

УДК 535:621.373.826.004.14

## ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР, ФОРМИРУЕМЫХ В ПОЛЕ МИЛЛИСЕКУНДНОГО ИМПУЛЬСА GLASS: Yb, Er ЛАЗЕРА

А.В. Беликов, А.В. Скрипник, Н.А. Зулина

Впервые в эксперименте показана возможность нанесения аморфных углеродных покрытий на поверхности твердых тел с размерами отдельных структур порядка 20 нм, формируемых при воздействии излучения Glass: Yb, Er лазера на графитсодержащий композит. Представлены результаты исследования данных наноструктур средствами оптической и сканирующей электронной микроскопии, а также их влияния на микротвердость подложек из стали, дентина и эмали зуба.

**Ключевые слова:** углеродные наноструктуры, Glass: Yb, Er лазер, сканирующая электронная микроскопия.

### Введение

Углеродные наноструктуры (фуллерены, нанотрубки, аморфные полимерные и алмазоподобные частицы), благодаря своим уникальным свойствам, представляют значительный интерес для промышленных и биомедицинских технологий. Одним из таких свойств является химическая инертность, что делает возможным использовать покрытия на основе углеродных наноматериалов для улучшения свойств металлических поверхностей [1]. Исследования оптических свойств наноразмерных углеродных покрытий для кремниевых подложек показали, что данные материалы способны поглощать ультрафиолетовое излучение, пропуская при этом излучение видимого диапазона [2]. Биосовместимость углеродных наноструктур чрезвычайно важна для применения подобных материалов в медицине [3]. В ряде биомедицинских технологий может быть востребована описанная в [4, 5] способность данных структур, нанесенных на поверхность материалов, снижать адгезионные свойства бактерий *Staphylococcus aureus* и *E. Coli* к этим материалам.

В настоящее время известно несколько методов получения наноразмерных структур на основе углерода, среди которых можно выделить термическое испарение графита, дуговой контактный разряд, сжигание и пиролиз углеродсодержащих соединений, а также лазерное испарение графита [6, 7]. Первые три метода сложны в реализации, энергоемки, а также отличаются высоким содержанием примесей в продукте (выход пыли из электродов при их перегреве, образование большого количества золы при сжигании). Этих недостатков можно избежать в процессе испарения графита под воздействием лазерного излучения, при этом режим работы лазера может быть как импульсным (например, в работе [8] длительность импульса лазерного излучения составляла ~3 нс), так и непрерывным [9].

Как было отмечено в [9], длительное лазерное воздействие способствует повышению температуры в приповерхностной области, что, благодаря эффекту «спекания» частиц, облегчает кластерообразование и процессы формирования наноразмерных углеродных структур. Кроме того, преимущество лазерной технологии по сравнению с технологиями, упомянутыми ранее, заключается в возможности использования в качестве исходного материала непроводящих углеродных материалов.

В настоящей работе изучены углеродные наноструктуры, созданные в результате воздействия на поверхность графитосодержащего композита излучения лазера на иттербий-эрбиевом стекле (Glass: Yb, Er) с длиной волны 1,54 мкм и длительностью импульса  $30 \pm 1$  мс. Полученные наноструктуры исследованы методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Сообщается о результатах исследования влияния этих наноструктур на микротвердость металла (сталь) и диэлектриков биологического происхождения (эмаль и дентин зуба человека).

### Материал и метод. Описание эксперимента

Исходный материал для получения углеродных наноструктур (графитосодержащий композит) представлял собой графитовый стержень диаметром 2 мм и длиной 100 мм. Графитовый стержень состоял из графита и природной глины (~70%), основными химическими компонентами которой являются  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также в меньших количествах содержатся  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  [10].

В качестве источника лазерного излучения использовался импульсный лазер на иттербий-эрбиевом стекле (Glass: Yb, Er) с длиной волны генерации 1,54 мкм, работающий в режиме свободной генерации. Частота следования лазерных импульсов составляла величину порядка 0,2 Гц, длительность импульса –  $30 \pm 1$  мс, энергия импульса – порядка 850 мДж, диаметр пучка –  $1,1 \pm 0,05$  мм, плотность энергии –  $90 \pm 5$  Дж/см<sup>2</sup>.

Схема эксперимента приведена на рис. 1. Лазерное излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием  $f=29$  мм на боковую поверхность графитового стержня. В результате воздействия импульсов лазерного излучения формировался эрозионный факел из продуктов лазерного разрушения исходного материала. Данный процесс сопровождался звуковыми (щелчок) и световыми (вспышка) эффектами. Продукты лазерного разрушения осаждались на поверхность подложки, располагаемой под графитовым стержнем вдоль направления лазерного излучения, и служили образцами для дальнейших исследований. В зависимости от метода исследования в эксперименте использовались подложки из кварцевого стекла, стали и твердой биологической ткани (эмаль и дентин зуба человека).

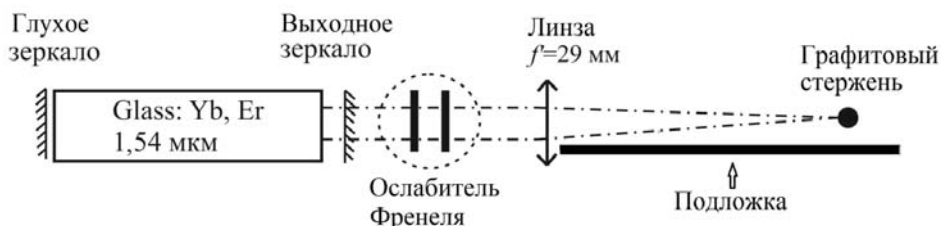


Рис. 1. Схема эксперимента

Образцы на подложках из кварцевого стекла были исследованы с помощью оптического микроскопа «Carl Zeiss AxioScope A1». Исследования полученных в результате лазерного разрушения графитового стержня структур средствами сканирующего электронного микроскопа «Carl Zeiss EVO 40» были проведены на поверхности металлической подложки. Часть поверхности металлической подложки во время процесса осаждения продуктов разрушения была изолирована от эрозионного факела для формирования на ее поверхности двух областей. Одна область содержала продукты лазерного разрушения, а другая не содержала. Между этими областями была видна четкая граница. Элементный состав полученных структур был установлен с помощью энерго-дисперсионного рентгеновского анализатора «INCA x-act».

В рамках настоящей работы также была измерена микротвердость материалов трех различных подложек, содержащих и не содержащих на поверхности продукты лазерного разрушения графитового стержня. В качестве материала подложек были выбраны сталь, эмаль и дентин зуба человека. Оценка микротвердости производилась методом Виккерса с помощью микротвердомера «ПМТ-2М» по двадцати отдельным измерениям.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлен внешний вид продуктов разрушения графитосодержащего композита, полученный с помощью оптического микроскопа. Как видно, размеры осажденных на кварцевой подложке микрочастиц достигают 10 мкм. Характерный размер микрочастиц лежит в диапазоне 1–3 мкм.

На рис. 3 представлены СЭМ-изображения покрытия, сформированного на металлической подложке в результате осаждения на ее поверхности продуктов лазерного разрушения графитосодержащего композита. Видно, что покрытие содержит микрочастицы, а также пленку, которая, как будет показано далее (рис. 5), представляет собой совокупность наноразмерных структур.

Рентгенофлуоресцентный анализ микрочастиц показал, что они состоят (рис. 4, а) из элементов, соответствующих составу природной глины (Si, O, Al и т.д.), что вполне объяснимо технологией изготовле-

ния используемых для исследования графитовых стержней. В состав сформированной лазерным излучением пленки входят те же вещества, однако весовой коэффициент углерода здесь превышает парциальные составляющие других элементов (рис. 4, б). Железо (Fe) входит в состав подложки и регистрируется при проведении рентгенофлуоресцентного анализа, потому что пучок электронов способен проникать на глубину, превышающую толщину покрытия или диаметр микрочастицы, и достигать подложки.

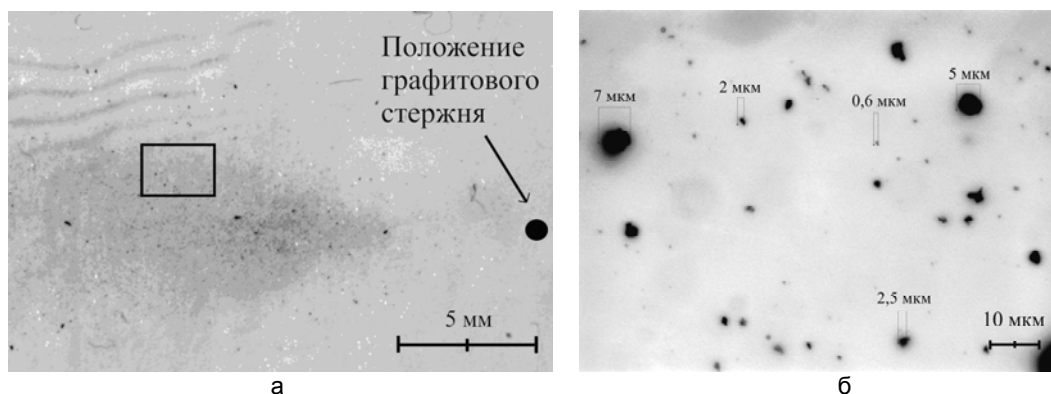


Рис. 2. Изображение продуктов разрушения графитового стержня излучением Glass: Yb, Er лазера, осажденных в виде покрытия на поверхности кварцевой подложки, полученное с помощью оптического микроскопа: общий вид (а); выделенная область при увеличении 100<sup>×</sup> (б)

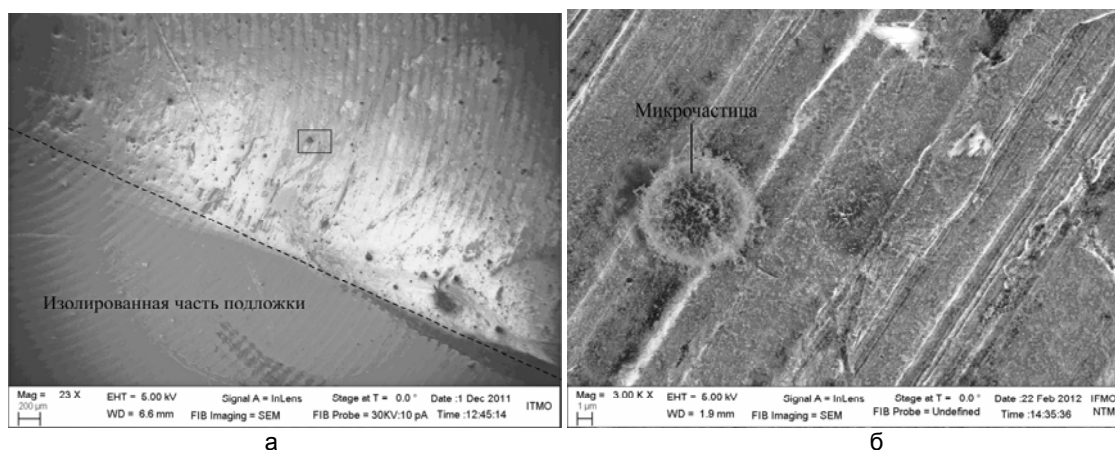


Рис. 3. Изображение продуктов разрушения графитового стержня излучением Glass: Yb, Er лазера, осажденных в виде покрытия на поверхности металлической подложки, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа: общий вид (а); выделенная область при увеличении 3000<sup>×</sup> (б)

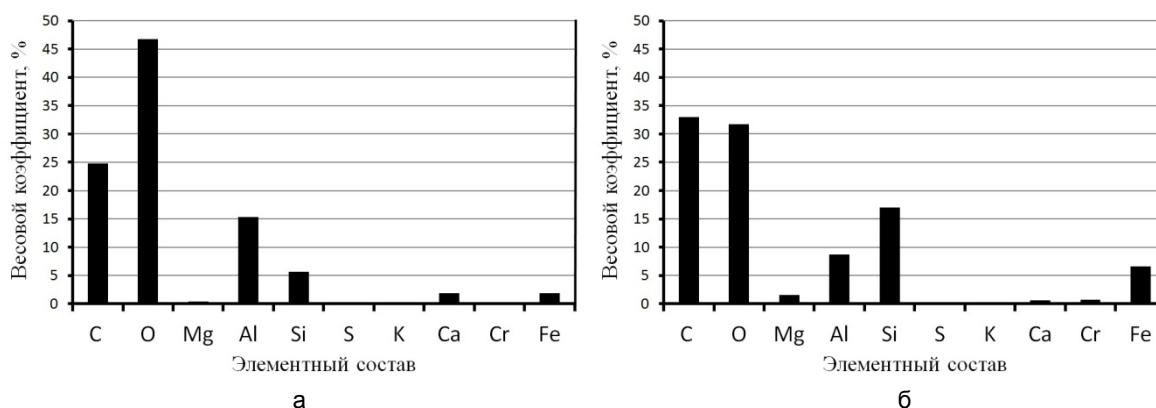


Рис. 4. Элементный состав продуктов разрушения графитового стержня излучением Glass: Yb, Er лазера, осажденных в виде покрытия на поверхности металлической подложки: микрочастица (а); пленка (б)

На рис. 5 представлены СЭМ-изображения структурных элементов пленки, сформированной при разрушении графитового стержня излучением Glass: Yb, Er лазера на поверхности металлической подложки, расположенной на расстоянии 1,5 см от графитового стержня, при различном увеличении. Из рис. 5 видно, что сформированная на поверхности металлической подложки при разрушении графитового стержня лазерным излучением пленка состоит из углеродных наноструктур, размеры которых изме-

няются от 20 нм до 50 нм. Из рис. 5, б, видно, что эти наноструктуры связаны между собой и образуют совокупности. Данные совокупности формируют на поверхности подложки аморфное нанопокрытие (рис. 5, в).

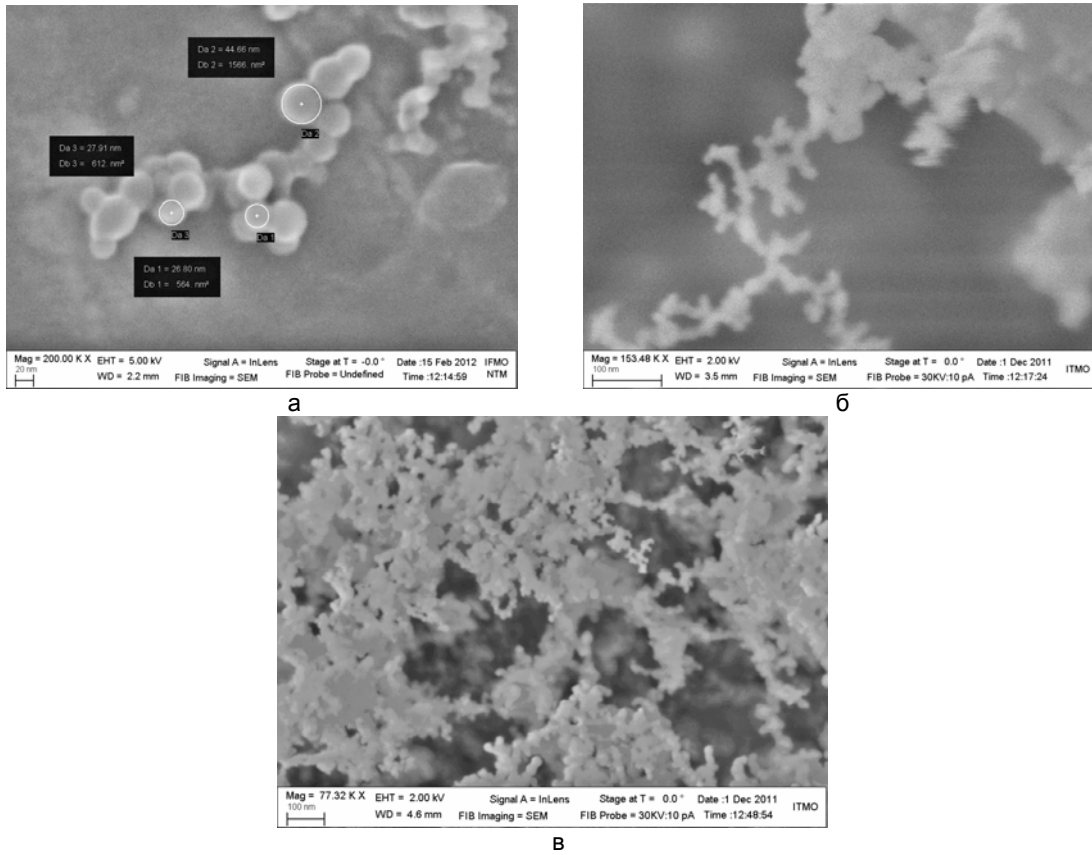


Рис. 5. Внешний вид структурных элементов пленки, полученной при разрушении графитового стержня излучением Glass: Yb, Er лазера, расположенного на расстоянии 1,5 см от поверхности графитового стержня, при увеличении: 200000<sup>x</sup> (а); 150000<sup>x</sup> (б); 77000<sup>x</sup> (в)

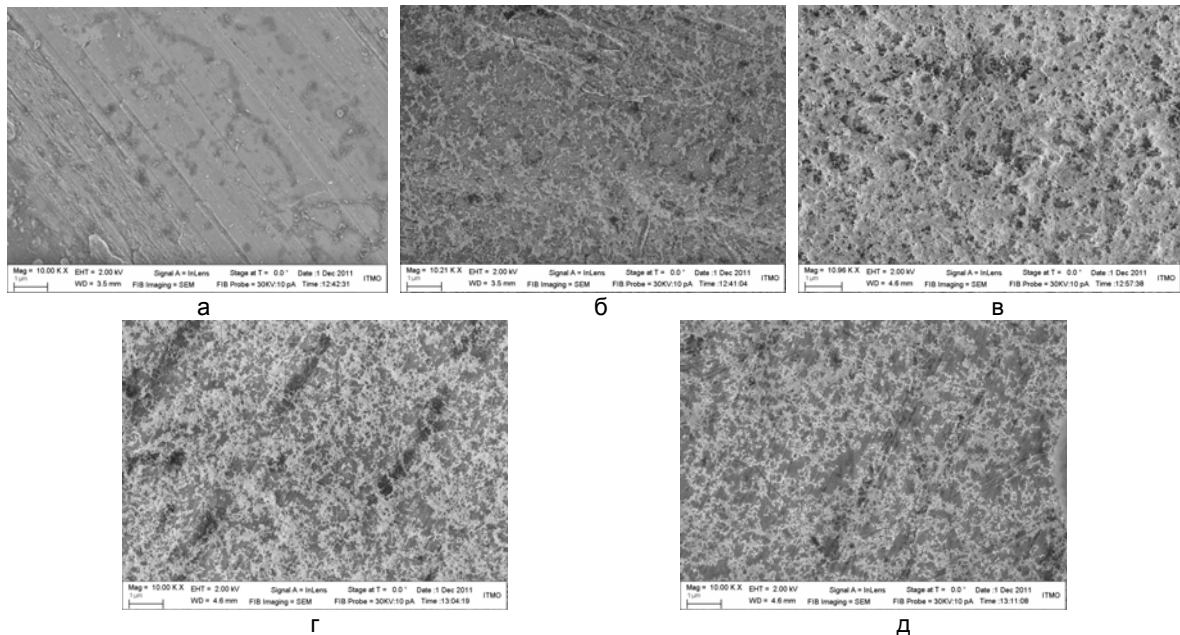


Рис. 6. СЭМ-изображение продуктов разрушения графитового стержня излучением Glass: Yb, Er лазера, осажденных в виде пленки на поверхности металлических подложек, расположенных на различных расстояниях X от поверхности графитового стержня, при увеличении порядка 10000<sup>x</sup>: чистая подложка (а); X=1 см (б); X=1,5 см (в); X=2 см (г); д) X=2,5 см (д)

На рис. 6 представлены СЭМ-изображения поверхности чистой металлической подложки (рис. 6, а), а также поверхности подложек, содержащих аморфное нанопокрывтие, полученное в результате разрушения графитового стержня излучением Glass: Yb, Er лазера, при этом в процессе лазерного воздействия эти подложки располагались на различных расстояниях  $X$  от графитового стержня. Как видно из рис. 6, плотность заполнения поверхности подложки углеродными наноструктурами на расстоянии 1,5 см от графитового стержня качественно превышает эту величину для других расстояний. Таким образом, на данном расстоянии формируется более плотное нанопокрывтие, чем на остальных представленных. Размерного распределения наноструктур в зависимости от расстояния  $X$  от графитового стержня выявлено не было.

В таблице приведены результаты измерения микротвердости выбранных подложек до и после нанесения на них углеродных наноструктур, формируемых в поле излучения Glass: Yb, Er лазера.

Тип подложки	Микротвердость, ед. тв. по Виккерсу	
	Без покрытия	С покрытием
Металл	95±5	205±25
Эмаль зуба	355±25	430±50
Дентин зуба	75±5	140±10

Таблица. Результаты измерения микротвердости выбранных подложек в присутствии и отсутствии покрытия из наноразмерных углеродных наноструктур, полученных при разрушении графитового стержня излучением Glass: Yb, Er лазера

Таким образом, видно, что при нанесении на поверхность покрытий из углеродных наноструктур микротвердость металлической подложки увеличилась более чем в 2 раза, эмали зуба человека – в 1,2 раза, дентина зуба – почти в 2 раза.

Подобное изменение микротвердости может быть объяснено структурой покрытия, представляющего собой слои из цепочек углеродных наноструктур, которые, вероятно, благодаря плотному заполнению пространства препятствовали проникновению индентора микротвердомера в поверхность подложки. Следует отметить, что микротвердость материалов может быть увеличена путем нанесения на их поверхность соединений титана (TiN, TiON, TiAlN). При этом увеличение микротвердости для содержащих титан покрытий сопоставимо с увеличением микротвердости для покрытий, содержащих углеродные наноструктуры. Однако методы нанесения соединений титана – магнетронное, реактивное радиочастотное и плазменное распыления – сложны в реализации, так как требуют создания высокого вакуума, а также сопровождаются значительным повышением температуры поверхности материала подложки (до 400°C), что делает затруднительным процесс нанесения данных покрытий на объекты живой природы [11, 12].

### Заключение

В работе впервые в результате воздействия миллисекундного излучения Glass: Yb, Er лазера на поверхность графитосодержащего композита были получены углеродные наноструктуры. Данные структуры осаждались в атмосфере воздуха, наносились на твердые подложки и исследовались методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что размеры отдельных углеродных наноструктур лежат в диапазоне 20–50 нм.

Показано, что плотность заполнения поверхности подложки углеродными наноструктурами максимальна на расстоянии порядка 1,5 см от графитового стержня.

Экспериментально установлено, что покрытие, содержащее углеродные наноструктуры, способствует увеличению микротвердости поверхности металлической подложки, эмали и дентина зуба человека.

### Литература

1. Tessonier J.-P., Rosental D., Hansen T.W. Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures // *Carbon*. – 2009. – V. 47. – P. 1779–1798.
2. Baydogan N.D. Evaluation of optical properties of the amorphous carbon film on fused silica // *Materials Science and Engineering*. – 2004. – V. 107. – P. 70–77.
3. Rodil S.E., Olivares R., Arzate H., Muhl S. Properties of carbon films and their biocompatibility using in vitro test // *Diamond and Related Materials*. – 2003. – V. 12. – P. 931–937.
4. Wang J., Huang N., Yang P. The effects of amorphous carbon films deposited on polyethelene terephthalate on bacterial adhesion // *Biomaterials*. – 2004. – V. 25. – P. 3163–3170.

5. Zhou H., Ogino A., Nagatsu M. Investigation into the antibacterial property of carbon // *Diamond and related materials*. – 2008. – V. 17. – P. 1416–1419.
6. Рагуля А.В., Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы. – М.: Academia, 2005. – 187 с.
7. Rao C.N.R., Seshadri R., Govindaraj A., Sen R. Fullerenes, nanotubes, onions and related carbon structures // *Materials Science and Engineering*. – 1995. – V. R 15. – P. 209–262.
8. Torrisi L., Caridi F., Margorone D. Carbon-plasma produced in vacuum by 532 nm – 3 ns laser pulses ablation // *Applied Surface Science*. – 2006. – V. 252. – P. 6383–6389.
9. Афанасьев Д.В., Баранов Г.Б., Беляев А.А. Получение фуллеренов при испарении графита стационарным СО<sub>2</sub>-лазером // *Письма в ЖТФ*. – 2001. – Т. 27. – № 10. – С. 31–36.
10. Химическая энциклопедия в 5 томах / Под ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Изд-во Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 624 с.
11. Guu Y.Y., Lin J.F., Chi-Fong A. The tribological characteristics of titanium nitride coatings. Part I. Coating thickness effects // *Wear*. – 1996. – V. 194. – P. 12–21.
12. Guu Y.Y., Lin J.F., Chi-Fong A. The tribological characteristics of titanium nitride coatings. Part II. Comparisons of two deposition processes // *Wear*. – 1996. – V. 194. – P. 22–29.

- Беликов Андрей Вячеславович** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, доцент, meddv@grv.ifmo.ru
- Скрипник Алексей Владимирович** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, доцент, alesch\_skrupnik@mail.ru
- Зулина Наталья Алексеевна** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, zulina-tsu@mail.ru