

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 535

ПОВЫШЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ “МЯГКИХ” МАТЕРИАЛОВ УФ И ИК ДИАПАЗОНОВ СПЕКТРА И УВЕЛИЧЕНИЕ ИХ СПЕКТРА ПРОПУСКАНИЯ: МОДЕЛЬНАЯ СИСТЕМА MgF_2 -НАНОТРУБКИ

© 2010 г. Н. В. Каманина*, доктор физ.-мат. наук; К. Ю. Богданов**, канд. физ.-мат. наук;
П. Я. Васильев*; В. И. Студенов*; канд. физ.-мат. наук

* НПК “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

** ГОУ лицей № 1586, Москва

E-mail: nvkamanina@mail.ru

На примере модельной системы фторид магния – одностенные нанотрубки кратко рассмотрены прочностные и спектральные особенности указанной структуры при лазерном осаждении углеродных нанотрубок, ориентированных в электрическом поле напряженностью $100\text{--}200\text{ В см}^{-1}$. Приводится рассчитанное соотношение сил, необходимых для изгиба углеродной нанотрубки и для отрыва последней, ковалентно связанной с матричной подложкой, от поверхности. Показаны спектральные изменения модифицированной структуры на длине волны 126 нм .

Коды OCIS: 310.1620, 310.6860, 160.0160, 160.3710.

Поступила в редакцию 12.05.2009.

Открытые в 1991 году углеродные нанотрубки используются в различных областях науки и техники, в том числе, для модификации физико-химических, структурных, механических и иных свойств матричных органических и неорганических материалов [1]. Необыкновенно высокие прочностные параметры данных углеродных нанообъектов, обладающих модулем Юнга в диапазоне $0,32\text{--}1,47\text{ ТПа}$ [2] (при этом теоретический предел составляет $0,5\text{--}5,5\text{ ТПа}$), позволили исследователям активно использовать углеродные нанотрубки для модификации неорганических материалов. В этой связи наши исследования по улучшению поверхностной механической прочности (при условии сохранения, или даже улучшения спектра пропускания “мягких” материалов УФ и ИК диапазонов), при использовании углеродных нанотрубок, начатые в публикациях [3, 4], занимают свою нишу и требуют дальнейшего объяснения и развития. Напомним, что мы использовали метод лазерного осаждения нанообъектов. Источником излучения служил квазинепрерывный щелевой CO_2 -лазер с p -поляризованным излучением на длине волны $10,6\text{ мкм}$ мощностью 30 Вт . В зависимости от материала подложки проводилась дополнительная обработка матричной структу-

ры поверхностной электромагнитной волной. Кроме того, углеродные нанотрубки в процессе нанесения были ориентированы в электрическом поле напряженностью $100\text{--}200\text{ В см}^{-1}$.

В данном кратком сообщении предлагается модель, с помощью которой были оценены силы, необходимые для изгиба и отрыва углеродной нанотрубки, ковалентно связанной с поверхностью, например, фторида магния. На рисунке показана возможная картина “привязки” одностенной углеродной нанотрубки к поверхности

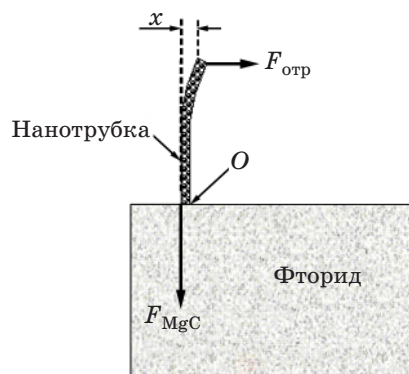


Рис.1. Картина “привязки” углеродной нанотрубки к поверхности фторида магния.

материала. Чтобы разрушить поверхность, покрытую слоем нанотрубок, необходимо сначала оторвать этот слой от поверхности материала, поэтому общая энергия, необходимая для разрушения верхнего слоя поверхности с нанотрубками, будет равна сумме энергии $W_{\text{отр}}$, затраченной на отрыв слоя нанотрубок от поверхности фторида, и энергии $W_{\text{разр}}$, идущей на разрушение самой поверхности фторида магния. Поскольку нами ранее было показано [3, 4], что нанотрубки, нанесенные на поверхность фторидов, значительно увеличивают прочность этой поверхности, из этого следует, что значения $W_{\text{отр}}$ и $W_{\text{разр}}$ представляют собой величины одного порядка. При попытке оторвать слой нанотрубок, с учетом силы трения параллельно поверхности фторида, необходимо сначала деформировать трубки, а потом оторвать их от подложки. Поэтому $W_{\text{отр}}$ состоит из энергии упругой деформации трубки $W_{\text{упр}}$ под действием силы, приложенной к свободному концу, и энергии разрыва ковалентных связей молекулы MgC – W_{MgC} .

Оценим соотношение вышеупомянутых сил. Сначала оценим силу $F_{\text{отр}}$, которую нужно приложить к свободному концу нанотрубки, чтобы оторвать ее от подложки из фторида магния. Пусть длина нанотрубки L , радиус r , а сила, при которой рвется связь MgC , равна F_{MgC} . Из условия равенства моментов сил относительно точки O (см. рисунок) получаем

$$F_{\text{MgC}} 2r = F_{\text{отр}} L \Rightarrow F_{\text{отр}} = F_{\text{MgC}} 2r/L. \quad (1)$$

Силу F_{MgC} можно оценить, зная длину связи в молекуле $L_{\text{MgC}} = 207$ пм и энергию этой связи $W_{\text{MgC}} \approx 250$ кДж/моль. Используя методику, описанную в [5], можно показать, что

$$\begin{aligned} F_{\text{MgC}} &\approx \frac{W_{\text{MgC}}}{L_{\text{MgC}}} \frac{1}{N_A} = \\ &= \frac{250 \times 10^3}{207 \times 10^{-12} \cdot 6 \times 10^{23}} = 2 \text{ нН}, \end{aligned} \quad (2)$$

где N_A – число Авогадро.

Учитывая, что средний радиус r нанотрубки составлял около 4 нм, а средняя длина L – около 50 нм, подставляем в (1) эти значения и значение F_{MgC} из (2), что в результате дает

$$F_{\text{отр}} \approx 0,3 \text{ нН}. \quad (3)$$

Таким образом, из (3) следует, что горизонтальная сила, приложенная к незакрепленному концу вертикальной нанотрубки, прикрепленной к фториду магния, отрывает ее, если она больше 0,3 нН.

Оценим теперь энергию деформации углеродной нанотрубки, предшествующую ее отрыву. Известно, что сила $F_{\text{отр}}$, действующая на трубку, и ее деформация x , связаны соотношением

$$F_{\text{отр}} = \frac{3E \cdot I}{L^3} x, \quad (4)$$

где E – модуль Юнга трубки, L – ее длина, а I – момент инерции ее поперечного сечения. Из (4) следует, что энергия упругой деформации такой трубки определяется как

$$W_{\text{упр}} = \frac{3EI}{2L^3} x^2. \quad (5)$$

Чтобы вычислить $W_{\text{упр}}$, предшествующую отрыву нанотрубки, надо знать деформацию $x_{\text{отр}}$, при которой происходит отрыв трубки от подложки. Из (4) следует, что

$$x_{\text{отр}} = \frac{F_{\text{отр}} L^3}{3EI}. \quad (6)$$

Подставляя в (5) $x = x_{\text{отр}}$ из (6), получаем значение требуемой энергии

$$W_{\text{упр}} = \frac{1}{6} \frac{F_{\text{отр}}^2 L^3}{EI}. \quad (7)$$

Воспользуемся значением модуля Юнга для углеродных нанотрубок $E = 1,5$ ТПа из публикации [6]. Из той же публикации возьмем способ вычисления момента инерции поперечного сечения I углеродной нанотрубки

$$I = \pi r^3 \Delta r, \quad (8)$$

где Δr – толщина стенки однослойной нанотрубки, равная 0,34 нм. Подставляя (8) в (7), для $r = 4$ нм и $L = 50$ нм получаем

$$W_{\text{упр}} = \frac{1}{6} \frac{F_{\text{отр}}^2 L^3}{E \pi r^3 \Delta r} = 1,8 \times 10^{-20} \text{ Дж}. \quad (9)$$

Сравним $W_{\text{упр}}$ с энергией, необходимой для разрыва ковалентных связей, например между атомом углерода и магния ($W_{\text{MgC}} \approx 250$ кДж/моль). Следует заметить, что энергии всех ковалентных связей находятся в диапазоне 150–600 кДж/моль. Разделив W_{MgC} на число Авогадро, получим

$$W_{\text{MgC}} = 0,4 \times 10^{-20} \text{ Дж}. \quad (10)$$

Из (9) и (10) следует, что на процесс сгибания нанотрубки и ее последующий отрыв необходимо затратить $2,2 \times 10^{-20}$ Дж, а на простой отрыв – в 5 раз меньше. Данный факт как раз и объясняет увеличение прочности покрытия из углеродных

Сравнительные данные по пропусканию подложек фторида магния до и после нанесения углеродных нанотрубок

Номер образца MgF ₂	Пропускание образца, %	
	до нанесения углеродных нанотрубок	после нанесения углеродных нанотрубок
1	61,8	66,6
2	63,6	69
3	54,5	65,8
4	58,1	67,5
5	50,9	65

нанотрубок, нанесенных на поверхность материалов, в несколько раз.

Обратим внимание на то обстоятельство, что, следуя проведению спектральных исследований, начатых в работах [3, 4], нами получены также новые результаты по пропусканию фторида магния на длине волны 126 нм. В таблице приведены соответствующие значения. Заметим, что образцы 1–5 были выбраны случайным образом после проведения серии опытов по лазерному осаждению углеродных нанотрубок при одинаковых температурных режимах отжига и одинаковой мощности излучения CO₂-лазера.

Полученные данные не противоречат модели ковалентной “привязки” нанотрубок к поверхности матричного материала, что подтверждается и

квантово-химическим анализом [4], и связаны, по-видимому, с выравниванием рефрактивных параметров углеродных нанотрубок и фторида.

Работа выполнена при частичной поддержке НИР “Огранка” и “Огранка-2” (из средств НПК “ТОИ им. С.И. Вавилова”), гранта МНТЦ ИРР А-1484 (2007–2009 гг.). Авторы благодарят сотрудника НПК “ТОИ им. С.И. Вавилова” Г.А. Волкову за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Robertson J.* Realistic applications of CNTs // *Materialtoday*. 2004. October 2004. P. 46–52.
2. *Namila S., Chandra N., Shet C.* Mechanical behavior of functionalized nanotubes // *Chemical Physics Letters*. 2004. V. 387. P. 247–252.
3. *Каманина Н.В., Васильев П.Я., Студенов В.И., Усанов Ю.Е.* Упрочнение прозрачных проводящих покрытий и “мягких” материалов ИК диапазона спектра при применении нанотехнологий // *Оптический журнал*. 2008. Т. 75. № 1. С. 83–84.
4. *Каманина Н.В., Васильев П.Я., Студенов В.И.* Применение нанотехнологий в оптике: о возможном увеличении прозрачности и повышении поверхностной механической прочности материалов УФ и ИК диапазонов спектра // *Оптический журнал*. 2008. Т. 75. № 12. С. 57–60.
5. http://www.nanometer.ru/2009/03/19/nanotubes_145296.html
6. *Пул – мл. Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. Москва.: Техносфера, 2007. 119 с.