

ОПТИЧЕСКОЕ ВЫПРЯМЛЕНИЕ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОПЛЕНКАХ

Г. М. Михеев^{a,*}, Р. Г. Зонов^a, А. Н. Образцов^b, Ю. П. Свирко^c

^a Институт прикладной механики Уральского отделения Российской академии наук
426067, Ижевск, Россия

^b Физический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия

^c Физический факультет университета Йюенсуу
Йюенсуу, Финляндия

Поступила в редакцию 19 марта 2004 г.

Обнаружен эффект оптического выпрямления при облучении наносекундным импульсным лазерным излучением углеродных электропроводящих нанопленок, полученных методом плазмохимического осаждения и состоящих из наноразмерных кристаллитов графита. Экспериментально показано, что амплитуда и полярность возникающего при лазерном облучении импульсного напряжения существенно зависят от угла падения, поляризации излучения и пространственной ориентации углеродной нанопленки и расположенных на ней электродов относительно падающего пучка лазера. При условиях, соответствующих максимальной амплитуде импульсного напряжения, измеренный коэффициент преобразования мощности лазерного импульса в электрическое напряжение составил около 500 мВ/МВт для длины волны 1064 нм и 650 мВ/МВт для 532 нм.

PACS: 81.40.Wx, 61.80.Ba

1. ВВЕДЕНИЕ

Эффект оптического выпрямления, обнаруженный впервые в работе [1], представляет собой один из примеров нелинейного взаимодействия мощного лазерного излучения со средой. Этот эффект проявляется при прохождении достаточно мощного лазерного импульса через нелинейно-оптический кристалл, и состоит в том, что в кристалле возникает электрическая поляризация, изменяющаяся со временем по форме огибающей лазерного импульса. Если на торцах такого нелинейно-оптического кристалла имеются металлические электроды, то поляризация приводит к появлению между электродами разности потенциалов [2, 3]. В нецентросимметричных средах за появление эффекта оптического выпрямления ответствен второй член разложения вектора электрической поляризации в ряд по степеням напряженности электрического поля, т.е.

нелинейная восприимчивость второго порядка, которая также ответственна за эффект генерации второй гармоники. Хотя оба этих эффекта были обнаружены почти одновременно и экспериментально наблюдались в сравнительно большом количестве нецентросимметричных кристаллов (см., например, обзор [3]), в течение долгого времени эффекту оптического выпрямления уделялось значительно меньше внимания, чем генерации второй гармоники. Ситуация изменилась с созданием лазеров с фемтосекундной длительностью импульса, которые позволили использовать этот эффект для генерации излучения терагерцового диапазона в ZnTe и ряде других нецентросимметричных полупроводниковых кристаллах [4]. Сравнительно недавно генерация терагерцового излучения впервые наблюдалась в эпитаксиальных пленках центросимметричного кристалла YBCO, в котором эффект оптического выпрямления обусловлен квадрупольным, а не дипольным механизмом оптической нелинейности [5]. Поскольку квадрупольная нелинейность рас-

*E-mail: gmmikheev@udmnet.ru

тет с размером молекулы, можно ожидать, что обусловленный этим механизмом эффект оптического выпрямления может наблюдаться в углеродных нанотрубках и других наноструктурах, которые, как правило, обладают центром инверсии. Известные теоретические обсуждения генерации второй гармоники и эффекта оптического выпрямления в углеродных нанотрубках относятся к эффектам, связанным с присутствием постоянного электрического поля [6].

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования эффекта оптического выпрямления в углеродных пленках, состоящих из наноразмерных кристаллитов графита.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на образцах углеродных пленок, полученных с помощью плазмохимического осаждения из смеси метана и водорода по нашей стандартной методике [7, 8]. Пленки осаждались на полированные кремниевые подложки размером 25×25 мм² и толщиной 0.5 мм. Основными структурными элементами пленок являются кристаллиты неправильной формы, состоящие из нескольких (примерно от 5 до 50) параллельных хорошо упорядоченных атомных слоев графита. Толщина кристаллитов находится в пределах от 2 до 20 нм при размерах в других измерениях около 1–3 мкм. Все кристаллиты имеют преимущественную ориентацию атомных слоев в направлении нормали к поверхности подложки с максимальным отклонением не более $\pm 20^\circ$ [9]. Расстояние между отдельными кристаллитами составляет около 0.5–1 мкм. Таким образом, исследованные пленки имеют ярко выраженную пористую нанокристаллическую структуру. Средняя толщина этих углеродных нано пленок составляет около 3–4 мкм.

Изготовленные пленки 6 (рис. 1) указанных размеров с помощью двух плоских проводящих электродов 7 прижимались к диэлектрическому держателю 9. При этом поверхность кремниевой подложки 8 непосредственно соприкасалась с поверхностью держателя 9, а поверхность пленки оставалась практически свободной, так как параллельно расположенные друг другу электроды закрывали только ее небольшую часть. Сопротивление постоянному току между электродами составляло 100–200 Ом в зависимости от расстояния между ними.

Пленки облучались излучением одномодового одночастотного YAG:Nd³⁺-лазера. Схема, используе-

мого в лазере резонатора, позволяла получить на его выходе линейно поляризованное излучение [10]. Энергия импульса W линейно поляризованного излучения на длине волны $\lambda = 1064$ нм достигала 50 мДж. Полуширина лазерных импульсов τ гауссовой формы составляла около 22 нс, а диаметр лазерного пучка — 2 мм. Излучение лазера после ослабления нейтральными фильтрами проходило через две четвертьволновые пластины 2, 3 и оптический поляризатор 4 (рис. 1). Изменение ориентации четвертьволновых пластинок 2, 3 друг относительно друга использовалось для поворота плоскости поляризации излучения, падающего на поляризатор. Это позволяло плавно управлять мощностью линейно поляризованного излучения на выходе поляризатора. Возможность поворота поляризатора вокруг своей оси на 90° обеспечивала получение p - и s -поляризации. Излучение лазера после прохождения делительной пластины 5 направлялось на исследуемую углеродную нано пленку. Делительная пластина 5 совместно с фотодиодом 11 и автоматизированной многоканальной системой регистрации энергии лазерных импульсов 12 [11] позволяла измерять энергию импульсного лазерного излучения, падающего на поверхность пленки. Делительная пластина 1 совместно с лавинным фотодиодом 13 обеспечивала возможность наблюдения на экране осциллографа формы импульсов лазерного излучения. В экспериментах также использовалось излучение второй гармоники указанного выше лазера по аналогичной оптической схеме. Все представленные ниже экспериментальные результаты были получены при импульсных энергиях лазера ниже порога видимого разрушения исследуемых углеродных нано пленок, наблюдающегося при плотности мощности лазерного излучения более 20 МВт/см² [12].

К электродам на поверхности пленки подсоединялся запоминающий осциллограф 10 с входным сопротивлением 1 МОм или широкополосный осциллограф (полоса пропускания 650 МГц), позволявшие проводить измерение амплитудного значения U импульсного электрического напряжения и формы электрических импульсов, соответственно.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты показали, что при облучении углеродной нано пленки лазерным излучением с $\lambda = 1064$ нм между электродами возникает импульсное электрическое напряжение, форма импульса которого практически повторяет форму импуль-

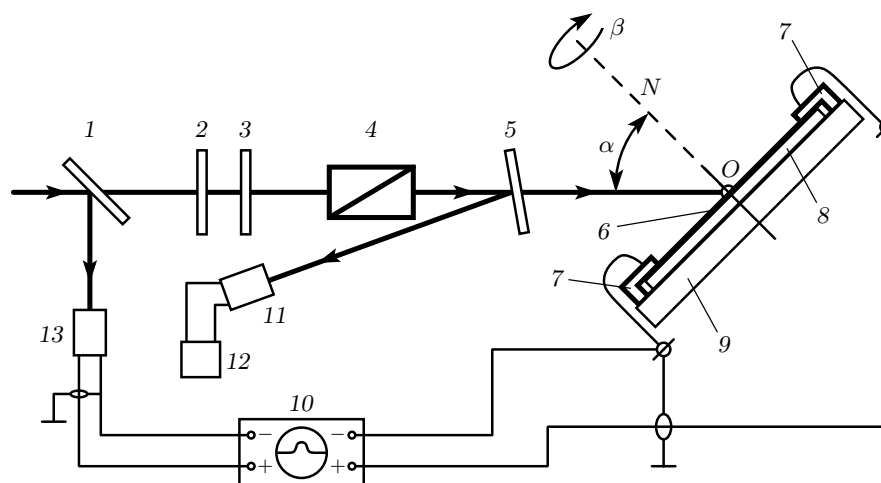
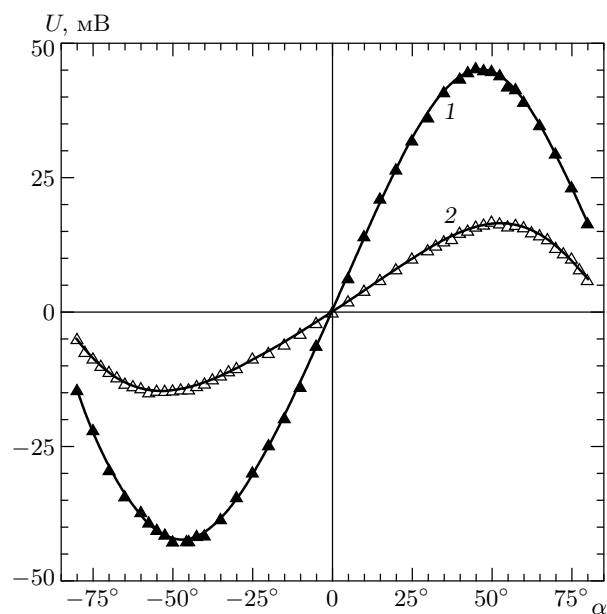


Рис. 1. Схема эксперимента (см. комментарии в тексте)

са лазерного излучения, зарегистрированного с помощью лавинного фотодиода. Аналогичный эффект наблюдался при использовании лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм. Хорошо известно, что преобразование во вторую гармонику приводит к укорочению полуширины лазерного импульса в $\sqrt{2}$ раз. В наших экспериментах было обнаружено, что длительности импульсов, возникающих на электродах при облучении пленки лазерным излучением с длиной волны 1064 нм и 532 нм, также различаются примерно в 1.4 раз.

Дальнейшие исследования показали, что амплитуда U и полярность импульсного электрического напряжения существенно зависят от поляризации излучения лазера и от пространственной ориентации исследуемой пленки с закрепленными на ней электродами относительно направления падающего пучка лазера. При падении лазерного пучка перпендикулярно поверхности пленки для любой поляризации излучения лазера и при любом положении проводящих электродов относительно пленки амплитуда сигнала принимала нулевое значение. При другой ориентации пленки относительно лазерного пучка регистрировались отличные от нуля величины импульсного электрического напряжения. На рис. 2 представлены зависимости амплитуды U импульсного электрического напряжения от угла падения α пучка лазера к плоскости пленки при p - и s -поляризации лазерного излучения при фиксированном значении энергии лазерных импульсов. Заметим (см. рис. 1), что угол $\alpha = 0$ соответствует случаю, когда поверхность пленки перпендикулярна падающему пучку лазера (исходное положение плен-

Рис. 2. Зависимости амплитуды U импульсного электрического напряжения, возникающего между электродами, закрепленными на графитоподобной пленке, от угла падения α для p - (1) и s -поляризации (2) при $\tau = 22$ нс, $\lambda = 1064$ нм и энергии лазерных импульсов 2 мДж

ки); угол α считается положительным, когда пленка повернута по часовой стрелке относительно исходного положения, и отрицательным, — когда против часовой стрелки. При этом ось вращения, проходящая через точку O , плоскость исследуемой углеродной нанопленки и стороны образца, вдоль которых рас-

положены электроды, направлены перпендикулярно плоскости чертежа, совпадающей с плоскостью падения лазерного излучения. Необходимо отметить, на рис. 2 отсутствуют данные из области значений U , соответствующих углам падения лазерного излучения, близким $\pm 90^\circ$. Это связано с тем, что при скользящем падении пучка на исследуемую поверхность пленки часть лучей попадала на электроды, при этом длительность импульсного электрического напряжения становилась заметно больше длительности лазерного импульса. Также отметим, что изменение положения падающего пучка лазера в области между электродами при неизменном положении исследуемого образца не изменяет амплитуды и формы импульсного электрического напряжения.

На рис. 2 видно, что полученные экспериментальные зависимости $U(\alpha)$ имеют вид нечетных функций, причем величина U по модулю принимает наибольшие значения в диапазоне углов $\alpha = \pm(45^\circ-55^\circ)$. При аналогичной форме зависимости $U(\alpha)$ для излучения при p - и s -поляризации существенно отличаются друг от друга величиной измеряемого сигнала. При фиксированной энергии лазерного импульса амплитуда импульсного электрического напряжения по модулю во всем диапазоне изменения α для p -поляризации превосходит соответствующее значение для s -поляризации.

На рис. 3 представлены зависимости величины U от угла поворота β исследуемой пленки 6 с закрепленными электродами 7 вокруг оси ON , совпадающей с нормалью к поверхности, при фиксированном угле $\alpha = +50^\circ$ для линейной (p -поляризация) и циркулярной поляризаций падающего излучения (см. рис. 1). Заметим, что углы $\beta = 0$ и 180° соответствуют положению сторон образца с нанесенными на них электродами 7 перпендикулярно плоскости падения (плоскости чертежа). На рис. 3 видно, что вращение пластины с электродами вокруг оси ON приводит к косинусоидальному изменению амплитудного значения импульсного электрического напряжения. Когда электроды 7 расположены в плоскостях, параллельных плоскости падения ($\beta = 90^\circ, 270^\circ$), амплитуда импульсного электрического напряжения принимает нулевое значение. При $\beta = 180^\circ$, когда электроды меняются местами (рис. 1), сигнал становится отрицательным, а его амплитуда по модулю приблизительно соответствует значению U , полученному при $\beta = 0$.

На рис. 4 представлены зависимости U от импульсной энергии W лазерного излучения p -поляризации для двух ориентаций пленки с электродами, соответствующих значениям $\alpha = +50^\circ, \beta = 0^\circ$

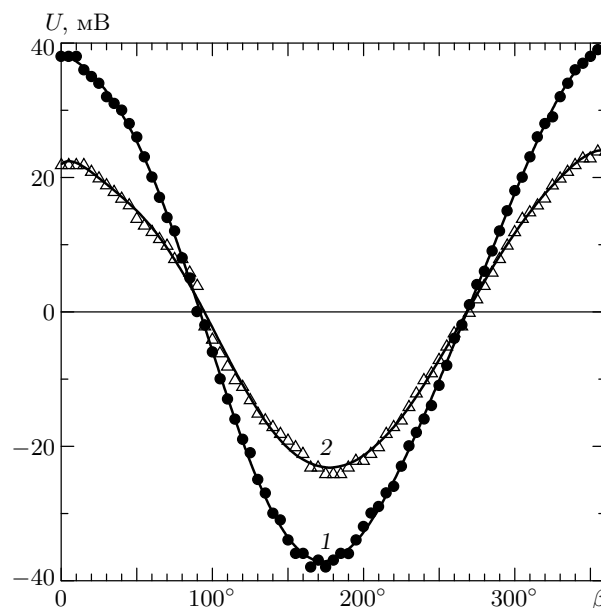


Рис. 3. Зависимости амплитуды U импульсного электрического напряжения, возникающего между электродами, закрепленными на графитоподобной пленке, от угла поворота β пленки для линейной (1) и циркулярной (2) поляризаций излучения при $\tau = 22$ нс, $\lambda = 1064$ нм, $W = 1.7$ мДж и $\alpha = 50^\circ$

и $\alpha = -50^\circ, \beta = 0^\circ$. Из этого рисунка видно, что зависимости $U(W)$ в хорошем приближении являются линейными. Примечательно, что зависимости, полученные при $\alpha = +50^\circ, \beta = 0^\circ$ и $\alpha = -50^\circ, \beta = 0^\circ$, также в достаточно хорошей степени являются симметричными относительно оси W . Если учесть, что во время экспериментов длительность импульсов лазера τ на длине волны 1064 нм была фиксированной, то из рис. 4 следует линейная зависимость амплитуды импульсного электрического напряжения от мощности лазерного излучения. При этом коэффициент преобразования $\eta_{\lambda=1064 \text{ нм}}$ импульсной мощности лазерного излучения в амплитуду импульсного электрического напряжения составил около 500 мВ/МВт. Коэффициент преобразования $\eta_{\lambda=532 \text{ нм}}$, полученный при $\lambda = 532$ нм, оказался выше и составил около 650 мВ/МВт.

В экспериментах также исследовалась зависимость амплитуды импульсного электрического напряжения от диаметра лазерного пучка на исследуемой углеродной нанопленке при фиксированных τ и W . При этом для увеличения или уменьшения диаметра лазерного пучка использовались телескопы, составленные из рассеивающих и собирающих линз. Эти эксперименты показали, что при увеличе-

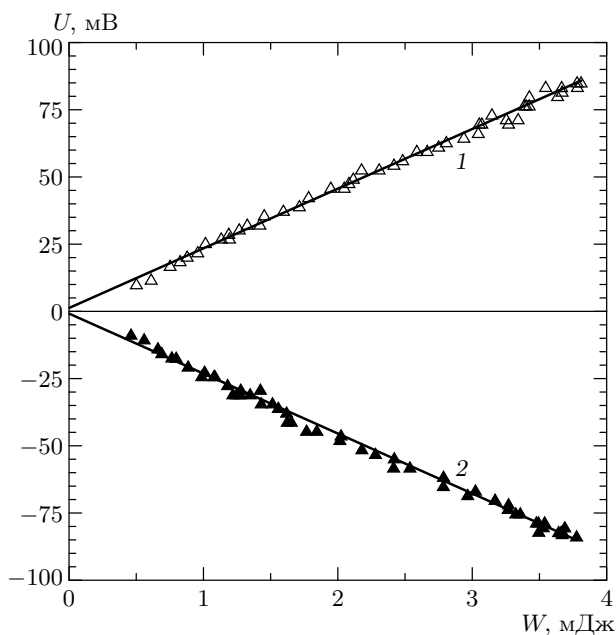


Рис. 4. Зависимости амплитуды U импульсного электрического напряжения, возникающего между электродами, закрепленными на графитоподобной пленке, от энергии W лазерных импульсов для p -поляризации ($\tau = 22$ нс, $\lambda = 1064$ нм) при $\alpha = 50^\circ$, $\beta = 0$ (1) и $\alpha = -50^\circ$, $\beta = 0$ (2)

нии диаметра пучка в 6.25 раз амплитуда импульсного электрического напряжения возрастает в 1.3 раза. Таким образом, для фиксированной импульсной мощности уменьшение плотности мощности в 39 раз приводит не к уменьшению, а к незначительному увеличению (в 1.3 раза) амплитуды импульсного электрического напряжения, возникающего на электродах, расположенных на поверхности углеродной нанопленки.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совокупность экспериментальных результатов и зависимостей, полученных и приведенных выше, охватывает все особенности, присущие эффекту оптического выпрямления (см., например, [3]). При этом полученные коэффициенты преобразования мощности импульсного лазерного излучения в разность потенциалов во много раз превосходят соответствующие значения 15 и 18 мВ/МВт, полученные при эффекте оптического выпрямления для известных диэлектрических нелинейно-оптических кристаллов ADP и DKDP [3].

Однако, в отличие от известных эксперимен-

тов по эффекту оптического выпрямления, в которых появление импульсного электрического напряжения наблюдалось между электродами, расположенными на противоположных гранях нецентросимметричных прозрачных диэлектрических кристаллов, в наших экспериментах оптическое выпрямление наблюдается на поглощающих электропроводящих углеродных нанопленках с графитоподобной атомной структурой. Поскольку графит (двумерный или трехмерный) обладает центром инверсии (точечная группа симметрии D_{6h} [13]), наблюдаемый нами эффект вероятно обусловлен квадрупольной нелинейностью. Такой вывод подтверждается полученной зависимостью эффекта от ориентации пленки: предварительный теоретический анализ показывает, что сигнал от эффекта оптического выпрямления на квадрупольной нелинейности пропорционален $F(\alpha) \sin 2\alpha \cos \beta$, где $F(\alpha)$ — слабо меняющаяся с α функция. Эта зависимость хорошо соответствует рис. 2 и рис. 3.

Тем не менее симметрия графитоподобного материала, составляющего рассматриваемые углеродные нанопленки, может существенно отличаться от обычного графита из-за наличия большого количества структурных дефектов, связанных с относительно высокой долей атомов, расположенных на поверхности нанокристаллитов, а также в области изгиба атомных плоскостей [14]. Нарушение свойства центросимметричности, обусловленное такими структурными дефектами, может привести к возрастанию вклада дипольной нелинейности в величину статической поляризации. Подробное рассмотрение возможных проявлений дипольного, квадрупольного, а также других возможных механизмов эффекта оптического выпрямления является предметом отдельного исследования.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально обнаружено возникновение импульсного электрического напряжения при лазерном облучении углеродных электропроводящих нанопленок, состоящих из наноразмерных кристаллитов графита. Пленки получались методом плазмо-химического осаждения на кремниевых подложках. Импульсное напряжение, регистрировавшееся между электродами в виде параллельных проводников, расположенных на поверхности пленок, имеет такую же зависимость от времени, что и мощность лазерного импульса. Амплитудное значение указанного импульсного напряжения су-

щественно зависит от пространственной ориентации пленки и электродов относительно направления и поляризации падающего пучка лазера. Наблюдаемые эффекты имеют прямо пропорциональную зависимость от лазерной мощности, а не от плотности мощности, как для эффекта генерации второй гармоники.

Авторы искренне признательны Т. Н. Могилевой за помощь, оказанную при выполнении данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (проект № 01-0254).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Bass, P. A. Franken, J. F. Ward, and G. Weine-
reich, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 446 (1962).
2. J. F. Ward, *Phys. Rev.* **143**, 569 (1966).
3. Б. Н. Морозов, Ю. М. Айвазян, КЭ **7**, 5 (1980).
4. M. C. Nuss and J. Orenstein, in *Millimeter and Submil-
limeter Wave Spectroscopy of Solids*, Springer, Berlin
(1998), p. 7.
5. J. L. W. Siders, S. A. Trugman, F. H. Garzon,
R. J. Houlton, and A. J. Taylor, *Phys. Rev. B* **61**,
13633 (2000).
6. V. Margulis, E. A. Gaiduk, and E. N. Zhidkin, *Opt.
Commun.* **183**, 317 (2000).
7. А. А. Золотухин, А. Н. Образцов, А. О. Устинов,
А. П. Волков, ЖЭТФ **124**, 1291 (2003).
8. A. N. Obraztsov, A. A. Zolotukhin, A. O. Ustinov et
al., *Carbon* **41**, 836 (2003).
9. A. N. Obraztsov, I. Yu. Pavlovsky, A. P. Volkov et al.,
Diamond and Related Materials **8**, 814 (1999).
10. Г. М. Михеев, Д. И. Малеев, Т. Н. Могилева, КЭ **19**,
45 (1992).
11. Г. М. Михеев, Т. Н. Могилева, А. Ю. Попов,
Д. Г. Калужный, ПТЭ № 2, 101 (2003).
12. Г. М. Михеев, Р. Г. Зонов, А. Н. Образцов, А. П. Вол-
ков, ЖЭТФ **125**, 548 (2004).
13. Справочник, в сб. *Оптические свойства полупро-
водников*, под ред. В. И. Гавриленко, А. М. Грехова,
Д. В. Корбутяка, В. Г. Литовченко, Наукова Думка,
Киев (1987), с. 69.
14. А. Н. Образцов, А. П. Волков, И. Ю. Павловский и
др., Письма в ЖЭТФ **69**, 381 (1999).