

06;07

## Эффективность быстродействующего нанографитного оптоэлектрического преобразователя в воздушной атмосфере при высоких температурах

© Г.М. Михеев, Р.Г. Зонов, А.Н. Образцов, Ю.П. Свирко

Институт прикладной механики УРО РАН, Ижевск, Россия  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Физический факультет университета Йёнсуу, Финляндия  
E-mail: mikheev@udman.ru

Поступило в Редакцию 17 апреля 2009 г.

Экспериментально исследовано влияние нагрева в воздушной атмосфере и последующего охлаждения на оптоэлектрическое преобразование, возникающее в нанографитной пленке (НГП), при ее облучении лазерными импульсами наносекундной длительности фиксированной мощности. Показано, что в интервале температур  $T = 300 \div 600$  К при увеличении  $T$  амплитуда оптоэлектрического сигнала  $U$  уменьшается примерно на 30%. При дальнейшем увеличении температуры  $U$  спадает по линейному закону. Установлено, что зависимость  $U(T)$  сохраняет свою однозначность в процессе нагрева НГП до  $T = 530$  К, выдержки при указанной температуре не менее 10 h и последующего ее охлаждения. Нагрев пленки выше 640 К и выдержка при указанной температуре приводят к необратимому уменьшению эффективности оптоэлектрического преобразования.

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

Известно, что фотоприемники, изготовленные на основе традиционных материалов, таких как Si и GaAs, не способны функционировать при температурах выше 430 К. Перспективными материалами для разработки высокотемпературных электронных приборов и фотоприемников считаются широкозонные фосфид и нитрид галлия [1–3]. С другой стороны, нами показано (см., например, [4–6]), что НГП, выращенная на кремниевой подложке методом плазмохимического осаждения [7], может быть использована для оптоэлектрического преобразования мощного лазерного импульса наносекундной длительности в импульс элек-

трического напряжения за счет оптического выпрямления. Известно, что графит обладает высокой температурной стойкостью в отсутствие кислорода. Следовательно, оптоэлектрический преобразователь из НПП, в отличие от фотоприемников, работающих на внутреннем фотоэффекте в традиционных материалах, может работать в широком диапазоне температур в вакууме. Действительно, в работе [8] нами было показано, что быстродействующий фотоприемник из НПП может работать в вакууме при нагреве до температуры 1000 К. Однако при нагревании на воздухе НПП может окисляться, что может привести к деградации фотоприемника. Кроме того, при высоких температурах сопротивление кремниевой подложки уменьшается, что может привести к шунтированию электродвижущей силы, возникающей в пленке при лазерном облучении. В связи с этим представляет интерес исследование высоких температур на чувствительность и работоспособность нанографитного оптоэлектрического преобразователя в условиях атмосферного воздуха, что явилось целью данной работы.

В экспериментах использовались НПП, полученные с помощью плазмохимического осаждения из смеси метана и водорода по стандартной методике [7]. Пленки осаждались на кремниевые подложки прямоугольной формы со сторонами  $A = 12 \text{ mm}$  и  $B = 25 \text{ mm}$ . Подложки для осаждения толщиной  $0.4 \text{ mm}$  вырезались из высокоомных кремниевых пластин  $n$ -типа, имеющих удельное сопротивление  $2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ . Выращенные пленки имели ярко выраженную пористую нанокристаллическую структуру, подробно описанную в наших работах [4–6]. На полученные пленки методом термического испарения в высоком вакууме наносились два параллельных пленочных электрода из золота шириной  $4 \text{ mm}$ . Они находились на противоположных сторонах  $A$  прямоугольника, а их длина соответственно составляла  $12 \text{ mm}$ . Для регистрации оптоэлектрического сигнала использовались еще два дополнительных золотых электрода с размерами  $0.5 \times 2 \times 20 \text{ mm}$ , которые с помощью специального устройства прижимались к пленочным электродам соответственно. Выбор золота в качестве материала для изготовления электродов был обусловлен необходимостью получения хорошего электрического контакта между поверхностью пленки и дополнительными электродами в широком диапазоне температур. При комнатной температуре сопротивление между электродами составляло около  $150 \Omega$ .

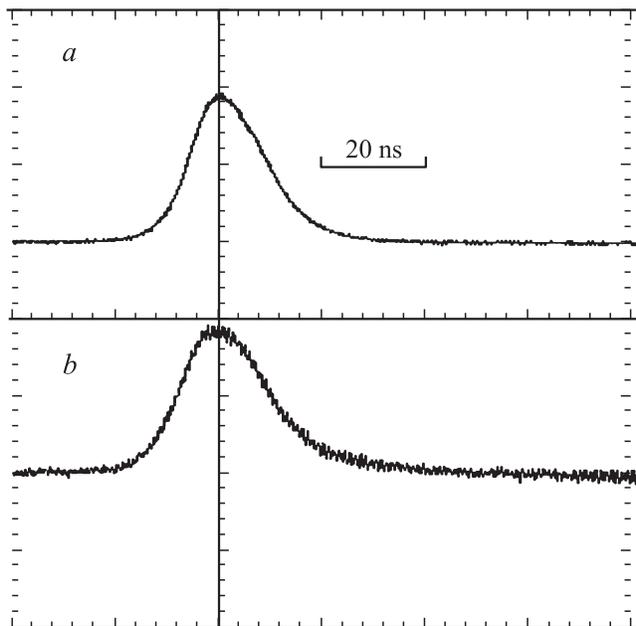
Оптоэлектрический сигнал возникает между двумя параллельными электродами, прижатыми к поверхности НПП при ее облучении мощ-

ными лазерными импульсами [4–6]. В качестве лазерного источника в данных экспериментах использовался YAG : Nd<sup>3+</sup>-лазер с пассивной модуляцией добротности, генерирующий излучение на длине волны 1064 nm. Энергия лазерных импульсов была фиксирована на уровне около 5 mJ, при этом диаметр пучка лазера на поверхности пленки составлял 8 mm, так что плотность мощности лазерного излучения была заведомо ниже порога разрушения нанографитного материала [8]. В соответствии с [4–6] для получения максимального оптоэлектрического сигнала поверхность пленки ориентировалась под углом 45° к лучу лазера. При этом падающее на НГП излучение являлось *p*-поляризованным. Амплитуда оптоэлектрического импульса  $U$ , возникающего между электродами, измерялась с помощью четырехканального цифрового осциллографа Tektronix 7704В с полосой пропускания 7 GHz и с входным сопротивлением 50  $\Omega$  в результате усреднения по тридцати вспышкам лазера. Для независимого контроля формы лазерных импульсов, падающих на НГП, использовался быстродействующий фотоприемник SIR5-FC (THORLABS) со временем нарастания менее 70 ps.

Нагрев НГП осуществлялся на воздухе при нормальном давлении с помощью специального нагревателя, размещенного на тыльной стороне кремниевой пластинки [9]. В экспериментах исследуемый оптоэлектрический преобразователь медленно нагревался до определенной температуры  $T_{test}$ , выдерживался при этой температуре в течение продолжительного времени, а далее так же медленно охлаждался до комнатной температуры, что обеспечивало целостность кремниевой подложки пленки. В течение всего этого времени периодически измерялись амплитуда оптоэлектрического импульса  $U$ , межэлектродное сопротивление  $R$ , а также температура НГП. Эксперименты были проведены для  $T_{test} = 530, 580, 640, 690$  K.

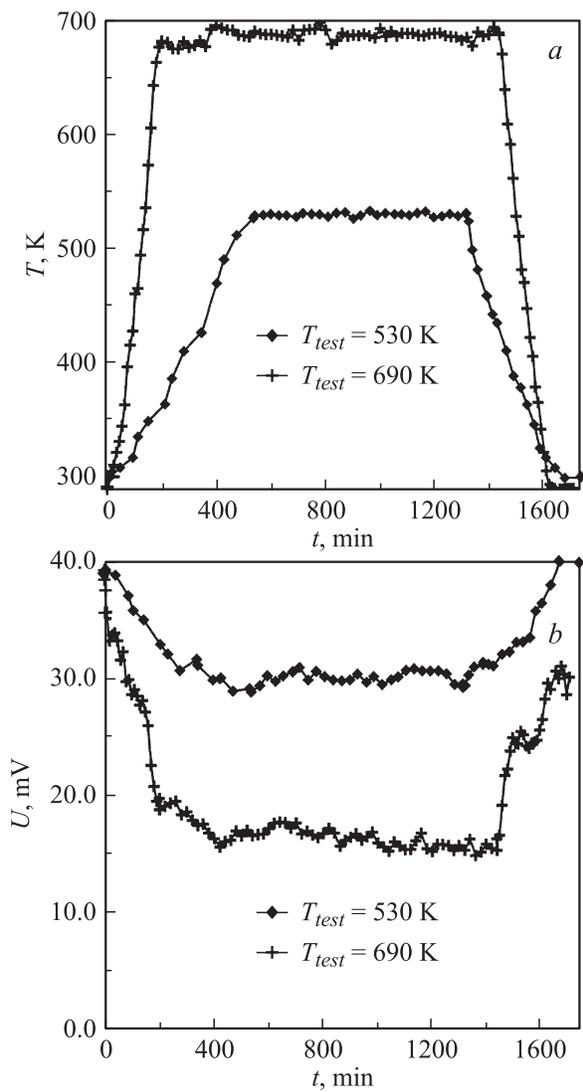
На рис. 1 показаны электрические импульсы, возникающие на экране осциллографа, подключенного к быстродействующему фотоприемнику SIR5-FC и оптоэлектрическому преобразователю из НГП, регистрирующих временную форму падающих лазерных импульсов. Видно, что оптоэлектрический импульс на выходе нанографитного оптоэлектрического преобразователя (рис. 1, *b*) практически повторяет форму лазерного импульса, зарегистрированного с помощью фотоприемника SIR5-FC (рис. 1, *a*).

На рис. 2 показаны экспериментальные зависимости температуры  $T$  нанографитной пленки и амплитуды оптоэлектрического сигнала  $U$  от



**Рис. 1.** Временная форма лазерных импульсов, зарегистрированных с помощью быстродействующего фотоприемника SIR5-FC фирмы Thorlabs (*a*) и оптоэлектрического преобразователя из нанографитной пленки (*b*).

времени  $t$  для экспериментов с  $T_{test} = 530$  и  $690$  К. Из рис. 2, *a* видно, что скорости нагрева и охлаждения НГП в опытах были примерно одинаковы и составляли  $0.03$  К/с. После достижения заданного значения  $T = T_{test}$  температура в течение времени не менее  $\Delta t = 10$  h практически оставалась постоянной. Из рис. 2 видно, что с увеличением температуры происходит постепенное уменьшение измеряемого значения  $U$ . При достижении заданного значения  $T_{test} = 530$  К и фиксации этой температуры в течение всего эксперимента, продолжавшегося не менее  $\Delta t = 10$  h, в пределах ошибки эксперимента не происходит заметного изменения значения  $U$  в зависимости от  $t$ . Далее при постепенном уменьшении температуры происходит обратное возрастание  $U$  и при достижении комнатной температуры эффективность оптоэлектрического преобразования НГП полностью восстанавливается. Аналогичные



**Рис. 2.** Зависимость температуры  $T$  нанографитной пленки (а) и амплитуды оптоэлектрического сигнала  $U$  (б) от времени  $t$ .

результаты были получены для  $T_{test} = 580$  К. Фиксация температуры на уровне  $T_{test} = 690$  К и выдержка НГП при указанном значении  $T$  в течение продолжительного времени приводят к незначительному снижению  $U$ . Однако после последующего охлаждения пленки до комнатной температуры эффективность оптоэлектрического преобразования не восстанавливается.

Для определения влияния высоких температур на оптоэлектрические свойства НГП представляет интерес сравнение между собой соответствующих зависимостей  $U(T)$ ,  $R(T)$ , полученных в процессе нагрева  $U^{heat}(T)$ ,  $R^{heat}(T)$  и последующего охлаждения  $U^{cool}(T)$ ,  $R^{cool}(T)$  после процедуры продолжительной выдержки при различных значениях  $T_{test}$ . Эти зависимости представлены на рис. 3. Видно, что для эксперимента с  $T_{test} = 530$  К кривые зависимостей  $U^{heat}(T)$ ,  $R^{heat}(T)$  практически совпадают с соответствующими кривыми зависимостей  $U^{cool}(T)$ ,  $R^{cool}(T)$ , полученными при охлаждении, т.е. выполняются следующие соотношения:

$$\Delta U(T_{test} = 530 \text{ К}, T) = U^{heat}(T) - U^{cool}(T) = 0;$$

$$\Delta R(T_{test} = 530 \text{ К}, T) = R^{heat}(T) - R^{cool}(T) = 0.$$

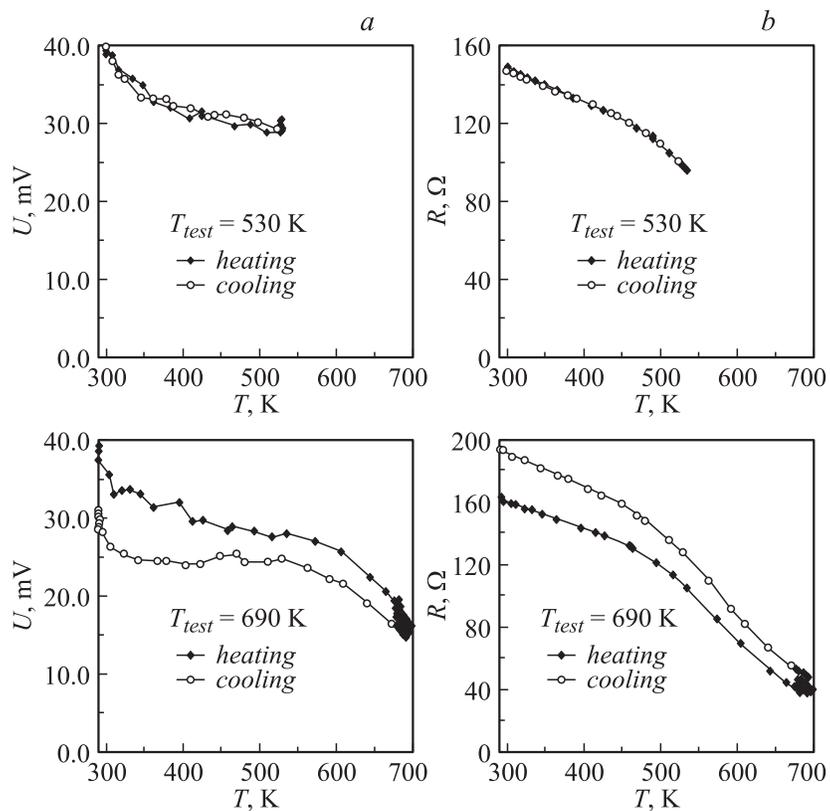
Для эксперимента с  $T_{test} = 690$  К такого совпадения нет. После нагрева пленки до  $T_{test} = 690$  К и выдержке при этой температуре в течение времени 20 h происходит частичная деградация оптоэлектрических свойств НГП, что выражается в существенном уменьшении  $U^{cool}(T)$  по сравнению с  $U^{heat}(T)$  и возрастании  $R^{cool}(T)$  по сравнению с  $R^{heat}(T)$  для всех значений  $T$ , т.е. справедливы следующие соотношения:  $\Delta U(T_{test} = 690 \text{ К}, T) > 0$  и  $\Delta R(T_{test} = 690 \text{ К}, T) < 0$ . Эксперименты, проведенные при различных значениях  $T_{test}$ , выявили следующую закономерность:

$$\Delta U(T_{test} = 690 \text{ К}, T) > \Delta U(T_{test} = 640 \text{ К}, T) > \Delta U(T_{test} = 580 \text{ К}, T) \geq \Delta U(T_{test} = 530 \text{ К}, T)$$

и

$$\Delta R(T_{test} = 690 \text{ К}, T) > \Delta R(T_{test} = 640 \text{ К}, T) > \Delta R(T_{test} = 580 \text{ К}, T) \geq \Delta R(T_{test} = 530 \text{ К}, T)$$

по модулю для всех значений температур  $T < 530$  К. Следовательно, при  $T_{test} > 530$  К с увеличением температуры испытания  $T_{test}$  происходит увеличение расхождения между соответствующими значениями



**Рис. 3.** Зависимости амплитуды оптоэлектрического сигнала  $U$  (a) и межэлектродного сопротивления  $R$  (b) от температуры  $T$  для экспериментов с  $T_{test} = 530$  (зависимости, показанные сверху) и  $690$  К (зависимости, показанные внизу).

измеряемых напряжений  $U^{heat}(T)$  и  $U^{cool}(T)$ , а также сопротивлений  $R^{heat}(T)$  и  $R^{cool}(T)$ .

Таким образом, существует определенная связь между изменениями межэлектродного сопротивления  $\Delta R$  и оптоэлектрического сигнала  $\Delta U$  после процесса термообработки НПП.

Измеряемое напряжение  $U$  возникает за счет падения напряжения на входном сопротивлении осциллографа  $R_{in}$  при прохождении тока. Источником тока является электродвижущая сила  $\varepsilon$ , возникающая при лазерном облучении НПП. Выражение для  $U$  при любой температуре  $T$  имеет следующий вид:

$$U(T) = \varepsilon(T) \cdot R_{in} / [R(T) + R_{in}], \quad (1)$$

где  $R(T)$  — межэлектродное сопротивление при температуре  $T$  (сделано допущение о том, что внутреннее сопротивление источника тока совпадает с межэлектродным сопротивлением). Из формулы (1) и на основании экспериментальных результатов, представленных на рис. 3, следует, что  $\varepsilon$  сложным образом зависит от  $T$ , т.е. уменьшение регистрируемого сигнала происходит одновременно за счет изменений  $R$  и  $\varepsilon$ .

Уменьшение регистрируемого сигнала после процедуры нагрева и охлаждения можно объяснить возрастанием межэлектродного сопротивления, происходящим за счет окисления НПП. Если предположить, что величина  $\Delta U$ , например, при  $T_{test} = 690$  К определяется только  $\Delta R$ , то из (1) можно получить следующее соотношение:

$$\Delta U(T) / U^{heat}(T) = -\Delta R(T) / [R^{cool}(T) + R_{in}]. \quad (2)$$

Из зависимостей, представленных на рис. 3 для  $T_{test} = 690$  К, следует, что во всем диапазоне температур соотношение (2) не выполняется. Это означает, что на величину  $\Delta U$  кроме изменения межэлектродного сопротивления оказывают влияние и другие факторы, приводящие к изменению оптоэлектрических свойств НПП.

Из зависимости  $U^{heat}(T)$ , полученной для эксперимента с  $T_{test} = 690$  К, следует, что при нагревании пленки амплитуда оптоэлектрического сигнала монотонно уменьшается. Причем в диапазоне температур от 300 до 600 К амплитуда сигнала уменьшается лишь на 30%. В диапазоне от 600 до 700 К уменьшение  $U^{heat}$  от  $T$  происходит по закону, близкому к линейному. Во всем этом диапазоне температур наблюдается монотонное уменьшение межэлектродного сопротивления  $R$ . Все это согласуется с результатами, полученными в вакууме [9]. После выдержки в течение 20 h при заданной температуре процесс охлаждения сопровождается монотонным возрастанием  $R$ , однако, как видно из рис. 3, зависимость  $U^{cool}(T)$  носит немонотонный характер.

Это также свидетельствует о существовании дополнительных причин, влияющих на эффективность оптоэлектрического преобразования НПП при высоких температурах на воздухе. Такими причинами могут быть десорбция и абсорбция газов на пленке, возникновение деформаций, аморфизация кристаллитов графита или другие механизмы, приводящие к изменению оптоэлектрических свойств исследуемых пленок. Все это требует проведения дополнительных экспериментов, что выходит за рамки данной работы.

Таким образом, в работе показано, что быстродействующий оптоэлектрический преобразователь из нанографитной пленки может работать на воздухе продолжительное время при температуре до 530 К. Увеличение температуры выше этого значения и последующее охлаждение преобразователя до комнатной температуры приводят к заметному снижению его эффективности.

Авторы выражают благодарность Академии наук Финляндии за поддержку (гранты 124133 и 133359).

## Список литературы

- [1] *Соболев М.М., Никитин В.Г.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 9. С. 1–8.
- [2] *Ерохин С.Ю., Краснов В.А., Шварц Ю.М., Шутков С.В.* // Журнал радиоэлектроники. 2007. № 11 (<http://jre.cplire.ru/jre/nov07/2/text.html>).
- [3] *Hirano A., Pernot C.* // *Oyo Butsurei*. 1999. V. 68. N 7. P 805–809.
- [4] *Mikheev G.M., Zonov R.G., Obraztsov A.N., Svirko Yu.P.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. N 24. P. 4854–4856.
- [5] *Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Свирко Ю.П., Волков А.П.* // *ЖТФ*. 2006. Т. 76. В. 9. С. 81–87.
- [6] *Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Стяпшин В.М.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 11. С. 29–38.
- [7] *Золотухин А.А., Образцов А.Н., Устинов А.О., Волков А.П.* // *ЖЭТФ*. 2003. В. 6(12). С. 1291–1297.
- [8] *Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н.* // *Изв. вузов. Приборостроение*. 2006. Т. 49. № 9. С. 33–37.
- [9] *Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Калужный Д.Г.* // *Приборы и техника эксперимента*. 2008. № 3. С. 137–142.