

06:07

Модификация терагерцового электромагнитного отклика полупроводникового полимера полифлуорена частицами оксида графена

© А.В. Андрианов, А.Н. Алешин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: alex.andrianov@mail.ioffe.ru; aleshin@transport.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 20 июня 2016 г.

Методом терагерцовой спектроскопии во временной области исследован терагерцовый электромагнитный отклик композитных пленок на основе полупроводникового полимера полифлуорена и частиц оксида графена. Были измерены спектры комплексной диэлектрической проницаемости в спектральном диапазоне 0.3–2.8 THz для композитных пленок полифлуорена с содержанием оксида графена 7, 26, 50.6 и 73 wt %. Обнаружено значительное увеличение коэффициента терагерцового поглощения и действительной части проводимости композита полифлуорен — частицы оксида графена с ростом содержания частиц оксида графена в композите.

В последние годы наблюдается значительный рост активности в исследовании свойств графена и композитных материалов на основе графена в терагерцовой (THz) области спектра, что обусловливается перспективами применения таких материалов в приборах высокоскоростной электроники и телекоммуникационных технологиях [1–4]. Бурно развивается также новый метод изучения конденсированных сред с использованием THz-спектроскопии во временной области (THz-TDS [5]). THz-TDS-методика позволяет проводить высокоточные измерения комплексной диэлектрической проницаемости исследуемого материала, что дает возможность бесконтактно изучать проводимость различных структур и частотную зависимость проводимости в THz-области спектра. Результаты THz-TDS-исследований важны для понимания механизма проводимости в таких сложных системах, как органические полупроводники [6,7] и биополимеры [8,9]. Недавно методами THz-спектроскопии во временной области был выполнен ряд

исследований свойств графена (см., например, [10–12]), а также оксида графена (ОГ) [13,14]. В ряде работ сообщалось о значительных изменениях в диэлектрических и радиопоглощающих свойствах различных композитных материалов в СВЧ-области после введения в них модифицированных углеродных нанотрубок, графенов и оксида графена [15–17]. Оксид графена, обладающий относительно высокой проводимостью, также представляет интерес для применения в электронных приборах. Следует ожидать значительных изменений в THz-характеристиках полимерных композитных систем после введения в них частиц ОГ.

В настоящей работе исследованы электрические и оптические свойства в THz-области спектра композитного материала на основе полупроводникового полимера полифлуорена Poly[9,9-bis-(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-diyl] (PFO), модифицированного добавлением частиц ОГ в различных соотношениях. Свойства матрицы композита — полимера PFO в THz-области были ранее исследованы нами в работе [6].

Исследовалось пропускание THz-излучения в области 0.3–2.8 THz в пленках композита на основе полимера PFO с частицами ОГ, нанесенных на подложку (111) *p*-Si с удельным сопротивлением $10 \Omega \cdot \text{cm}$ и толщиной $450 \mu\text{m}$. Структуры молекул полимера PFO и частиц ОГ [18] приведены на рис. 1, *a, b*. Полимер PFO, приобретенный в компании Sigma-Aldrich, растворялся в хлороформе с последующим ультразвуковым перемешиванием в течение 10 min, затем в раствор добавлялись частицы ОГ, диаметр которых составлял $\sim 400\text{--}500 \text{ nm}$, а число одноатомных слоев — от 2 до 10, приобретенные в ООО АкКоЛаб (Москва). Полученный композит наносился на кремниевую подложку методом drop-cast при 300 K и затем высушивался при $60\text{--}70^\circ\text{C}$ в течение 30 min в атмосфере азота. Толщина полученных на кремнии пленок композита PFO — частицы ОГ по данным атомно-силовой микроскопии составляла порядка $1 \mu\text{m}$. Были получены пленки композита PFO/частицы ОГ, содержащие 7, 26, 50.6 и 73 весовых процентов (wt %) ОГ.

THz-исследования проводились на установке когерентной THz-спектроскопии (или THz-TDS), созданной на основе фемтосекундного титан/сапфирового лазера с длиной волны 798 nm, длительностью импульса 15 fs и энергией в импульсе 2.5 nanojoules (nJ) [6]. Генерация THz-излучения достигалась при возбуждении пластинки *n*-InAs лазерными импульсами. THz-излучение детектировалось методом электрооптического стробирования THz волновых форм в кристалле ZnTe ориентации (110)

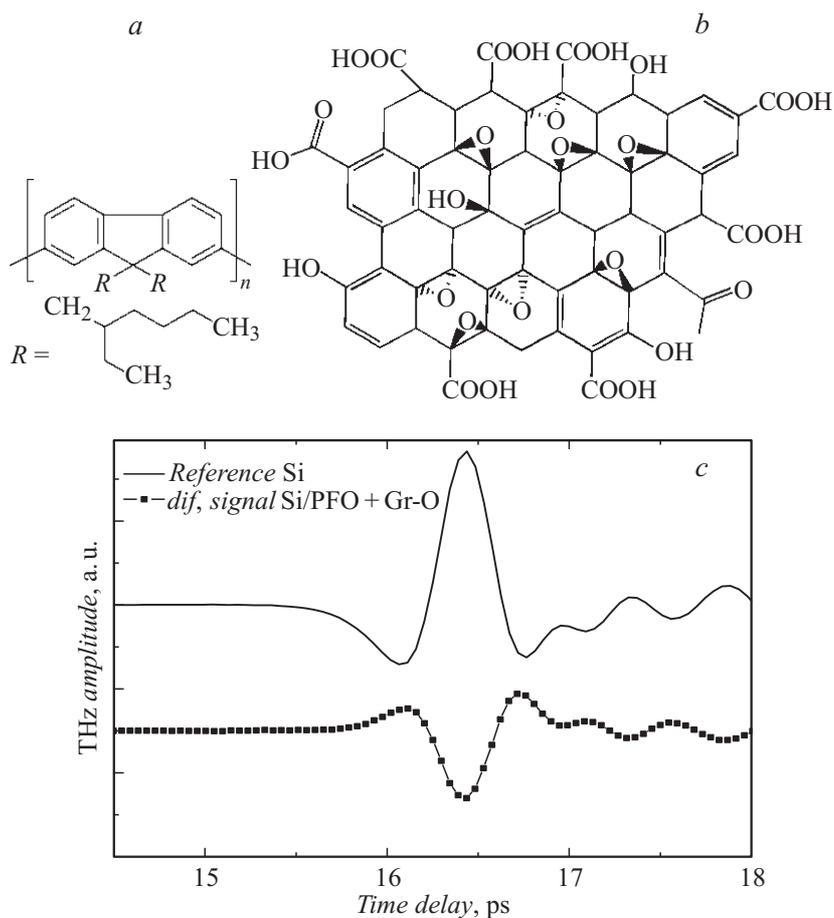


Рис. 1. *a* — структура молекул полимера PFO ($E_g \sim 3.7$ eV); *b* — оксида графена [18]; *c* — характерные волновые формы THz-сигналов: сигнал, прошедший через опорный образец (чистая подложка Si), и сигнал дифференциального THz-пропускания для образца с пленкой композита PFO/частицы ОГ с долей частиц ОГ 50.6 wt %.

и толщиной 1 mm. Спектральный диапазон 0.3–2.8 THz определяется компонентами, входящими в состав когерентного THz-спектрометра

(главным образом детектором излучения на основе кристалла ZnTe), которые обеспечивают достаточно высокое соотношение сигнал/шум (по амплитуде сигнала порядка 10^4 без исследуемого образца) только в диапазоне 0.3–2.8 THz. Спектральное разрешение в большинстве измерений составляло 0.1 THz. Измерения проводились при комнатной температуре на открытом воздухе при влажности 56%. В данной работе был применен дифференциальный метод измерения THz-характеристик тонких пленок, детально описанный в [6]. Данная методика позволяет непосредственно получить частотную зависимость комплексной диэлектрической проницаемости материала пленки из спектра комплексного коэффициента дифференциального пропускания исследуемого образца (разностного по отношению к опорному образцу без исследуемой пленки).

На рис. 1, с приведены характерные волновые формы THz опорного сигнала, прошедшего через кремниевую подложку, и дифференциального THz-сигнала, представляющего собой разность сигнала, прошедшего через образец с пленкой исследуемого композита PFO/частицы ОГ, и опорного сигнала. Форма дифференциального THz-сигнала отражает ослабление THz-импульса за счет поглощения в пленке композита и небольшую временную задержку THz-импульса в пленке. Фурье-преобразование опорного и дифференциального THz-сигналов позволяет получить комплексный коэффициент дифференциального пропускания исследуемой пленки, $T(\omega) = \frac{E_{diff}(\omega)}{E_{ref}(\omega)}$, где $E_{diff}(\omega)$ и $E_{ref}(\omega)$ — комплексные амплитуды дифференциального и опорного THz-сигналов соответственно. Коэффициент $T(\omega)$ для тонкой пленки может быть представлен в виде

$$T(\omega) = i \frac{\omega d}{c(n_s + 1)} (\epsilon'_f - 1 + i\epsilon''_f), \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi f$; f — частота; d — толщина пленки; c — скорость света; n_s — показатель преломления кремниевой подложки, который можно принять равным 3.4 в данном спектральном диапазоне; ϵ'_f и ϵ''_f — действительная и мнимая часть диэлектрической проницаемости материала пленки соответственно.

Из спектра комплексной диэлектрической проницаемости материала пленок определялись спектры коэффициента THz-поглощения и действительной проводимости исследуемого материала с использованием

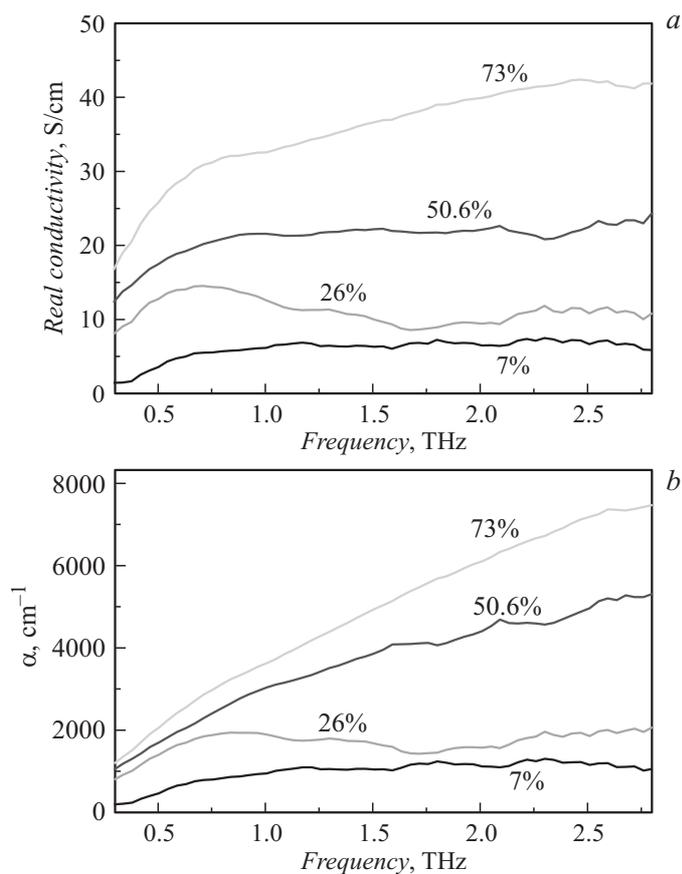


Рис. 2. *a* — частотная зависимость действительной части проводимости композита PFO/частицы ОГ с различным содержанием частиц ОГ: 7, 26, 50.6, 73 wt%; *b* — спектры коэффициента THz-поглощения по мощности композита PFO/частицы ОГ с различным содержанием частиц ОГ: 7, 26, 50.6, 73 wt%.

известных соотношений [19]. Такая процедура измерений и расчетов была проведена для набора пленок композита PFO/частицы ОГ с весовыми долями ОГ 7, 26, 50.6 и 73 wt%.

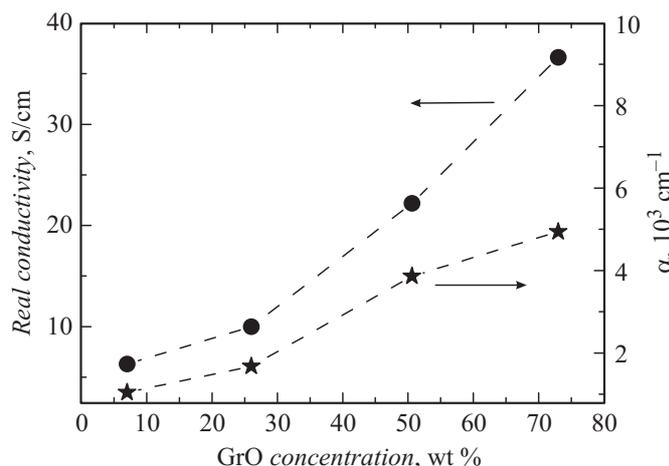


Рис. 3. Зависимости действительной части проводимости и коэффициента ТГц-поглощения по мощности композита PFO/частицы ОГ при 1.5 ТГц от содержания частиц ОГ.

На рис. 2, *a* приведены полученные частотные зависимости проводимости исследованного композита PFO/частицы ОГ с различным содержанием частиц ОГ. Как видно из рис. 2, *a*, проводимость композита существенно возрастает с ростом содержания частиц ОГ. Важно добавить, что частотная зависимость проводимости плавная и имеет тенденцию к насыщению при возрастании частоты, что свойственно проводимости металлического типа. Такое поведение проводимости композита PFO/частицы ОГ заметно отличается от характера проводимости, наблюдаемой в чистом полимере PFO, в котором частотная зависимость проводимости была монотонной и близкой к степенной с показателем степени порядка 1.7–1.8 [6].

На рис. 2, *b* приведены спектры коэффициента ТГц-поглощения по мощности для композита PFO/частицы ОГ с различным содержанием частиц ОГ. Видно, что величина коэффициента поглощения также значительно возрастает при возрастании содержания частиц ОГ в композите от 7 до 26, 50.6 и 73 wt% и на границе исследованного спектрального диапазона коэффициент превышает величину 7400 cm^{-1} для композита, содержащего 73 wt% частиц ОГ.

Зависимости действительной части проводимости и коэффициента ТНз-поглощения в композите PFO/частицы ОГ от содержания частиц ОГ для средней частоты исследованного спектрального диапазона (1.5 THz) приведены на рис. 3. Как видно из рис. 3 (а также из рис. 2, *a, b*), наблюдается значительное увеличение коэффициента ТНз-поглощения и действительной части проводимости композитных пленок PFO/частицы ОГ с ростом содержания частиц ОГ в композите, а также по сравнению с исходными немодифицированными пленками PFO [6]. Таким образом, введением частиц оксида графена в полимер PFO можно эффективно модифицировать ТНз-электромагнитный отклик данного композитного материала.

В работе исследован ТНз-электромагнитный отклик композитных пленок на основе полупроводникового полимера PFO и частиц ОГ в спектральном диапазоне 0.3–2.8 THz. Для композитных пленок PFO с содержанием ОГ 7, 26, 50.6 и 73 wt% обнаружено значительное увеличение коэффициента ТНз-поглощения и действительной части проводимости композита PFO/частицы ОГ с ростом содержания частиц ОГ. Полученные результаты показывают, что введение частиц ОГ в матрицу полупроводникового полимера PFO является эффективным способом модификации его электрических и оптических свойств в ТНз-области спектра.

Работа выполнена при частичной поддержке программ президиума РАН: „Фундаментальные и прикладные проблемы фотоники и физика новых оптических материалов“ и П8 „Полифункциональные вещества и материалы для молекулярной электроники“, а также гранта СПбГУ 11.38.219.2014.

Список литературы

- [1] *Bonaccorso F., Sun Z., Hasan T.* et al. // *Nat. Photonics*. 2010. V. 4. P. 611–622.
- [2] *Han S.J., Jenkis K.A., Valdes Garcia A.* et al. // *Nano Lett.* 2011. V. 11. P. 3690–3693.
- [3] *Wu Y., Lim Y.M., Bol A.A.* et al. // *Nature*. 2012. V. 472. P. 74–78.
- [4] *Maeng I., Lim S., Chae S.J.* et al. // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 551–555.
- [5] *Ferguson B., Zhang X.-C.* // *Nature Materials*. 2002. V. 1. P. 26–33.
- [6] *Andrianov A.V., Aleshin A.N., Truhin V.N.* et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. P. 265 101(6 pp.).

- [7] *Gusakov P.E., Andrianov A.V., Aleshin A.N.* et al. // *Synth. Metals*. 2012. V. 162. P. 1846–1851.
- [8] *Aleshin A.N., Berestennikov A.S., Krylov P.S.* et al. // *Synth. Metals*. 2015. V. 199. P. 147–151.
- [9] *Andrianov A.V., Aleshin A.N., Khripunov A.K.* et al. // *Synth. Metals*. 2015. V. 205. P. 201–205.
- [10] *George P.A., Strait J., Dawlaty J.* et al. // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P. 4248–4251.
- [11] *Tomaino J.L., Jameson A.D., Kevek J.W.* et al. // *Opt. Express*. V. 19. P. 141–146.
- [12] *Ren L., Zhang Q., Yao J.* et al. // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 3711–3715.
- [13] *Jung G.B., Myung Y., Cho Y.J.* et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. P. 11 258–11 265.
- [14] *Hong J.T., Lee K.M., Son B.H.* et al. // *Opt. Express*. 2013. V. 21. P. 7633–7640.
- [15] *Hashishoa Z., Rood M.J., Barot S.* et al. // *Carbon*. 2009. V. 47. P. 1814–1823.
- [16] *Tung T.T., Feller J.-F., Kim T.Y.* et al. // *J. Polymer Sci. A*. 2012. V. 50. P. 927–935.
- [17] *Мурадян В.Е., Арбузов А.А., Соколов Е.А.* и др. // *Письма в ЖТФ*. 2013. Т. 39. В. 18. С. 1–7.
- [18] *He H., Klinowski J., Forster M.* et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 287. P. 53–56.
- [19] *Born M., Wolf E.* *Principles of Optics*. Oxford: Pergamon, 1987. P. 441.