

07

Влияние содержания PdO на циркулярный фототок в резистивных пленках Ag/Pd

© А.С. Саушин, Р.Г. Зонов, К.Г. Михеев, Е.В. Александрович,
Г.М. Михеев

Институт механики УрО РАН, Ижевск
E-mail: mikheev@udman.ru

Поступило в Редакцию 25 апреля 2016 г.

В резистивных пленках Ag/Pd, состоящих из PdO и твердого раствора Ag–Pd, исследовалось влияние концентрации PdO на фототок, зависящий от знака циркулярной поляризации возбуждающего излучения. Фототок возбуждался импульсным излучением лазера наносекундной длительности на длине волны 532 nm и регистрировался в направлении, перпендикулярном плоскости падения лазерного луча на пленку. Содержание PdO в исследуемых пленках уменьшалось электролитическим восстановлением Pd из PdO в растворе серной кислоты. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифракции установлено, что уменьшение концентрации PdO в пленке приводит к нелинейному уменьшению фототока. Показано, что фототок наблюдается и при полном отсутствии PdO на поверхности пленки. Полученные результаты позволяют связать природу фототока в пленках Ag/Pd со структурой твердого раствора Ag–Pd.

В последнее время интенсивно исследуются наноструктурированные пленочные материалы, обладающие свойством генерировать фототок, зависящий от направления вращения вектора напряженности электрического поля (знака циркулярной поляризации) [1–6]. Такой ток называется циркулярным фототоком (ЦФТ). Он может быть обусловлен как циркулярным фотогальваническим эффектом (ЦФГЭ) [7], так и циркулярным эффектом увлечения [1,8,9]. ЦФГЭ возникает в средах без центра симметрии, точнее, в тех из них, которые являются гиротропными. Эффект увлечения можно наблюдать в нецентросимметричных и центросимметричных средах. Исследование ЦФТ в различных материалах представляет интерес с точки зрения создания приборов спинтроники, основанных на эффектах возбуждения, инжекции и детектирования спин-поляризованных носителей [10] и разработки анализаторов знака

циркулярной поляризации лазерного излучения, работающих в широком спектральном диапазоне [11,12].

В наших работах [11–13] было показано, что в пористых серебро-палладиевых (Ag/Pd) резистивных пленках, полученных по толсто пленочной технологии, при наклонном падении лазерных импульсов наносекундной длительности возможно возбуждение ЦФТ в направлении перпендикулярном плоскости падения. Было обнаружено, что фототок возникает в пленках Ag/Pd, содержащих нанокристаллиты Ag–Pd и PdO, обладающие центрами симметрии. На основе исследований по рентгеновской дифракции было установлено, что структурная асимметрия пленок отсутствует [14]. ЦФТ в пленках Ag/Pd объяснялся циркулярным эффектом увлечения. Было также установлено, что пленки Ag/Pd, полученные при высоких температурах вжигания, не содержат PdO, и в этих пленках фототок отсутствует [14]. Однако характер влияния содержания PdO на ЦФТ не был установлен. Целью данной работы является исследование влияния содержания PdO на ЦФТ в резистивных пленках Ag/Pd.

Для экспериментов по толсто пленочной технологии [14] путем вжигания резистивной пасты на керамической подложке были изготовлены резистивные пленки Ag/Pd размером 12.5×11 mm и толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$ (рис. 1, нижняя вставка). В состав пасты входили следующие компоненты: Ag₂O — 17.78, Pd — 18.05, стекло свинцовоборосиликатное — 44.17, органическая связка — 20 wt%. Пасту вжигали при температуре $T_{\text{bur}} = 833$ K в течение 40 min. Для измерения фототока между керамической подложкой и резистивной пленкой формировались два параллельных пленочных серебряных электрода (рис. 1, вставка).

Для изменения содержания PdO в изготовленных пленках использовался метод восстановления Pd из PdO при взаимодействии с водородом [15], согласно химической реакции $\text{PdO} + \text{H} \rightarrow \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$. Для этого в соответствии с [16] исследуемая пленка помещалась в электролитическую ячейку, состоящую из анода, выполненного из нержавеющей стали, и катода, представляющего собой исследуемую пленку. Ячейка заполнялась слабым раствором серной кислоты в дистиллированной воде. Гидрирование исследуемой пленки осуществлялось при плотности тока 0.7 mA/cm^2 . Через определенные промежутки времени t исследуемая пленка вынималась из электролита, промывалась в дистиллированной воде и высушивалась. После этого проводились измерения фототока и омического сопротивления R между электродами

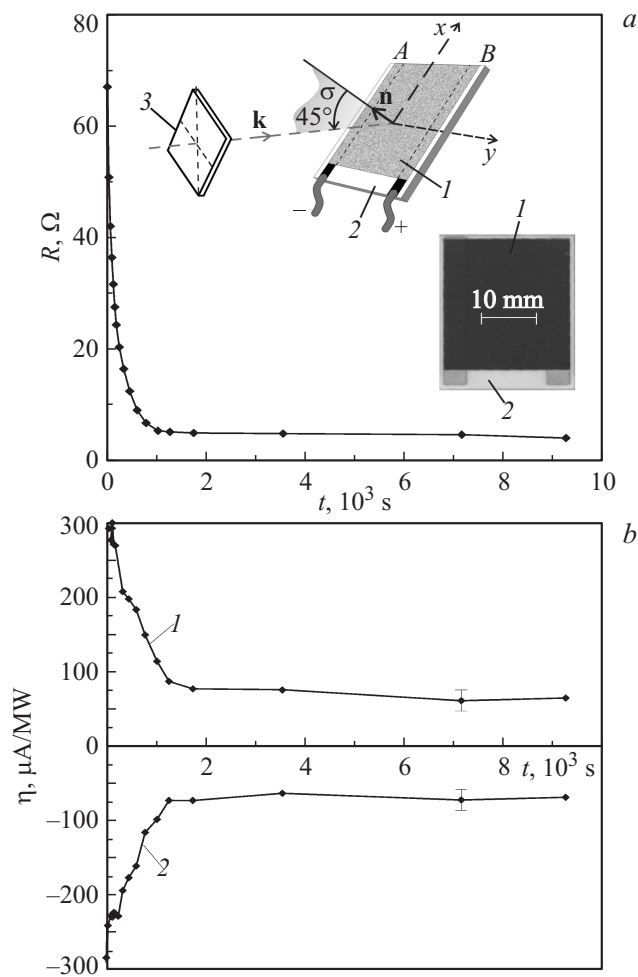


Рис. 1. Зависимости межэлектродного сопротивления R (а) и коэффициента преобразования лазерной мощности в фототок η для циркулярно поляризованного излучения с положительным (b, кривая 1) и отрицательным (b, кривая 2) знаками от времени гидрирования t пленки Ag/Pd в электрохимической ячейке. Верхняя вставка — схема эксперимента: 1 — пленка Ag/Pd, 2 — подложка, 3 — четвертьволновая пластина, \mathbf{k} — волновой вектор падающего излучения, \mathbf{n} — нормаль к поверхности пленки, σ — плоскость падения, A и B — измерительные электроды. Нижняя вставка — фотография пленки.

пленки, снимались спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и дифрактограммы пленок. Далее процессы гидрирования и измерения повторялись.

В экспериментах фототок возбуждался импульсным лазерным излучением с длиной волны 532 nm, циркулярно поляризованным вправо (положительный знак циркулярной поляризации) и влево (отрицательный знак циркулярной поляризации). Циркулярная поляризация лазерного излучения с положительным и отрицательным знаками получалась из линейно поляризованного излучения с помощью четвертьволновой пластины (рис. 1, верхняя вставка). Фототок регистрировался с помощью цифрового осциллографа с входным сопротивлением $R_{in} = 50\Omega$ в направлении, перпендикулярном плоскости падения σ лазерного луча на пленку, с помощью электродов A и B , ориентированных параллельно плоскости σ . Электроды A и B подключались к входу осциллографа. Исследуемая пленка располагалась под углом 45° к падающему излучению лазера. В экспериментах рассчитывался коэффициент преобразования лазерной мощности P в фототок по формуле $\eta = U/(R_{in}P)$, где $P = E/\tau$, а E и τ — энергия ($E = 1.5$ mJ) и длительность ($\tau = 13.8$ ns) лазерных импульсов соответственно, U — экстремальное значение однополярного импульса напряжения, возникающего на экране осциллографа. Согласно [11–14], при нормальном падении луча лазера на пленку $U = 0$.

Фазовый состав пленок Ag/Pd до и после их гидрирования исследовался с помощью рентгеновского дифрактометра D2 PHASER с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Дифрактограммы снимались в угловом диапазоне $2\theta = 20\text{--}90^\circ$. Относительное содержание PdO на поверхности пленок до и после их гидрирования оценивалось по спектрам КРС, полученным с помощью спектрометра Labram HR800 при длине волны возбуждающего излучения 632.8 nm.

На рис. 1 приведены зависимости межэлектродного сопротивления пленки R и коэффициента преобразования лазерной мощности в фототок η для циркулярной поляризации с положительным и отрицательным знаками от времени гидрирования t в электрохимической ячейке. Видно, что в результате гидрирования сопротивление пленки R монотонно уменьшается с $R = 67\Omega$ до $R = 4\Omega$ (рис. 1, a). Фототоки, возбуждаемые право- и левоциркулярно поляризованным излучением в исходной пленке, имеют противоположные знаки (рис. 1, b). По мере увеличения t модули коэффициентов преобразования η для обеих

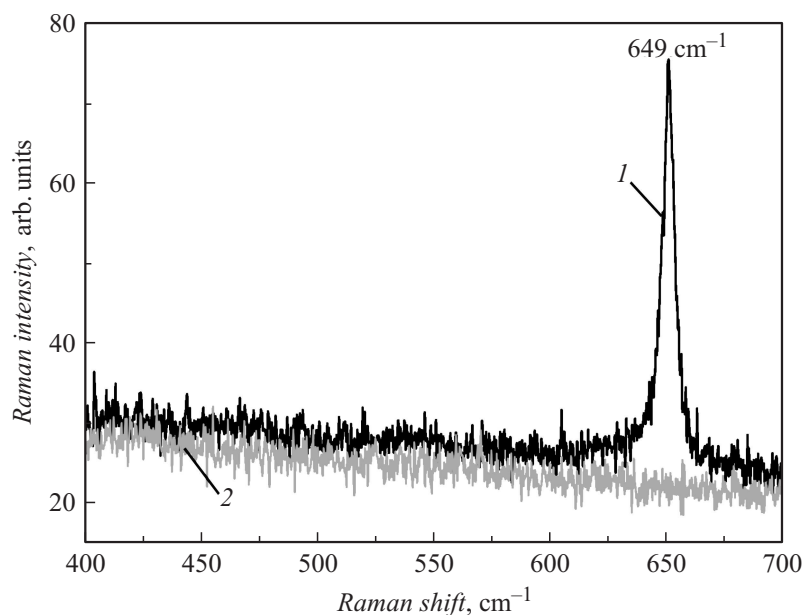


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света до (кривая 1) и после (кривая 2) гидрирования пленки Ag/Pd в течение продолжительного времени.

поляризаций монотонно уменьшаются до некоторого предельного значения. Существенное уменьшение $|\eta|$ и R происходит в течение первых $1.8 \cdot 10^3$ с. При дальнейшем увеличении t значения $|\eta|$ и R остаются практически неизменными.

На рис. 2 показан спектр КРС исходной пленки (кривая 1), полученный в результате усреднения спектров КРС, снятых в различных точках поверхности пленки. На спектре рассеяния в данном частотном диапазоне наблюдалась одиночная линия с частотным сдвигом 649 cm^{-1} . Согласно работам [6,17,18], данная линия рассеяния соответствует колебательной моде B_{1g} кристаллической фазы PdO. По мере увеличения времени гидрирования интенсивность колебательной моды B_{1g} на спектрах КРС монотонно уменьшается до нуля (рис. 2, кривая 2). Это означает, что гидрирование пленки Ag/Pd в течение $t > 1.8 \cdot 10^3$ s приводит к полному исчезновению PdO на ее поверхности.

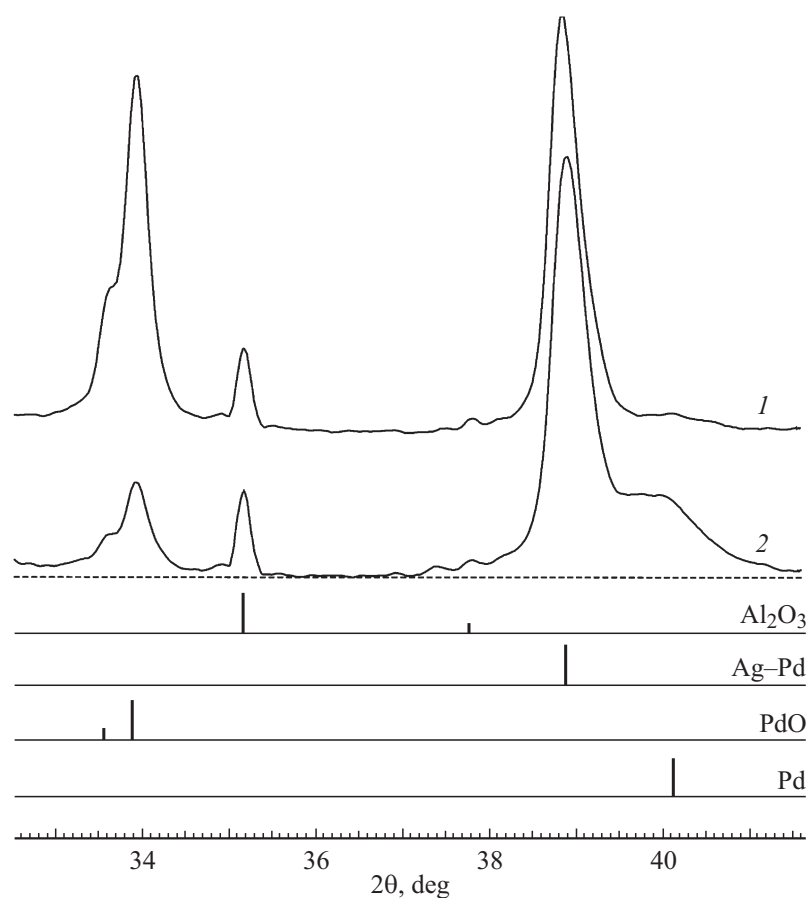


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм до (кривая 1) и после (кривая 2) гидрирования пленки Ag/Pd в течение продолжительного времени, а также штрих-рентгенограммы обнаруженных фаз ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

На рис. 3 показаны фрагменты дифрактограмм пленки Ag/Pd до (кривая 1) и после гидрирования (кривая 2) пленки в течение $t > 8 \cdot 10^3$ s. На дифрактограмме исходной пленки имеются дифракционные пики, соответствующие линиям отражения как от кристаллической

фазы PdO и твердого раствора Ag–Pd, так и от кристаллической подложки Al₂O₃. На дифрактограмме пленки Ag/Pd, подвергнутой длительному процессу гидрирования, появляются новые дифракционные пики, соответствующие отражениям от кристаллической фазы Pd. Интенсивности дифракционных пиков от кристаллической фазы PdO значительно уменьшаются. Данный факт свидетельствует об уменьшении концентрации PdO в исследуемой пленке за счет восстановления Pd в процессе гидрирования пленки в электрохимической ячейке. Кроме того, увеличение интенсивности пиков от кристаллической фазы Al₂O₃ (подложки) свидетельствует о некотором уменьшении толщины пленки в процессе гидрирования. Тем не менее даже после длительного гидрирования PdO в пленке остается, хотя по данным КРС (рис. 2) фазовая составляющая PdO на поверхности пленки полностью отсутствует.

В нашем случае КРС возникает в пленке на толщине скин-слоя h_R , определяемой длиной волны возбуждающего излучения 632.8 nm. Фототок возникает в пленке в результате поглощения света на толщине скин-слоя h_{PD} , определяемой длиной волны импульсного лазера 532 nm. Из хорошо известного выражения зависимости толщины скин-слоя от длины волны падающего излучения в оптическом диапазоне следует, что $h_R > h_{PD}$. С учетом вышесказанного и из данных, представленных на рис. 1 и 2, следует, что фототок в проводящих пленках Ag/Pd может возникать и в отсутствие на их поверхности фазы PdO.

В результате дополнительных исследований, как и в работе [16], было установлено, что исходная резистивная пленка Ag/Pd имеет проводимость p -типа, которая переходит в проводимость n -типа после ее гидрирования в течение продолжительного времени ($t > 1.8 \cdot 10^3$ s). Как видно из рис. 1, гидрирование пленки не приводит к изменению знака фототока для заданной поляризации падающего излучения. Это подтверждает, что ЦФТ возникает в пористой структуре, состоящей из твердого раствора Ag–Pd. Заметим, что недавно ЦФТ наблюдали в нанопористой золотой пластине при возбуждении лазерными импульсами наносекундной длительности в видимом диапазоне длин волн [19]. Следует добавить, что в наших экспериментах уменьшение ЦФТ при удалении PdO с поверхности пленки может быть связано с исчезновением усилительного эффекта, возможного на p – n -переходах Шоттки в пленке. Подтверждение этой гипотезы требует проведения дополнительных нестандартных экспериментов и является предметом дальнейших исследований.

Таким образом, в работе показано, что уменьшение концентрации PdO на поверхности резистивной пленки Ag/Pd приводит к уменьшению ЦФТ. Фототок наблюдается при полном отсутствии PdO на поверхности пленки и сохраняет свою полярность при изменении типа проводимости пленки в результате удаления оксидной фазы. За генерацию ЦФТ в резистивных пленках Ag/Pd ответственна пористая структура твердого раствора Ag–Pd.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-38-00552).

Список литературы

- [1] *Karch J., Olbrich P., Schmalzbauer M.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 105. P. 227 402 (1–4).
- [2] *Jiang C., Shalygin V.A., Panevin V.Y.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 125 429 (1–39).
- [3] *Ma H., Jiang C., Liu Y.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 212 103 (1–5).
- [4] *Duan J.X., Tang N., Ye J.D.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 192 405 (1–4).
- [5] *Yu J., Chen Y., Cheng S., Lai Y.* // *Phys. E.* 2013. V. 49. P. 92–96.
- [6] *Mikheev K.G., Saushin A.S., Zonov R.G.* et al. // *J. Nanophotonics.* 2016. V. 10. P. 012 5051 (1–9).
- [7] *Asnin V.M., Bakun A.A., Danishevskii A.M.* et al. // *Solid State Commun.* 1979. V. 30. P. 565–570.
- [8] *Glazov M.M., Ganichev S.D.* // *Phys. Rep.* 2014. V. 535. P. 101–138.
- [9] *Hatano T., Ishihara T., Tikhodeev S., Gippius N.* // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 103 906.
- [10] *Ивченко Е.Л.* // *УФН.* 2002. Т. 172. С. 1461–1465.
- [11] *Михеев Г.М., Саушин А.С., Зонов Р.Г., Стяшин В.М.* // *Письма в ЖТФ.* 2014. Т. 40. В. 10. С. 37–45.
- [12] *Михеев Г.М., Саушин А.С., Ванюков В.В.* // *Квантовая электроника.* 2015. Т. 45. С. 635–639.
- [13] *Михеев Г.М., Александров В.А., Саушин А.С.* // *Письма в ЖТФ.* 2011. Т. 37. В. 12. С. 16–24.
- [14] *Михеев Г.М., Саушин А.С., Гончаров О.Ю.* и др. // *ФТТ.* 2014. Т. 56. С. 2212–2218.
- [15] *Lee Y.T., Lee J.M., Kim Y.J.* et al. // *Nanotechnology.* 2010. V. 21. P. 165 503 (1–5).

-
- [16] Александров В.А., Калужный Д.Г., Александрович Е.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 1. С. 88–94.
- [17] Weber W.H., Baird R.J., Graham G.W. // J. Raman Spectrosc. 1988. V. 19. P. 239–244.
- [18] McBride J.R., Hass K.C., Weber W.H. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 5016–5028.
- [19] Akbari M., Onoda M., Ishihara T. // Opt. Express. 2015. V. 23. P. 823–832.