АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, 2006, том 52, № 3, с. 330–334

УДК 534:535

ОПТОАКУСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПЛОТНЫХ СЛОЯХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕГО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА И ТОЛЩИН ПЛЕНОК

© 2006 г. И. С. Грудзинская, З. Я. Косаковская*, О. Б. Овчинников, И. А. Чабан

Акустический институт им. Н.Н. Андреева РАН
117034 Москва, ул. Шверника 4
E-mail: chaban@akin.ru
**Институт радиотехники и электроники РАН*
103907 Москва, Моховая 11

Поступила в редакцию 25.11.04 г.

Используя оптоакустический эффект, удалось измерить коэффициент поглощения света с длиной волны 0.53 мкм в плотном слое ориентированных углеродных нанотрубок, нанесенных на кварцевую подложку. Он оказался равным 3×10^6 м$^{-1}$. Проведено сравнение с теоретическими оценками и оценкой по коэффициенту отражения с использованием соотношения Крамерса–Кронига. При известном коэффициенте поглощения света оптоакустический эффект позволяет успешно измерять толщины пленок в любом месте, не разрушая их.

PACS: 61.46. Fg, 78.20.Hp

ВВЕДЕНИЕ

Оптоакустический эффект заключается в возникновении акустического вследствие теплового расширения сигнала при поглощении светового импульса лазера. Регистрация акустического сигнала производится пьезоприемником и дает величину сигнала как функцию времени приема. Измерения проводились с помощью лазера с длиной волны 0.53 мкм (энергия фотона 2.34 эВ). Оптоакустический эффект был использован нами для измерения коэффициента поглощения света в плотных слоях ориентированных углеродных нанотрубок. При известном коэффициенте поглощения света оптоакустический эффект дает возможность легко измерять толщины этих и других слоев, не разрушая их.

Коэффициент поглощения света в плотных слоях ориентированных углеродных нанотрубок до сих пор как следует не измерен. В работе [1] была сделана попытка оценить коэффициент поглощения, используя данные о коэффициенте отражения света и привлекая соотношение Крамерса–Кронига. В [1] были проведены измерения коэффициента отражения света от слоев углеродных нанотрубок в диапазоне частот от инфракрасной до ультрафиолетовой области. Использовались слои нанотрубок, ориентированных как нормально, так и параллельно подложке. Последняя ориентация достигалась натиранием подложки. Для того, чтобы определить коэффициент поглощения с помощью соотношения Крамерса–Кронига, нужно знать коэффициент отражения во всем диапазоне частот от 0 до ∞. Измеренный коэффициент отражения дополнялся аппроксимацией постоянной при низких частотах и считался спадающим как квадрат частоты при высоких частотах. В этих предположениях мнимая часть диэлектрической постоянной ε_2 оказалась равной 0.5 при интересующей нас энергии фотона 2.34 эВ, а действительная часть ε_1 была примерно равна 4. Коэффициент поглощения света α выражается через ε_2 и ε_1 следующим образом:

$$\alpha = \frac{\omega}{c}\sqrt[4]{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}\sin\left[\frac{1}{2}\operatorname{arctg}\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right], \qquad (1)$$

где c – скорость света в вакууме, ω – круговая частота света. Для использованного лазера $\omega = 3.55 \times 10^{15}$ рад/с. Подставляя приведенные значения ε_1 и ε_2 в (1), получаем $\alpha = 0.15 \times 10^7$ м$^{-1}$. Анизотропия же коэффициента поглощения при световом векторе вдоль трубок и поперек, согласно [1], составляет примерно 30%.

В работах [2–5] проводились теоретические расчеты мнимой и действительной частей диэлектрической постоянной при различных поляризациях, исходя из данных о зонной структуре, полученной методом сильной связи. Обе части диэлектрической постоянной рассчитывались как функции энергии фотона. При энергии фотона 2.34 эВ, согласно работе [2], $\varepsilon_2 = 20$, а $\varepsilon_1 = 30$, что соответст-

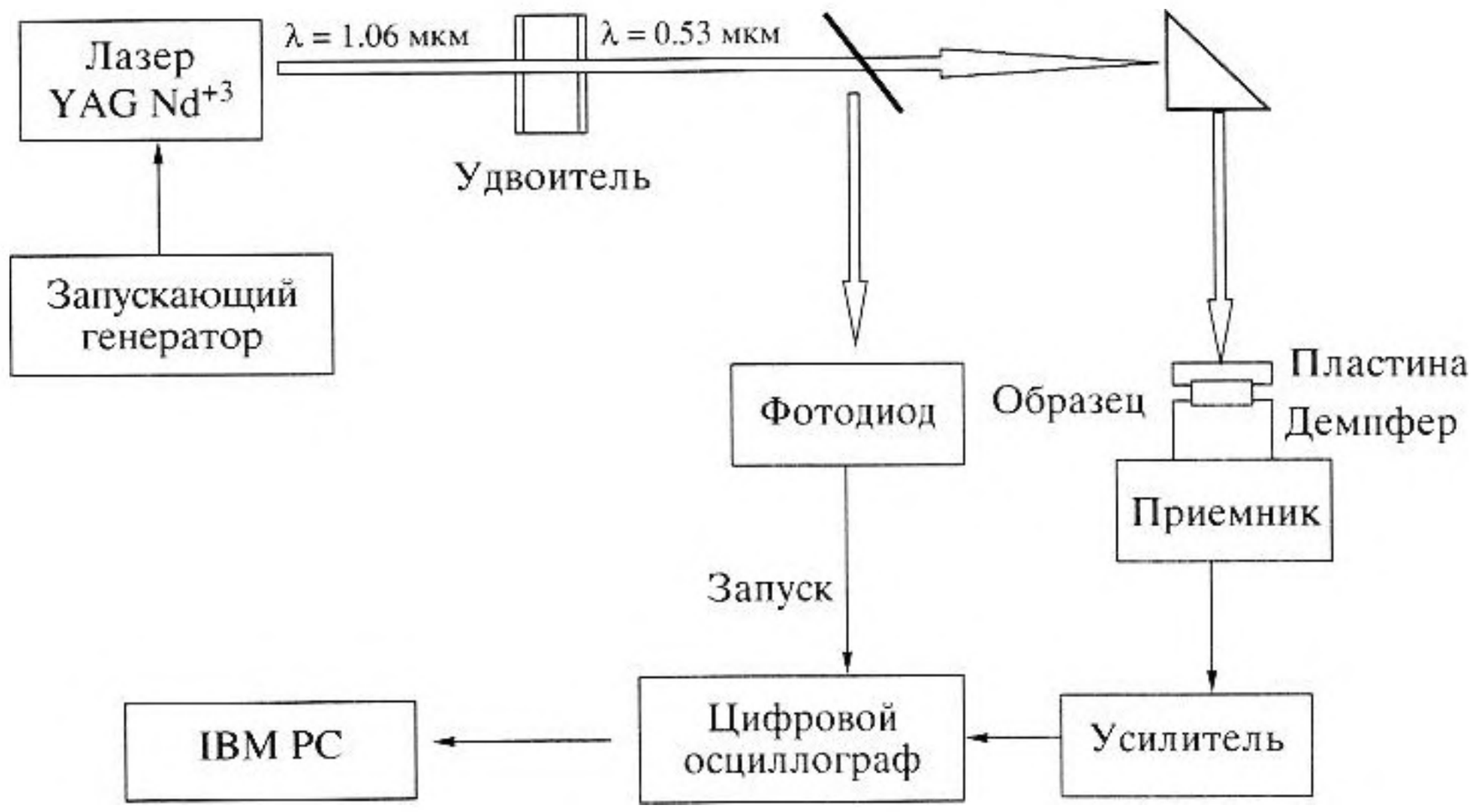

Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

вует коэффициенту поглощения $\alpha = 2.06 \times 10^7$ м$^{-1}$. Согласно работам [3, 4], при этой же энергии фотона, как при световом векторе вдоль трубок, так и поперек, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4$, что соответствует коэффициенту поглощения $\alpha = 1.08 \times 10^7$ м$^{-1}$.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

В нашем распоряжении имелись слои различной толщины с углеродными нанотрубками, ориентированными под углами 90 и 45 градусов к кварцевой подложке. Подложка выбиралась толстой (7 мм), для того чтобы развести сигналы во времени. Толщина слоев измерялась профилометром, точность которого составляла 2 нм.

Слои нанотрубок были получены осаждением на поверхность подложки атомов углерода при электронно-лучевом испарении чистого графита в вакууме. Детали этого метода можно найти в работе [6]. Пленки, осажденные на кварцевую подложку, состояли из однослойных нанотрубок с диаметром, близким к 1 нм. Трубки в этих слоях собраны в связки (bundles). Диаметр связок составлял 3–5 нм при расстоянии между связками 1–2 нм. Все нанотрубки начинались от подложки и кончались на верхней поверхности слоя. В связках трубки соединены ковалентными связями. Между связками взаимодействие ван-дер-ваальсовское.

Установка состояла из пьезоприемника, на который помещалась плоская пластиковая кювета с черными чернилами толщиной 9 мм – демпфер (поглотитель). На кювету помещался образец (подложка с нанесенным на нее плотным слоем ориентированных углеродных нанотрубок). На образец помещалась кварцевая пластинка толщиной 7.5 мм. Луч лазера на АИГ : Nd^{+3} с каскадным умножением частоты во вторую гармонику падал нормально на образец, пройдя через плоскопараллельную пластину и стеклянную призму. Незначительная часть света, отраженная от плоскопараллельной пластины, направлялась на фотодиод. Электрический импульс от фотодиода запускал цифровой осциллограф, осуществляя синхронизацию. Энергия светового импульса не превышала 0.5 мДж и была порядка этого значения. Большие энергии могут приводить к повреждению образца [7], в то время как малые энергии не позволяют надежно выделить сигнал на фоне шума. Проведенная оптимизация привела к вышеуказанному значению энергии. Длительность импульса лазера составляла 10 нс, а интервал между импульсами равнялся 2 с. С пьезоприемника сигнал подавался на осциллограф и записывался. Приемник представлял собой пьезочувствительный элемент из ЦТС–19 толщиной 0.3 мм и диаметром 41 мм (диаметр металлизации – 8 мм), который салолом приклеивался к керамической подложке толщиной 30 мм. Полоса регистрации приемного тракта не превышала 5 МГц при чувствительности приемника 5 мкВ/Па. Производилось накопление по 400 реализациям, как для амплитуды акустического сигнала, так и для энергии световых импульсов. Период дискретизации оцифрованных сигналов составлял 10 нс. Усредненный акустический сигнал нормировался на среднее значение оптической энергии. Схема установки показана на рис. 1.

Поскольку мы располагали слоями различной толщины, то мы могли отобрать те, в которых импульс лазера поглощался полностью и частично. Контроль производился по импульсу, принятому от поглотителя. Для измерения коэффициента поглощения света выбирались слои, в которых импульс лазера поглощался частично. Выбор кварцевой подложки был удачен, поскольку по-

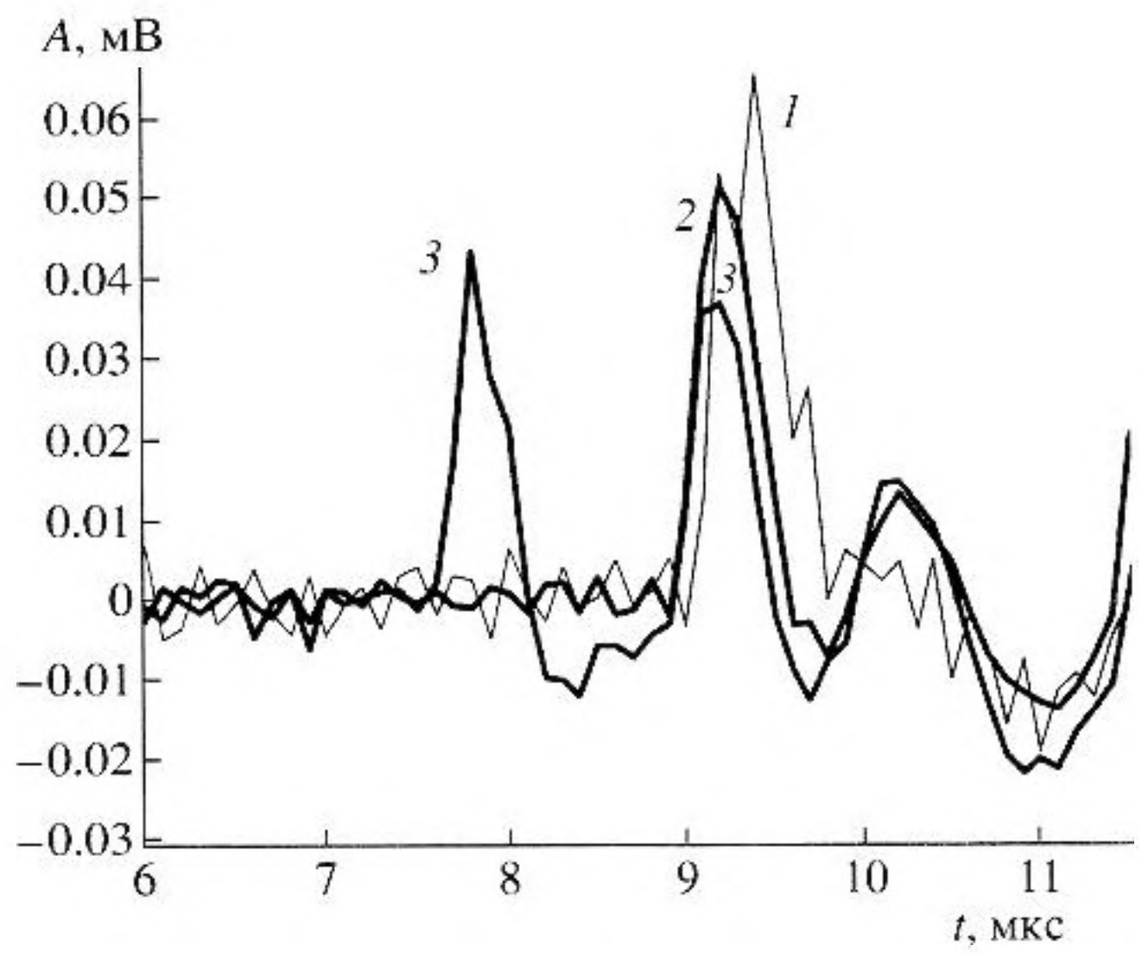

Рис. 2. Временна́я зависимость акустического сигнала, принятого пьезоприемником, для пленки углеродных нанотрубок, ориентированных нормально к подложке, с толщиной 300 нм (кривая *1*), для пленки углеродных нанотрубок, ориентированных под углом 45° к подложке, с толщиной 325 нм (кривая *2*), для пленки углеродных нанотрубок, ориентированных под углом 45° к подложке с толщиной 115 нм (кривая *3*). Усреднение проведено по 400 реализациям.

казатели преломления кварца и пленки углеродных нанотрубок близки: 1.45–1.5 для кварца и 1.22 для пленки. В связи с этим коэффициент отражения от границы пленка–кварц был невелик.

На рис. 2 показана временна́я зависимость принятого пьезоприемником звукового сигнала. Тонкой линией (линия *1*) показана эта зависимость для плотного слоя углеродных нанотрубок, ориентированных нормально к подложке. Толщина слоя была 300 нм. Световой импульс полностью поглощался в этом слое. Об этом свидетельствовало отсутствие сигнала от поглотителя. Толстой линией *2* показана зависимость амплитуды принятого пьезоприемником звукового сигнала от времени приема для слоя углеродных нанотрубок, ориентированных под углом 45° к подложке. Толщина слоя в месте падения луча лазера составляла 325 нм. Отсутствие сигнала от поглотителя указывает на то, что весь свет поглотился в этом слое. Толстой линией *3* показана зависимость амплитуды сигнала от времени приема для тонкого слоя углеродных нанотрубок, ориентированных под углом 45° к подложке. Толщина слоя в месте падения луча лазера в этом случае составляла 115 нм. Принятый сигнал от поглотителя показывает, что только часть прошедшего в образец света поглотилась в пленке углеродных нанотрубок.

Как следует из рис. 2, звуковой импульс от поглотителя имеет примерно ту же высоту и ширину, что и импульс от слоя углеродных нанотрубок. Это означает, что на толщине слоя поглощается половина интенсивности прошедшего в образец света:

$$\exp(-2\alpha h) = 0.5, \qquad (2)$$

где α – коэффициент поглощения (по амплитуде) света, h – толщина слоя. Из этого соотношения находим

$$2\alpha h = \ln 2 \text{ и } \alpha = 0.693/2h. \qquad (3)$$

Подставляя $h = 1.15 \times 10^{-7}$ м, находим $\alpha = 3 \times \times 10^{6}$ м$^{-1}$.

Полученное нами значение коэффициента поглощения вдвое больше того, которое следует из работы [1], примерно в 7 раз меньше того, которое следует из теоретических расчетов работы [2] и в 4 раза меньше того, которое следует из расчетов работ [3, 4]. Поскольку свет поглощается в основном внутри нанотрубок, то значение коэффициента поглощения должно зависеть от плотности слоя углеродных нанотрубок. Для использованных нами пленок, согласно работе [8], плотность составляла 2.05 ± 0.05 г/см^3. В [1] плотность пленок не приводится.

Важно отметить следующую деталь. Интенсивность звукового сигнала от слоя нанотрубок и поглотителя зависит от объемного коэффициента теплового расширения β и теплоемкости c при постоянном давлении для соответствующих сред. Считая, что указанные параметры при комнатной температуре для слоя нанотрубок близки к параметрам графита ($\beta = 2.43 \times 10^{-5}$ K^{-1}, $c = 0.71$ кДж/кг K), а поглотителя – к параметрам воды ($\beta = 18 \times 10^{-5}$ K^{-1}, $c = 4.2$ кДж/кг K), находим, что $(\beta/c)_{\text{слоя нанотрубок}} = 3.4$ кг/кДж, а $(\beta/c)_{\text{поглотителя}} = = 4.3$ кг/кДж. Ввиду близости полученных значений β/c можно считать, что интенсивность возбужденного при поглощении света звука от слоя нанотрубок и поглотителя пропорциональна выделившейся теплоте с практически одинаковым коэффициентом пропорциональности.

На рис. 3 показаны результаты более раннего измерения временно́й зависимости принятого пьезоприемником звукового сигнала. Усреднение в этом случае происходило по 100, а не по 400 реализациям, как на рис. 2. Однако при этом измерении 45-градусный образец поворачивался вокруг направления падающего луча с целью измерения анизотропии: разности коэффициентов поглощения при световом векторе, направленном вдоль нанотрубок и поперек, отнесенной к среднему значению коэффициента поглощения. Мы пока не можем назвать точную цифру анизотропии коэффициента поглощения света, поскольку наблюдавшаяся разность была порядка погрешности измерений. Однако она, по-видимому, меньше 30%, приводимых в [1]. Кривая *1* на этом рисунке соответствует пленке с нормальной к подложке ориентацией нанотрубок и толщиной

300 нм. Кривые *2* и *3* соответствуют 45-градусной пленке толщиной 115 нм в месте падения луча лазера при двух взаимно перпендикулярных направлениях светового вектора. Эти направления соответствовали максимальному и минимальному значению компоненты светового вектора вдоль нанотрубок.

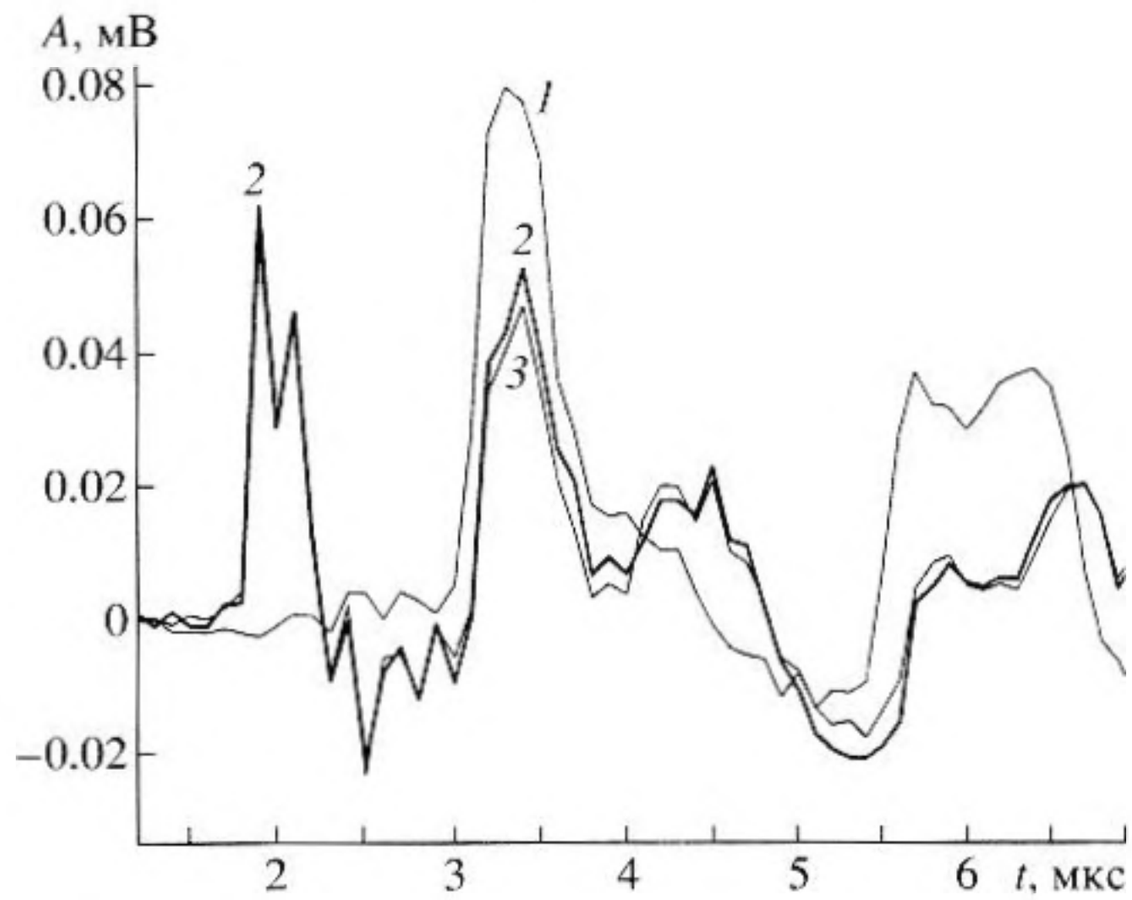

Рис. 3. Временна́я зависимость акустического сигнала, принятого пьезоприемником, для пленки углеродных нанотрубок, ориентированных нормально к подложке, с толщиной 300 нм (кривая *1*), для пленки углеродных нанотрубок, ориентированных под углом 45° к подложке, с толщиной 115 нм, при световом векторе, лежащем в одной плоскости с лучом и нанотрубкой (кривая *2*) и в плоскости, перпендикулярной к последней (кривая *3*). Усреднение проведено по 100 реализациям.

ИЗМЕРЕНИЕ ТОЛЩИН ПЛЕНОК

Перейдем теперь к вопросу об измерении толщин пленок. Нас не будут интересовать методы измерения толщин пленок, разрушающие эту пленку: можно сделать скол в нужном месте и посмотреть толщину пленки на туннельном, растровом электронном или каком-то другом микроскопе. Неразрушающих пленку методов измерения ее толщины существует, по-видимому, только два. Во-первых, толщину пленки можно измерять оптически, используя интерференцию двух лучей, отраженного от слоя и от подложки. Этот метод требует зеркальных (хорошо отполированных) поверхностей пленок. Поверхность пленок углеродных нанотрубок таковой не является вследствие выступающих "шапочек" нанотрубок. Кроме того, большая длина световой волны усложняет измерение толщин тонких пленок. Во-вторых, толщину пленки можно измерить с помощью профилометра. Использование этого прибора возможно в том случае, если образец содержит участок подложки, не покрытый пленкой. Обычно такой участок есть на краях образца. Игла вначале касается подложки, а затем поверхности пленки. Разность опускания иглы фиксируется. Точность хорошего профилометра 2 нм.

Мы предлагаем два новых метода неразрушающего измерения толщин пленок.

1. Измерив тем или иным способом коэффициент поглощения света для материала, из которого изготовлена пленка, можно затем с помощью оптоакустического эффекта, так, как это продемонстрировано в настоящей работе, успешно измерять толщины этих пленок. Преимущество этого метода состоит в том, что можно производить измерения в любом месте пленки и не требовать ее отсутствия на краях. Этот метод эффективен для тонких, не вполне прозрачных пленок. В [9] предлагалось, в иной постановке эксперимента, измерять с помощью оптоакустического эффекта толщины пленок металлических покрытий.

2. Второй метод состоит в использовании сканирующего микроскопа атомной силы [10, 11]. По существу, этот прибор является готовым профилометром. Касание иглы регистрируется по появлению прямолинейного участка в зависимости квадрата смещения резонансной частоты от величины опускания иглы. Нижняя граница регистрируется по перелому в этой зависимости. Этим методом можно также измерять толщину пленки в любом месте. Точность этого метода будет несколько выше, чем у хорошего профилометра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью оптоакустического эффекта удалось измерить коэффициент поглощения света с длиной волны 0.53 мкм в плотном слое углеродных нанотрубок, нанесенных на кварцевую подложку. Он оказался равным 3×10^6 м$^{-1}$. Использованный метод, по существу, дает прямое измерение коэффициента поглощения света. Полученный коэффициент поглощения оказался вдвое больше оцененного в [1] по коэффициенту отражения с использованием соотношения Крамерса–Кронига и в несколько раз меньше теоретических оценок в [2–4]. Зная коэффициент поглощения света и используя оптоакустический эффект, можно с успехом измерять толщины пленок в любом месте, не разрушая их.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку грантами № 03-02-17499 и № 04-02-16897.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bommeli F., Degiorgi L., Wachter P., Bacsa W.S., de Heer W.A., Forro L.* Evidence of anisotropic behaviour in the optical properties of carbon nanotubes // Sol. St. Comm. 1996. V. 99. № 7. P. 513–517.

2. *Lin M.F., Shung K.W.-K.* Plasmons and optical properties of carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 23. P. 17744–17747.

3. *Lin M.F., Shyu F.L., Chen R.B.* Optical properties of well-aligned multiwalled carbon nanotube bundles // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 20. P. 14114–14118.

4. *Lin M.F.* Optical spectra of single-wall carbon nanotube bundles // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 19. P.13153–13159.

5. *Margulis Vl.A., Gaiduk E.A.* Dielectric function of single-wall carbon nanotubes // Chem. Ph. Lett. 2001. V. 341. P. 16–22.

6. *Косаковская З.Я., Чернозатонский Л.А., Федоров И.А.* Нановолоконная углеродная структура // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. № 1. С. 26–30.

7. *Грудзинская И.С.* Анализ возможностей применения лазерного возбуждения акустических колебаний в диагностике пленок // 54 научно-техническая конференция. МИРЭА. Сборник трудов. Ч. 2. Москва. 2003 г. С. 57–61.

8. *Мансфельд Г.Д., Гуляев Ю.В., Косаковская З.Я., Алексеев С.Г., Сарайкин В.В.* Акустические и акустоэлектронные свойства углеродных нанотрубных пленок // ФТТ. 2002. Т. 44. № 4. С. 649–651.

9. *Карабутов А.А., Кожушко В.В., Пеликанов И.М., Подымова Н.Б.* Влияние толщины субмикронной металлической пленки на эффективность термооптической генерации ультразвука в системе подложка–пленка–жидкость // Вестник Моск. Университета. 2003. Сер. физика, астрономия. № 6. С. 53–57.

10. *Гоголинский К.В., Решетов В.Н.* Применение сканирующих зондовых микроскопов для анализа с субмикронным и нанометровым разрешением структуры и распределения механических свойств материалов (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998. Т. 64. № 6. С. 30–43.

11. *Гоголинский К.В., Косаковская З.Я., Усеинов А.С., Чабан И.А.* Измерение упругих модулей плотных слоев ориентированных углеродных нанотрубок с помощью сканирующего силового микроскопа // Акуст. журн. 2004. Т. 50. № 6. С. 770–775.

Optoacoustic Effect in Dense Layers of Oriented Carbon Nanotubes: Its Use for Measuring the Optical Absorption Coefficient and the Film Thickness

I. S. Grudzinskaya[a], Z. Ya. Kosakovskaya[b], O. B. Ovchinnikov[a], and I. A. Chaban[a]

[a] *Andreev Acoustics Institute, Russian Academy of Sciences, ul. Shvernika 4, Moscow, 117034 Russia*

e-mail: chaban@akin.ru

[b] *Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, ul. Mokhovaya 11, Moscow, 103907 Russia*

Abstract—The optoacoustic effect is used to measure the coefficient of light absorptionat a wavelength of 0.53 μm by a dense layer of oriented carbon nanotubes on a quartz substrate. The value of the absorption coefficient is found to be equal to 3×10^6 m^{-1}. This value is compared with the theoretical estimates and the estimate obtained from the reflection coefficient with the use of the Kramers–Kronig relation. With the coefficient of light absorption being known, the optoacoustic effect allows one to measure the film thickness at any point without destroying the film.