

06,1;07.3

## Лазерно-индуцированный графен на полиимидной пленке: наблюдение эффекта увлечения

© К.Г. Михеев, Р.Г. Зонов, Д.Л. Булатов, А.Е. Фатеев, Г.М. Михеев

Институт механики, Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия  
E-mail: k.mikheev@udman.ru

Поступило в Редакцию 12 декабря 2019 г.  
В окончательной редакции 12 декабря 2019 г.  
Принято к публикации 18 февраля 2020 г.

При воздействии сфокусированного излучения непрерывного CO<sub>2</sub>-лазера на полиимидную пленку получены пленочные структуры, состоящие из пористого графена. В полученных структурах наблюдалась генерация наносекундных импульсов фототока, возникающих под действием наносекундных лазерных импульсов в широком диапазоне длин волн. Показано, что фототок линейно возрастает при увеличении импульсной лазерной мощности и зависит от угла падения света на пленочную структуру по закону нечетной функции. Измерена зависимость коэффициента преобразования лазерной мощности в фототок от длины волны света. Полученные результаты объясняются генерацией фототока за счет эффекта увлечения.

**Ключевые слова:** лазерно-индуцированный графен, фототок, эффект увлечения.

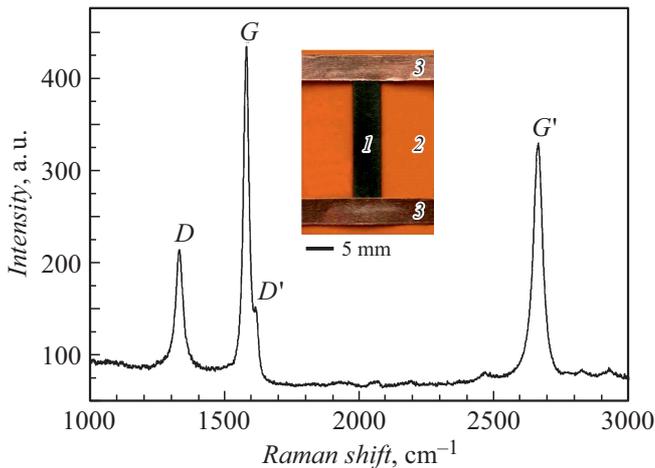
DOI: 10.21883/PJTF.2020.09.49375.18152

В настоящее время имеется большое число работ, посвященных синтезу графена и его производных. Наиболее продвинутым методом формирования графена с точки зрения получения заданного количества монослоев, однородности и сплошности является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) [1,2]. Однако этот метод получения графена является дорогостоящим для применения в промышленных масштабах. Недавно в работе [3] была продемонстрирована возможность получения пористого графена (3D-графена), названного лазерно-индуцированным графеном (ЛИГ), методом разложения полимерной пленки с помощью импульсно-периодического излучения CO<sub>2</sub>-лазера с длительностью импульсов 14 μs в воздушной атмосфере при обычных условиях. Изобретенный метод является весьма простым в реализации и позволяет за короткое время формировать на поверхности углеродсодержащего материала 3D-графен произвольной площади в виде произвольных фигур. В дальнейших работах ЛИГ был получен с применением CO<sub>2</sub>-лазеров, генерирующих импульсно-периодическое излучение с различной длительностью импульсов [4,5], с помощью фемтосекундных лазерных импульсов, следующих с частотой повторений 1 МГц, на длине волны 522 nm [6], а также с помощью непрерывного излучения полупроводникового лазера на длине волны 405 nm [7]. К настоящему времени показана перспективность использования ЛИГ для различных приложений [8] (например, для изготовления микросуперконденсаторов, различных датчиков, электрокатализаторов и микрофлюидных систем). Между тем известно, что в графене и нанографитных пленках можно наблюдать фототок [9,10] эффекта увлечения (ЭУ) [11], зависящий от угла падения света на пленку по нечетному закону (см., например, [12–14]). Однако, насколько нам извест-

но, публикации, посвященные исследованию генерации фототока в ЛИГ, отсутствуют. Целью настоящей работы являются наблюдение и исследование ЭУ в ЛИГ, полученном на поверхности полиимидной пленки с помощью непрерывного CO<sub>2</sub>-лазера.

В наших экспериментах для синтеза ЛИГ применялись коммерческие полиимидные пленки толщиной 40, 80, 120 μm и CO<sub>2</sub>-лазер на длине волны 10.6 μm, генерирующий непрерывное излучение мощностью до 50 W (имелась возможность плавно ее варьировать). Измерение мощности лазера проводилось с помощью прибора PM100D с измерительной головкой S425C-L (Thorlabs). Формирование ЛИГ осуществлялось при построчном сканировании сфокусированным пучком лазера на автоматизированном столике по заданной программе в воздушной атмосфере. При этом лазерный пучок фокусировался с помощью линзы с фокусным расстоянием 51 mm на поверхность полиимидной пленки. Диаметр сфокусированного пучка на пленке, измеренный хорошо известным методом „острого края“, составлял 190 μm. Для нахождения оптимальных условий получения ЛИГ в экспериментах варьировались мощность лазера и скорость сканирования. Идентификация ЛИГ в полученных пленках осуществлялась с помощью спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) Horiba HR800 с возбуждающим излучением на длине волны 632.8 nm. Морфология полученных пленок исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo 1550 Gemini (Zeiss). Поверхностное сопротивление синтезированных пленок измерялось четырехзондовым методом.

Для исследования генерации фототока полученные пленки располагались на специальном гониометрическом устройстве, позволяющем плавно изменять угол

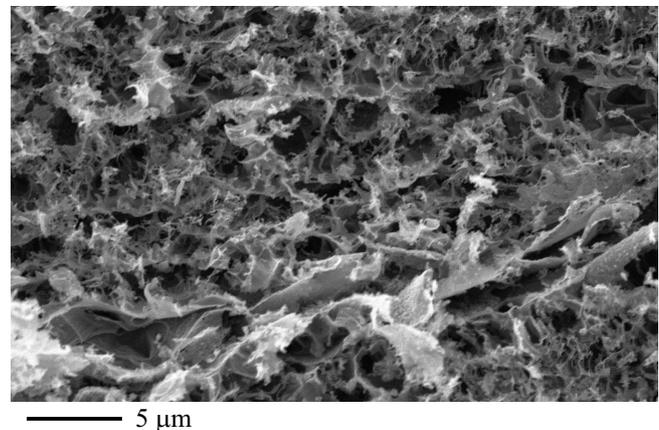


**Рис. 1.** Спектр комбинационного рассеяния света лазерно-индуцированного графена. На вставке — фотография лазерно-индуцированного графена (1) на полиимидной пленке (2) с электродами (3).

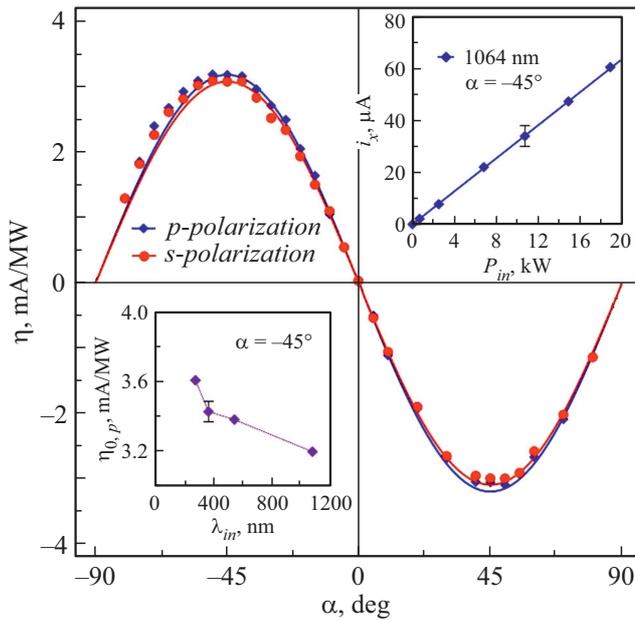
падения света  $\alpha$  на пленку. Вдоль коротких сторон к пленке прикреплялись измерительные электроды (рис. 1, вставка), которые с помощью коаксиального кабеля непосредственно подсоединялись к цифровому осциллографу Tektronix TDS7704B с полосой пропускания 7 GHz. Генерация фототока в синтезированных пленках исследовалась при их облучении излучением первой, второй, третьей и четвертой гармоник одномодового YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера с пассивной модуляцией добротности [15] на длинах волн  $\lambda_{in} = 1064, 532, 354.7$  и 266 nm соответственно. Длительности лазерных импульсов  $\tau_{in}$  (по полувысоте) измерялись с помощью быстродействующего фотоприемника SIR-5 (Thorlabs) и цифрового осциллографа. Энергии  $E_{in}$  наносекундных лазерных импульсов, падающих на исследуемые пленки, измерялись с помощью пирозлектрического измерителя энергии ES111 через интерфейс PM100USB (Thorlabs). В экспериментах измерялись экстремальные значения импульсов напряжения  $U_x$  и длительности  $\tau$  (по полувысоте) одиночных импульсов фотоэдс наносекундной длительности, возникающих между измерительными электродами при наклонном облучении синтезированной пленки. Продольный фототок  $i_x$  (далее фототок), протекающий в направлении, параллельном плоскости падения [13,14], определялся по формуле  $i_x = U_x/r$ , где  $r$  — входное сопротивление осциллографа.

Эксперименты показали, что оптимальными для получения ЛИГ являются следующие параметры лазера: плотность мощности 8 W/cm<sup>2</sup>, скорость сканирования 255 mm/s. На рис. 1 (вставка) показана фотография синтезированной пленки в форме прямоугольника размером 5 × 20 mm. Поверхностное электрическое сопротивление пленки составляет 24 Ω/□. На рис. 1 представлен КРС-спектр синтезированной пленки. Спектр состоит из четырех главных линий:  $D$  (1330 cm<sup>-1</sup>),  $D'$  (1616 cm<sup>-1</sup>),

$G$  (1579 cm<sup>-1</sup>) и  $G'$  (2660 cm<sup>-1</sup>). Линию  $G'$  часто называют  $2D$ -пиком (см., например, [2]). Первые две линии рассеяния возникают из-за наличия дефектов в гексагональной структуре  $sp^2$ -атомов,  $G$ -линия связана с продольной модой колебаний атомов углерода, а  $G'$  является линией КРС второго порядка на граничных фонах зоны Бриллюэна [16,17]. Известно, что отличительной особенностью спектра однослойного графена является интенсивная  $G'$ -линия, которая описывается одной кривой Лоренца с полушириной 25 cm<sup>-1</sup>, при этом  $I_{G'}/I_G > 1$ , где  $I_{G'}$  и  $I_G$  — интенсивности линий  $G'$  и  $G$  соответственно [16]. При увеличении количества слоев  $G'$ -линия преобразуется и представляет собой совокупность нескольких линий, сдвинутых относительно друг друга по частотной шкале. В результате ширина результирующей  $G'$ -линии возрастает, а ее основной пик смещается в красную область. При этом существенно уменьшается его интенсивность относительно интенсивности  $G$ -линии [16].  $G'$ -линия полученного нами спектра описывается одной кривой Лоренца с полушириной 40 cm<sup>-1</sup>, при этом справедливо  $I_{G'}/I_G = 0.7$ . Частотный сдвиг  $G'$ -линии на полученном спектре совпадает с частотным сдвигом  $G'$ -линии графена [16]. Величина  $I_{G'}/I_G$ , частотный сдвиг и полуширина  $G'$ -линии в совокупности с наличием  $D'$ -линии являются характерным признаком многослойного графена, между слоями которого присутствует вращательное смещение [16]. Отметим, что отношение интенсивности  $D$ -линии ( $I_D$ ) к интенсивности  $G$ -линии ( $I_G$ ) составляет 0.4. Это указывает на небольшое количество дефектов в графеновых слоях. Согласно [18], размер кристаллитов вдоль плоскостей графеновых слоев  $L_a$  многослойного графена зависит от  $I_G/I_D$  и выражается следующей формулой:  $L_a[\text{nm}] = (2.4 \cdot 10^{-10})\lambda^4(I_G/I_D)$ , где  $\lambda$  — длина волны излучения, возбуждающего КРС [nm]. Из этой формулы можно рассчитать, что размер кристаллитов вдоль плоскостей графеновых слоев в исследуемой ЛИГ-пленке составляет 108 nm.



**Рис. 2.** Изображение поверхности лазерно-индуцированного графена, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа.



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента преобразования  $\eta$  лазерной мощности в фототок от угла падения  $\alpha$  на длине волны 1064 nm при  $p$ - и  $s$ -поляризациях падающего излучения на лазерно-индуцированный графен. На верхней вставке — зависимость фототока лазерно-индуцированного графена от мощности  $p$ -поляризованного лазерного излучения на длине волны 1064 nm при угле падения  $-45^\circ$ . На нижней вставке — зависимость коэффициента преобразования  $\eta_{0,p}$  лазерной мощности в фототок в лазерно-индуцированном графене от длины волны  $\lambda_{in}$  лазерного излучения.

Изображение поверхности синтезированной пленки, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 2), показывает, что синтезированная пленка представляет собой пористую лепестковую структуру. Размер пор может достигать нескольких микрометров, а толщина лепестков составляет  $\sim 100$  nm. Примечательно, что лепестки образуют связанную сеть, что обуславливает высокую проводимость пленки.

Эксперименты показали, что в синтезированных пленочных структурах при наклонном падении наносекундных лазерных импульсов происходит генерация импульсов фототока наносекундной длительности. Например, при  $\lambda_{in} = 266$  nm и  $\tau_{in} = 9.4$  ns импульсы фототока имеют длительность  $\tau = 14.5$  ns. Верхняя вставка на рис. 3 демонстрирует линейную зависимость фототока  $i_x$  от импульсной мощности  $P_{in}$  лазера на длине волны 1064 nm ( $P_{in} = E_{in}/\tau_{in}$ ) при угле падения  $-45^\circ$ . Линейная зависимость  $i_x$  от  $P_{in}$  сохраняется при возбуждении фототока излучением на длинах волн 532, 354.7 и 266 nm. Это позволяет ввести коэффициент преобразования  $\eta$  лазерной мощности в фототок, определяемый по формуле  $\eta = i_x/P_{in}$ . На рис. 3 представлена зависимость  $\eta$  от угла падения  $\alpha$  на длине волны 1064 nm при  $p$ - и  $s$ -поляризациях падающего излучения. Из него видно, что при нормальном падении излу-

чения на пленку фототок отсутствует, а при изменении знака угла падения направление фототока меняется. Полученные массивы экспериментальных данных при  $p$ - и  $s$ -поляризациях падающего излучения хорошо аппроксимируются зависимостью  $\eta_{p(s)} = -\eta_{0,p(s)} \sin 2\alpha$  (где  $\eta_{0,p} \approx \eta_{0,s} \approx 3.4$  mA/MW), характерной для генерации фототока, возникающего за счет ЭУ в двумерных структурах (см., например, [12]). Обычно фототок ЭУ возникает одновременно с фототоком, обусловленным поверхностным фотогальваническим эффектом (ПФГЭ) [13,14]. Угловые зависимости  $\eta_p(\alpha)$  и  $\eta_s(\alpha)$ , полученные при  $p$ - и  $s$ -поляризациях соответственно, едва отличаются друг от друга. Это свидетельствует об отсутствии продольного фототока ПФГЭ, исчезающего при  $s$ -поляризации [9,19], в синтезированных пленочных структурах.

Нижняя вставка на рис. 3 показывает экспериментально полученную зависимость  $\eta_{0,p}$  от длины волны  $\lambda_{in}$  возбуждающего лазера. Видно, что с уменьшением  $\lambda_{in}$  (т.е. с увеличением энергии падающих квантов) коэффициент преобразования  $\eta_{0,p}$  возрастает, что согласуется с данными, полученными для нанографитной пленки, синтезированной CVD-методом на кремниевых подложках [9,20]. Характер полученной зависимости  $\eta_{0,p}(\lambda_{in})$  указывает на возможность применения ЛИГ для регистрации импульсов лазерного излучения в широком спектральном диапазоне.

Таким образом, с помощью непрерывного излучения углекислотного лазера на длине волны  $10.6 \mu\text{m}$  при плотности мощности  $8 \text{ W/cm}^2$  и скорости сканирования луча  $255 \text{ mm/s}$  на полиимидных пленках можно синтезировать пленочную структуру, состоящую из пористой графена. Под действием наносекундных лазерных импульсов в диапазоне длин волн 266–1064 nm в лазерно-индуцированном графене происходит генерация фототока, обусловленного эффектом увлечения. Лазерно-индуцированный графен может быть использован для создания быстродействующих фотоприемников для регистрации лазерных импульсов в широком спектральном диапазоне.

## Благодарности

Авторы благодарны И.В. Редуто (Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет РАН) за помощь в проведении части экспериментов.

Эксперименты выполнялись с использованием оборудования Центра коллективного пользования УдмФИЦ УрО РАН.

## Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-72-00071).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Вяткин А.Ф. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 4. С. 49–51.
- [2] Логинов А.Б., Божьев И.В., Бокова-Сирош С.Н., Образцова Е.Д., Исмагилов Р.Р., Логинов Б.А., Образцов А.Н. // ЖТФ. 2019. Т. 89. В. 11. С. 1756–1762.
- [3] Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F., Ye R., Samuel E.L.G., Yasaman M.J., Yakobson B.I., Tour J.M. // Nature Commun. 2014. V. 5. P. 5714 (1–8).
- [4] Lamberti A., Perrucci F., Caprioli M., Serrapede M., Fontana M., Bianco S., Ferrero S., Tresso E. // Nanotechnology. 2017. V. 28. P. 174002.
- [5] Duy X.L., Peng Z., Li Y., Zhang J., Ji Y., Tour J.M. // Carbon. 2018. V. 126. P. 472–479.
- [6] In J.B., Hsia B., Yoo J.-H., Yoo J.-H., Hyun S., Carraro C., Maboudian R., Grigoropoulos C.P. // Carbon. 2015. V. 83. P. 144–155.
- [7] Cai J., Lv C., Watanabe A. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 1671–1679.
- [8] Ye R., James D.K., Tour J.M. // Adv. Mater. 2019. V. 31. P. e1803621.
- [9] Obratsov P.A., Mikheev G.M., Garnov S.V., Obratsov A.N., Svirko Y.P. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 091903.
- [10] Zhu L., Huang Y., Yao Z., Quan B., Zhang L., Li J., Gu C., Xu X., Ren Z. // Nanoscale. 2017. V. 9. P. 10301–10311.
- [11] Kovalev V.M., Miroshnichenko A.E., Savenko I.G. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 165405.
- [12] Берегулин Е.В., Воронов П.М., Иванов С.В., Копьев П.С., Ярошецкий И.Д. // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. В. 2. С. 83–85.
- [13] Mikheev G.M., Saushin A.S., Styapshin V.M., Svirko Y.P. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 8644.
- [14] Михеев Г.М., Саушин А.С., Стяпшин В.М., Свирко Ю.П. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 18. С. 84–93.
- [15] Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Попов А.Ю., Калужный Д.Г. // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 2. С. 101–107.
- [16] Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 187401.
- [17] Malard L.M., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. // Phys. Rep. 2009. V. 473. P. 51–87.
- [18] Cançado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhães-Paniago R., Pimenta M.A. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 163106.
- [19] Михеев Г.М., Козай В.Я., Зонов Р.Г., Михеев К.Г., Могилева Т.Н., Свирко Ю.П. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 109. В. 11. С. 739–745.
- [20] 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.