

А. В. БЕЛИКОВ, А. В. СКРИПНИК, Н. А. ЗУЛИНА

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР И ИХ СВОЙСТВА

Продемонстрирована возможность нанесения на поверхность твердых тел, в том числе биологической природы, покрытий, содержащих наноразмерные углеродные структуры, формируемые в результате эмиссии, в атмосфере воздуха, углерода из графита при воздействии на его поверхность миллисекундных импульсов излучения Glass:Yb, Er-лазера.

Ключевые слова: наноразмерные углеродные структуры, Glass:Yb, Er-лазер, эмиссия, энергия, импульс излучения, микротвердость, покрытие, ортофосфорная кислота.

Введение. Современные технологии трудно представить без использования материалов, свойства поверхностей которых формируются в результате нанесения на них различных покрытий. Покрытия могут выполнять декоративную, защитную и другие функции [1]. Особую значимость имеют покрытия, содержащие наноструктуры [2]. Подобные покрытия могут существенным образом влиять на оптические, химические, прочностные и другие свойства материалов [3]. Углеродные наноструктуры, обладая хорошим средством с биологическими материалами, используются при создании искусственных органов, имплантатов и т.д. [4]. Существенным ограничением для широкого применения покрытий, содержащих наноструктуры, является необходимость создания специальных условий для их формирования. Наибольшее распространение получили химические, механические, электродуговые, плазменные, магнетронные и лазерные методы создания наноструктур [5, 6]. Лазерные методы отличаются простотой реализации, однако требуют помещения образца и мишени в инертную атмосферу, препятствующую окислению продуктов лазерного разрушения мишени. Окисление происходит в процессе перемещения продуктов, образованных в результате действия „короткого“ наносекундного лазерного импульса, от мишени к образцу. Необходимость использования инертных сред исключает возможность нанесения покрытий, содержащих наноструктуры на поверхности ряда материалов, например, биологической природы. В работе [7] впервые описывается способ создания покрытий, содержащих углеродные наноструктуры, с использованием „длинного“ миллисекундного лазерного импульса. Энергия этого импульса применяется не только для разрушения материала мишени, но и для разрушения частиц, покидающих мишень в процессе их движения к образцу. Разрушение частиц затрудняет доступ воздуха к их поверхности, тем самым снижая окисление.

В настоящей статье рассматривается метод создания покрытий, содержащих углеродные наноструктуры, с использованием миллисекундных импульсов Glass:Yb, Er-лазера с длиной волны излучения $\lambda=1,54$ мкм. Представлены результаты исследования с помощью высокоскоростной видеосъемки процесса переноса частиц от мишени к подложке. С использованием методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР) и рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа изучено строение этих покрытий. Исследовано влияние покрытия, содержащего графитизированные наноструктуры, на микротвердость и кислотную резистентность дентина и эмали зуба человека.

Синтез покрытий. В качестве исходного материала для получения углеродных наноструктур были использованы графит особой чистоты (ОСЧ) „ЕС-2“ (с долей примеси менее 0,69 %) и графитсодержащий композит, состоящий из графита и природной глины (~50 %), основными химическими компонентами которой являются SiO_2 , Al_2O_3 и H_2O , а также в меньших количествах Fe_2O_3 , FeO , CaO , K_2O , CO_2 , MgO , Na_2O и TiO_2 [8].

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Образцы графита, подвергавшиеся лазерному воздействию, представляли собой стержни диаметром 6 мм и длиной 50 мм. Лазерное излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием $f'=29$ мм на боковую поверхность графитового стержня.

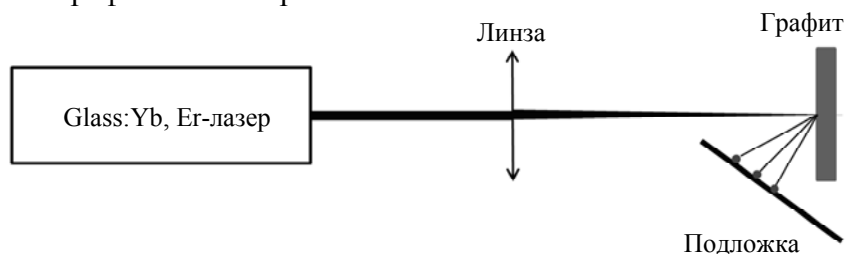


Рис. 1

В качестве источника излучения использовался импульсный Glass:Yb, Er-лазер с длиной волны излучения 1,54 мкм, работающий в режиме свободной генерации. Частота следования лазерных импульсов составляла величину порядка 0,2 Гц, длительность импульса (τ) по высоте 30 ± 1 мс, энергия импульса порядка 0,7 Дж при облучении графитсодержащего композита и порядка 3,0 Дж при облучении спектрально чистого графита, диаметр пучка лазерного излучения на поверхности образцов был равен $1,10 \pm 0,05$ мм.

В результате воздействия импульсов лазерного излучения на графитовый стержень формировался эрозионный факел из продуктов лазерного разрушения исходного материала. Данный процесс сопровождался звуковыми и световыми эффектами. Продукты лазерного разрушения осаждались на поверхность подложки, расположенной под графитовым стержнем, вдоль направления лазерного излучения. Материалом подложки были либо металл, либо твердые ткани зуба (эмаль, дентин).

Высокоскоростная видеосъемка эрозионного факела. Эрозионные факелы, формируемые в процессе лазерного облучения исходных графитовых материалов, были зарегистрированы с помощью высокоскоростной видеокамеры “FASTCAM SA4” (компании “Photron”, Япония) с временным разрешением 50 000 кадров/с, что позволило оценить скорость движения фрагментов (частиц) эрозионного факела и определить основные этапы процесса воздействия излучения Glass:Yb, Er-лазера на исходный материал (графитсодержащий композит, ОСЧ-графит). Фотоизображения эрозионного факела на различных этапах процесса представлены на рис. 2, где a — v — области воздействия лазерного излучения на графитсодержащий композит, z — e — на ОСЧ-графит: в начальный момент воздействия при $\tau=20$ мкс (a , z); при интенсивном удалении материала с поверхности при $\tau=15$ мс (b , d); по окончании воздействия, $\tau=30$ мс (v , e).

Эрозионные факелы, формируемые при лазерном воздействии на исследуемые материалы, различаются по цвету и однородности: при лазерном воздействии на графитсодержащий композит регистрируется неоднородный эрозионный факел, образованный, вероятно, частицами примеси; эрозионный факел, формируемый в процессе лазерного разрушения ОСЧ-графита, имеет однородную структуру.

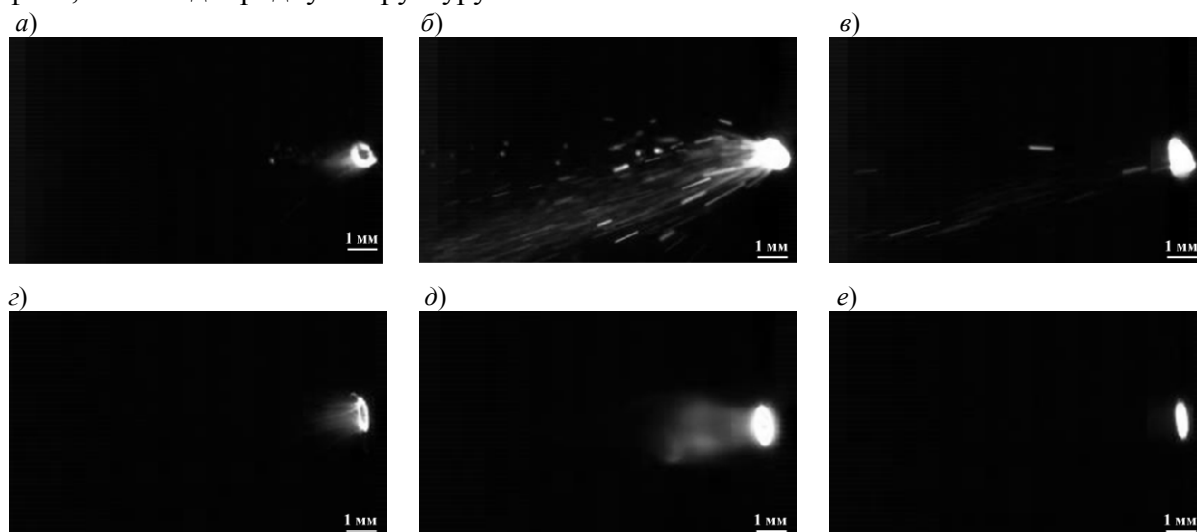


Рис. 2

Процесс воздействия лазерного излучения на оба материала можно разложить на три этапа: на первом этапе происходит аккумуляция лазерной энергии исходным материалом; на втором этапе наблюдается интенсивное удаление исходного материала (эрозионный факел); на третьем этапе эрозионный факел „затухает“ по окончании лазерного воздействия. В экспериментах были определены продолжительность второго этапа и средние скорости движения фрагментов (частиц) эрозионного факела. Так, частицы начинают покидать поверхность образца (для обоих типов исходного материала) спустя 10—20 мкс после начала лазерного воздействия и формируют эрозионный факел. Интенсивное свечение эрозионного факела наблюдается при лазерном воздействии на графитсодержащий композит в течение 20 ± 1 мс, а при воздействии на ОСЧ-графит — в течение 22 ± 1 мс. Далее интенсивность свечения эрозионного факела уменьшается и регистрируется только равномерное свечение поверхности образца. Было установлено, что средняя скорость движения частиц, удаляемых с поверхности графитсодержащего композита, достигает $1,5 \pm 0,2$ м/с, а с поверхности ОСЧ-графита — $3,0 \pm 0,5$ м/с.

Можно предположить, что при лазерном разрушении графитсодержащего композита в формирование покрытия вносят вклад следующие процессы: образование и осаждение на подложке отдельных крупных частиц (~ 1 мкм) исходного материала; образование и осаждение на подложке частиц эрозионного факела, размер которых уменьшается в процессе их горения в поле лазерного излучения при перемещении от исходного материала к подложке; осаждение на подложке продуктов горения частиц эрозионного факела.

В случае же с ОСЧ-графитом более вероятны следующие процессы:

- разрушение вещества исходного материала на отдельные атомы, молекулы или их соединения как в жидком, так и в твердом состоянии, т.е. формирование рабочего пара в результате тепловой десорбции атомов и молекул;

- расширение рабочего пара, т.е. процесс изменения состояния, при котором увеличивается его объем с одновременным уменьшением давления;

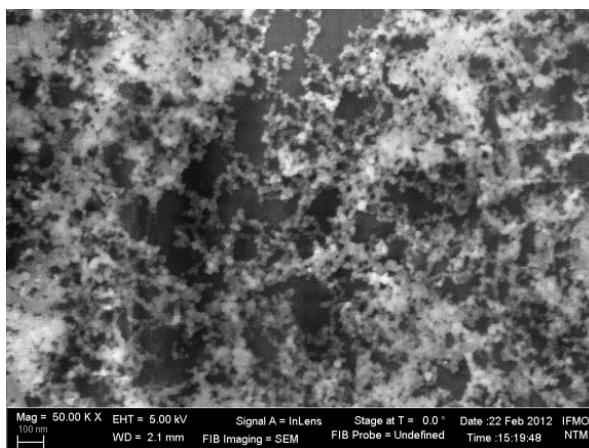
- формирование покрытия в результате конденсации рабочего пара на поверхности подложки;

- распыление атомов, расположенных на поверхности и вблизи нее, отслоение вещества мишени, испарение атомов из жидкой фазы, полученной в результате плавления мишени и др.

Свойства покрытий. Полученные образцы покрытий на металлических подложках исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа “Neon 40EsB” (компании “Carl Zeiss”, Германия), средств спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановский спектрометр “InVia” фирмы “Renishaw”, Великобритания, при $\lambda=514,5$ нм), а также рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора “INCA x-ACT” (компании “Oxford Instruments”, Великобритания).

На рис. 3 приведены СЭМ-изображения поверхности покрытия на металлической подложке, сформированного в результате эмиссии углерода из графитсодержащего композита (а) и ОСЧ-графита (б) при их разрушении миллисекундными импульсами Glass:Yb, Er-лазера (увеличение $50\,000\times$). Анализ представленных СЭМ-изображений позволяет заключить, что сформированное покрытие состоит из отдельных структур размером от 20 до 100 нм, объединенных в агломераты и цепочки.

а)



б)

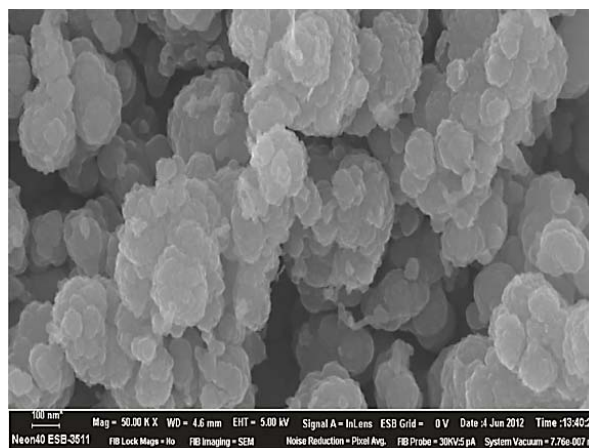


Рис. 3

Результаты СКР-исследования сформированных на металлической подложке покрытий, а также их структурный состав, полученный при рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном анализе, представлены на рис. 4. Так, на рис. 4, а, в показаны спектры комбинационного рассеяния покрытий, характеризующие взаимосвязь интенсивности сигнала комбинационного рассеяния (I_R) с величиной сдвига от частоты возбуждающего излучения ($\Delta\nu_R$). Пики спектра комбинационного рассеяния покрытия, полученного при лазерном разрушении графитсодержащего композита (см. рис. 4, а), соответствуют пикам графитизированных наноразмерных материалов [9]. Спектр комбинационного рассеяния покрытия, полученного при лазерном разрушении спектрально чистого графита (рис. 4, в), содержит пики, соответствующие аморфным углеродным наноструктурам [9].

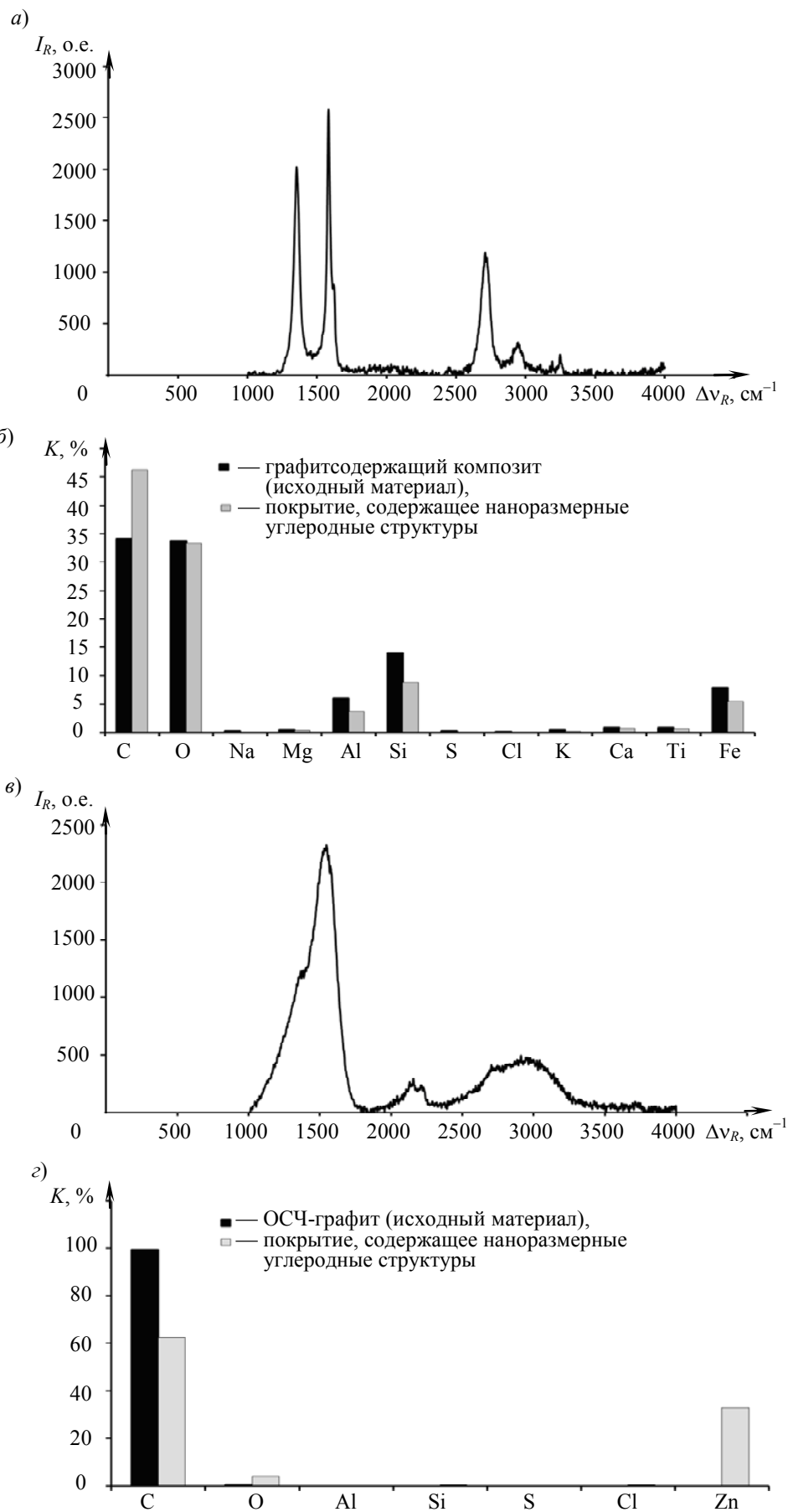


Рис. 4

Значения весовых коэффициентов (K) для некоторых химических элементов, содержащихся в покрытиях, приведены на рис. 4, б, з. Продукты лазерного разрушения графитсодержащего композита (см. рис. 4, б) по составу не отличаются от исходного материала. Увеличение процентного содержания углерода (С) в данном покрытии может быть связано с пропорциональным понижением процентного содержания других элементов (Al, Si, Fe) в результате их сгорания в поле лазерного излучения.

Результаты рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа продуктов лазерного разрушения ОСЧ-графита (см. рис. 4, з), ввиду малой толщины покрытия и связанного с этим проникновения электронного пучка сквозь него, содержат информацию и о материале подложки (Zn); доля других элементов незначительна, их присутствие может быть объяснено составом воздуха, в котором проводилось лазерное разрушение материала (атмосферный воздух может содержать оксиды серы и металлов).

Влияние покрытий, содержащих наноразмерные углеродные структуры, на свойства твердых тканей зуба. В ходе экспериментов была определена микротвердость поверхности дентина и эмали зуба до и после нанесения покрытия, содержащего наноразмерные углеродные структуры и полученного при воздействии на графитсодержащий композит однократного импульса Glass:Yb, Er-лазера с энергией 580 ± 10 мДж и длительностью 30 ± 1 мс. Микротвердость (HV) измерялась по методу Виккерса с помощью микротвердомера „ПМТ-3М“ (производства ОАО „ЛОМО“, Санкт-Петербург) при нагрузке 100 г для дентина и 500 г для эмали. Установлено, что микротвердость интактного дентина составляет 76 ± 5 , интактной эмали — 355 ± 27 ; микротвердость дентина и эмали после нанесения на их поверхность покрытия составляет 142 ± 9 и 432 ± 48 соответственно. Таким образом, покрытие, содержащее наноразмерные углеродные структуры, способствует увеличению микротвердости дентина в 1,9 раза, а микротвердости эмали — в 1,2 раза.

В экспериментах исследована также способность полученного покрытия препятствовать разрушению эмали зуба под действием кислоты. На эмали алмазным инструментом была сформирована плоская полированная площадка. Покрытие было нанесено на одну половину площадки (рис. 5, а, область Б), вторая половина (область А) была изолирована.

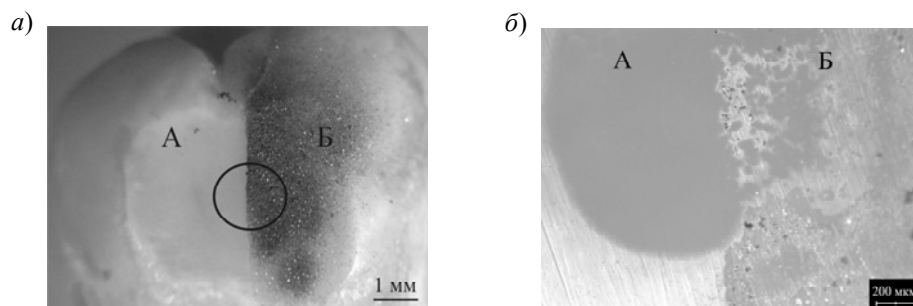


Рис. 5

На соседние участки этих областей производилось воздействие 37,5 %-ной ортофосфорной кислотой “Gel Etchant” (фирмы “Kerr”, США) в течение 3, 5, 10, 15, 20 и 25 с. Для каждого времени воздействия проводились по три отдельных эксперимента. По окончании воздействия поверхность эмали тщательно промывалась в струе дистиллированной воды и исследовалась при увеличении $5\times$ с помощью оптического микроскопа “AxioScore A1” (“Carl Zeiss”). Установлено, что интактная эмаль (область А) начинала разрушаться спустя 1—2 с после окончания воздействия кислотой, покрытие же способствовало частичному сохранению поверхности эмали в течение 25 с (см. рис. 5, б). После 30-секундного воздействия ортофосфорной кислотой разница между областями с покрытием и без него почти не заметна. Таким образом, эффект „защиты“ эмали при наличии покрытия имеет предел по времени.

Заключение. В статье представлены результаты синтеза покрытий, содержащих наноразмерные углеродные структуры. Покрытия наносились на поверхность твердых материалов, в том числе на металл и твердые ткани зуба человека, путем эмиссии углеродных структур на воздухе, происходящей в результате разрушения содержащих углерод мишеней миллисекундными импульсами Glass:Yb, Er-лазера. Установлено, что при лазерном воздействии средняя скорость движения частиц, удаляемых с поверхности исходного материала, зависит от его состава и для ОСЧ-графита достигает $3,0 \pm 0,5$ м/с. Формируемое при этом покрытие состоит из отдельных структур размером от 20 до 100 нм, объединенных в агломераты и цепочки. Покрытие в зависимости от состава мишени может содержать графитизированные или аморфные углеродные наноструктуры. Покрытие, содержащее графитизированные наноструктуры, способно увеличивать микротвердость дентина зуба в 1,9 раза, эмали — в 1,2 раза, а также противостоять действию 37,5 %-ной ортофосфорной кислоты в течение 25 с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mendonca G., Mendonza D. B. S., Aragao F. J. L. Advancing dental implant surface technology — from micron to nanotopography // *Biomaterials*. 2008. Vol. 29. P. 3822—3835.
2. Каверинский В. С. Рынок наноматериалов для покрытий (обзор литературы) // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2011. № 7. P. 34—37.
3. Волин Э. М. Ионно-плазменные методы получения износостойких покрытий (Обзор зарубежной литературы за 1979—1983 гг.) // *Технология легких сплавов*. 1984. № 10.
4. Rodil S. E., Olivares R., Arzate H. Properties of carbon films and their biocompatibility using in-vitro tests // *Diamond and Related Materials*. 2003. Vol. 12. P. 931—937.
5. Лукашин А. В., Елисеев А. А. Физические методы синтеза наноматериалов: Метод. материалы. М., 2007 [Электронный ресурс]: <http://www.nanometer.ru/2009/10/27/12565944076650/PROP_FILE_files_1/phyprep.pdf>.
6. Внукова Н. Г., Чурилов Г. Н. Наноматериалы и нанотехнологии: Учеб. пособие. М., 2003 [Электронный ресурс]: <http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/95/u_course.pdf>.
7. Беликов А. В., Скрипник А. В., Зулина Н. А. Исследование углеродных наноструктур, формируемых в поле миллисекундного импульса Glass:Yb, Er-лазера // *Науч.-техн. вестн. информационных технологий, механики и оптики*. 2012. № 4 (80). С. 39—44.
8. Химическая энциклопедия Т. 1 / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1988. 624 с.
9. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Materials Science and Engineering*. 2002. Vol. 37. P. 129—281.

Сведения об авторах

- Андрей Вячеславович Беликов** — д-р физ.-мат. наук, профессор; Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерной техники и биомедицинской оптики; E-mail: meddv@grv.ifmo.ru
- Алексей Владимирович Скрипник** — канд. физ.-мат. наук, доцент; Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерной техники и биомедицинской оптики; E-mail: alesch_skrupnik@mail.ru
- Наталья Алексеевна Зулина** — аспирант; Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерной техники и биомедицинской оптики; E-mail: zulinatsu@mail.ru

Рекомендована кафедрой лазерной техники и биомедицинской оптики

Поступила в редакцию
26.04.13 г.