектами» АО «ГОИ им. С.И.Вавилова» (нач. отд. д.физ.-мат.н. Н. В. Каманина), проводились при поддержке: проекта ФЦП НТБ, НИР «Модулятор с ПЭВ», Государственный контракт с Департаментом промышленности обычных вооружений, боеприпасов и спецхимии, №11411.1003702.16.004 от 01.04.2011 г.; СЧ ОКР «Наносоатинг-ГОИ» (20122015гг.); грантов РФФИ №10-03-00916-а (2010-2012 гг.) «Синтез и исследование спектральных и прочностных свойств наноструктурированных покрытий, обработанных поверхностной электромагнитной волной» и №13-0300044[8-10]. Частично работа апробировалась в канве исследований по международной программе FP7, Marie Curie Action, Project «BIOMOLEC» (2011-2015 гг.) и при работе по договору с Ариэльским университетом (Израиль), № договора 1703-224 от 29.12.2016г.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Структурирование углеродными нанотрубками поверхности KCl, KBr, NaCl способом лазерного осаждения нанообъектов приводит, в соответствии с физическими особенностями однослойных УНТ и

величиной модуля Юнга порядка 1 ТПа, к росту микротвёрдости, соответственно на 5, 7 и 8%, относительно исходных поверхностей указанной группы ГЦМ.

2. Структурирование углеродными нанотрубками поверхности монокристаллов KCl, KBr, NaCl, способом лазерного осаждения нанообъектов приводит, в соответствии с показателем преломления УНТ на уровне 1.1, к возрастанию пропускания до 5÷7%, относительно исходных поверхностей KCl, KBr, NaCl в диапазоне спектра 300÷600 нм, и не ухудшает пропускание в диапазоне спектра 600÷20000 нм.

3. Структурирование углеродными нанотрубками поверхности KBr, NaCl с использованием лазерного осаждения нанообъектов при условиях относительной влажности ~55%, температуре 25°C, в соответствии с гидрофобными и спектральными свойствами УНТ, приводит к увеличению спектрального пропускания до 7%, по сравнению с исходными KBr и NaCl, в диапазоне 1500÷20000 нм.

4. Структурирование углеродными нанотрубками поверхности KBr, NaCl вызывает увеличение углов смачиваемости в 3.9 раза, подтверждающее тенденцию изменения гидрофильных свойств изученных наноструктурированных кристаллов в сторону их гидрофобности, что связано с встраиванием УНТ в приповерхностные атомарные слои ГЦМ.

5. Установлена и исследована корреляция между изменениями механических и спектральных свойств оптических монокристаллов KCl, KBr, NaCl, структурированных углеродными нанотрубками, показывающая, что изменение на несколько процентов в спектрах априори взаимосвязано с изменением на несколько процентов механической прочности.

Научная новизна.

В данной работе **впервые** решены следующие задачи:

1. Предложена и детально исследована структура на основе УНТ с подложкой бромида калия KBr, показано, что перераспределение электронной плотности непосредственно на границе раздела KBr/УНТ приводит к изменению электронной структуры всего материала посредством формирования дополнительных электронных уровней энергии.

2. Впервые на поверхности исследуемых монокристаллов галогенидов щелочных металлов, применялись одностенные УНТ, как эффективно осаждаемые, при использовании установки для лазерного осаждения.

3. Установлено, что галогениды щелочных металлов KCl, KBr, NaCl с осажденными углеродными нанообъектами, изменяют свои спектральные и механические свойства под воздействием лазерного

излучения на длине волны $\lambda = 10,6$ мкм. Исследованы наноструктурированные монокристаллы на основе KCl, KBr, NaCl, относительно исходных, и выявлено отсутствие окон поглощения с увеличением спектрального пропускания на рабочих длинах волн.

4. Выявлена и изучена корреляция между спектральными характеристиками и прочностными свойствами. Впервые показано, что под воздействием влажной атмосферы на свойства гигроскопичных наноструктурированных монокристаллов - KBr, NaCl, происходит увеличение угла смачиваемости, сравнительно с исходными оптическими монокристаллами, выбранной группы.

Практическая значимость работы. Полученные в диссертации научные результаты имеют следующую практическую значимость, заключающуюся:

1. В модификации элементов и конструкций оптоэлектронных систем, использующих методы наноструктурирования поверхности монокристаллов ГЦМ на основе KBr, KCl, что повышает прочность защитных материалов и элементов световодов; снижает уровень проникающей способности молекул воды в поры гидрофильных материалов; возможно к применению в выходных окнах лазерных резонаторов и для медицинских приборов (Патент РФ №2543694). Следует отметить, что соискатель является соавтором этого патента.

2. В расширении спектрального диапазона функционирования и повышении влагостойкости элементов и устройств, включая модуляционную технику, системы записи оптической информации, элементы световодов и зондов, с использованием монокристаллов KCl, KBr, NaCl.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на следующих российских и зарубежных совещаниях, конференциях, школах: Международный конгресс «Оптика-XXI век», «Фундаментальные проблемы оптики» (СПб, Россия, 2010); Международная материаловедческая конференция YUCOMAT (Херцег-Нови, 2011); Международный форум «Будущее авиации за молодой Россией» (в 2011 году и в 2012 году, Рыбинск, Жуковский, Москва); Международная конференция (Белград, Сербия, декабрь 2012), посвященная новым материалам и технологиям; Международная научная школа по применению сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) в науке, (Ольбургский университет, Дания, август 2013); Материаловедческая израильская конференция ММТ-2014 (28 июля - 01 августа 2014, Ариэль, Израиль), XII Международная конференция «Прикладная Оптика - 2016», г. Санкт-Петербург, (14-18 ноября 2016).

За результаты исследований, представляемых в диссертационной работе, автор имеет диплом 3-й степени в финальном туре конкурса Международного молодежного форума «Будущее авиации за молодой

Россией» в рамках международного салона «Двигатели-2012» с конкурсной работой на тему «Наноструктурированные материалы: перспективы практического использования» (г. Москва, 2012 год).

Также автор, в рамках международного проекта «BIOMOLEC» (FP7 Program, Marie Curie Action, 2012-2015) проходил месячную стажировку в физико-химической лаборатории города Лион, (Франция) и в Силезском Технологическом Университете города Гливице, (Польша), занимаясь исследованием спектральных характеристик некоторых наноструктурированных монокристаллов ГЦМ. Изучение влияния наноструктурирования монокристаллов и их характеристик привнесли новые знания и были полезны автору для написания настоящей работы.

Личный вклад автора. Автор решил поставленные в работе задачи, провел запланированные исследования, осуществил весь комплекс измерений различных свойств исходных и наноструктурированных монокристаллов, таких как спектральный диапазон пропускания монокристаллов на ИК спектрометрах; исследование рельефа наноструктурированных поверхностей, применяя АСМ-анализ; тестирование прочностных характеристик изучаемых ГЦМ; квантово-химическое моделирование на примере монокристалла KBr с УНТ в содружестве с Д. Г. Квашниным (МИСиС, Москва). На основании исследовательских работ получен патент на изобретение. Цель работы, постановка задач, защищаемые положения, основные выводы проведенных исследований и подготовка данных к опубликованию обсуждены и сформулированы совместно с руководителем работы – доктором физико-математических наук Каманиной Н. В. Все теоретические и экспериментальные работы, опубликованные в соавторстве, были сделаны при активном и плодотворном участии автора кандидатской диссертации.

Достоверность подтверждается многократным повторением и независимыми тестированиями структурированных материалов в лабораториях других научных учреждений РФ и зарубежья, а также опубликованием основных результатов работы в журналах из перечня ВАК и цитируемых в базе данных Scopus и Web of Science.

Публикации по диссертационной работе. Основное содержание диссертации отражает экспериментальные и теоретические исследования соискателя, изложенные в **24** научных публикациях в отечественных и зарубежных изданиях, в том числе в **5** статьях из перечня ВАК и в **2** печатных изданиях, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science. Список основных работ представлен в конце автореферата и полностью приведен в конце диссертации.

Структура и объем работы. Диссертация содержит 4 главы, включает 138 страниц, 17 таблиц и 64 рисунка. Список литературы содержит 123 наименования.

Содержание работы

Во **введении** показана актуальность темы и проводимых исследований. Обоснованы и сформулированы задачи и цель работы. Приведены основные положения, выносимые на защиту, представлена научная новизна результатов и практическая значимость работы.

В **первой главе** дано описание наноструктур с акцентом на свойства углеродных нанотрубок (УНТ). Рассмотрены оптические, механические свойства УНТ, способы получения наноматериалов. Отмечено, что при применении наноматериалов для инфракрасной и волоконной оптики значительная часть свойств ИК – волокон и световодных материалов определяются качеством кристаллов, из которых они изготавливаются, а, следовательно, к примеру, качеством наноструктурирования поверхности монокристаллов, чувствительных элементов зондов на торцах гибких оптических волокон, прозрачных в инфракрасном диапазоне.

Рассмотрена широкая группа *методов нанесения покрытий, сочетающая* комплекс химико-физических процессов. Дано описание современного лазерного бесконтактного способа обработки поверхности монокристаллов с осаждением УНТ с прогнозируемым улучшением качества для световодных и других оптических материалов (Патент РФ №2405177, Патент РФ №2543694).

Во **второй главе**, с акцентом на *бесконтактные* лазерные методы нанесения УНТ, более подробно рассмотрен лабораторный метод осаждения нанообъектов при применении лазера ИК-диапазона на длине волны 10,6 микрон. Нанесение УНТ осуществлялась в вакуумной установке с уровнем вакуума $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст.).

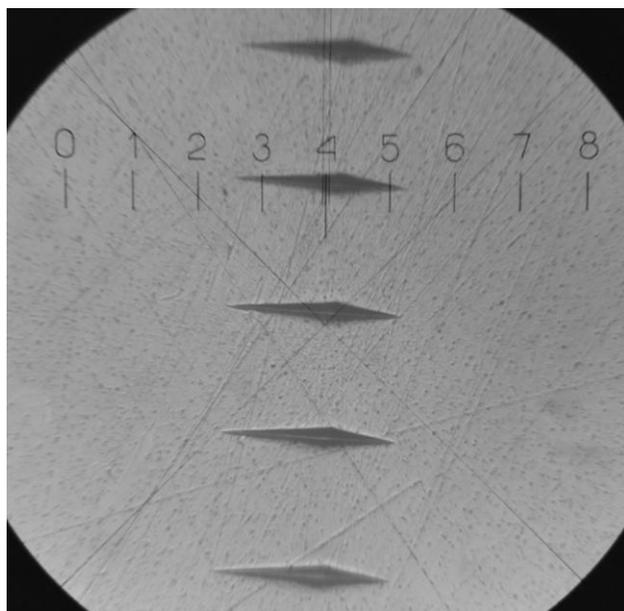
Используя УНТ в качестве нанообъектов, можно получить корреляцию между возрастанием прочностных свойств, (которые при связи поверхности ионных кристаллов с УНТ имеют высокий модуль Юнга), и ростом пропускания монокристаллов (Патент РФ №2405177) - за счёт малого значения показателя преломления осаждаемых УНТ, близком к 1.1. Нанесение УНТ лазерным бесконтактным методом обеспечивает связь с поверхностью монокристалла, минимизирует шероховатости поверхности, в результате изменяются и спектральные свойства наноструктурированного материала. Показано, что нужно учитывать специфику исследования участков поверхностей для наноструктурированных образцов, размером их локальных областей менее 100÷200 нм. Выделены методы химического и структурного анализа, учитывающие особенности наноструктурированных материалов. Известно, что для корректной оценки оптических монокристаллов в разных областях спектра нужен контроль вида спектров пропускания и отсутствие окон поглощения в них, примером может служить образец для инфракрасной спектроскопии (Патент РФ №2465566). При изучении спектральных свойств наноструктурированных монокристаллов в диссертации, для

бесконтактного способа лазерного напыления УНТ на поверхность KBr, KCl, NaCl, предложено выявить влияние процесса наноструктурирования данных образцов на изменение их свойств именно методом ИК-спектроскопии поверхности. Скрупулёзные исследования оптических монокристаллов (Патент РФ №2465566, Патент РФ №2543694) выделяют ИК Фурье-спектроскопию, как наиболее эффективный метод, позволяющий изучать материалы и элементы, в том числе, и для световодов и других компонентов данного класса спектральных и коммуникационных приборов.

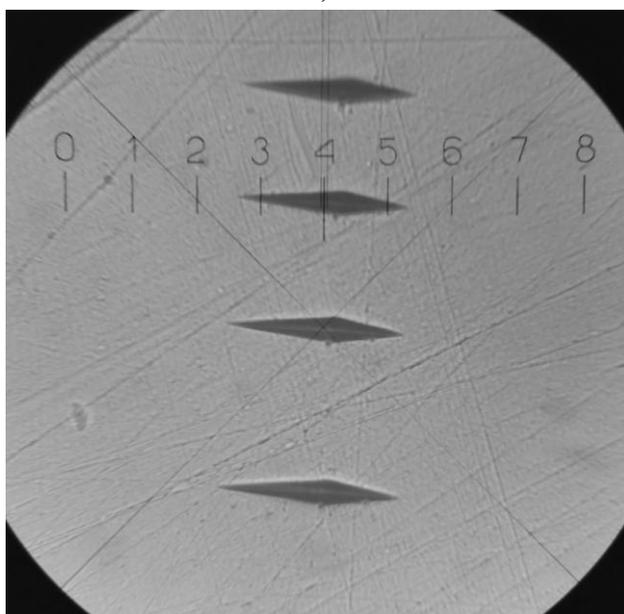
В третьей главе приведены основные методы, расчеты исследования и представлены основные результаты и дано теоретическое объяснение.

Под воздействием лазерного излучения на поверхности монокристаллов осуществлялось образование наносимого наноструктурированного рельефа. Оптимальность процесса данного нанесения, с точки зрения пропускания наноструктурированного монокристалла, зависит от мощности излучения лазера и напряженности электрического поля на сетке, что позволяет осаждать УНТ. При непрерывном лазерном излучении регулируемая напряженность на сетке находилась в диапазоне от 100 до 600 В/см.

Обсуждаются механические характеристики исследуемых монокристаллов с нанесенными УНТ и их спектральные свойства. По известной паспортизированной методике проводилось измерение микротвердости путем вдавливания в модифицированную поверхность алмазного наконечника при постоянной нагрузке для разных материалов (от 2 до 10 г). Определялся размер отпечатка и длина трещин Палмквиста с использованием микротвердомера ПМТ-3 (Россия). Время выдержки под нагрузкой составило 10 с. Для статистического анализа на поверхность образцов наносилось порядка 10 отпечатков индентора, рисунок 1. В таблице 1 показаны данные по изучению микротвердости для различных образцов.



а)



б)

Рисунок 1 - Полученные отпечатки (цена деления 31 микрометр) с исходным материалом - а) и наноструктурированным УНТ материалом KBr - б).

Таблица 1 - Микротвёрдость для разных образцов

Изучаемая система	Среднее значение микротвёрдости, Па×10 ¹⁰ ± СКО	Коэффициент увеличения микротвёрдости, %
Исходный материал NaCl	0,0222 ± 0,0004	8
Наноструктурированный материал NaCl	0,0240 ± 0,0002	
Исходный материал KBr	0,00885 ± 0,0001	7
Наноструктурированный материал KBr	0,00950 ± 0,00007	
Исходный материал KCl	0,01136 ± 0,0002	5
Наноструктурированный материал KCl	0,01193 ± 0,0001	

Методы ИК–спектроскопии достаточно эффективны в *исследовании поверхностных структур* для данных монокристаллов, являющихся элементами ИК-спектрометров. Эффективность обусловлена наличием полос поглощения ИК–излучения из-за возбуждения поверхностных соединений в виде связей С–Br, С–К (Патент РФ №2543694). В результате связи УНТ с поверхностью исследуемых ионных монокристаллов происходит возрастание значений прочностных характеристик нанокompозитов. Анализ исследуемых монокристаллов проводился на Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-08 (Россия) в спектральном диапазоне 2000 ÷ 40000 нм и с использованием спектрофотометров Lambda 950, в спектральном диапазоне 180 ÷ 10000 нм (США).

На рисунке 2 показан общий вид установки для лазерного нанесения УНТ на поверхность исследуемых монокристаллов. В работах лаборатории «Фотофизика сред с нанообъектами» АО «ГОИ им. С.И. Вавилова» (Патент РФ №2355001, Патент РФ №2405177) используется метод нанесения УНТ различной длины в вакууме, под воздействием лазерного излучения на углеродные мишени, помещенные во внешнее постоянное электрическое поле. В данной работе реализована возможность оптимизации геометрических размеров УНТ и размеров элементарной ячейки исследованных материалов, а также модификация разработанных схем с помощью дополнительных элементов регулирования характеристиками излучения, с возможностью управляемого лазерного синтеза ориентированных УНТ.

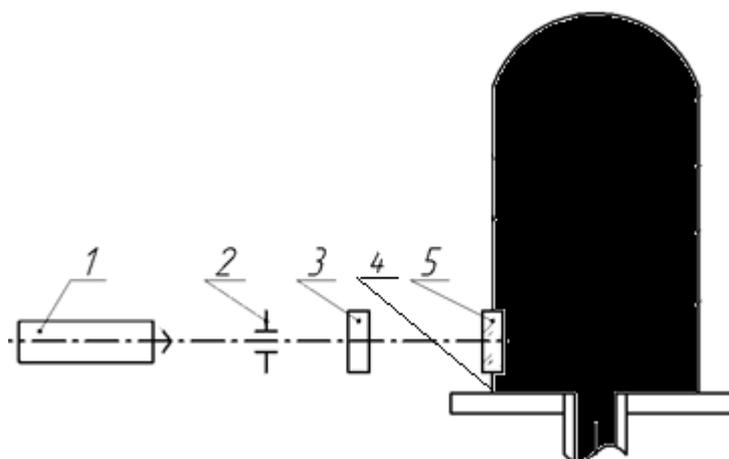


Рисунок 2 - Установка для лазерного нанесения УНТ:
 1 – CO₂-лазер $\lambda=10.6$ мкм, 2 – диафрагма, 3 – затвор, 4 – вакуумный пост (внутри которого образцы, на которые наносятся УНТ), 5 – монокристаллическое окно КСl

В результате оптимизации, для улучшения спектральных характеристик монокристаллов на рисунке 3 показано, что рядом с прозрачной подложкой 2, встраивалась металлическая сетка 3 с размером ячейки 100 мкм.

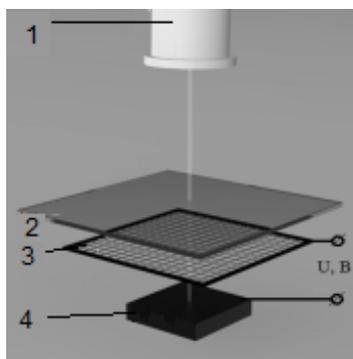


Рисунок 3 - Экспериментальная схема: 1 – CO₂-лазер, 2 – прозрачная подложка (монокристалл), 3 – металлическая сетка, 4 – углеродная мишень.

На рисунке 4 представлен внешний вид одного из типов исследуемых образцов.

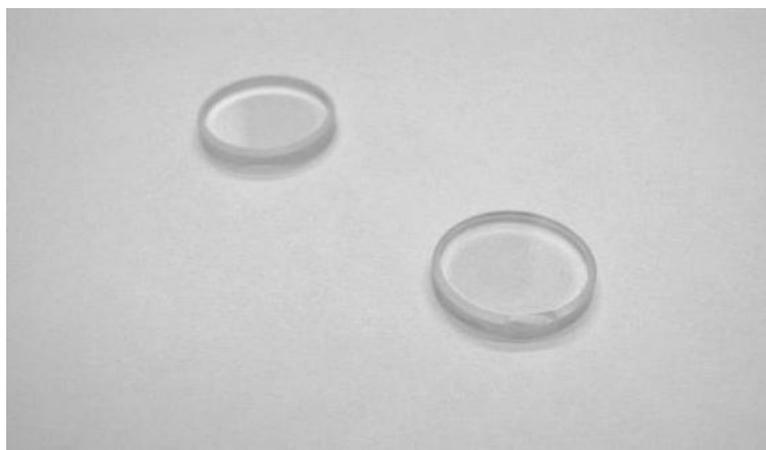


Рисунок 4 - Внешний вид исследуемых образцов

Вид одного из монокристаллов исследуемой группы с областями исследования представлен на рисунке 5; измерялось пропускание, показанное стрелками в областях 1 и 2.

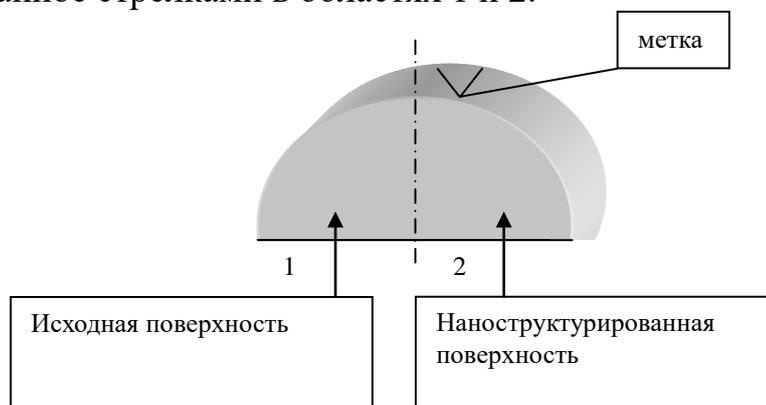


Рисунок 5 - Пример схемы областей исследования оптического материала

На рисунке 6 показаны спектральные свойства в результате структурирования УНТ монокристаллов исследуемой группы на примерах спектра пропускания наноструктурированного и исходного монокристалла КВr. Такой результат интересен для применения в оптико – эмиссионных спектрометрах для защитных окон и других оптических элементах.

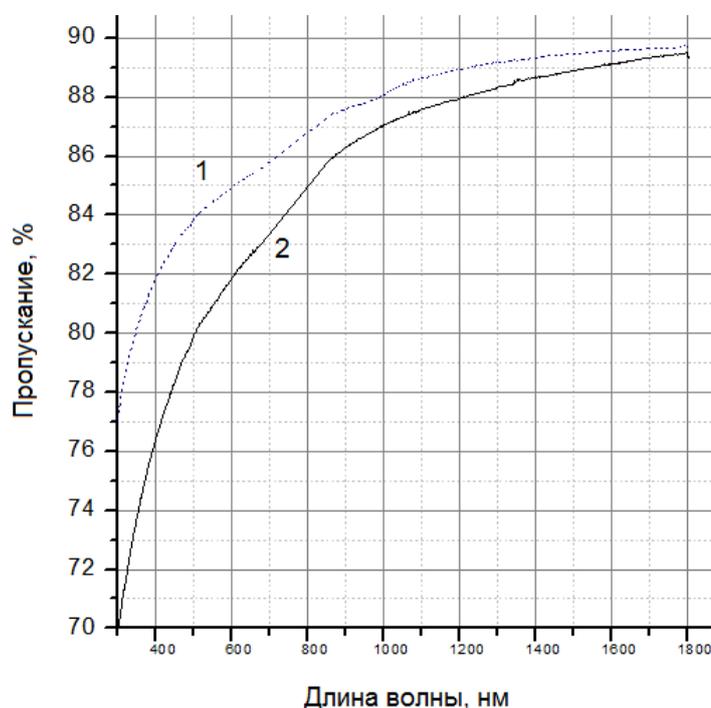


Рисунок 6 - Спектры пропускания монокристалла KBr (кривые 1,2):
исходный монокристалл KBr (2), после нанесения УНТ на поверхность KBr (1)

При изучении механизма присоединения атомов исследуемого материала к основанию УНТ, было использовано моделирование связи одностенной УНТ с поверхностью монокристалла. Удобной системой для установления такой связи среди монокристаллов ГЦМ был материал бромида калия, для которого показана граница раздела KBr/УНТ, на рисунке 7.

Из предшествующих работ (Патент РФ №2355001, Патент РФ №2405177), по более твердому материалу MgF_2 выявлено, что значение энергии, затрачиваемой на процесс сгибания УНТ и на ее последующий отрыв, составляет $\sim 2,2 \times 10^{-20}$ Дж, что в 5 раз больше энергии связи $W_{MgC} = 0,4 \times 10^{-20}$ Дж.

В настоящей же работе, для KBr с энергией связи 350 кДж/моль, выяснилось, что значение энергии, затрачиваемой на процесс сгибания УНТ и ее последующий отрыв, составляет $\sim 1,7 \times 10^{-20}$ Дж, а только на отрыв - в 3 раза меньше. Это объясняет улучшение прочностных свойств при наноструктурировании и вызывает *увеличение прочности покрытия из УНТ, напыленных на поверхность исследуемых монокристаллов, в несколько раз.*

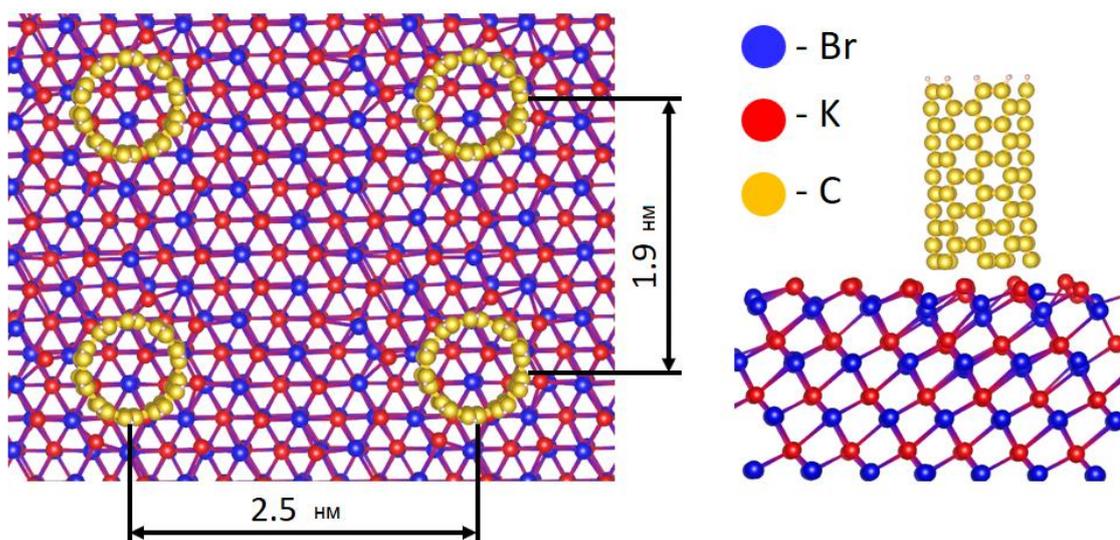


Рисунок 7 - Атомная структура рассматриваемых границ раздела.

В качестве теоретического прогноза изменения свойств ГЦМ, на примере широко известного KBr, были выполнены расчеты электронной плотности на границе раздела KBr/УНТ. Было проведено исследование электронных свойств границ раздела на основе углеродных нанотрубок и подложки из бромида калия.

На рисунке 7 показана атомная структура рассматриваемой границы раздела. Нанотрубки были адсорбированы на поверхность (111) KBr с терминованием поверхности атомами калия (красный цвет) и атомами брома (синий цвет).

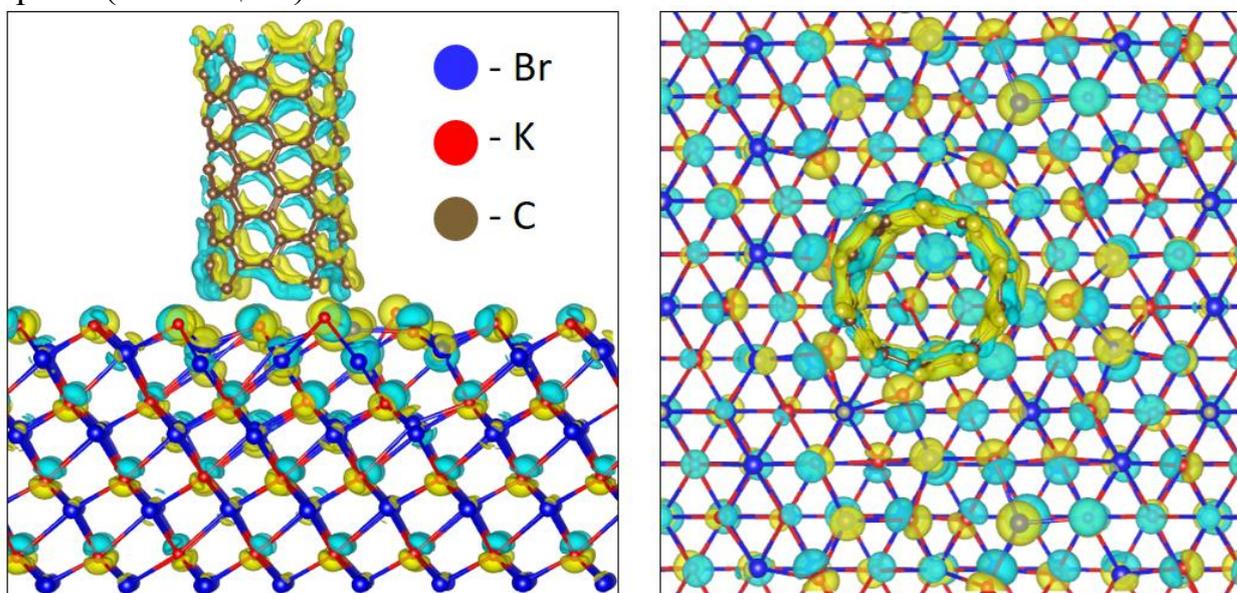


Рисунок 8 - Перераспределение электронной плотности на границе раздела KBr/УНТ.

Моделирование, рисунок 8, было проведено с помощью теории функционала электронной плотности, реализованной в программном пакете VASP [11,12] с использованием базиса присоединенных плоских волн [13]. Голубым и жёлтым цветом обозначены увеличение и уменьшение электронной плотности (отрицательного заряда).

Основываясь на полученных данных можно сделать вывод, что перераспределение электронной плотности непосредственно на границе раздела KBr/УНТ приводит к изменению электронной структуры всего материала посредством формирования дополнительных электронных уровней энергии. Такой анализ коррелирует с данными проведенных экспериментов.

Ранее было показано на простой аналитической модели, что поверхность с нанесенными УНТ действительно выдерживает большие механические нагрузки, чем таковая, но без УНТ. Подобный эффект связан с проявлением специфичности трудноразрушимых С–С связей остова нанотрубок с высокими прочностными характеристиками УНТ с модулем Юнга на уровне 1 ТПа.

В четвертой главе представлено воздействие влажности на монокристаллы ГЦМ, основывающееся на закономерности изменения свойств гигроскопичности монокристаллов, используемых как оптические элементы световодов ИК Фурье-спектрометров из KBr, NaCl.

Визуально при сорбции воды поверхность оптических элементов KBr, NaCl мутнеет. Анализ спектров пропускания показывает, что исходные оптические гигроскопические монокристаллы NaCl (рисунок 9), KBr (рисунок 10) при относительной влажности 30 ÷ 40 % без защитного покрытия остаются с первоначальным пропусканием в течение нескольких часов, и требуют хранения в эксикаторах.

Стоит отметить, что для исключения ошибки в проведении анализа спектральных зависимостей, по торцам монокристаллов, для исключения попадания влаги во время экспериментов, был нанесен влагозащитный лак.

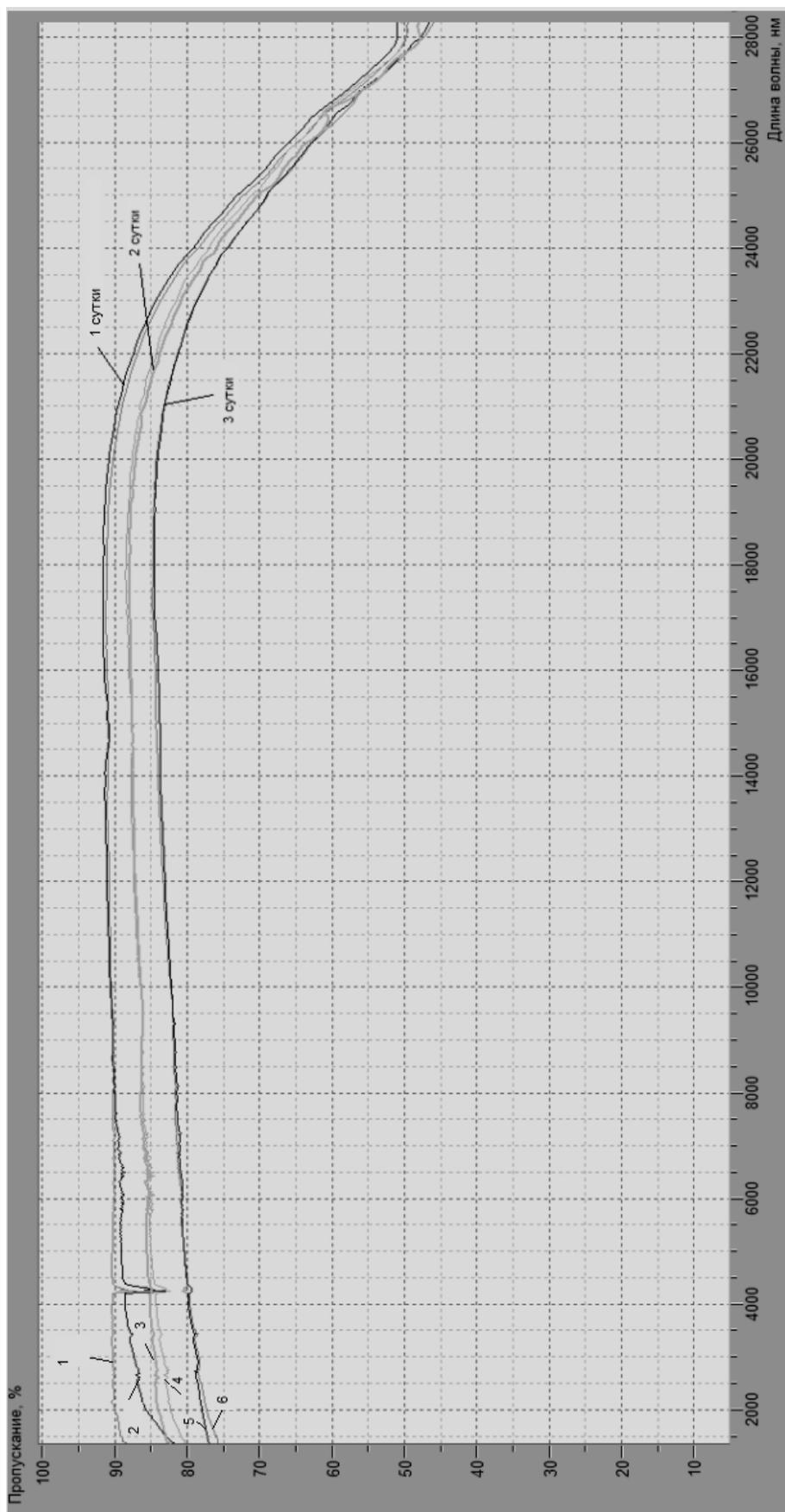


Рисунок 9- Сравнительный график с ИК спектрами пропускания ненаноструктурированного и наноструктурированного образца КВг:

1 - спектр пропускания с нанесенным нанопокрытием с воздействием влаги 1 сутки; 2 - без покрытия перед исследованием; 3 - спектр пропускания с нанесенным нанопокрытием с воздействием влаги 2 суток; 4 - без покрытия через 2 суток; 5 - спектр пропускания с нанесенным нанопокрытием с воздействием влаги 3-14 суток; 6 - без покрытия через 3 суток.

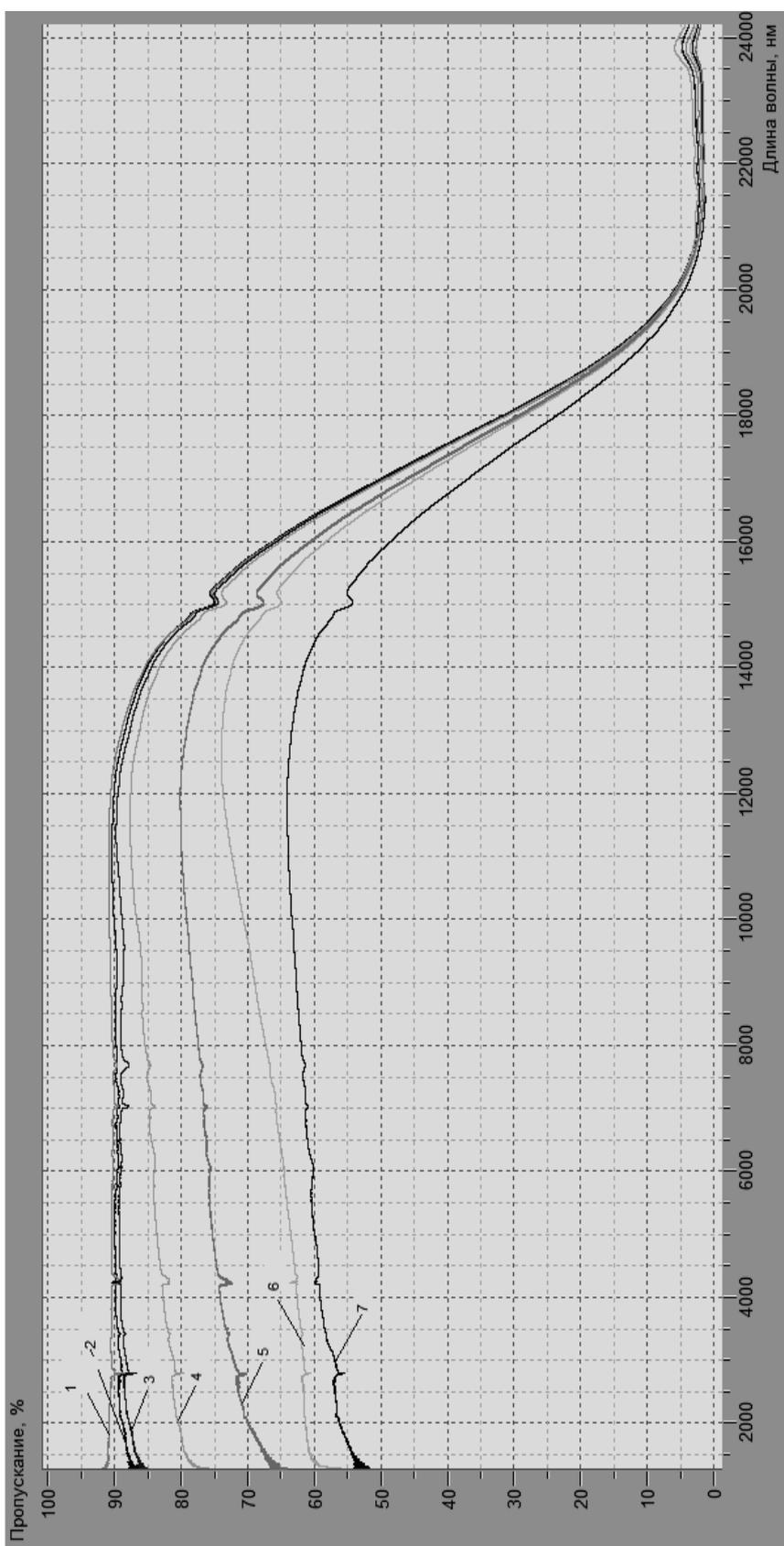


Рисунок 10 - Сравнительный график с ИК спектрами пропускания ненаноструктурированного и наноструктурированного образца NaCl:

1 – без покрытия перед исследованием (чистый образец); 2- спектр пропускания с нанесенным нанопокрытием с воздействием влаги 1 час; 3 - без покрытия с воздействием влаги 1 час; 4- спектр пропускания с нанесенным нанопокрытием с воздействием влаги 24 часа; 5 - без покрытия с воздействием влаги 24 часа; 6 - спектр пропускания с нанесенным нанопокрытием с воздействием влаги 42 часа; 7 - без покрытия с воздействием влаги 42 часа.

В результате контроля гигроскопичных свойств оптических монокристаллов KBr, KCl, NaCl, наноструктурированных УНТ, определены углы смачивания и влагопоглощение. Равновесный краевой угол θ (рисунок 11), вычисляются из условия механического равновесия на линии трехфазного контакта по основным размерам каплей жидкости, наносимых на твердые поверхности монокристаллов:



Рисунок 11 - Капля на твердой поверхности монокристалла

$$\cos\theta = \frac{\delta_{TG} - \delta_{TJ}}{\delta_{JG}}, \quad (1)$$

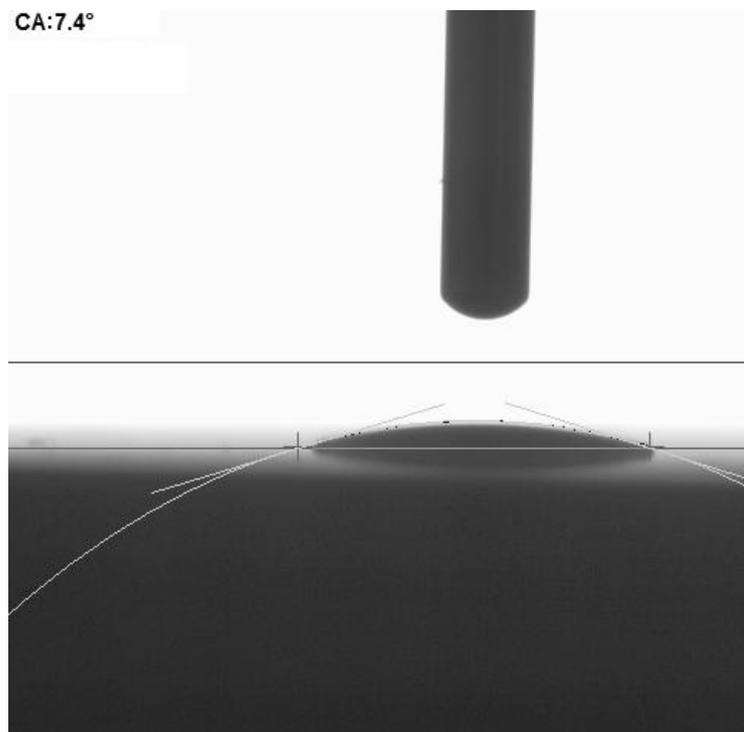
где δ_{TG} , δ_{TJ} , δ_{JG} – удельные свободные поверхностные энергии на границах раздела твердое тело – газ, твердое тело – жидкость и жидкость – газ.

По методу проекции капли θ определяется по радиусу площади с исследуемой поверхностью (r) и высоте (h) капли:

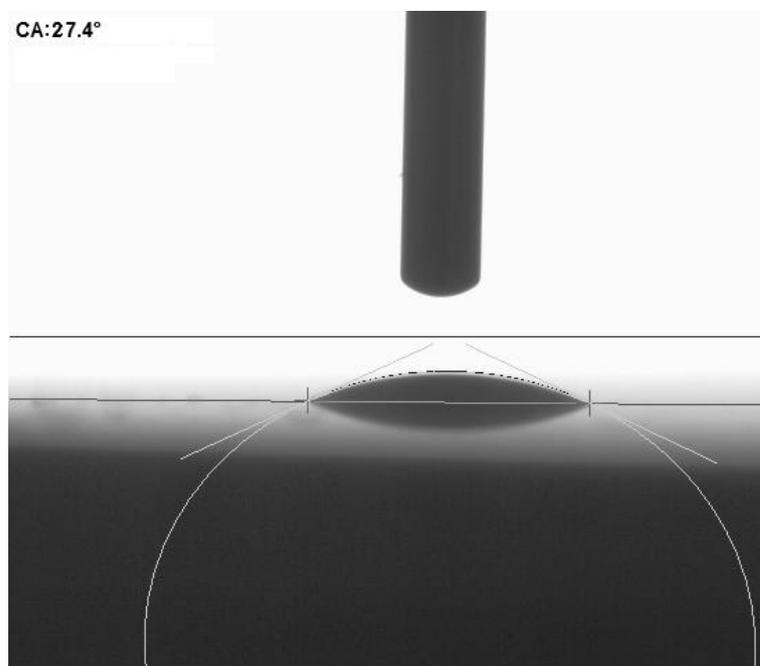
$$\text{при } \theta \geq 90^\circ, \cos\theta = \frac{r^2 - h^2}{r^2 + h^2}; \quad (2)$$

$$\text{при } \theta < 90^\circ, \cos\theta = 1 - h/r. \quad (3)$$

Закономерность увеличения углов смачивания подтверждается результатами регистрации для монокристаллов ГЦМ, соответствующие данные представлены на рисунках 12÷14 а), б). Видно, что углы смачивания увеличились от 3,8 раз до 6,3 раза.

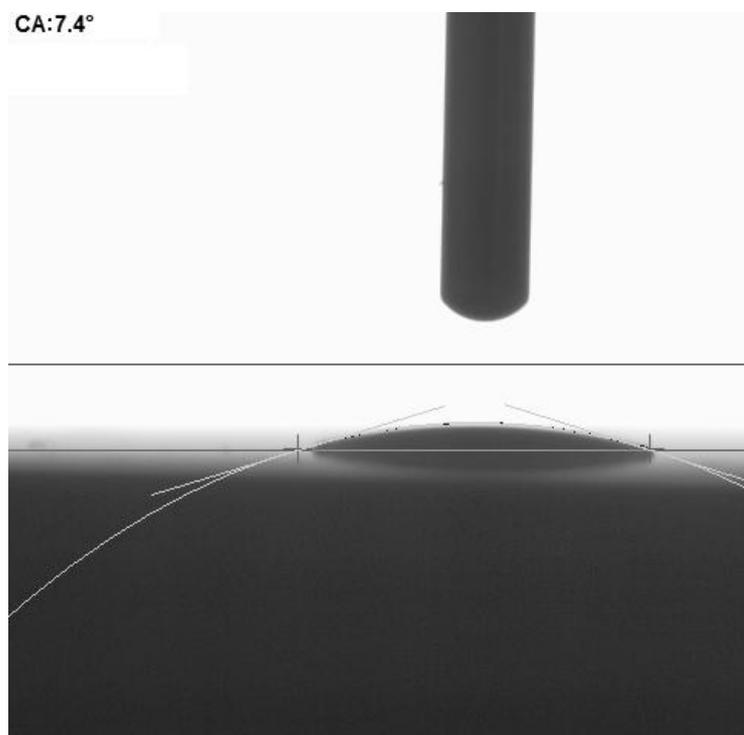


а) исходный материал без покрытия (среднее значения угла смачивания 7.4°);

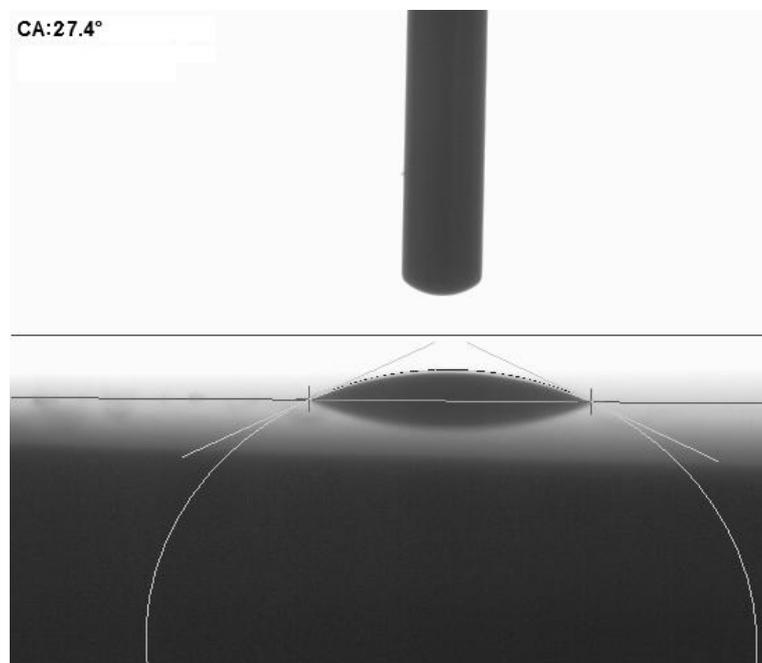


б) с нанесенным покрытием из нанотрубок (среднее значения угла смачивания 27.4°).

Рисунок 12 - Угол смачивания на подложке КВг

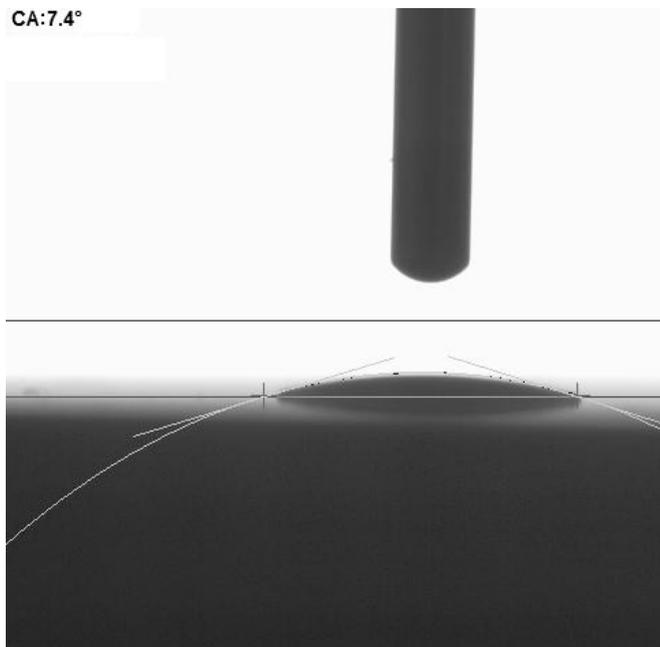


а) исходный материал без покрытия (среднее значения угла смачивания 7.4°);

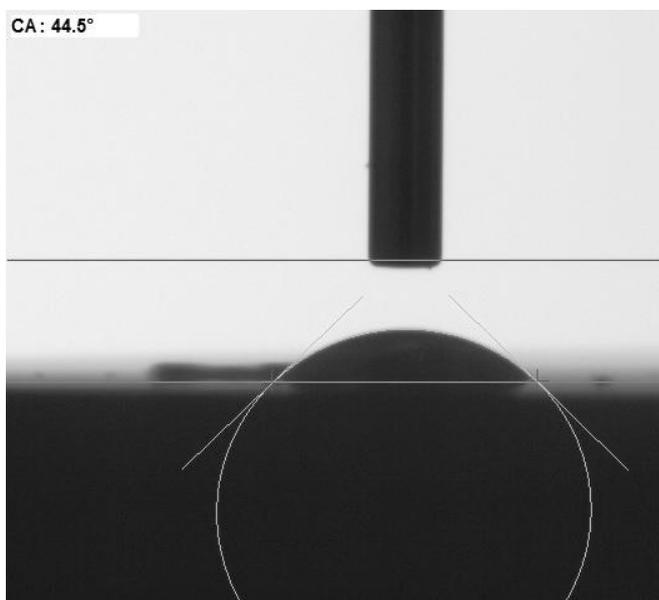


б) с нанесенным покрытием из нанотрубок (среднее значения угла смачивания 27.4°).

Рисунок 13 - Угол смачивания на подложке NaCl



а) исходный материал без покрытия (среднее значения угла смачивания 7.4°);



б) с нанесенным покрытием из нанотрубок (среднее значения угла смачивания 44.5°).

Рисунок 14 - Угол смачивания на подложке КС1

Кроме того, было определено с применением гравиметрического метода влагопоглощение. Монокристаллы выдерживались при постоянной температуре (50°C) и при влажности 95÷98% в течение суток в термокамере. Затем производили взвешивание с точностью 0,001г. Влагопоглощение (α , %) образцов рассчитывали по изменению массы (ΔM), отнесенному к исходной (M).

$$\alpha = \left(\frac{\Delta M}{M} \right) 100 \quad (4)$$

В результате получено влагопоглощение исследуемых образцов (α , %), где видно уменьшение влагопоглощения на 0,53% и 0,51%, соответственно, для наноструктурированных монокристаллов NaCl и KBr относительно исходных монокристаллов.

В заключении делаются выводы по данной работе, систематизируется вклад каждой главы в окончательный результат, прогнозируется использование наноструктурированных монокристаллов в технике и биомедицине.

Основные результаты и выводы диссертации

В результате проведенного исследования

1. Проведено исследование микротвердости структурированных и неструктурированных УНТ поверхностей монокристаллов KBr, NaCl, KCl. Показано, что структурирование УНТ поверхности данных ГЦМ приводит к увеличению микротвёрдости относительно исходных поверхностей, соответственно на 7, 8, 5%.

2. Установлено возрастание пропускания наноструктурированных KBr и NaCl до 7%, относительно исходных матриц, в области 1500÷20000 нм. На основании проведенных исследований экспериментально изучены гигроскопичные и спектральные свойства наноструктурированных оптических монокристаллов.

3. Установлено, что наноструктурирование УНТ ведет, относительно исходных материалов, к возрастанию пропускания материалов указанной группы ГЦМ в диапазоне 300÷600 нм 5÷7%, а на длинах волн 600÷20000 нм - не ухудшается. Это связано с процессом «зашлифовывания» неровностей поверхностей, что улучшает спектральные свойства структурированных УНТ монокристаллов на основе KBr, NaCl, KCl в диапазоне от 0,3 до 25 мкм.

4. Найдено увеличение значений углов смачивания в 3,9 раза, а также уменьшение влагопоглощения на 0,5%, которое означает, что нанопокрывание изменяет свойства гидрофобности элементов; дает возможность применения УНТ в качестве защитного покрытия для ГЦМ KBr, NaCl и KCl.

5. Найдена корреляция между изменением прочностных и спектральных свойств исследованных KBr, NaCl, KCl, определяемая результатом взаимодействия УНТ с приповерхностными слоями исходных материалов, что приводит к «зашлифовыванию» дефектов поверхности. Составлены таблицы сравнения по спектральным и прочностным свойствам. Указаны перспективы применения углеродных нанообъектов, например, УНТ, для оптимизации микротвёрдости, спектров отражения и пропускания группы гигроскопичных монокристаллов. Перспективы использования определённо видны в ИК Фурье - спектрометрах с элементами световодов, в улучшении стабильности 100-процентной линии

спектра, в улучшении влагозащищённости приборов при их эксплуатации во влажной атмосфере. УНТ перспективны в качестве защитно-гидрофобных покрытий для KBr, NaCl, KCl.

б. Построена атомная структура рассматриваемой в диссертации границы раздела KBr/CNT. Перераспределение электронной плотности непосредственно на границе раздела KBr/УНТ приводит к изменению электронной структуры всего материала посредством формирования дополнительных электронных уровней энергии.

Выполненные эксперименты, проведённые расчёты вносят вклад в развитие представлений о природе свойств наноматериалов, её взаимосвязи с кристаллическим строением, химическим составом и размерностью наноструктур. Анализ данных позволяет рекомендовать исследованные наноструктурированные материалы для целей самолётостроения, космической отрасли, лазерной техники, автомобилестроения, дисплейной техники, биомедицины, а также для оптимизации свойств устройств, где используются световодные компоненты.

Список литературных источников:

1. Борн, М. Основы оптики. / М. Борн, Э. Вольф // Наука, 1973. - с. 720.
2. Воронкова, Е.М. Оптические материалы для инфракрасной техники / Е.М. Воронкова, Б.Н. Гречушников, Г.И. Дистлер, И.П. Петров // М.: Наука, 1965. - 335 с.
3. Каманина, Н.В. Повышение поверхностной механической прочности "мягких" материалов УФ и ИК диапазонов спектра, и увеличение их спектра пропускания: модельная система MgF_2 – нанотрубки, / Н.В. Каманина, К.Ю. Богданов, П.Я. Васильев, В.И. Студенов // Оптический журнал, т.77, - №2, 2010. - с. 84-86.
4. Каманина, Н.В. Применение нанотехнологий в оптике: о возможности увеличении прозрачности и поверхностной механической прочности материалов УФ и ИК диапазонов спектра, / Н.В. Каманина, П.Я. Васильев., В.И. Студенов // Оптический журнал, Т. 75, № 12. 2008. - с. 57–60.
5. Каманина, Н.В. Особенности наноструктурированных покрытий при использовании лазерной технологии и ориентированных углеродных нанотрубок / Н.В. Каманина, П.Я. Васильев., В.И. Студенов // Письма в ЖТФ, Т. 37, вып.3 № 1. 2011. - с. 23–29.
6. Kamanina N.V. Influence of the Nanostructures on the Surface and Bulk Physical Properties of Materials / N.V. Kamanina, N.A. Shurpo, S.V. Likhomanova, S.V. Serov, P.Y. Vasilyev, V.G. Pogareva, V.I. Studenov, D.P. Uskokovic // Acta Physica Polonica A,- 2011.- Vol. 120. No. 2. - Pages 256-259.

7. Девярых, Г.Г. Волоконные световоды с малыми оптическими потерями / Г.Г. Девярых, Е. М. Дианов // "Вестник АН СССР", 1981, М 10. - с. 54.
8. McEwan K., Hollins R./Two-photon-induced excited-state absorption in liquid crystal media // Proc. SPIE 1994 Vol. 2229 p. 122-130
9. Plimpton, S. / Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. // *J. Comput. Phys.* 117, 1–19 (1995).
10. Tersoff, J./ Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. // *Phys. Rev. B* 39, 5566–5568 (1989).
11. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total– energy calculations using a plane–wave basis set / G. Kresse, J. Furthmuller // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54. – P. 11169—11186.
12. Kresse, G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmuller // *Comput. Mater. Sci.* 6 – 1996. – P. 15—50.
13. Blöchl, P. E . Projector augmented–wave method / P. E. Blöchl // *Phys. Rev.* – 1994. – V. 50, N 24. – P. 17953—17979.

Список основных публикаций по теме диссертации в журналах, входящих в перечень ВАК и международные базы цитирования:

1. Кужаков, П.В. Наноструктурированные покрытия и рельеф для ЖК-элементов на основе углеродных нанотрубок / Н.А. Шурпо, С.В. Лихоманова, С.В. Серов, Д.Н. Тимонин, П.В. Кужаков, Н.В. Каманина // *Вестник РГАТУ.* – 2011. – №2 (20). — С.47-50.
2. Кужаков, П.В. Исследование влияния результата наноструктурирования поверхности на спектр отражения и микротвёрдость KBr и BaF₂ / П.В. Кужаков, Н.В. Каманина // *Учёные записки Петрозаводского государственного университета, серия Естественные и технические науки.* – 2012.- №6 (127), с. 99-100.
3. Кужаков, П.В. Спектральные исследования и смачиваемость монокристаллов бромида калия, хлорида натрия, фторида магния при наноструктурировании / П.В. Кужаков, Н.В. Каманина // *Оптика и спектроскопия,* - 2014, - Т.117. №4. С.134-137.
4. Kamanina, N.V. Nanostructured materials and their optical features / N. V. Kamanina, P. V. Kuzhakov, S. V. Serov, A. A. Kukharchik., A. A. Petlitsyn, O. V. Barinov, M. F. Borkovskii, N. M. Kozhevnikov, F. Kajzar// *Proc. SPIE* - 2013. - P.8622.
5. Защитное покрытие для гигроскопичных оптических материалов, на основе лазерно-осаждаемых углеродных нанотрубок для целей оптоэлектроники и медицинской техники / Н. В. Каманина, П. В. Кужаков, П. Я. Васильев // Патент на изобретение. – RUS 2543694 - 10.03.2015.
6. Kamanina, N.V. Photorefractive, photoconductive, dynamic features and interfaces of the optical materials modified with nanoobjects, / N.V. Kamanina, P.V. Kuzhakov, S.V. Likhomanova, I. Rau, F. Kajzar // *Nonlinear Optics Quantum Optics, Volume 45, Issue 4,* - 2014. - Pages 283-292.

7. Kamanina, N.V. Structural, optical and mechanical properties of nanostructured inorganic materials: Possible applications in biomedicine N.V Kamanina., A. A, Kukharchik P.V., Kuzhakov Y.A., Zubtsova C., Andraud F. Kajzar //Nonlinear Optics Quantum Optics, Volume 47, Issue 1-3, - 2015. - Pages 131-138.

Список публикаций в других изданиях:

8. Кужаков, П.В. Изменение оптических свойств наноструктурированных поверхностей / Н.В. Каманина, П.В. Кужаков// Сборник трудов Международной конференции и семинаров. Т.1. «Оптика-2011» Т.2. «Терагерцовая оптика и спектроскопия», «Оптические метаматериалы, фотонные кристаллы и наноструктуры» Т.3. Школа по метаматериалам и наноструктурам. Санкт-Петербург. Под ред. проф. В.Г. Беспалова, проф. С.А. Козлова. – СПб: НИУИТМО – 2011. - С. 625-630.

9. Кужаков, П.В. Наноструктурированные покрытия и рельеф для ЖК-элементов на основе углеродных нанотрубок / Н.А. Шурпо, С.В. Лихоманова, С.В. Серов, Д.Н. Тимонин, П.В. Кужаков // Материалы Международного Молодежного форума «Будущее авиации за молодой Россией» - 2011. - С. 82-86.

10. Кужаков, П.В. Наноструктурированные материалы: перспективы практического использования / Н.А. Шурпо, С.В. Лихоманова, С.В. Серов, О.В. Баринов, М.Ф. Борковский, П.В. Кужаков, Д.Н. Тимонин// Материалы Международного Молодежного форума «Будущее авиации за молодой Россией», - 2012. - С. 29-35,

11. Кужаков, П.В. Исследование влияния процесса наноструктурирования поверхности на спектр отражения оптического материала KBr / П.В. Кужаков, Н.В. Каманина // Сборник трудов I конференции молодых учёных «Будущее оптики» - 2012. - С.45-47.

12. Kamanina, N.V. Nanostructured materials based on the organic and the inorganic systems / N.V. Kamanina, P.V. Kuzhakov, P.Ya. Vasilyev, V.I. Studeonov// Fourteenth annual conference YUCOMAT-2012, Herceg Novi, Montenegro, - 2012 - P.10.

13. Kuzhakov, P.V. Study of the carbon nanotubes influence on the reflectance spectrum and the microhardness of KBr, BaF₂ / P.V Kuzhakov, Kamanina N.V.// The Eleventh Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering And The First European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage, Belgrade – 2012.- P. 75.

14. Кужаков, П.В. Исследование влияния процесса наноструктурирования поверхности на спектры пропускания и отражения бромида калия / П.В. Кужаков // Наноматериалы и нанотехнологии. 2012. - № 3. С. 3-7.

15. Kamanina, N.V. Polyimide-fullerene nanostructured materials for nonlinear optics and solar energy applications / N.V. Kamanina, S.V. Serov, N.A. Shurpo, S.V. Likhomanova D.N. Timonin P.V. Kuzhakov и др. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics – 2012. – №8. – P. 1538-1542.

16. Кужаков, П.В. Влияние влажной атмосферы на спектр пропускания и угол смачивания монокристалла бромида калия при наноструктурировании/ П.В. Кужаков, Н.В. Каманина //, Сборник трудов II конференции молодых учёных «Будущее оптики» - 2013. - С. 57-58.
17. Kamanina, N.V. Unique influence of the nanostructurization on the optical features of the material / N.V. Kamanina, P.V. Kuzhakov, C. Andraud, F. Kajzar// Proceed. of the 8th MMT-2014 conference - 2014.- P.2.38-2.42.
18. Kamanina, N.V. Nano-structured conducting layers based on ITO and their modified properties/ N.V. Kamanina, A. A. Kukharchik, P.V. Kuzhakov, P. Ya. Vasilyev// Proceed of the Fourteenth Israeli - Russian Bi-National Workshop 2015 “The optimization of the composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials”, - 2015 - P.115-118.
19. Кужаков, П.В. Наноструктурированные материалы: перспективы практического использования / Н.А. Шурпо, С.В. Лихоманова, С.В. Серов, П.В. Кужаков, А.А. Кухарчик и др. // Вестник РГАТУ. – 2012. – № 2 (23). С. 34-37.
20. Кужаков, П.В. Наноструктурированный рельеф для гомеотропной ориентации жидкокристаллических молекул и возможности его изучения разными методами / А.А. Кухарчик, П.В. Кужаков, Н.В. Каманина // Жидкие кристаллы и их практическое использование. –2013. - Вып.3, С.45-53.
21. Каманина, Н.В. Структурные, спектральные и фоторефрактивные свойства нано и биоструктурированных органических материалов, включая жидкие кристаллы / Н.В. Каманина, Ю.А. Зубцова, Н.А. Шурпо, С.В. Серов, А.А. Кухарчик, П.В. Кужаков // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2014. – Т. 14. № 1. С. 5-12.
22. Каманина, Н.В. Влияние процесса структурирования объёма и поверхности материалов, включая жидкие кристаллы, на спектральные, структурные и фоторефрактивные свойства / Н.В. Каманина, А.А. Кухарчик, П.В. Кужаков, Ю.А. Зубцова С.В. Лихоманова, Шурпо Н.А. и др. // Вестник МГОУ. Серия: Физика- Математика. –2015. – № 2. С. 75-89.
23. Каманина, Н.В. Модификация углеродными нанотрубками проводящего ITO–слоя для ориентированных жидких кристаллов в электрооптических устройствах преобразования оптической информации / Н.В. Каманина, П.В. Кужаков, А.А. Кухарчик, Ю.А. Зубцова, Р.О. Степанов, Н.В. Барышников // Жидкие кристаллы и их практическое использование, - 2015,- Т.15, №3. С. 109-118.
24. Kuzhakov, P.V. Nano-Coatings for Optical Elements of Emission and Fourier-Spectrometers / P.V.Kuzhakov, P.Y.Vasilyev, N.V. Kamanina // *Industrial laboratory. Diagnostics of materials.* - 2017. - 83(8). - Pages 39-42. (In Russ.)

