

06;07

Анизотропия оптоэлектрических свойств пористых нанографитных пленок

© Г.М. Михеев, Р.Г. Зонов, А.Н. Образцов, В.М. Стяпшин

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск
Московский государственный университет
E-mail: mikheev@udman.ru

Поступило в Редакцию 12 октября 2007 г.

Исследовано влияние ориентации пластинчатых кристаллитов, составляющих нанографитную пленку, на эффективность оптоэлектрического преобразования импульсного лазерного излучения. Исходная ориентация нанографитных кристаллитов, перпендикулярная к поверхности подложки, задавалась используемым для их получения плазмохимическим процессом. В результате механического воздействия на поверхность нанографитной пленки происходило изменение ориентации кристаллитов. Одновременно с этим наблюдалось возникновение анизотропии оптоэлектрических свойств пленок.

PACS: 85.60.Gz, 85.60.Bt, 78.66.-w

Открытие фуллеренов и углеродных нанотрубок стало толчком для широкомасштабного исследования наноуглеродных материалов. Особый интерес представляет исследование их оптоэлектрических свойств. В работе [1] сообщалось о первом наблюдении оптоэлектрического эффекта в пучке многостенных углеродных нанотрубок, расположенных между двумя электродами и освещаемых излучением гелий-неонового лазера. В дальнейших работах оптоэлектрический сигнал исследовался: в кристаллах цеолита, содержащих углеродные нанотрубки [2], в тонких пленках, состоящих из углеродных нанотрубок [3,4], и в амбиполярных полевых транзисторах, состоящих из одностенной одиночной углеродной нанотрубки [5–7]. Эти и другие исследования показали, что временной отклик оптоэлектрического сигнала в углеродных трубках находится в миллисекундном диапазоне, а его величина существенно зависит от поляризации и длины волны света.

В наших работах [8–10] экспериментально показано, что в нанографитных пленках при облучении наносекундными лазерными импульсами возникает импульс электрического напряжения (оптоэлектрический

сигнал), форма которого повторяет форму лазерного импульса. При этом было установлено, что амплитуда оптоэлектрического сигнала существенно зависит от поляризации излучения, пространственной ориентации нанографитной пленки относительно падающего луча света и линейно возрастает с увеличением мощности (но не плотности мощности) пучка лазера. Полученные результаты объяснялись эффектом оптического выпрямления на квадрупольном вкладе нелинейности второго порядка [8] и позволяют создавать быстродействующий фотоприемник, работающий в широком спектральном диапазоне [11]. В этих исследованиях использовались нанографитные пленки, полученные с помощью плазмохимического осаждения из смеси метана и водорода [12]. В качестве подложек для роста пленок использовались пластины кремния. Основными структурными элементами пленок являются пластинчатые кристаллиты, состоящие из нескольких (примерно от 5 до 50) параллельных, хорошо упорядоченных атомных слоев графита [13]. При этом наноразмерные кристаллиты графита имеют преимущественную ориентацию составляющих их атомных слоев вдоль нормали к поверхности подложки. Толщина таких нанокристаллитов графита находится в пределах от 2 до 20 nm при размерах в других измерениях около 1–3 μm .

Аналогично углеродным нанотрубкам тонкие кристаллиты графита (и состоящая из них пленка) являются эффективными автоэлектронными эмиттерами [13]. При этом одним из наиболее важных факторов, определяющих электронные эмиссионные свойства, является взаимное расположение и ориентация кристаллитов относительно подложки. Ранее нами было показано, что изменение пространственной ориентации кристаллитов под действием механического воздействия на поверхность пленки или в результате воздействия мощного лазерного излучения приводит к практически полному исчезновению автоэмиссии [14]. Пространственная ориентация кристаллитов может также влиять и на оптоэлектрические свойства нанографитных пленок. Изучению этого эффекта посвящена данная работа.

В экспериментах оптоэлектрический сигнал в нанографитных пленках возбуждался световыми импульсами длительностью 20 ns одноимодового p -поляризованного излучения YAG:Nd³⁺-лазера с пассивной модуляцией добротности. Энергия лазерных импульсов была меньше 2 mJ, так что импульсная мощность лазерного излучения была значительно меньше порога лазерного разрушения пленки [15]. Оптоэлектрический импульс, возникающий между двумя параллельными

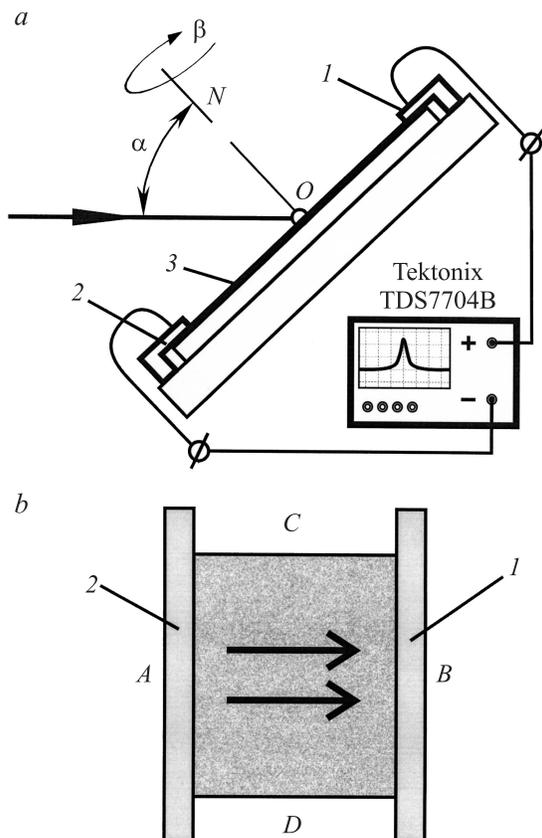


Рис. 1. Схема эксперимента (а) и один из возможных вариантов расположения нанографитной пленки со сторонами A , B , C , D относительно электродов (б). 1, 2 — положительный и отрицательный измерительные электроды соответственно, 3 — нанографитная пленка, ON — нормаль к поверхности нанографитной пленки, α — угол падения луча на пленку, β — угол вращения вокруг своей нормали; двойной стрелкой показано направление механического сглаживания пленки относительно ее сторон A , B , C , D .

электродами, прижатыми к поверхности пленки, имеющей квадратную форму, регистрировался с помощью цифрового осциллографа Tektronix TDS7704B (рис. 1, а).

В работе проводились сравнительные исследования зависимости амплитуды оптоэлектрического сигнала от углов пространственной ориентации нанографитной пленки для исходных образцов и для образцов, в которых ориентация кристаллитов была изменена в результате механического воздействия на поверхность пленки.

Эксперименты проводились в следующей последовательности. Нанографитная пленка квадратной формы (рис. 1, *b*), выращенная на кремниевой подложке размером 25×25 mm, покрывалась тонкой тефлоновой пленкой. Тефлоновая пленка прижималась к поверхности образца равномерным нажатием с помощью пластины толщиной 1 mm с закругленной кромкой. Кромка пластины была направлена вдоль сторон *A* и *B*. Сохраняя постоянным давление тефлона на поверхность нанографитной пленки, производилось перемещение прижимающей пластины вдоль сторон *C*, *D* от стороны *A* к стороне *B*, как это показано стрелками на рис. 1. Такое перемещение производилось многократно в одном и том же направлении. Использование тефлона и подбор усилия прижима были направлены на то, чтобы избежать разрушения материала нанографитной пленки. При этом, в отличие от проводившихся ранее экспериментов [8], кристаллиты располагались не перпендикулярно к подложке, а наклонно.

Механическое воздействие на исследуемую пленку осуществлялось в несколько этапов, причем угловые зависимости амплитуды оптоэлектрического сигнала снимались после каждого этапа механического воздействия. Таким образом, один и тот же исходный образец (образец № 1) посредством направленного механического воздействия последовательно „превращался“ в пленки с различной ориентацией кристаллитов (или с различным количеством кристаллитов, изменивших свою ориентацию от нормальной к поверхности до наклонной). Такие пленки обозначались соответственно как образцы № 2, 3, 4. Кроме того, для образцов, подвергшихся механическому воздействию, производилось измерение зависимости амплитуды оптоэлектрического сигнала от угла падения при их различном расположении относительно положительного 1 и отрицательного 2 электродов, подключенных соответственно к положительному и отрицательному входам цифрового осциллографа (рис. 1, *a*). При этом пленка располагалась таким образом, что стороны *C* и *D* (вдоль которых производилось направленное механическое воздействие от стороны *A* к стороне *B*), а также стороны *A* и *B* (рис. 1, *b*) поочередно располагались под положительным электродом.

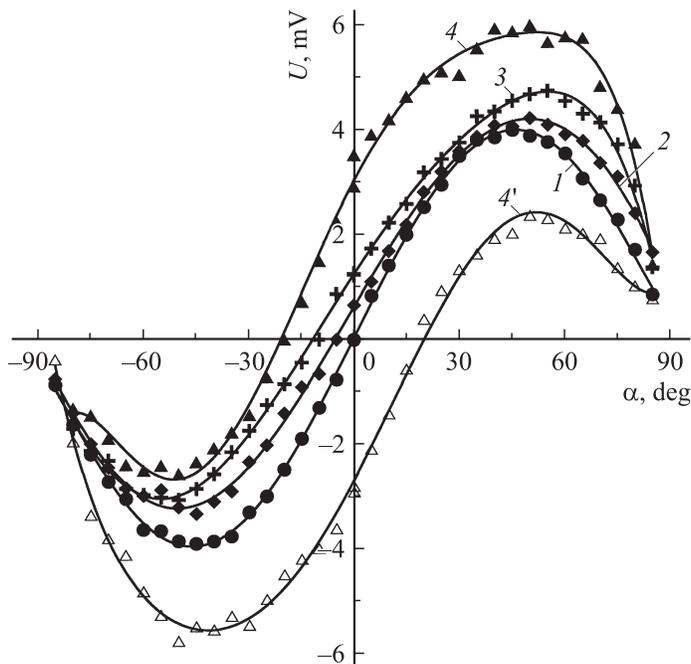


Рис. 2. Зависимости амплитуды оптоэлектрического сигнала U от угла падения α : 1 — для исходной пленки (образец № 1); $2, 3, 4$ — для образцов № 2, 3 и 4 соответственно, полученных после направленного механического сглаживания, когда сторона B пленки расположена под положительным электродом; $4'$ — для образца № 4 после направленного механического сглаживания, когда сторона B пленки расположена под отрицательным электродом.

На рис. 2 (кривая 1) показана типичная экспериментальная зависимость амплитуды U оптоэлектрического сигнала от угла падения α , полученная для исходной пленки (для образца № 1). Эта известная зависимость, которая ранее нами была получена в [8], характеризуется тем, что при нормальном падении луча на пленку амплитуда сигнала равна нулю. Она описывается функцией вида $U_1(\alpha) = U_1^0 \sin 2\alpha$, где U_1^0 — максимальное напряжение оптоэлектрического сигнала при угле $\alpha \approx 45^\circ$. Необходимо подчеркнуть, что при любой ориентации пленки относительно электродов вид зависимости $U_1(\alpha)$ остается

неизменным, т.е. оптоэлектрические свойства пленки изотропны. Для образцов № 2, 3, 4 после направленного механического воздействия в случае, когда сторона пленки B (рис. 1, a, b) располагалась под положительным электродом, были получены результаты, которые иллюстрируются экспериментальными зависимостями $U_2^{(-+)}(\alpha)$, $U_3^{(-+)}(\alpha)$ и $U_4^{(-+)}(\alpha)$ (рис. 2, кривые 2, 3, 4 соответственно). Здесь нижние индексы соответствуют номеру образца, а знаки „-“ и „+“ означают, что механическое воздействие направлено от отрицательного электрода к положительному. Для всех этих зависимостей выполняется следующее соотношение: $U_4^{(-+)}(\alpha = 0) > U_3^{(-+)}(\alpha = 0) > U_2^{(-+)}(\alpha = 0) > 0$. Таким образом, для всех этих образцов при нормальном падении луча на пленку сигнал отличен от нуля. Кроме этого, ход этих кривых показывает, что увеличение циклов механического воздействия приводит к увеличению максимального значения U при одновременном увеличении значения α , при котором наблюдаются эти максимумы. Кривая 4' на рис. 2 иллюстрирует зависимость $U_4^{(+)}(\alpha)$, полученную для образца № 4, когда сторона B пленки (см. рис. 1, a, b) располагалась уже под отрицательным электродом (направление механического сглаживания ориентировано от положительного электрода к отрицательному). Эта зависимость существенно отличается от всех предыдущих представленных зависимостей. Главное отличие в том, что при нормальном падении луча на поверхность пленки амплитуда сигнала отрицательна, т.е. $U_4^{(+)}(\alpha = 0) < 0$; кроме того, выполняется приближенное соотношение $U_4^{(+)}(\alpha = 0) \approx -U_4^{(-+)}(\alpha = 0)$. Таким образом, сигнал изменяет знак, но не величину при повороте механически сглаженной нанографитной пленки относительно измерительных электродов на 180° вокруг распространения лазерного луча, что характерно для эффекта оптического выпрямления [16]. Анализ экспериментальных кривых 4 и 4', полученных для образца № 4 при разной ориентации пленки относительно электродов, показывает, что приблизительно справедливо соотношение $U_4^{(-+)}(\alpha) \approx -U_4^{(-+)}(-\alpha)$. Исследования показали, что когда направление механического воздействия параллельно электродам (стороны A и B пленки перпендикулярны электродам, а стороны C и D параллельны им), то вид зависимости $U_4(\alpha)$, полученной для образца № 4, повторяет вид зависимости, полученной для исходного образца № 1 (кривая 1, рис. 2). Таким образом, после направленного механического воздействия нанографитная пленка становится анизотропной и зависимость амплитуды оптоэлектрического сигнала от угла

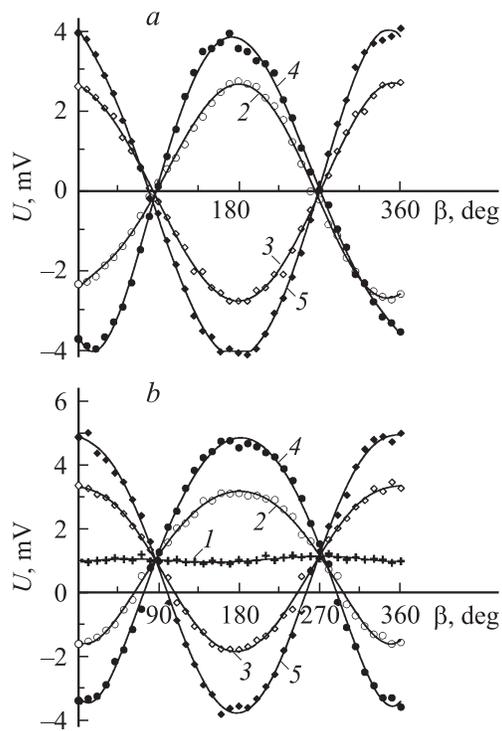


Рис. 3. Зависимости амплитуды оптоэлектрического сигнала U от угла β вращения пленки вокруг своей нормали при углах падения $\alpha = 0$ (1), -20° (2), $+20^\circ$ (3), -45° (4), $+45^\circ$ (5) для исходной пленки (образец № 1) (a) и образца после направленного механического сглаживания (образец № 3), когда сторона B пленки расположена вдоль положительного (b) и отрицательного (c) электродов.

падения становится зависимой от ориентации пленки относительно электродов.

Эксперименты показали, что направленное механическое сглаживание также существенно изменяет вид зависимости $U = U_\alpha(\beta)$, где U_α — амплитуда оптоэлектрического сигнала при фиксированном угле падения α луча лазера на пленку, β — угол вращения нанографитной пленки вокруг своей нормали. За начало отсчета угла β принимается такое расположение пленки, при котором плоскость падения луча

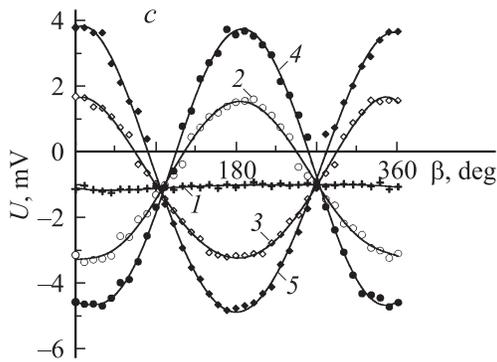


Рис. 3 (продолжение).

перпендикулярна электродам, а положительный электрод находится „над“ отрицательным (рис. 1, *a*). Следовательно, при $\beta = 0, 180^\circ, 360^\circ$ и $\beta = 90^\circ, 270^\circ$ плоскость падения луча перпендикулярна и параллельна электродам соответственно. На рис. 3, *a* показаны кривые зависимостей $U_{1,\alpha}(\beta)$ для исходной пленки (образец № 1) для различных углов падения α . Эти кривые имеют симметричный вид относительно оси абсцисс β и хорошо описываются функцией $U_{1,\alpha}(\beta) = \tilde{U}_{1,\alpha} \cos \beta$, где $\tilde{U}_{1,\alpha}$ — амплитуда оптоэлектрического сигнала при $\beta = 0$ и фиксированном угле падения α . Примечательно, что при всех α величина $U_{1,\alpha}(\beta)$ при $\beta = 90^\circ, 270^\circ$ обращается в нуль. На рис. 3, *b* показаны кривые экспериментальных зависимостей $U_{3,\alpha}^{(-+)}(\beta)$, полученные для пленки после механического воздействия (образец № 3), когда пленка расположена так, что направление сглаживания ориентировано от отрицательного электрода к положительному. В первом приближении семейство экспериментальных кривых, представленных на этом рисунке, можно выразить следующим образом: $U_{3,\alpha}^{(-+)}(\beta) = \bar{U}_3^{(-+)} + \tilde{U}_{3,\alpha}^{(-+)} \cos \beta$, где $\bar{U}_3^{(-+)} = U_{3,\alpha}^{(-+)}(\alpha = 0, \beta \approx 0)$ — амплитуда сигнала при $\alpha = 0, \beta \approx 0$, причем $\bar{U}_3^{(-+)} > 0$, а $\tilde{U}_{3,\alpha}^{(-+)} = [U_{3,\alpha}^{(-+)}(\beta \approx 0) - U_{3,\alpha}^{(-+)}(\beta \approx 180^\circ)]/2$ и зависит от угла падения α . Можно утверждать, что „центр тяжести“ этих кривых смещен в положительную сторону по оси ординат и экспериментальные кривые примерно расположены симметрично относительно прямой $U = \bar{U}_3^{(-+)}$. Кривые экспериментальных зависимостей $U = U_{3,\alpha}^{(+)}(\beta)$, полученные для пленки после механического воздей-

ствия (образец № 3), когда направление сглаживания ориентировано от положительного электрода к отрицательному, имеют следующий вид: $U_{3,\alpha}^{(+)}(\beta) = \bar{U}_3^{(+)} + \tilde{U}_{3,\alpha}^{(+)} \cos \beta$, где $\bar{U}_3^{(+)} = U_{3,\alpha}^{(+)} (\alpha = 0, \beta \approx 0)$, $\tilde{U}_{3,\alpha}^{(+)} = [U_{3,\alpha}^{(+)}(\beta \approx 0) - U_{3,\alpha}^{(+)}(\beta \approx 180^\circ)]/2$ (рис. 3, *c*). В этом случае $\bar{U}_3^{(+)} < 0$, т.е. „центр тяжести“ кривых смещен в отрицательную область по оси ординат. Когда стороны *A* и *B* пленки перпендикулярны электродам, а стороны *C* и *D* параллельны им (направление механического воздействия параллельно электродам), экспериментальные зависимости $U = U_{3,\alpha}(\beta)$, полученные при различных α , симметричны относительно оси абсцисс, и практически повторяют зависимости $U_{1,\alpha}(\beta)$, полученные для исходного образца (рис. 3, *a*). Зависимости оптоэлектрического сигнала от угла поворота пластины вокруг своей нормали для образцов № 2, 4 также кардинально меняются при смене ориентации пленки относительно измерительных электродов.

Таким образом, направленное механическое воздействие на поверхность нанографитных пленок приводит к существенному изменению зависимостей амплитуды оптоэлектрического сигнала от углов α и β относительно падающего пучка света. При этом для одного и того же образца после механического воздействия амплитуда оптоэлектрического сигнала при фиксированных углах α и β существенно зависит от ориентации пленки относительно измерительных электродов. Все это свидетельствует о появлении анизотропных свойств пленки после такой их обработки. Кроме того, данный вид механического воздействия позволяет увеличить амплитуду оптоэлектрического сигнала и диапазон углов падения α , при которых происходит монотонное возрастание сигнала.

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что наблюдаемая анизотропия оптоэлектронных свойств обусловлена изменением наклона нанографитных кристаллитов относительно поверхности подложки. Такой наклон приводит к тому, что лазерное излучение, направленное вдоль нормали к поверхности подложки, составляет с плоскостью кристаллитов угол, отличный от нуля. Этим объясняется наличие оптоэлектрического сигнала при $\alpha = 0$. Одновременно при механическом воздействии изменяется величина контактного сопротивления на межкристаллитных границах, которая, возможно, является одной из причин увеличения амплитуды сигнала.

Очевидно, что идеальной системой для наблюдения оптоэлектрического эффекта должны являться тонкие графитные пленки, имеющие в

макроскопических масштабах степень кристаллографического упорядочения, аналогичную нанографитным кристаллитам. Такие пленки были получены нами недавно на никелевых подложках в работе [17]. Для проведения оптоэлектрических измерений необходимо получить такие пленки на диэлектрических или высокоомных подложках.

Работа выполнена по государственному контракту № 02.513.11.3048 от 22 марта 2007 г. (шифр 2007-3-1.3-07-01-095).

Список литературы

- [1] Zhang Y., Iijima S. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. N 17. P. 3472–3475.
- [2] Kamada Y., Naka N., Nagasawa N., Li Z.M., Tang Z.K. // Physica B. 2002. V. 323. P. 239–241.
- [3] Levitsky I.A., Euler W.B. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. N 9. P. 1857–1859.
- [4] Itkis M.E., Borondics F., Yu.A., Haddon R.C. // Science. 2006. V. 312. P. 413–416.
- [5] Freitag M., Martin Y., Misewich J.A., Martel R., Avouris Ph. // Nano Lett. 2003. V. 3. N 8. P. 1067–1071.
- [6] Balasubramanian K., Fan Y., Burghard M., Kern K., Friedrich M., Wannek U., Mews A. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. N 13. P. 2400–2402.
- [7] Qiu X., Freitag M., Perebeinos V., Avouris Ph. // Nano Lett. 2005. V. 5. N 4. P. 749–752.
- [8] Mikheev G.M., Zonov R.G., Obratsov A.N., Svirko Yu.P. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. N 24. P. 4854–4856.
- [9] Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Свирко Ю.П. // ЖЭТФ. 2004. Т. 126. № 5. С. 1083–1088.
- [10] Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Волков А.П., Свирко Ю.П. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 3. С. 11–17.
- [11] Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Свирко Ю.П., Волков А.П. // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 9. С. 81–87.
- [12] Павловский И.Ю., Образцов А.Н. // ПТЭ. 1998. № 1. С. 152–156.
- [13] Образцов А.Н., Павловский И.Ю., Волков А.П. // ЖТФ. 2001. Т. 71. С. 89–95.
- [14] Образцов А.Н., Волков А.П., Михеев Г.М., Шаховской А.Г., Роддатис В.В., Гаршев А.В. // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 6. С. 136–139.
- [15] Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Волков А.П. // ЖЭТФ. 2004. Т. 125. В. 3. С. 548–555.
- [16] Морозов Б.Н., Айвазян Ю.М. // Квант. электрон. 1980. Т. 7. № 1. С. 5–33.
- [17] Obratsov A.N., Obratsova E.A., Tyurnina A.V., Zolotukhin A.A. // Carbon. 2007. V. 45. P. 2017–2021.