



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
G02B 1/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2008151250/28**, **23.12.2008**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.12.2008

(43) Дата публикации заявки: **27.06.2010**

(45) Опубликовано: **27.11.2010** Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2355001 C2**, **20.07.2008**. **US 2008158662 A1**, **03.07.2008**. **WO 2006107998 A2**, **12.10.2006**. **US 2005221016 A1**, **06.10.2005**. **US 2008171192 A1**, **17.07.2008**.

Адрес для переписки:

**199034, Санкт-Петербург, Биржевая линия,
12, ФГУП НПК "ГОИ им. С.И. Вавилова", д.
физ.-мат.н. Н.В. Каманиной**

(72) Автор(ы):

**Каманина Наталия Владимировна (RU),
Васильев Петр Яковлевич (RU),
Студенов Владислав Игоревич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Каманина Наталия Владимировна (RU),
Васильев Петр Яковлевич (RU),
Студенов Владислав Игоревич (RU)**

(54) ОПТИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ, МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ ПРИ НИВЕЛИРОВАНИИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА СРЕД: ТВЕРДАЯ ПОДЛОЖКА-ПОКРЫТИЕ

(57) Реферат:

Изобретение к относится к области оптических покрытий. Заявленное оптическое покрытие представляет собой тонкослойное покрытие на основе углеродных нанотрубок с величиной неоднородностей на уровне нанометров. Для нанесения углеродных нанотрубок на подложку используется CO₂-лазер. В процессе нанесения углеродных нанотрубок для их ориентирования используется электрическое поле

напряженностью 50-250 В/см. Заявленное изобретение направлено на улучшение светопропускания в УФ, видимой и ИК-области спектра, повышение механической и лазерной прочности, на уменьшение шероховатости поверхности оптических покрытий и оптических элементов, а также на нивелировку границы раздела фаз: твердая подложка - покрытие за счет выравнивания показателей преломления покрытия и подложки. 2 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
G02B 1/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008151250/28, 23.12.2008**

(24) Effective date for property rights:
23.12.2008

(43) Application published: **27.06.2010**

(45) Date of publication: **27.11.2010 Bull. 33**

Mail address:
**199034, Sankt-Peterburg, Birzhevaja linija, 12,
FGUP NPK "GOI im. S.I. Vavilova", d. fiz.-mat.n.
N.V. Kamaninoj**

(72) Inventor(s):
**Kamanina Natalija Vladimirovna (RU),
Vasil'ev Petr Jakovlevich (RU),
Studenov Vladislav Igorevich (RU)**

(73) Proprietor(s):
**Kamanina Natalija Vladimirovna (RU),
Vasil'ev Petr Jakovlevich (RU),
Studenov Vladislav Igorevich (RU)**

(54) OPTICAL COATING BASED ON CARBON NANOFIBRES ALIGNED IN ELECTRIC FIELD FOR OPTICAL INSTRUMENT MAKING, MICRO- AND NANO-ELECTRONICS WHEN LEVELLING BOUNDARY INTERFACE OF MEDIA: SOLID SUBSTRATE-COATING

(57) Abstract:
FIELD: physics.
SUBSTANCE: optical coating is a thin-film coating based on carbon nanotubes with value of non-uniformity at the nanometer level. A CO₂ laser is used to deposit the carbon nanotubes onto the substrate. An electric field with strength of 50-250

V/cm is used to align the carbon nanotubes during deposition.

EFFECT: higher optical transmission in the UV, visible and infrared range, higher mechanical and laser damage resistance, reduced roughness of the surface of the optical coating and optical elements, levelling of the boundary interface of phases.

2 dwg

RU 2 405 177 C2

RU 2 405 177 C2

Настоящее изобретение относится к области оптических нанотехнологий, оптического приборостроения, ракетной, космической, лазерной оптики, квантовой и оптической наноэлектроники, а также полезно для дисплейной и телевизионной техники, где требуется высокое пропускание оптических покрытий и элементов в УФ, видимом и ИК-диапазоне спектра, хорошее оптическое качество, высокая механическая прочность, а также уменьшенная шероховатость поверхности.

Оптическое покрытие представляет собой тонкослойное (100 нм и менее) покрытие на основе углеродных нанотрубок. Для нанесения углеродных нанотрубок на подложку используется щелевой CO₂-лазер с управляемым по мощности излучения лазерным лучом. Оптический элемент состоит из покрытия из углеродных нанотрубок и подложки. При функционировании данного оптического элемента в видимой области спектра используются подложки на основе стекла или кварца, а также пластиковые органические материалы. Для продвижения области работы оптического покрытия в УФ область спектра используются подложки из NaCl, KCl, ZnSe, ZnS, др., а для продвижения в ИК-диапазоны спектра используются подложки из MgF₂, LiF, CaF₂, BaF₂, Si, Ge, GaAs, CdTe, InP и др.

Техническим результатом изобретения является улучшение светопропускания в УФ, видимой и ИК-области спектра, повышение механической и лазерной прочности, а также уменьшение шероховатости поверхности оптических покрытий и оптических элементов микро- и наноэлектроники. При функционировании данного оптического покрытия нивелируется граница раздела фаз: твердая подложка - покрытие за счет выравнивания показателей преломления покрытия и подложки.

Изобретение относится к области ракетной и космической техники, где требуется работа на определенных рабочих длинах волн в области прозрачности атмосферы, а также необходимо упрочнение элементов обтекателей ракет и др. Изобретение относится к области оптического приборостроения, в частности к конструированию оптических элементов объективов и телескопов, где требуется высокое пропускание оптических элементов и их высокая износостойкость; к конструкции электро- и светуправляемых жидкокристаллических пространственно-временных модуляторов света (ЖК-ПВМС), где необходима высокая лазерная прочность и высокий контраст при записи-считывании оптической информации, преобразовании сигнала из одного частотного диапазона в другой, при переключении потоков излучения без существенных потерь, при ограничении излучения; изобретение относится к конструкции линз, призм, оправ, световодов, голограммных элементов, нелинейных оптических фильтров, вращателей плоскости поляризации, др., где требуется высокая адгезия защитного или светопропускающего покрытия к поверхности подложки для предотвращения царапин, микроскопических щелей, других дефектов, существенно изменяющих процессы прохождения светового излучения через указанные оптические элементы и могущих вызвать изменение плоскости поляризации последних.

Оптическое покрытие является необходимым функциональным устройством лазерных, информационных, дисплейных, медицинских, биологических, химических и других композиционных систем, способных управлять потоками излучения разной интенсивности, с учетом процессов отражения, поглощения, интерференции, преломления световых пучков в реальном масштабе времени [1-4]. Характеристики оптического покрытия определяются спектральными параметрами, адгезией к поверхности подложки, геометрическими размерами, рельефом поверхности, коэффициентами преломления, лазерной прочностью, др. аспектами, а также зависят от согласованного выбора типа подложки, на которую наносится покрытие, ее

показателя преломления, шероховатости поверхности подложки, др.

Известна конструкция тонкопленочного покрытия, выбранная в качестве аналога [5], где покрытие с минимальным поглощением и рассеянием излучения создавалось за счет получения ненапряженных слоев покрытия с аморфной или монокристаллической структурой. Такое покрытие образовывалось при использовании многократного осаждения монослоев на подложку, нагретую до температуры, не превышающей температуру разрушения и изменения материала подложки и предыдущих слоев покрытия. Покрытие создавалось путем конденсации паров пленкообразующего материала и осаждением их на подложку. В эксперименте авторов публикации [5] подложка нагревалась до температуры 50-100°C, определяемой верхней границей конденсации осаждаемого материала, максимальная температура составляла 150-200°C, что определялось нижней границей конденсации. Недостатками известной конструкции покрытия являются узкий температурный диапазон нагрева подложки, недостаточная однородность рельефа поверхности покрытия и наличие рассеянного излучения, что говорит о существенной шероховатости поверхности и затрудняет применение этого покрытия в системах с высоким светопропусканием в УФ, видимой и ближней ИК-области спектра.

Известна конструкция тонкопленочного покрытия и оптического элемента, выбранная в качестве прототипа [6], где оптический элемент состоит из выступов и углублений, причем выступы имеют неправильную форму, выпуклости и выемки которых образуют световые ловушки, а на полученной таким образом крупномасштабной поверхности сформирован второй слой из мелких неоднородностей. Характерный размер выступов и выемок крупномасштабных неоднородностей в 10-100 раз превышает длину волны излучения линии Лайман-альфа, а мелкомасштабных неоднородностей - в среднем равен этой длине (менее 200 нм). Недостатками данной конструкции являются недостаточный спектральный диапазон работы оптического элемента (синий и УФ-диапазон спектра), а также использование двухслойного покрытия, что создает четкую границу раздела фаз: твердая подложка - покрытие, а значит, снижает светопропускание, снижает однородность покрытия, увеличивает светорассеяние на шероховатостях поверхности.

Техническим результатом изобретения является нивелирование границы раздела фаз: твердая подложка - покрытие, увеличение светопропускания оптического покрытия и оптического элемента в УФ, видимой и ИК-области спектра, а также повышение однородности, механической и лазерной прочности, снижение шероховатости поверхности.

Указанный результат достигается тем, что в известном устройстве, конструкция которого включает 2 слоя, причем первый слой состоит из выступов и углублений размером десятки микронов, имеющих неправильную форму, а второй слой сформирован из мелких неоднородностей размером сотни нанометров, используют только один слой покрытия, сформированного из углеродных нанотрубок правильной формы с размером 6-20 нм в диаметре и 20-150 нм по длине нанотрубок. При этом углеродные нанотрубки внедряются в поверхностный слой подложки, нивелируя границу раздела фаз: твердая подложка - покрытие. Этот процесс обуславливается встраиванием трудноразрушимых алмазоподобных С-С связей углеродных нанотрубок в поверхностные слои подложки с выравниванием показателя преломления покрытия и подложки. Строгое встраивание углеродных нанотрубок в поверхность подложки обеспечивается их выравниванием в электрическом поле.

Замена двухслойного покрытия с неоднородностями микронного размера на

покрытие на основе углеродных нанотрубок с неоднородностями нанометровых размеров и без границы раздела фаз: твердая подложка - покрытие, создает более однородный поверхностный рельеф оптического элемента, существенно расширяет спектральный диапазон работы покрытия и оптического элемента (от УФ до ИК),
5 повышает его механическую и лазерную прочность, снижает шероховатости поверхности. При работе предлагаемой конструкции оптического покрытия и оптического элемента на его основе предполагается использовать спектральную область УФ, видимого и ближнего ИК-диапазона, при этом для расширения области
10 работы оптического покрытия в УФ-область спектра используются подложки из NaCl, KCl, ZnSe, ZnS, др., а для продвижения в ИК-диапазоны спектра используются подложки из MgF₂, LiF, CaF₂, BaF₂, Si, Ge, GaAs, CdTe, InP, GaN, и др.

Сравнительный анализ с прототипом показывает, что заявляемое покрытие отличается тем, что для повышения однородности и расширения спектральной
15 области функционирования наносимого слоя используется нивелирование границы раздела сред: твердая подложка - покрытие, то есть создается единый поверхностный слой с близким показателем преломления между покрытием и подложкой, с другим размером неоднородностей, а именно: используется покрытие на основе углеродных
20 нанотрубок с размером неоднородностей на уровне нанометров, при этом углеродные нанотрубки ориентированы перпендикулярно поверхности подложки за счет приложения электрического поля, реализуя гомеотропную ориентацию органических систем, например, жидкокристаллических диполей. Нивелирование границы раздела
25 фаз: твердая подложка - покрытие, выравнивание показателей преломления покрытия и подложки, ортогональное нанесение покрытия на подложку в электрическом поле, сами оптические характеристики покрытия, - позволяют функционировать оптическому покрытию и оптическим устройствам на его основе в области спектра от
УФ до ИК. Таким образом, заявляемое устройство соответствует критерию «новизна».

Изобретение поясняется чертежами, на которых представлен процесс встраивания
30 углеродных нанотрубок в поверхность материала подложки, например, из фторида магния, MgF₂, (фиг.1); также изобретение поясняется оптическим спектром работы оптического покрытия в УФ-диапазоне, при условии, что покрытие наносилось на этот же материал подложки (фиг.2). Поз. 1 и 2 на фиг.2 отражают изменение УФ-
35 области спектра обработанных образцов MgF₂: поз.1 соответствует спектру подложки из MgF₂ без обработки; поз.2 определяет спектр подложки из MgF₂ с проведенной нанообработкой при нанесении углеродных нанотрубок указанным способом.

Толщина образцов была 1 мм, что подтверждает нивелирование границы раздела
40 фаз: твердая подложка - покрытие за счет отсутствия потерь на отражение света от границ раздела. Пропускание системы подложка - покрытие улучшено на несколько процентов на ряде длин волн УФ-области. Более того, проверка пропускания на длине волны 126 нм (глубокий УФ) показала еще более существенные результаты. Ряд
45 характеристик по пропусканию фторида магния в УФ-области, на длине волны 126 нм, для партии случайным образом выбранных образцов, таков: 61,8%; 63,6%; 54,5%; 58,1%; 50,9% (чистые подложки) и после нанесения углеродных нанотрубок пропускание этих подложек стало: 66,6%; 69%; 65,8%; 67,5% и 65%, соответственно. Увеличение составило, в среднем, 10%. Механическая прочность (прочность на
50 истирание) подложки с новым покрытием увеличилась в 3 раза и более. Среднеквадратичная шероховатость поверхности уменьшена в 2,5 раза и более.

Предлагаемое оптическое покрытие представляет собой систему, состоящую из одного слоя наносимых углеродных нанотрубок толщиной ≤ 100 нм, напыляемых в

вакууме при использовании лазерного излучения и при ориентировании углеродных нанотрубок в электрическом поле, и подложки из NaCl, KCl, ZnSe, ZnS, MgF₂, LiF, CaF₂, BaF₂, Si, Ge, GaAs, CdTe, InP, GaN, пластических материалов, стекла, кварца, др.

5 Напыление углеродных нанотрубок проводилось в вакууме на подложки, холодные, или нагретые до температуры менее 80°C при использовании осаждения материала покрытия из углеродных нанотрубок излучением лазера. Источником излучения служил квазинепрерывный щелевой CO₂-лазер с р-поляризованным излучением на длине волны 10,6 мкм, с мощностью 30 Вт. Для более равномерного
10 распределения, упорядочения, то есть ориентирования углеродных нанотрубок, прикладывалось электрическое поле напряженностью в диапазоне 50-250 В/см.

Измерения спектральных характеристик покрытия проводились с использованием спектрометра Perkin Elmer Lambda 9 в диапазоне 180-10000 нм. Дополнительно,
15 спектры снимались на спектрофотометре СФ-26 в диапазоне 190-450 нм. Образцы, то есть, чистая подложка и подложка, обработанная по разрабатываемой технологии углеродными нанотрубками, ставились в оправу и измерения пропускания проводились одновременно для каждой длины волны. Получено увеличение пропускания исследуемых материалов на 3-10% в диапазоне 200-400 нм, что
20 регистрируется уже при односторонней обработке подложки.

Контроль рельефа поверхности осуществлялся электронным микроскопом РОЛАМ Р312, производства «ЛОМО», Санкт-Петербург, а также рельеф тщательно исследовался зондовым микроскопом фирмы "NT-MDT" (Зеленоград) "Bio47-Smena" в
25 режиме "share-force".

Механическая прочность на истирание была исследована на приборе СМ-55 (разработка ГОИ им. С.И.Вавилова) при нагрузке на индентор 100 г.

Использование в качестве оптического покрытия монослоя из углеродных нанотрубок, наносимых в вакууме с помощью излучения квазинепрерывного CO₂-
30 лазера, ориентированных в процессе напыления электрическим полем напряженностью 50-250 В/см, позволило существенно увеличить однородность покрытия, снизив размер неоднородностей с микро- до наноразмеров, позволило в 2,5 раза уменьшить шероховатость поверхности и существенно расширить спектральный
35 диапазон функционирования оптического элемента, осуществив работу в широкой области: от УФ до ИК. Кроме того, напыление нанотрубок на подложки с температурой подогрева менее 80°C предполагает нанесение покрытия не только на твердотельные материалы, но и на пластические композиции, например органическое стекло, различные полимерные композиции, а также полимер-диспергированные
40 жидкокристаллические системы. Улучшенная однородность покрытия, его высокая механическая прочность, повышенное светопропускание в широкой области спектра, являющееся необходимым условием применения в оптоэлектронике, телекоммуникационных системах, а также в лазерной, дисплейной, медицинской
45 технике, позволили сократить число слоев с двух [6] до одного, расширить спектральный диапазон с УФ-области до ИК-диапазона. Указанное функциональное совершенствование оптического покрытия и устройств на его основе позволит существенно расширить область применения нового покрытия для упрочнения обтекателей ракет, линз, призм телескопов, вращателей плоскости поляризации,
50 выходных окон ламп УФ и ИК-излучения; пригодно для использования в специальных приборах для пространственно-временного преобразования светового излучения, его ограничения или переключения [см., например, публикации 7, 8], а также использования в бытовых устройствах, например при работе не только с

твердотельными, но и с пластическими материалами и устройствами (например, линзы очков человека, др.), где требуется дополнительное создание защитного слоя от царапин, трещин, др. дефектов, то есть, должен обеспечиваться комфорт наблюдения.

Источники информации

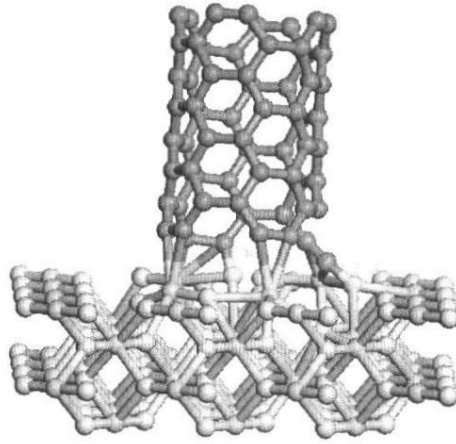
- 5 1. Русинов М.М. Композиция оптических систем. Л.: Машиностроение, 1989.
2. Н.В.Каманина, Л.Н.Сомс, А.А.Тарасов. «Коррекция фазовых аберраций голографическим методом с применением жидкокристаллических пространственных модуляторов света» // Оптика и спектроскопия, т.68, №3, с.691-693, 1990.
- 10 3. Крылов Т.Н. Интерференционные покрытия. 1973.
4. Оптическая голография в 2-х томах, под редакцией Г.Колфилда, М.: Мир, 1982.
5. Заявка на изобретение №94041175 «Способ изготовления тонкопленочных покрытий» (вид документа: А1, страна публикации: RU, рег.№ заявки: 94041175, редакция МПК: 6, основные коды МПК: G02B 1/10, имя заявителя: Конструкторское бюро приборостроения, изобретатели: Лазукин В.Ф., Погорельский С.Л., Сухоруких А.В., Шипунов А.).
- 15 6. Патент на изобретение №2079860 «Оптический элемент» (вид документа: С1, страна публикации: RU, рег.№ заявки: 93057999, редакция МПК: 6, основные коды МПК: G02B 1/10, имя заявителя: Молдосанов Камиль Абдикеримович, изобретатели: Молдосанов Камиль Абдикеримович, Самсонов Михаил Александрович, Ким Лилия Станиславовна).
7. Н.В. Каманина, "Фуллеренсодержащие диспергированные нематические жидкокристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации", Успехи физических наук, т.175, №4, с.445-454 (2005).
- 25 8. N.V.Kamanina, P.Ya.Vasilyev, A.I.Vangonen, V.I.Studeonov, Yu.E.Usanov, F.Kajzar, and Andre-Jean Attias, "Photophysics of organic structures doped with nanoobjects: Optical limiting, switching and laser strength", Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.485, pp.197=[945]-206=[954], 2008.

30

Формула изобретения

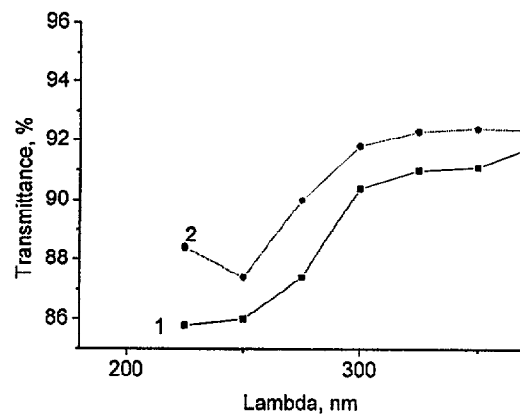
Оптическое покрытие для оптического приборостроения, ракетной, космической, лазерной оптики, квантовой и оптической микро- и наноэлектроники, содержащее слой напыленных с использованием излучения квазинепрерывного СО₂-лазера углеродных нанотрубок на подложку из органического или неорганического материала, отличающееся тем, что для повышения однородности, расширения спектральной области функционирования осаждаемого покрытия, повышения механической и лазерной прочности, уменьшения шероховатостей поверхности, а также для создания гомеотропной ориентации молекул органических систем, в том числе жидкокристаллических, используется один слой углеродных нанотрубок, ориентированных в электрическом поле с напряженностью 50-250 В/см, с размером неоднородностей на уровне нанометров, со спектральными характеристиками, позволяющими оптическому покрытию увеличивать пропускание излучения в УФ, видимой и ИК-областях спектра, с улучшенной механической и лазерной прочностью и нивелировать границу раздела сред: твердая подложка - покрытие.

50



Способ привязки углеродной нанотрубки к поверхности MgF_2 .

Фиг.1



Изменение УФ области спектра обработанных образцов MgF_2 .

Фиг.2