

Рис.3. Интерференционное лазерное зеркало  $R > 99,9\%$  в диапазоне 630-780 нм. Расчетный и реальный спектры пропускания, прямой контроль по детали.

#### Литература

1. Н. А. Macleod, Monitoring of optical coatings, Appl. Opt. 20 (1981) 82– 89.
2. С. Buzeal, K. Robbie, State of the art in thin film thickness and deposition rate monitoring sensors, Rep. Prog. Phys. 68 (2005) 385– 409.
3. K.Lewis, International Trends in Applied Optics, SPIE Press vol.5 (2002) 204-205 .

## Комбинированные технологии формирования массивов упорядоченных наноструктур

Г.К. Жавнерко, В.Я. Ширипов

Минск, ООО «Изовак», ул. Селицкого, 7 – 202, [znavnerko@izovac.com](mailto:znavnerko@izovac.com)

Описан метод формирования однородных монослоев из коллоидных растворов монодисперсных наносфер на широкоформатных подложках. Продемонстрирована возможность получения системы упорядоченных наностержней за счет напыления диэлектрических материалов на текстурированную поверхность. Показан управляемый характер роста наностержней на поверхности в вакууме и дана характеристика потенциальных областей применения.

*The combined technologies to form ordered arrays of nanostructures. G.K.Zhavnerko, V.Ya.Shiripov. A method for deposition of uniform monolayers from monodisperse colloidal solutions on large substrates has been described. The possibility of formation of ordered nanorods by deposition of dielectric materials on a textured surface has been demonstrated. Controlled growth of nanorods on textured surface in vacuum and the characteristic of the potential areas of application have been shown.*

#### Введение

Использование периодических структур (фотонных кристаллов) с упорядоченной структурой, характеризующиеся строго периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн излучений в видимом и ближнем

инфракрасном диапазоне в настоящее время переходит в плоскость практических применений. Двухмерные (2D) периодические массивы наноструктур представляют интерес в качестве ловушки света при массовом производстве тонкопленочных (20-40 мкм) солнечных элементов на основе кристаллического кремния, что обусловлено экономией материала и снижением стоимости производства, при создании светодиодов с высоким КПД, в новых типах лазеров с низким порогом генерации, световых волноводов, оптических переключателей, фильтров, а также устройств цифровой вычислительной техники на основе фотоники. Такие покрытия могут найти применение также в качестве супергидрофобных покрытий, антибликовых покрытий в видимой и ИК-областях спектра.

Открытым остается вопрос, как формировать периодическую наноструктурированную поверхность на широкоформатных подложках, что необходимо для практических применений. Достаточно проблематично получить периодическую структуру с однородной морфологией на широкоформатных образцах. В этой связи было спроектировано и создано устройство для высокопроизводительного формирования двумерно-организованного слоя фотонного кристалла регулируемой периодичности на значительных площадях (рис. 1), предназначенное для формирования как единичных образцов, так и их большого количества в условиях непрерывного производственного процесса при выпуске, например, солнечных элементов.

Цель работы заключалась в поиске простых и эффективных решений создания функциональных тонкопленочных слоев для самых различных применений.



*Рис. 1. Установка для формирования двумерно-организованных структур.*

#### Экспериментальная часть

Монослой коллоидных кристаллов были сформированы с помощью установки GT-coater (Изовак, Беларусь), позволяющей модифицировать значительную поверхность вплоть до размеров подложки 550x650 мм. Скорость выделения образцов варьировали в пределах 0.1-10 мм/сек. Установка дает возможность формировать как сплошные пленки нанометровой толщины, так и упорядоченные наноструктуры из коллоидных растворов монодисперсных наносфер безвакуумным методом с границы раздела «жидкость-воздух».

Наностержни формировали за счет физических процессов испарения и конденсации оксидов в вакууме на поверхности стекла, модифицированного монослоем коллоидных кристаллов. Расстояние между источником напыления и подложкой составляло 25 см. Пленки диэлектрических материалов формировали магнетронным распылением в устройстве типа Atis (Изовак, Беларусь), используя мишени из оксидов кремния и ниобия, а также мишень из смешанных индий-олово оксидов. Исходное давление в камере было менее чем  $2 \cdot 10^{-4}$ , а рабочее - порядка  $1 \cdot 10^{-2}$  Па. Морфологию пленки оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (Hitachi S-4700), а спектры отражения записывали с помощью спектрометра, также разработанного компанией Изовак (Беларусь).

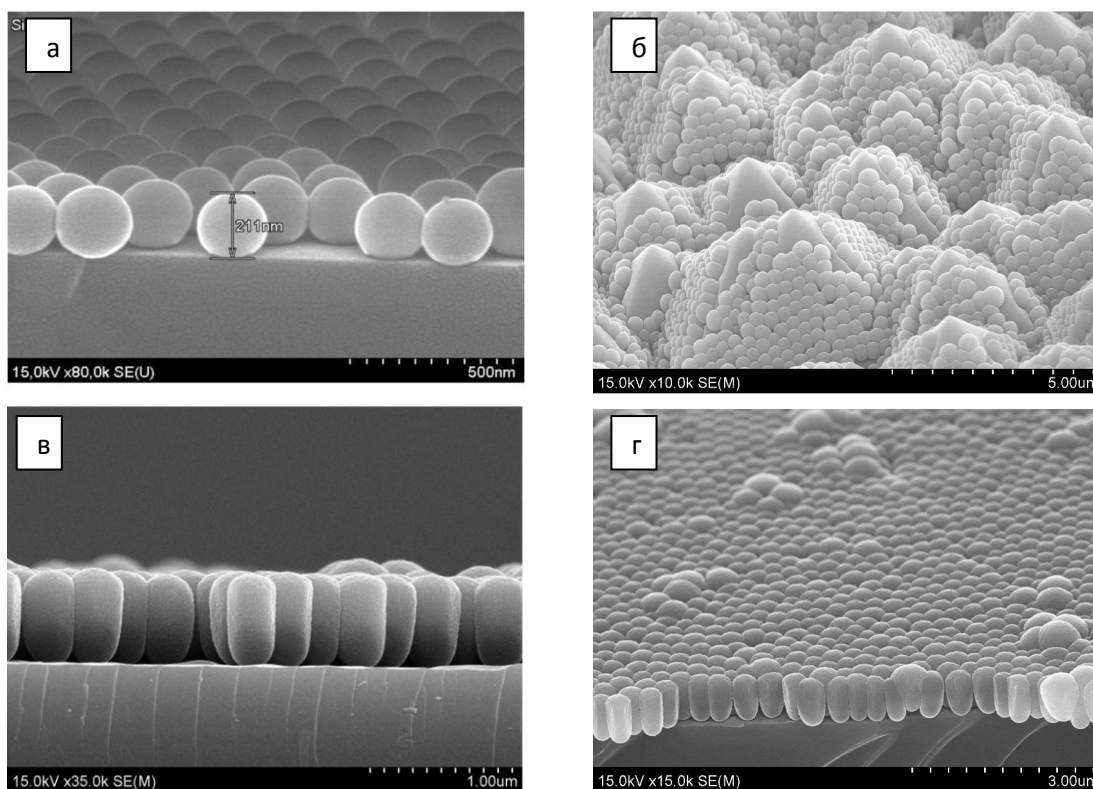
#### Результаты и их обсуждение

Монослой наносфер диоксида кремния диаметром  $\sim 210$  нм был организован на водной поверхности и перенесен на поверхность стекла с помощью установки, описанной в [1]. Как видно на рис. 2а, монослой достаточно однороден и наносферы находятся в плотной гексагональной упаковке. Аналогичным образом может быть модифицирована текстурированная поверхность, рис. 2б. Было установлено, что в вакууме при определенных

условиях из наносфер возможен рост наностержней, рис. 2в, причем эти наностержни не сливаются в единое целое с увеличением толщины пленки. Следует отметить, что наностержки растут перпендикулярно относительно горизонтально расположенной подложки и морфология поверхности существенно не изменяется при нанесении различных оксидов, включая проводящие пленки индий-олова оксида.

Столбчатые структуры формируются благодаря двум основным эффектам – (1) эффекту затенения, (2) ограниченной диффузии адатомов в пределах единичного элемента структуры, адсорбирующихся на поверхности определенной наносферы. Только при наличии единичных областей с неплотной упаковкой наносфер происходит уширение растущих структурных элементов (рис 2г), что обусловлено меньшим затенением элемента структуры. На рис. 3 продемонстрировано изменение оптических характеристик пленок при формировании наностержней из различных материалов.

Очевидно, что спектральные характеристики наноструктурированных периодических структур в значительной мере определяются показателем преломления используемого материала. Именно поэтому возможно формирование наностержней самых различных материалов высокой однородности. Следовательно, такие структуры очень перспективны при использовании в качестве полевых эмиторов, поскольку, как показано в [2] на примере периодических наностержней на основе  $TiO_2$ , возможна оптимизация геометрии и размера катода, приводящая к компактизации устройства, более быстрому включению, низкому операционному напряжению и стабильному току.



*Рис. 2. Монослой монодисперсных наносфер на основе диоксида кремния на планарной поверхности (а) и поверхности текстурированной кремниевой пластины (б), а также наностержней из диоксида кремния (в) и индий-олова-оксида (г).*

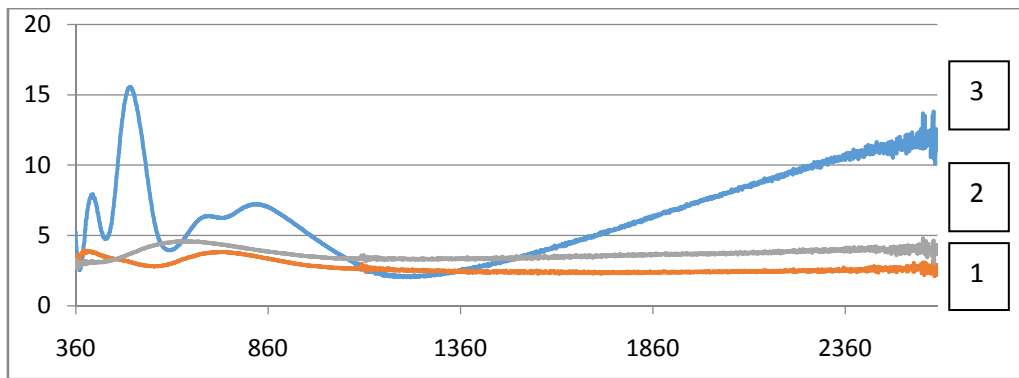


Рис. 3. Пример спектров отражения света от монослоя коллоидных кристаллов на основе  $\text{SiO}_2$  (1), а также пленок наностержней  $\text{SiO}_2$  (2) и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Недавно значительное внимание привлек метод выделения наноструктурированных пленок с различной морфологией и новыми свойствами под скользящим углом (glancing angle deposition, GLAD). На рис. 4 показана геометрия эксперимента при росте материала в таком скользящем пучке под углом  $\alpha$  относительно направления выделения материала.

Изменяя угол  $\alpha$ , можно менять ориентацию наностержней и увеличивать пористость пленки, как это видно на рис. 4б. Благодаря эффекту самозатенения и ускоренного роста материала на структурированной поверхности [3], образуются значительно более пористые структуры, по сравнению с традиционными вакуумными пленками. Как результат, эффективный показатель преломления структурированной поверхности много меньше, чем показатель преломления объемного материала, следовательно, наноструктурированные пленки можно использовать в качестве антиотражающих покрытий.

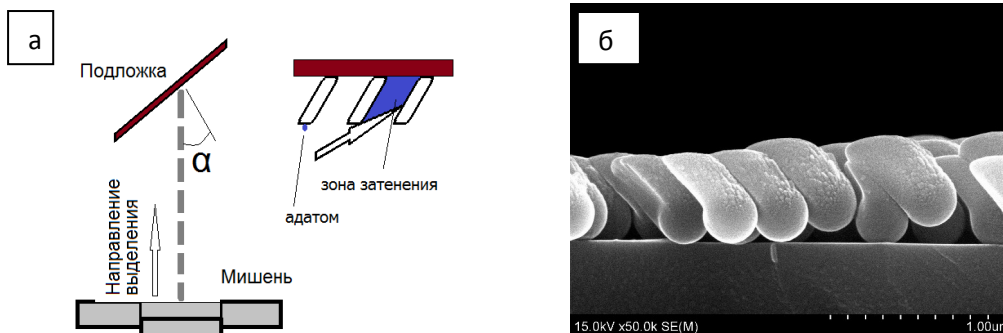


Рис. 4. Схема эксперимента методом GLAD (а) и результат нанесения диоксида кремния под углом 45 градусов относительно слоя коллоидных кристаллов.

Декорирование периодических столбчатых структур дополнительно наночастицами металла позволяет использовать такие поверхности в качестве подложек для Рамановской спектроскопии, поскольку такие периодические структуры существенно увеличивают интенсивность сигнала, делая возможным анализ соединений в диапазоне пико-фемтомолярных концентраций. Столбчатых структуры, декорированных наночастицами металлов, могут быть также использованы в качестве катализаторов благодаря большой удельной площади поверхности.

Таким образом, сконструированное устройство формирования периодических структур на поверхностях комбинации с вакуумными технологиями открывает новые, вполне очевидные перспективы создания функциональных слоев в комбинации с вакуумной техникой.

#### Литература

1. G.K. Zhavnerko, V.Ya. Shiripov. Device for formation of nanostructured coatings on solid surfaces. Taiwanese Patent No.: I542532 (2016).

2. X. S. Fang, Y. Bando, U. K. Gautam, C. H. Ye and D. Golberg, J. Mater. Chem., 2008, 18, 509.
3. L. Gonzalez-Garcia, G. Lozano, A. Barranco, H. Miguez and A.R. Gonzalez-Elipe. J. Mater. Chem., 2010, 20, 6408–6412.

## **Технология формирования вертикально ориентированных углеродных нанотрубок и графеновых наностенок на металлических фольгах для производства суперконденсаторов**

*П.А. Розель, Е.А. Хохлов, В.Я. Ширипов*

*Минск, ООО ИЗОВАК Технологии, 220040, ул. М. Богдановича, 155-907, Беларусь,  
[rozel@izovac.com](mailto:rozel@izovac.com)*

*Проведены экспериментальные исследования формирования углеродных наноструктур методом химического осаждения из газовой фазы активированной плазмой высокой плотности. Представлены результаты экспериментальных исследований технологических режимов формирования вертикально-ориентированных углеродных наноструктур и последующей модификации.*

***Technology of vertically oriented carbon nanotubes and graphene nanowalls formation on metal foils for supercapacitors production. P.A. Rozel, V.Ya. Shiripov, A.E. Khokhlov. Experimental studies of the formation of carbon nanostructures by the method of chemical deposition from the gas phase activated by high-density plasma are made. The results of experimental studies of formation of vertically oriented carbon nanostructures and subsequent modification are presented.***

### **Введение**

Современные тенденции развития новейших источников питания, наноэлектронники, нанотехнологий и материаловедения обусловлены применением наноматериалов, обладающих уникальными свойствами. Перспективным видится использование наноматериалов, таких как углеродные нанотрубки, графеновые вертикальноориентированные наностенки в суперконденсаторах и литий-ионных аккумуляторах. Уникальные свойства углеродных наноструктур (УНС) позволяют выйти на качественно новый уровень развития накопителей энергии. Так же перспективным направлением использования является атомная и сканирующая зондовая микроскопия, наноэлектроника.

Целью работы является разработка технологии формирования углеродных наноструктур для применения в качестве электродов суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов. При этом решается ряд задач, связанных с изучением механизмов роста углеродных наноструктур, определение влияния технологических режимов на формирование наноструктур, модификация поверхности углеродных наноструктур.

Методика исследований. Исследования формирования углеродных наноструктур проводились в реакторе плазмохимического осаждения, смонтированного в камере вакуумной установки УРМЗ 3.279.050. Для генерации плазмы использовался плоский источник индукционного разряда (ИИР) с диаметром антенны 220 мм, работающий на частоте 13,56 МГц. Высоковакуумная откачка осуществлялась турбомолекулярным насосом совместно с механическим агрегатом на базе пластинчато-роторного насоса. Остаточное давление в камере не хуже  $8 \cdot 10^{-4}$  Па. Рабочее давление при проведении экспериментов находилось в диапазоне от 1 до 20 Па. Газ в реактор подавался при помощи регуляторов расхода газа с максимальным расходом  $500 \text{ см}^3$ , и точностью не хуже  $\pm 1\%$ . Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1. В качестве исходного образца использовались металлические фольги (Al, Cu, Ti) и кремниевая пластина. В качестве реакционного газа использовался пропан  $\text{C}_3\text{H}_8$  чистотой не хуже 99,6%. Исследование УНС производится с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ).