

Болометр на основе однослойных углеродных нанотрубок и гибридных материалов

Д.С.Копылова, Н.Ю.Болдырев, В.Я.Яковлев, Ю.Г.Гладуш, А.Г.Насибулин

Разработан болометрический ИК детектор на основе подвешенной над отверстием в подложке пленки углеродных нанотрубок, полученных методом аэрозольного синтеза, а также гибридного материала, представляющего собой нанесенный на нанотрубки графен. В данном случае графен служил поглощающим материалом. Исследовано влияние количества нанесенного поглотителя на спектральную характеристику, вольтовую чувствительность, быстродействие и шумы болометра. Лучшее быстродействие наблюдалось у образцов чистых углеродных нанотрубок, тогда как гибридный образец с наибольшим количеством графена показал лучшую чувствительность к излучению. Кроме того, получены и проанализированы зависимости параметров болометра от давления окружающей среды и от температуры, на основе чего определены оптимальные условия работы устройства.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, болометр, углеродные наноматериалы, ИК фотодетекторы.

1. Введение

Детекторы ИК излучения играют важную роль в современных технологиях и находят широкое применение в различных областях, в том числе военных. По принципу работы ИК детекторы подразделяются на два типа – фотонные и тепловые [1]. В фотонных детекторах излучение поглощается внутри материала путем непосредственного взаимодействия фотонов с носителями заряда. К таким детекторам относятся фотовольтаические и фотоэмиссионные детекторы, фоторезисторы, детекторы на квантовых ямах и др. В тепловых детекторах падающее излучение поглощается материалом, при этом повышается температура, что в свою очередь приводит к изменению некоторых физических свойств материала, например сопротивления. К тепловым детекторам относятся пироэлектрические детекторы, термопары, болометры [2, 3]. Фотонные детекторы, в отличие от тепловых, обладают селективной чувствительностью по длине волны, у них лучше отношение сигнал/шум и они имеют высокое быстродействие. Достоинствами тепловых детекторов явля-

ются простота конструкции и отсутствие необходимости в криогенном охлаждении, что значительно снижает энергозатраты и стоимость приборов данного типа, делая их наиболее распространенными для гражданских применений [2–4].

Поиск новых сенсорных материалов для ИК детекторов остается актуальным. В течение последних десяти лет углеродные нанотрубки использовались при разработке детекторов, основанных на различных механизмах изменения проводимости под действием электромагнитного излучения [5]. Механизм первого типа, фотонный, связан с прямым взаимодействием падающего излучения с носителями заряда – электронами и дырками. Ко второму типу относятся все тепловые эффекты, при которых излучение нагревает нанотрубки, в результате чего изменяется их проводимость (металлическая или полупроводниковая). К детекторам, основанным на механизме первого типа, относятся различные фотопроводники [6–9], диоды Шоттки [10] и приемники на p–n-переходе [11]. В этих устройствах фотон возбуждает экситон внутри углеродных нанотрубок (УНТ), который потом распадается на электрон и дырку на границах валентной зоны и зоны проводимости. Затем носители разделяются внешним или внутренним электрическим полем, и вследствие этого возникает фототок или фотонапряжение.

В отдельно взятых нанотрубках фотовольтаический эффект является преобладающим [12–14], т.к. тепло в этом случае быстро рассеивается ввиду высокой теплопроводности трубок, не ограниченной его распространением по трубкам. В макроскопических структурах (пленках) нанотрубок, напротив, вклад прямого механизма генерации фототока может быть незначительным из-за очень быстрой релаксации экситонов. Поглощенная энергия в этом случае эффективно переходит в колебания кристаллической решетки через электрон-фононное взаимодействие, что приводит к повышению температуры и в результате вызывает болометрический эффект [13]. Возможность создания болометра на углеродных нанотрубках была продемонстрирована группой Хаддона и Ит-

Д.С.Копылова. Сколковский институт науки и технологий, Россия, 143026 Москва, улица Нобеля, 3; e-mail: d.kopylova@skoltech.ru

Н.Ю.Болдырев. Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Москва, Троицк, ул. Физическая, 5

В.Я.Яковлев. Сколковский институт науки и технологий, Россия, 143026 Москва, улица Нобеля, 3; Department of Applied Physics, Aalto University School of Science, P.O. Box 15100, FI-00076, Espoo, Finland

Ю.Г.Гладуш. Сколковский институт науки и технологий, Россия, 143026 Москва, улица Нобеля, 3; Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Москва, Троицк, ул. Физическая, 5

А.Г.Насибулин. Сколковский институт науки и технологий, Россия, 143026 Москва, улица Нобеля, 3; Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, Россия, 195251 С.-Петербург, ул. Политехническая, 29; Department of Applied Physics, Aalto University School of Science, P.O. Box 15100, FI-00076, Espoo, Finland; e-mail: a.nasibulin@skoltech.ru

Поступила в редакцию 27 мая 2016 г., после доработки – 6 октября 2016 г.

киса в 2006 г. [14, 15]. Авторы показали, что природа электрического отклика пленки нанотрубок на ИК излучение носит болометрический характер, а также то, что использование подвешенной пленки позволяет увеличить чувствительность устройства как минимум в пять раз по сравнению со случаем пленки, лежащей на подложке. Дальнейшие исследования в области разработки болометра на УНТ велись, в основном, по двум направлениям. Первое направление – использование тонких подвешенных пленок чистых нанотрубок [16, 17], второе – разработка болометрического сенсора на основе композита из различных полимеров и нанотрубок [18–21].

Углеродные нанотрубки имеют ряд свойств, которые позволяют рассматривать их в качестве перспективного болометрического сенсора. Они обладают малой теплоемкостью, высокой теплопроводностью и прочностью. Кроме того, применение различных химических и физических методов модификации нанотрубок позволяет варьировать их оптические и электрические свойства в широких пределах. Согласно [2] вольтовая чувствительность болометрического элемента (отношение вольтового отклика болометра к мощности падающего излучения) определяется следующим выражением:

$$R_v = IR\alpha R_{th}\varepsilon, \quad (1)$$

где $R_{th} = G_{th}^{-1}$ – тепловое сопротивление; G_{th} – теплопроводность между сенсором и подложкой; ε – коэффициент поглощения ИК излучения; $\alpha = R^{-1}dR/dT$ – температурный коэффициент сопротивления; R – сопротивление элемента; I – ток через элемент. Таким образом, чем больше коэффициенты ε и α и меньше теплопроводность, тем выше чувствительность приемника. При этом быстродействие болометра определяется характерным временем отклика сенсора на изменение облученности:

$$\tau = C/G_{th}, \quad (2)$$

где C – теплоемкость поглотителя и сенсора. Следовательно, чем меньше теплоемкость сенсора, тем быстрее он реагирует на изменение интенсивности ИК излучения.

В настоящей работе исследовались болометрические характеристики и параметры образцов пленок чистых однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ), подвешенных над отверстием. Это позволило получить болометр с уникальными показателями по быстродействию благодаря малой теплоемкости сенсора (толщина пленки ~ 40 нм) и повысить его чувствительность за счет низкой теплопроводности между сенсором и подложкой. При этом, как будет показано ниже, нанотрубки обладают малым коэффициентом поглощения в диапазоне длин волн 3–10 мкм. С целью повышения чувствительности болометра в этом диапазоне были исследованы также различные гибридные материалы, представляющие собой пленку ОУНТ с нанесенным на нее графеном. Известно, что графен является уникальным поглощающим материалом, т. к. одноатомный слой графена толщиной всего 0.35 нм поглощает 2.3% излучения в широком диапазоне длин волн [22]. Это означает, что нанесение нескольких десятков слоев графена позволяет достичь существенного увеличения коэффициента поглощения, при этом влияние графена на теплоемкость и время отклика сенсора минимально по сравнению с другими видами черни.

2. Методика измерений

Схематичное изображение и фотография образцов приведены на рис. 1. На круглую кварцевую подложку диаметром 17 мм и толщиной 4 мм с отверстием посередине диаметром 6 мм по обеим сторонам от отверстия методом термического напыления предварительно наносились золотые контакты толщиной 0.2 мкм на подслое из титана и платины. Выбор этих материалов обусловлен несколькими причинами. Во-первых, кварц имеет сравнительно невысокий коэффициент теплопроводности ($1.38 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$), что повышает чувствительность сенсора. Во-вторых, золото практически не окисляется по сравнению, например, с медью, а работа выхода золота составляет 4.8 эВ, что близко к работе выхода материала нанотрубок (4.5–5.0 эВ). Кроме того, нанесение пленки нанотрубок на широкие плоские контакты позволяет значительно снизить уровень шума на контактах.

В качестве сенсорного материала использовались пленки ОУНТ. Углеродные нанотрубки были синтезированы аэрозольным методом химического осаждения из газовой фазы, проводимого при термическом разложении паров ферроцена ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) в атмосфере монооксида углерода (CO). ОУНТ собирались на целлюлозном фильтре, расположенном на выходе из реактора [23, 24]. Толщина сформированных на поверхности фильтра пленок, содержащих расположенные произвольным образом ОУНТ, определяется временем сбора; в нашем случае она составляла ~ 40 нм, при этом прозрачность используемой пленки на длине волны 550 нм равнялась 80%. Полученная таким образом пленка переносилась непосредственно с фильтра на подложку так, чтобы значительная часть ее заходила на контакты (процесс сухого переноса с фильтра достаточно прост и подробно описан, например, в [25]). Такой способ позволяет сравнительно быстро получить очень прочную и тонкую свободную пленку достаточно большой площади из хаотично расположенных чистых углеродных нанотрубок, сцепленных между собой силами Ван-дер-Ваальса.

На три образца из четырех сверху различными способами наносился графен (см. табл. 1). На образец № 2 пленка графена наносилась из раствора восстановленного оксида графена в этиленгликоле («Акколаб», Москва). Перед этим в предварительно подогретый раствор сверху прокапывался этиловый спирт, так, чтобы на поверхности этиленгликоля собралась плотная пленка графена. Как показали исследования на сканирующем электронном микроскопе, пленка, полученная данным способом, представляет собой слои сцепленных с небольшими просветами крупных чешуек графена. Слои имеют неоднородную толщину (от десятков до сотен нанометров). На

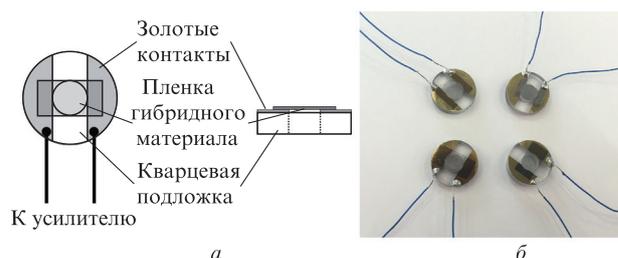


Рис. 1. Схема (а) и фотография (б) образцов болометрических сенсоров.

Табл.1. Образцы болометрических сенсоров с различными вариантами поглотителей.

Номер образца	Материал сенсора, коэффициент пропускания на $\lambda = 550$ нм	Материал поглотителя, количество слоев	Метод нанесения поглотителя	Коэффициент пропускания образца с поглотителем на $\lambda = 5$ мкм
1	ОУНТ, 80%	нет	–	95%
2	ОУНТ, 80%	Графен, ~40 слоев	Перенос из раствора в этиленгликоле	17%
3	ОУНТ, 80%	Графен, ~10 слоев	Сухой перенос с кварцевой подложки	68%
4	ОУНТ, 80%	Оксид графена, восстановленный нагревом	Аэродинамическое распыление	95%

образец № 3 графен, предварительно перенесенный из раствора в этиленгликоле на кварцевую подложку, наносился методом сухого переноса. Для сравнения образцов в табл.1 указано приблизительное число слоев графена, полученных разными способами. Оно вычислялось по доле поглощенного излучения на длине волны 550 нм исходя из того, что каждый слой поглощает 2.3%. Эта величина является только оценочной, т.к. графен в нашем случае лежит не равномерно, а отдельными чешуйками, число слоев в которых может сильно превышать оценку по образцу в среднем. На предварительно нагретый до 200 °С образец № 4 с помощью аэродинамического распылителя с расстояния 100 мм за три прохода наносилась водная дисперсия оксида графена («Акколаб»). После этого оксид графена восстанавливался нагреванием образца до 300 °С в течение 4 мин [26]. Таким образом удалось получить гибридные образцы ОУНТ + графен с разным количеством графена и, следовательно, различными коэффициентами поглощения. ИК спектры пропускания всех образцов приведены на рис.2.

Для определения эффективности работы образцов болометрических сенсоров были выбраны следующие параметры: спектральная характеристика (зависимость чувствительности болометра от длины волны падающего излучения), вольтовая чувствительность (отношение вольтового отклика болометра к мощности падающего излучения), постоянная времени, или время отклика (характеризует скорость работы приемника) и эквивалентная мощность шума, или порог чувствительности.

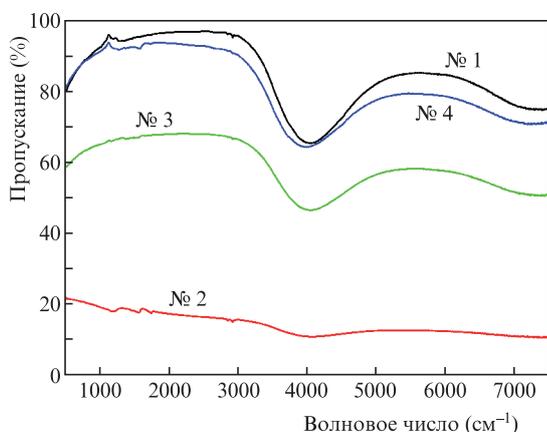


Рис.2. ИК спектры пропускания образцов болометрических сенсоров: образец № 1 (чистые ОУНТ), № 2 (ОУНТ + 40 слоев графена), № 3 (ОУНТ + 10 слоев графена) и № 4 (ОУНТ + восстановленный оксид графена).

Для измерения спектральной характеристики болометра в диапазоне 370–8000 cm^{-1} (1.25–27 μm) в качестве источника ИК излучения использовался стандартный глобар, входящий в состав ИК фурье-спектрофотометра Vertex-70v (Bruker, Германия), спектр которого близок к спектру абсолютно черного тела. Модулированное излучение глобара подавалось на изучаемый образец. Для повышения чувствительности болометра непосредственно за образцом устанавливалось алюминиевое зеркало, что позволяло увеличивать количество поглощенной энергии излучения в прозрачных образцах. Контакты образца с помощью тонких проводов припаивались ко входу специального малошумящего двухкаскадного предусилителя, коэффициент усиления первого каскада которого можно было менять в зависимости от сопротивления нагрузки: $K_{\text{amp}} = R_{\text{fb}}/R_{\text{bol}}$, где R_{fb} – сопротивление обратной связи, которое может принимать значения 10 или 100 кОм в зависимости от положения переключателя, а R_{bol} – сопротивление болометрического образца. Предусилитель подключался ко входу спектрофотометра через приставку ANA Vox E550 A (Bruker), которая выполняла роль аналогово-цифрового преобразователя, а также дополнительного предусилителя. Питание (± 12 В) на предусилитель подавалось также через приставку от специально малошумящего источника, входящего в измерительную цепь спектрофотометра. Схема измерений приведена на рис.3.

Таким образом, в представленной схеме исследуемый болометрический образец выступает в качестве детектора спектрофотометра. Измеряется спектральный отклик образца на модулированное ИК излучение глобара. При этом каждой длине волны соответствует своя частота мо-

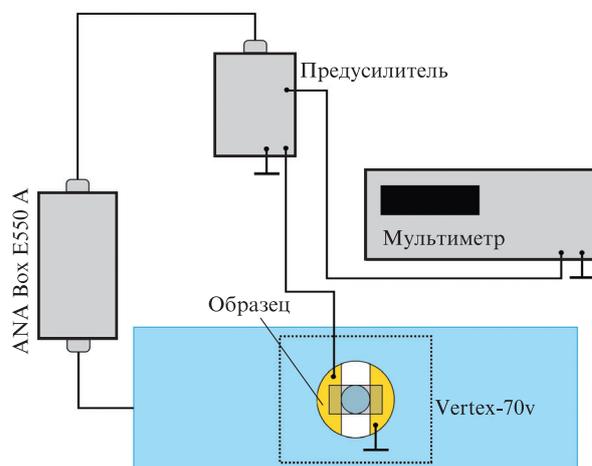


Рис.3. Схема измерений спектральной характеристики болометра.

дуляции сигнала. Чтобы исключить спектральную характеристику глобара, спектральный отклик болометра нормируется на его спектр, измеренный с помощью штатного пироэлектрического приемника спектрофотометра. При этом в исследуемом диапазоне частот спектральная характеристика штатного приемника принимается практически постоянной. Таким способом определялась спектральная характеристика болометра в относительных единицах. Все спектральные характеристики нормировались также на коэффициент усиления первого каскада предусилителя, т. к. он зависит от сопротивления образца.

При измерениях вольтовой чувствительности R_v , постоянной времени τ и эквивалентной мощности шума P_n в качестве источника оптического излучения использовался лазерный модуль с мощностью излучения 12.5 мВт, длиной волны 650 ± 5 нм и диаметром пучка не более 5 мм. Излучение лазера модулировалось прямоугольными импульсами, частота и длительность которых менялись в широких пределах в зависимости от быстродействия образца. Лазерный пучок заводился через фронтальное окно спектрофотометра внутрь камеры Vertex-70v. Для измерения R_v и τ вольтовый сигнал с первого каскада предусилителя подавался на осциллограф. Вольтовая чувствительность болометрического образца вычислялась по следующей формуле:

$$R_v = \frac{\Delta U}{P_{\text{las}} K_{\text{amp}}}, \quad (3)$$

где ΔU – амплитуда измеренного на осциллографе прямоугольного импульса отклика; P_{las} – мощность лазерного излучения; K_{amp} – коэффициент усиления первого каскада усилителя. Таким образом определяется абсолютная вольтовая чувствительность болометра к монохроматическому излучению на длине волны 650 нм. Постоянная времени образца определялась по заднему фронту импульса отклика (по уровню сигнала $1/e$ от максимальной амплитуды).

Для измерения порога чувствительности, или эквивалентной мощности шума P_n , использовалась та же схема, однако сигнал с предусилителя подавался не на осциллограф, а на вход электронной схемы системы регистрации спектрофотометра Vertex-70v. Таким образом измерялись уровни шума и сигнала в определенной полосе частот ($\Delta f = 1$ Гц). При этом принималось, что уровень шумов, дополнительно вносимых всеми каскадами предусилителей, много меньше уровня шумов самого болометра. Частота модуляции лазерных импульсов для каждого образца выбиралась таким образом, чтобы отношение сигнал/шум в выбранной полосе частот было оптимальным. Эквивалентная мощность шума определялась по следующей формуле:

$$P_n = \frac{P_{\text{las}}}{\text{SNR} \sqrt{\Delta f}}, \quad (4)$$

где SNR – отношение сигнал/шум.

Для определения оптимальных параметров окружающей среды, при которых болометр будет работать наиболее эффективно, для некоторых образцов были проведены измерения зависимости параметров болометра от температуры и давления окружающей среды. Для этого болометрический сенсор предварительно помещался в специальную вакуумную ячейку VT cell GS21525, к кото-

рой был подсоединен насос HiCube 80 ESO с датчиком давления Pfeiffer MPT 100 и контроллером температуры SPECAC 6100+. Ячейка, помещаемая внутрь спектрофотометра, устроена таким образом, что контакты от образца можно вывести наружу и соединить со входом предусилителя. Охлаждение до температур -175°C осуществлялось жидким азотом. С помощью датчика давления и насоса внутри ячейки устанавливалось необходимое давление (2×10^{-7} – 1 бар).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис.4 представлены спектральные чувствительности перечисленных в табл.1 образцов, измеренные при давлении 1 мбар (внутри откачанной измерительной камеры спектрофотометра) и комнатной температуре. Если сравнить спектры пропускания образцов (см. рис.2) с их спектральными болометрическими чувствительностями, то ясно прослеживается, что спектральные отклики промодулированы коэффициентами поглощения образцов. Например, у образца № 1 (чистые ОУНТ) ясно виден провал в спектральной характеристике на длинах волн от 3 до 10 мкм (1000 – 3000 cm^{-1}), соответствующий большому пропусканию трубками ИК излучения. И напротив, пик чувствительности приходится на длину волны 2.5 мкм (4000 cm^{-1}), соответствующую пику коэффициента поглощения. Гибридный образец № 4 (ОУНТ + восстановленный оксид графена) более чувствителен в данном диапазоне благодаря увеличенному поглощению.

Можно видеть, что хорошо поглощающие образцы (№ 2 и 3) обладают более равномерной спектральной чувствительностью в рассматриваемом диапазоне длин волн ИК излучения (от 1.25 до 27 мкм). С другой стороны, амплитуда спектрального отклика образцов с толстым поглотителем заметно ниже, чем у образцов трубок без поглотителя или с тонким поглощающим слоем, особенно на малых длинах волн. Это связано с тем, что, как будет показано ниже, «толстые» образцы обладают гораздо более низким быстродействием. Поскольку излучение каждой длины волны ИК фурье-спектрофотометра модули-

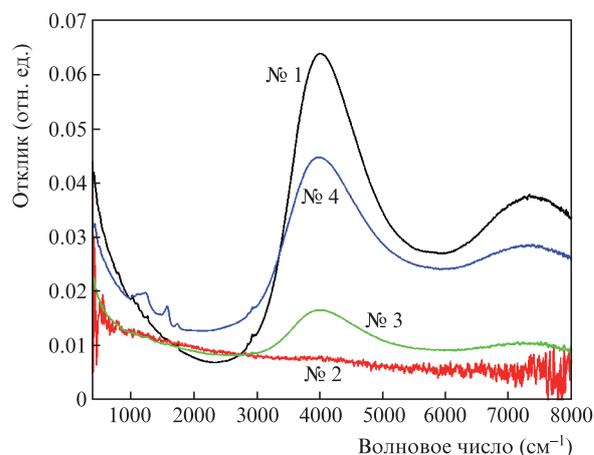


Рис.4. Спектральные характеристики образцов чистых ОУНТ и гибридов с различными вариантами поглотителей при комнатной температуре и давлении 1 мбар: образец № 1 (чистые ОУНТ), № 2 (ОУНТ + 40 слоев графена), № 3 (ОУНТ + 10 слоев графена) и № 4 (ОУНТ + восстановленный оксид графена).

Табл.2. Значения болометрических параметров для образцов с различными поглотителями, измеренные при комнатной температуре и давлении 1 мбар.

Номер образца (поглотитель)	R_v (В/Вт)	τ (мс)	P_n (10^{-9} Вт/Гц ^{1/2})
1 (без поглотителя)	1.58 ± 0.15	2.6 ± 0.3	8.8 ± 2.0
2 (графен, ~40 слоев)	2.4 ± 0.3	37 ± 3	19 ± 5
3 (графен, ~10 слоев)	1.38 ± 0.10	14 ± 1	9 ± 3
4 (восстановленный оксид графена)	1.52 ± 0.10	3.3 ± 0.3	2.0 ± 0.4

руется на определенной частоте (чем меньше длина волны, тем больше частота), то более медленные болометры просто «не чувствуют» высоких частот модуляции излучения. Этот факт необходимо учитывать при сравнении образцов.

Более точные выводы об эффективности болометра можно сделать по абсолютной вольтовой чувствительности, постоянной времени и порогу чувствительности, приведенным в табл.2. Измерения проводились при комнатной температуре и давлении 1 мбар. Осциллограмма отклика на модулированное излучение представляла собой последовательность прямоугольных импульсов. Для иллюстрации скорости реакции образца на включение/выключение лазерного излучения на рис.5 представлены задние фронты вольтовых откликов болометрических образцов. Для наглядности все отклики нормированы на максимум амплитуды. Можно видеть, что образцом с наибольшим быстродействием из всех представленных является образец № 1 (чистые ОУНТ). Его постоянная времени при давлении 1 мбар и комнатной температуре составляет 2.6 мс. Незначительно больше постоянная времени образца № 4 (гибрид ОУНТ и восстановленного оксида графена), составляющая 3.3 мс. Вольтовая чувствительность этих двух образцов приблизительно одинакова и составляет ~1.5 В/Вт. Быстродействие образцов № 2 и 3 составило 37 и 14 мс соответственно. Это связано с тем, что слой поглотителя вносит вклад в теплоемкость сенсора, что отрицательно сказывается на быстродействии (см. (2)) При этом гибридный образец с самым толстым слоем графена (~40 слоев) оказался наиболее чувстви-

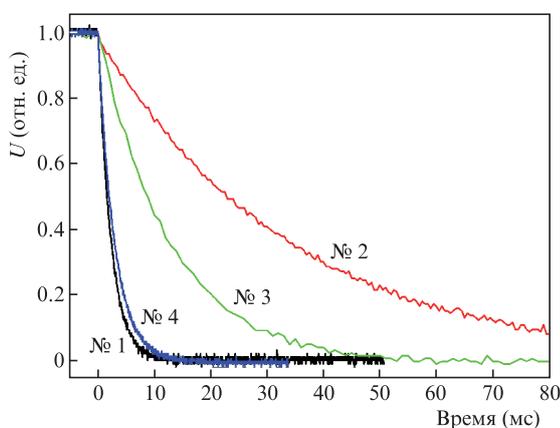


Рис.5. Нормированные вольтовые отклики образцов с различными вариантами поглотителей на импульсное лазерное излучение при комнатной температуре и давлении 1 мбар: образец № 1 (чистые ОУНТ), № 2 (ОУНТ + 40 слоев графена), № 3 (ОУНТ + 10 слоев графена) и № 4 (ОУНТ + восстановленный оксид графена).

тельным к импульсному излучению лазера (2.4 В/Вт) благодаря высокому поглощению. Таким образом, по быстродействию образца можно судить об общей теплоемкости трубок и покрытия, а по вольтовой чувствительности – об эффективностях поглощения и теплопередачи от поглотителя к трубкам. Добавление поглощающего слоя в общем случае повышает чувствительность образца, но сильно сказывается на быстродействии. Что касается порога чувствительности, то наилучшими характеристиками обладают гибридный образец № 4 и образец чистых ОУНТ № 1. В общем случае можно утверждать, что наличие поглотителя, по-видимому, добавляет тепловые и токовые шумы к вольтовому отклику болометра.

Зависимости вольтовой чувствительности и постоянной времени от давления в ячейке в диапазоне $2 \times 10^{-7} - 1$ бар приведены на рис.6. Характер зависимостей для обоих образцов схожий. При понижении давления в ячейке чувствительность сначала практически не меняется вплоть до 10 мбар. При дальнейшем понижении давления чувствительность резко возрастает (в 2–3 раза). Это связано с тем, что при откачивании газа из ячейки теплопроводность и конвекция через воздух перестают давать вклад в теплообмен. Образец охлаждается только радиационно и через контакт с подложкой, площадь сечения которого мала. Таким образом, при прочих равных условиях в вакууме образец сильнее нагревается излучением и его чувствительность возрастает.

Очевидно, что при понижении давления постоянная времени, обратно пропорциональная теплопроводности, также растет. Это действительно наблюдается при давлениях ниже 1–10 мбар: постоянная времени при высоком вакууме возрастает в 1.5–2 раза. С другой стороны, быстродействие образца резко ухудшается при давлениях выше 100 мбар. По-видимому, это связано уже со вкладом слоя воздуха в теплоемкость системы. Облучаемый образец нагревает прилегающий слой воздуха, теплопроводность которого мала. В результате образец медленно реагирует на изменения облученности.

Итак, по быстродействию диапазон давлений $10^{-3} - 10^{-1}$ бар оптимален для болометра такого типа, несмотря на то что при более низких давлениях чувствительность лучше. Кроме того, высокий вакуум технологически сложнее поддерживать.

Зависимости вольтовой чувствительности, постоянной времени и порога чувствительности от температуры для образца № 4 приведены на рис.7. С понижением температуры чувствительность образца существенно падает. Это может быть связано с несколькими причинами. Во-первых, с понижением температуры уменьшается температурный коэффициент сопротивления α образца. Во-вторых, сопротивление образца уменьшается в несколько раз с понижением температуры до температуры жидкого азота ввиду металлического характера зависимости сопротивления от температуры используемых ОУНТ. Кроме того, возможно, при охлаждении увеличивается теплопроводность образца. Последнее предположение подтверждается зависимостью постоянной времени от температуры, представленной на рисунке рис.7,б. Понижение температуры с +33 до -173 °С увеличивает быстродействие образца более чем в два раза. Эквивалентная мощность шума с уменьшением температуры растет, что связано со снижением чувствительности образца. При этом порог чувствительности увеличивается всего в пять раз, тогда как уровень сигнала падает в девять раз. Это объясняется

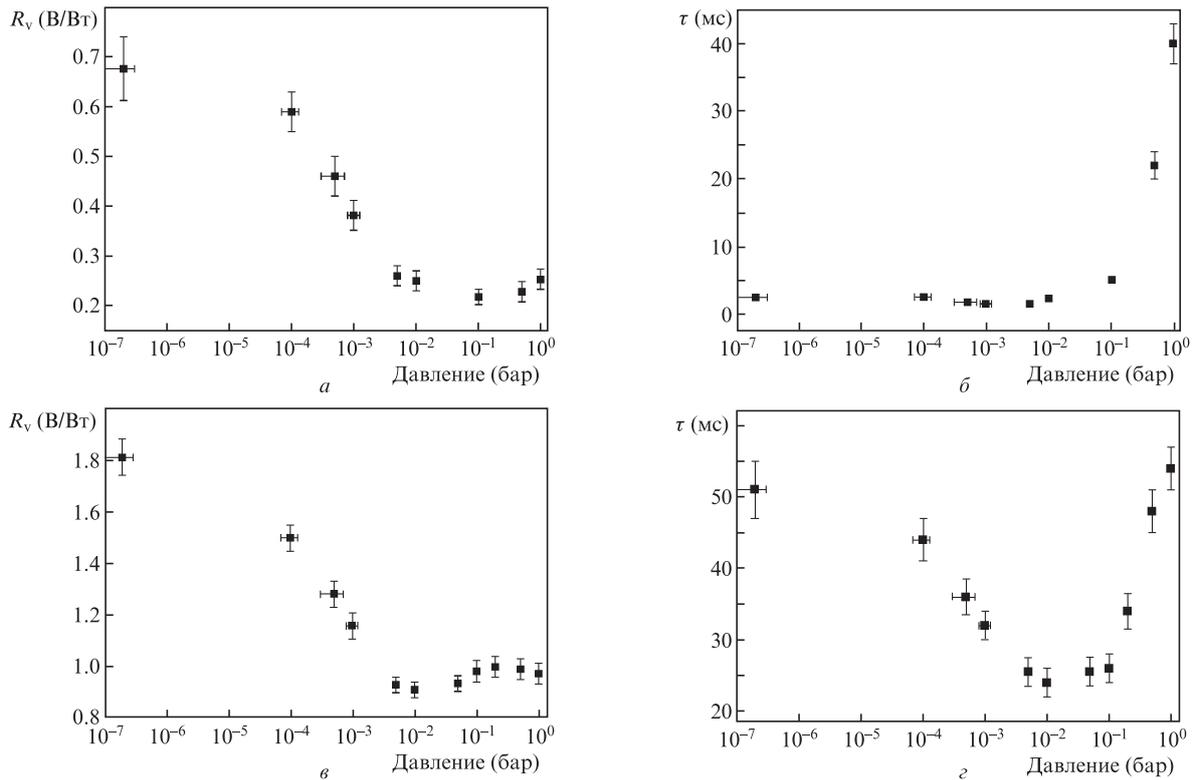


Рис.6. Зависимости вольтовой чувствительности и постоянной времени от давления окружающей среды для образцов № 1 (чистые ОУНТ) (a, δ) и № 2 (ОУНТ + 40 слоев графена) (ϵ, ζ) при комнатной температуре.

тем, что с уменьшением температуры, очевидно, падает и общий уровень шумов, связанных с температурой и сопротивлением. Исходя из этого можно заключить, что дополнительное охлаждение болометра на основе используемых в работе нанотрубок нецелесообразно из-за

сильного снижения чувствительности при охлаждении. Сенсоры из нанотрубок с полупроводниковыми свойствами могут иметь другой характер температурной зависимости чувствительности ввиду увеличения коэффициента α при температурах жидкого азота.

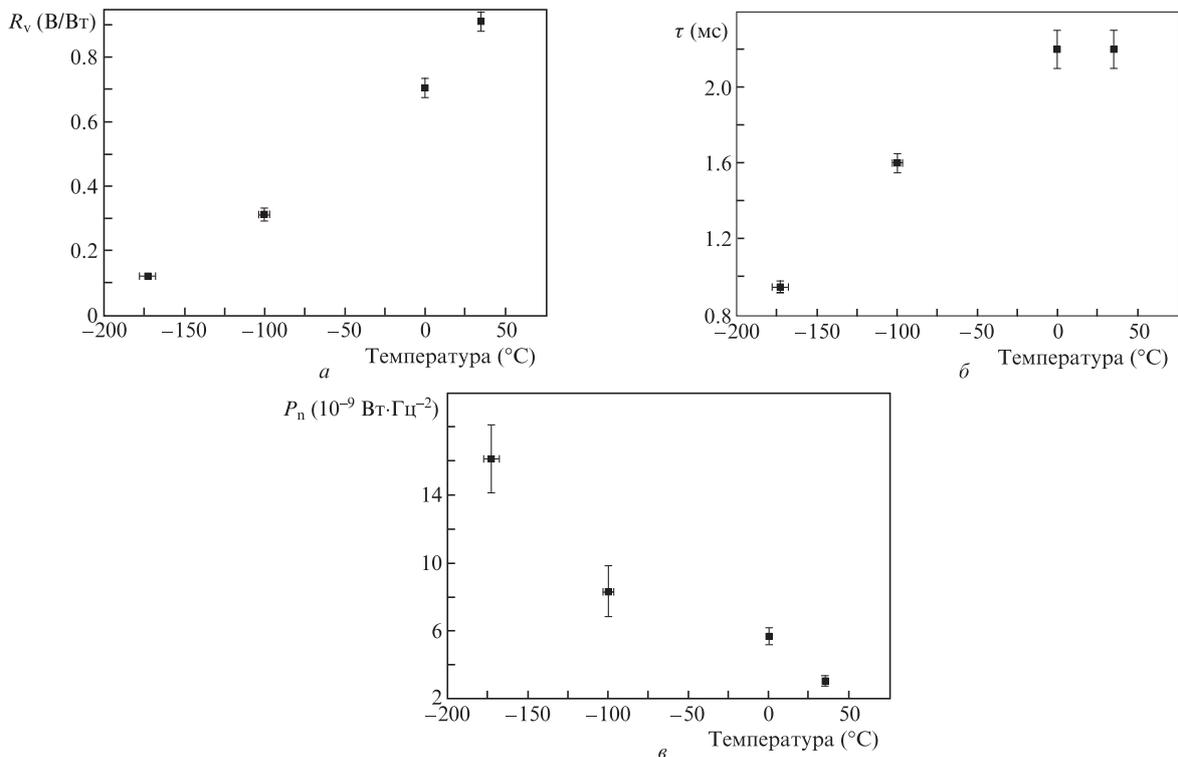


Рис.7. Зависимости вольтовой чувствительности (a), постоянной времени (δ) и порога чувствительности (ϵ) от температуры для образца № 4 (ОУНТ + восстановленный оксид графена) при давлении 1 мбар.

4. Заключение

На основе подвешенных углеродных нанотрубок, полученных методом аэрозольного синтеза, был сконструирован болометрический сенсор с высоким показателем быстродействия, составившим 2.6 мс (при комнатной температуре и давлении 1 мбар), что в несколько раз больше быстродействия коммерческих болометров [27]. При понижении температуры до -175°C время отклика болометра может быть уменьшено до 1 мс.

Нанесение дополнительного слоя графена на пленку нанотрубок позволяет увеличить вольтовую чувствительность болометра в 1.5 раза по сравнению с образцом чистых нанотрубок (за счет увеличения поглощения). При этом существенно снижается быстродействие болометра, т.к. добавление поглощающего материала увеличивает теплоемкость сенсора.

Все образцы болометров чувствительны к ИК излучению в диапазоне 1.3 – 27 мкм при комнатной температуре. Показано, что дополнительное охлаждение болометра до -173°C не дает преимуществ по чувствительности и по шумовым характеристикам, хотя в этом случае увеличивается быстродействие. При снижении давления окружающей среды до 2×10^{-7} бар чувствительность возрастает, при этом оптимальное значение по быстродействию наблюдается при давлении 10^{-3} – 10^{-1} бар.

Проведенные исследования позволяют предложить углеродные нанотрубки, полученные методом аэрозольного синтеза, в качестве перспективного сенсорного материала для производства сверхбыстрых болометров и массивов микроболометров. В дальнейшем планируется улучшить чувствительность и быстродействие болометрического сенсора за счет подбора трубок с высоким температурным коэффициентом сопротивления, выбора наилучшей конфигурации подложки, а также оптимизации параметров предусилителя и схемы включения болометра.

Авторы выражают благодарность А.Горкиной и Е. Гильштейн за помощь в подготовке образцов и проведении измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № RFMEFI58114X0006).

1. Филачев А.М., Таубкин И.И., Трищенко М.А. *Твердотельная электроника. Фоторезисторы и фотодетекторы* (М.: Физматкнига, 2012).
2. Rogalski A. *Infrared Detectors* (Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011).
3. Rogalski A. *Opto-Electron. Rev.*, **20** (3), 279 (2012).
4. Смык С., Кочанов Ю., Петрошенко М., Соломицкий Д. *Компоненты и технологии*, **1**, 152 (2014).
5. Ado J., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. *Carbon Nanotubes. Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications* (Berlin, Helderberg: Springer-Verlag, 2008).
6. Freitag M., Martin Y., Misewich J.A., Martel R., Avouris Ph. *Nano Lett.*, **3** (8), 1067 (2003).
7. Matsuoka Y., Fujiwara A., Ogawa N., Miyano K., et al. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **4** (1), 47 (2003).
8. Matsuoka Y., Suematsu H., Ogawa N., Miyano K., et al. *Carbon*, **42** (5), 919 (2004).
9. Zhang J., Xi N., Chan H., Li G. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6395**, 63950-A (2006).
10. Avouis P., Afzali A., Appenzeller J., Chen J., et al. *IEDM Tech. Digest*, 525 (2004).
11. Misewich J.A., Martel R., Avouris P., et al. *Science*, **300**, 783 (2003).
12. Jariwala D., Sangwan V.K., Lauhon L.J., Marks T.J., Hersam M.C. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 2824 (2013).
13. Buchs G., Bagiante S. Steele G.A. *Nat. Commun.*, **5**, 4987 (2014).
14. Itkis M.E., Borondics F., Yu A., Haddon R.C. *Science*, **312**, 413 (2006).
15. Haddon R.C., Itkis M.E. US Patent, US7723684 B1 (2010).
16. Cech J., Swaminathan V., Wijewarnasuriya P., Currano L.J., Kovalskiy A., Jain H. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7679**, 76792N (2010).
17. Lu R., Li Z., Xu G., Wu J.Z. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 163110 (2009).
18. Pradhan B., Setyowati K., Liu H., Waldeck D.H., Chen J. *Nano Lett.*, **8** (4), 1142 (2008).
19. Aliev A.E. *Infr. Phys. Technol.*, **51**, 541 (2008).
20. Glamazda A.Y., Karachevtse V.A., Euler W.B., Levitsky I.A. *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 2177 (2012).
21. Vera-Reveles G., Simmons T., Bravo-Sanchez M., Vidal M.A., Navarro-Contreras H., Gonzalez F. *ACS Appl. Mater. Interf.*, **3**, 3200 (2011).
22. Katsnelson M.I. *Graphene: Carbon in Two Dimensions* (NY: Cambridge University Press, 2012).
23. Moisala A., Nasibulin A.G., Brown D.P., Jiang H., Khriachtchev L., Kauppinen E.I. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 4393 (2006).
24. Tian Y., Zavodchikova M., Kivistö S., Nasibulin A.G., Zhu Z., Jiang H., Okhotnikov O.G., Kauppinen E.I. *Nano Research*, **4** (8), 807 (2011).
25. Nasibulin A.G., Kaskela A.O., Mustonen K., Anisimov A.S., et al. *ACS Nano*, **5**, 3214 (2011).
26. Gorkina A.L., Tsapenko A.P., Gilshteyn E.P., Koltsova T.S., Larionova T.V., Talyzin A., Anisimov A.S., Anoshkin I.V., Kauppinen E.I., Tolochko O.V., Nasibulin A.G. *Carbon*, **100**, 501 (2016).
27. Wood R.A. *Uncooled Microbolometer Infrared Sensor Arrays in Infrared Detectors and Emitters: Materials and Devices* (Boston, USA: Kluwer Acad. Publ., 2000).