

УДК 539.12.04, 621.378.325

Ю. М. Нікіфоров, Б. П. Ковалюк, В. Б. Гладьо,

О. А. Маньовська

Тернопільський національний технічний університет імені
Івана Пулюя

ВПРОВАДЖЕННЯ НАНОТРУБОК В ТВЕРДОТІЛЬНУ МАТРИЦЮ ЗА ДОПОМОГОЮ ПОТУЖНОГО ЛАЗЕРА ІЗ МОДУЛЬОВАНОЮ ДОБРОТНІСТЮ

В роботі наведено експериментальні результати впровадження вуглецевих нанотрубок в алюмінієву підкладку та їх аналіз на основі електронної мікроскопії поверхні до та після опромінення та комп'ютерного моделювання температурного поля при опроміненні лазерними імпульсами в прозорому конденсованому середовищі.

Вуглецеві нанотрубки-перспективні матеріали, що широко вивчаються для застосування в різноманітних задачах мікромеханіки, біології та електроніки [1-3]. В нанотехнології поруч із електродуговим та сфокусованим сонячним методом термічного розпилення графіту для отримання нанотрубок застосовують лазерне опромінення графітової поверхні в атмосфері буферного газу. Впровадження (імплантація) нанотрубок в матрицю - важлива проблема для подальшого їх практичного використання. Одним із відомих методів такої імплантації є метод ультразвукового впровадження. При цьому матриця, в яку вводять нанотрубки, знаходиться в рідкому стані [4]. В процесі впровадження важливу роль відіграє кавітаційний ефект і пов'язане з цим виникнення ударної хвилі.

Представляє інтерес дослідження ефекту впровадження вуглецевих нанотрубок в твердотільні матриці із різними фізичними параметрами за допомогою лазера в режимі модульованої добротності, який є не тільки джерелом тепла, що дозволяє перевести матрицю в рідкий стан, але і ударної хвилі. При цьому слід також зауважити, що використання лазерів для впровадження вуглецевих нанотрубок в матеріали стимулює проведення теоретичних розрахунків температурних полів матеріалів, які зазнали опромінення потужними лазерними імпульсами в прозорому конденсованому середовищі, а розвиток методів лазерного формування об'ємних структур із нанотрубками є актуальною задачею [5].

Дана робота присвячена експериментальному дослідженню впровадження вуглецевих нанотрубок в підкладки із алюмінію та фторопласту і комп'ютерному моделюванню процесів опромінення лазером при наявності прозорого конденсованого середовища (ПКС).

Методика та результати експерименту.

Опромінення здійснювалось при кімнатній температурі неодимовим лазером, що працював в режимі модульованої добротності, при густині потоку $\sim 10^9$ Вт/см² через прозоре конденсоване середовище (ПКС), що забезпечувало підвищення тиску плазми. Опромінюваний зразок являв собою сандвіч: ПКС, нанотрубки, підкладка. При цьому обов'язково забезпечувався надійний акустичний контакт між усіма складовими утвореного сандвіча.

Світлотехнічна установка (лазер ГОС 1001 із LiF затвором), яка дозволяє опромінювати значну площу при великій густині потоку енергії, була оснащена спеціально розробленими приставками у відповідності до вимог проведення експерименту та контролю параметрів технологічного процесу. Для запису сигналу

використовується осцилограф з пам'яттю або персональний комп'ютер. Різноманітність швидкоплинних процесів при лазерному впливі на матеріали (фотоэффект, термоелектричний ефект, тензоефект, ударно-хвильовий вплив) свідчить про важливість синхронізації запуску апаратури із моментом генерації лазерного імпульсу. В процесі виконання даної роботи розроблено оптичну систему запуску, основними елементами якої служать кремнієвий фотодіод з великою площею робочої поверхні, розміщений в спеціальному корпусі та оптоволоконний кабель (світловод). На рис. 1 представлено приймальну частину системи.

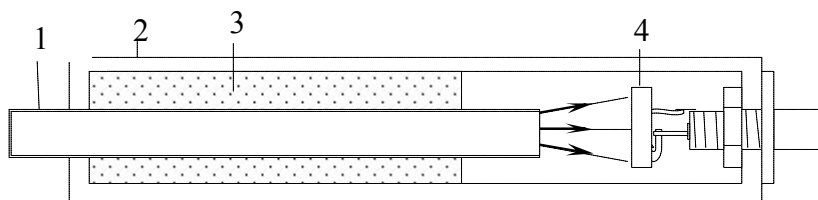


Рис. 1. Приймальна частина оптичної системи синхронізації запуску осцилографа:

1 - оптоволоконний кабель; 2 - корпус; 3 - кріплення; 4 - фотодіод; 5 - роз'єм

Оптоволоконний кабель довжиною 1,5 м закріплювався безпосередньо біля опроміненого зразка. Інтенсивність випромінювання, що поступає на світловод регулювалась нейтральними світлофільтрами та поляризатором, розташованими перед вхідним отвором світловоду.

Для мінімізації затримки сигналу за рахунок паразитної ємності приймальна частина оптичної системи кріпилась безпосередньо на записуючому осцилографі із пам'яттю.

На електронному мікроскопі PEM106-M досліджува-

лась поверхня зразків (до та після опромінення) і впровадження нанотрубок та їх розподіл по поверхні, а також свічення поверхні при її бомбардуванні електронами.

На (рис. 2а - 2е) представлено електронну мікроскопію поверхні підкладки із незахищеного алюмінію (після опромінення на повітрі) при різних збільшеннях.

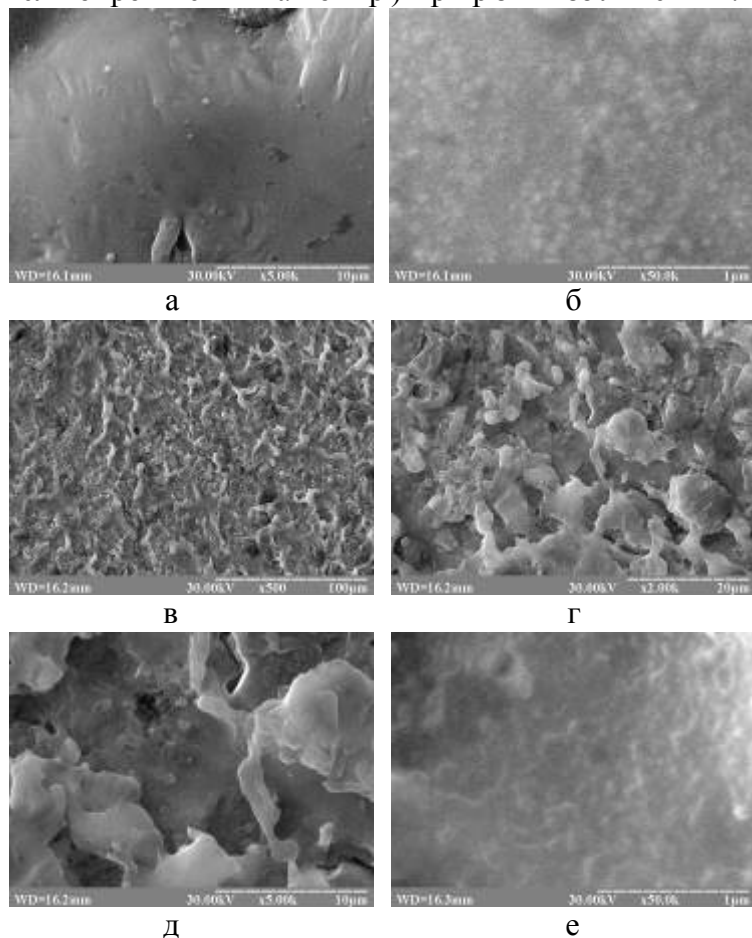


Рис. 2. Електронна мікроскопія поверхні підкладки при різних збільшеннях

Експерименти показали, що:

1. При збільшенні до 5 тис. раз в центрі опромінена область виглядає рівномірно оплавленою і гладкою. При збільшенні в 50 тис. раз видно, що рельєф поверхні являє собою періодичні структури ямкоподібної або циліндричної форми із діаметром 50-100 нм і глибиною до 10 нм. (Останнє випливає із того, що вторинні електрони, за допомогою яких сформовано зображення, мають саме таку граничну глибину виходу). При цьому слід нагадати, що довжина хвилі неодимового лазера є 1060 нм. Таким чином структури, що утворились, не являються наслідком інтерференції світла.

2. На краю області опромінення при збільшенні від 200 до 1000 раз видно напливи, періодичні ввізерунки, пори. Збільшення в 50 тис. раз дає ту саму картину рельєфу, що і в центрі (рис. 2 б,е) у вигляді напливів та ввізерунків.

Загальний рельєф поверхні при опроміненні меншим за величиною густини потоку енергії лазера частково відрізняється, але в цілому - подібний до попереднього.

Поверхня зразка (алюмінієва підкладка із нанотрубками) після опромінення представлена на рис. 3.

На фоні поверхні алюмінію видно вуглецеві нанотрубки з різною глибиною вплавлення (збільшення 10000 раз), вплавлені нанотрубки, а також свічення окремих областей поверхні в місцях розміщення нанотрубок. При менших збільшеннях (5000 раз) на алюмінієвій підкладці видно нанотрубки у вигляді пуху. Картина поверхні зразка різко також відмінна від тої, що спостерігалась при тих самих умовах експерименту від поверхні алюмінію, опроміненого в органічній рідині і яка могла б розкластись при нагріванні із утворенням на поверхні підкладки вуглецю (толуолі).

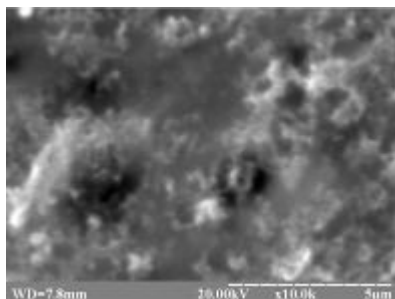


Рис. 3. Поверхня алюмінієвої підкладки із впровадженими нанотрубками.

Розподіл нанотрубок по поверхні – нерівномірний. Це підтверджується і за визначеним хімічним складом поверхні зразка до і після опромінення через ПКС, що проводився за допомогою приставки ЭДАР на електронному мікроскопі РЕМ-106 М. При цьому визначався розподіл елементів на поверхні алюмінієвої підкладки в 25 точках вздовж лінії довжиною 120 мкм, повторно підтверджений при вимірюванні хімічного складу в точках вздовж лінії довжиною 403 мкм.

Виявлено, що розподіл вуглецю в опроміненіх зонах залежить від умов опромінення та густини потоку енергії і складає від 11,5 до 15 % в центрі зони опромінення. В неопроміненій зоні (підкладка алюмінію) середній вміст вуглецю складав 0,7-0,8 % (знято по 25 точках). Максимальні значення вмісту вуглецю були отримані тільки в двох із 25 точок і становили 1,3 – 1,4 %.

Аналіз результатів. Як відомо, лазерний імпульс, який генерується при роботі лазера в режимі модульованої добротності при високих густинах потоку, потрапляючи на поверхню мішені, викликає швидко випаровування поверхні оброблюваного зразка і утворення плазми.

Із фізичних міркувань випливає, що при наявності прозорого конденсованого середовища (ПКС) згусток плазми не відривається миттєво, а продовжує певний час процес нагрівання оброблюваного зразка, одночасно створюючи тиск плазми на зразок. Тобто теплове джерело, що являє собою лазерний імпульс в режимі модульованої добротності, в реальності не відповідає миттєвій дії джерела. Незважаючи на це, в багатьох випадках для спрощення процесів обчислення джерело імпульсу розглядають як миттєве [6].

Експерименти по впровадженню вуглецевих нанотрубок в твердотільну підкладку підтверджують, що дію лазерного потужного імпульсу в режимі модульованої добротності в таких експериментах (опромінення в ПКС) не можна описувати як дію миттєвого теплового джерела.

Нами була розроблена спеціальна програма для комп'ютерного моделювання процесу впровадження вуглецевих нанотрубок в матеріал під дією лазерних ударних хвиль. Вона містить декілька етапів та включає графічний, аналітичний та числовий методи. На першому етапі проводиться розрахунок температурного поля в матеріалі під дією лазерного імпульсу в режимі генерації ударної хвилі. На другому — врахування впливу ПКС на впровадження вуглецевих нанотрубок в матеріал. При цьому слід враховувати форму джерела, розподіл енергії між ПКС та оброблюваним зразком, тривалість дії джерела теплової енергії. В залежності від етапу джерелом енергії є лазерний імпульс (трикутної, трапецієвидної або прямокутної форми) чи плазма, утворена внаслідок дії лазерного випромінювання.

Програма побудована на основі теорії, створеної академіком Рикалінім, про фіктивні джерела, які можуть мати довільну форму. При цьому джерела можуть бути різними. Часово-енергетична структура фіктивного

джерела залежить від типу джерела концентрованого потоку енергії (лазерний, електронний пучок, згусток плазми).

З фізичних міркувань впливає важливість моменту включення фіктивного джерела. Він залежить від моделі, яка приймається після аналізу всіх процесів, що відбуваються при опроміненні.

Моделювання процесу опромінення для наших експериментальних умов показало, якщо б шари нанотрубок були суцільними, і щільно прилягали один до другого, то найнижчі шари нанотрубок, які знаходяться в безпосередньому контакті із алюмінієвою матрицею, не повинні прогрітись. Однак, це протиречить картині, що спостерігалась на експерименті.

Тому при аналізі процесу впровадження нанотрубок було враховано насипний характер нанотрубок і можливість проникнення, внаслідок цього лазерного випромінення безпосередньо на поверхню підкладки. Крім того, вуглецеві нанотрубки неоднорідно розподілені по товщині зразка, тому окремі їх шари зміщені один відносно іншого і мають, таким чином, неоднакову кількість нанотрубок. Тому саме розігрівання поверхні підкладки при впровадженні нанотрубок відіграє первинну роль. При обчисленні енергії E , яка потрапляє на підкладку нами було прийнято $E = kE_{noz}$, де k — коефіцієнт послаблення. Вважаємо, що він в першому наближенні визначається відношенням експериментально визначеного значення густини насипаних вуглецевих нанотрубок до густини вуглецю:

$$k = \frac{\rho_{вуг. нанотрубок}}{\rho_C}$$

Обчислення показують, що внаслідок значних відмінностей теплофізичних властивостей алюмінієвої

підкладки та вуглецевих нанотрубок (наприклад, за час нагрівання вуглецевих нанотрубок товщиною 2 мкм, а в експериментах вона складала на порядок більшу величину, шар алюмінію товщиною 7 мкм прогріється до температури плавлення). В результаті для початку плавлення поверхні алюмінію достатньо 5% енергії лазерного імпульсу, що застосований в наших експериментах.

Із обчислень випливає, що за час 1-2 нс верхній шар нанотрубок досягає температури плазми і тиск при цьому підвищується значно вище атмосферного. Верхній шар нанотрубок внаслідок обмеження прозорим конденсованим середовищем розлігається в радіальних напрямках, паралельних поверхні зразка, а впровадження нанотрубок в алюмінієву підкладку відбувається саме при одночасному нагріванні нанотрубок і підкладки та дії тиску плазми, обмеженої прозорим конденсованим середовищем, на верхній шар нанотрубок. Певна кількість нанотрубок вплавлялась в алюмінієву підкладку при опроміненні на повітрі, але при таких же умовах опромінення в експериментах із фторопластовою підкладкою впровадження нанотрубок не спостерігалось. Оскільки коефіцієнт поглинання фторопласту порядку метра, то вся енергія лазерного імпульсу поглинається в об'ємі фторопластової підкладки, а нагрівання її поверхні практично відсутнє. Імпульс тиску при опроміненні на повітрі недостатній для впровадження нанотрубок у фторопластову матрицю. Слід відмітити, що в той же час при опроміненні в ПКС деяка невелика кількість нанотрубок під впливом тиску плазми вводиться у фторопластову матрицю. Дослідження термо е.р.с. алюмінієвої матриці з нанотрубками при кімнатній температурі відносно термозонда із нікелю показали, що дані структури мають величину коефіцієнта термо е.р.с. в

1,2-1,4 рази більшу, ніж у алюмінієвої підкладки відносно того самого термозонда.

Висновки.

1. Опромінення в прозорому конденсованому середовищі лазером в режимі модульованої добротності може бути використано для впровадження нанотрубок в металеву матрицю.

2. Виявлено різницю при впровадженні нанотрубок в підкладку із різним коефіцієнтами поглинання лазерного випромінювання.

3. Розроблена нами програма комп'ютерного моделювання при опроміненні в ПКС відповідає умовам експерименту по впровадженню нанотрубок в твердотільну підкладку.

Література:

1. А.В.Елецкий. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе. // Успехи физических наук.— 2007.— Т177 (3). — С. 233 - 274

2. Бочаров Г.С. Влияние экранировки на эмиссионные характеристики холодных полевых катодов на основе углеродных нанотрубок / Бочаров Г.С., Елецкий А.В. // Журнал Теоретической Физики.— 2005. - Т. 75. - С. 126-130

3. І. В. Короташ. Виявлення ефекту гігантського поглинання мікрохвильового поглинання в структурах вуглецевих нанотрубок / І. В. Короташ, М. М. Нищенко, Е. М. Руденко, О. І. Ржешевська, Г.П. Приходько, Н.А. Гаврилюк. // Металофізика и новітні технології.— 2006. — №4 — С. 545.

4. Б.М.Гинзбург / Влияние многостенных нанотрубок на деформационные кривые при растяжении полиморфных аморфнокристаллических термопластов /

Б.М.Гинзбург, Ш.Туйчиев, Д.Рашидов, С.Х.Табаров, П.И.Иващенко // Письма в Журнал Теоретической Физики. — 2010. — Т.36, в1.— С.54-57.

5. Агеева С.А. Исследование нанотрубочных 3D композитов, полученных под воздействием лазерного излучения / Агеева С.А. Бобринецкий И.И., Конов В.И., Неволин В.К. и др. // Квантовая электроника . — 2009. — Т.39.4. — С. 337-341.

6. Кузяков Ю.Я. Компьютерное моделирование абляции под воздействием наносекундного лазерного импульса на графитовую пластинку / Кузяков Ю.Я., Трофимов И.А., Широков И.Я. // Журнал Теоретической Физики.— 2005.— Т.78. Вип.2. —С.14-19.