Гелий-графеновый оптико-акустический преобразователь предельной чувствительности

И. С. Гибин, П. Е. Котляр

Рассмотрены перспективы применения однослойного графена при конструировании оптико-акустических преобразователей (ОАП) нового поколения. Показано, что предельные характеристики преобразователей с мембранами из однослойного графена могут быть получены только в ОАП, построенных по схеме Хейса. Рассмотрены основные характеристики мембран – основных элементов ОАП, проанализированы физические свойства графена, как наиболее предпочтительного материала для мембран. Проведены оценки, показывающие, что применение мембран из SLG-графенов позволяет создавать приемники ИК- и ТГц-излучения с ячейками порядка десятков микрон, имеющими предельно высокую чувствительность. Для достижения предельной чувствительности предложено выполнение краевой перфорации графеновых мембран. Предложена новая конструктивная схема неохлаждаемых гелий-графеновых оптико-акустических приемников, обладающих теоретически предельными чувствительностью и быстродействием и расширенным до гелиевых температур рабочим диапазоном. Изложенные технические решения могут быть положены в основу конструирования неохлаждаемых мегапиксельных матричных ОАП для регистрации ИК- и ТГц-изображений.

Ключевые слова: оптико-акустический преобразователь, чувствительность, графеновые мембраны, перфорация, ТГц-матрицы.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-3-78-84

Введение

Оптико-акустические преобразователи (ОАП), принцип действия которых основан на детектировании теплового расширения газа, заключенного в замкнутом объеме, и известные как ячейка Хейса, ячейка Голея, первоначально предназначенные для измерения слабых потоков излучения ИК-диапазона, за 70 лет эволюционного развития значительно расши-

рили область применения, включив, в первую очередь, газовую ИК-спектроскопию высокого разрешения. За этот период ОАП успешно выдержали конкуренцию с приборами аналогичного назначения, использующими тепловые или фотонные принципы работы. Эволюционные изменения конструкции ОАП были обусловлены развитием тонкопленочной микроэлектроники.

Необходимо отметить два знаковых события, произошедших в начале XXI века. Первое – изобретение квантово-каскадных лазеров, стимулировавшее бурное развитие исследований в ТГц-области спектра. Второе – открытие графена и исследование его физических свойств.

Использование однослойного графена для изготовления мембран ОАП представляет переломный момент в достижении параметров, необходимых для аналитического прибо-

Гибин Игорь Сергеевич, гл.н.с., д.т.н., профессор.

E-mail: gibin@iae.nsk.su

Котляр Петр Ефимович, гл. специалист, д.г.-м.н., профессор.

E-mail: 21031940@mail.ru

Институт автоматики и электрометрии СО РАН.

Россия, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1.

Статья поступила в редакцию 21 мая 2021 г.

© Гибин И. С., Котляр П. Е., 2021

ростроения во многих областях науки и техники. Целью данной работы является комплексное рассмотрение перспектив применения однослойного графена при конструировании оптико-акустических преобразователей (ОАП) нового поколения.

Теоретические аспекты проблемы повышения чувствительности ОАП

Теории оптико-акустических приемников посвящен ряд работ [1–4], в которых в основном рассматриваются теплофизические процессы возбуждения звуковых колебаний под действием прерывистого потока радиации (геометрия камер, конструкция поглощающего элемента).

В [4] выполнен вывод выражения пороговой чувствительности ОАП при отсутствии дробового шума, учитывающий геометрические параметры конструкции и теплофизические параметры ее элементов:

$$Q_{\text{пор}} = \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{4\pi^2 k T_0^2 \alpha F F_0 \Delta f}, \quad (1)$$

где выражение под корнем характеризует интенсивность тепловых флуктуаций газа в расширительной камере и потери тепла в конструктивных элементах;

ε – коэффициент поглощения приемной поверхности поглощающего слоя;

T_0 – абсолютная температура окружающей среды;

α – коэффициент потерь тепла (отнесенный к единице площади поглощающего слоя);

F – площадь поверхности поглощающего слоя;

F_0 – площадь поверхности стенок расширительной камеры;

Δf – полоса рабочих частот ОАП.

Из приведенного выражения следует, что пороговая чувствительность улучшается как при уменьшении площади поверхности поглощающего слоя F , так и при уменьшении геометрических размеров расширительной камеры. Казалось бы, что преобразование в цепочке «излучение-температура-давление» весьма благоприятно для микроминиатюризации преобразователей и создания на их основе низкопороговых неохлаждаемых матричных

приемников излучения. Однако ситуация осложняется и делает это практически невозможным за счет преобразования в системе регистрации сигнала.

Во всех разновидностях оптико-акустических приемников излучения, основанных на эффекте Белла-Тиндаля, основным конструктивным элементом, определяющим метрологические параметры устройства, является гибкая мембрана. Мембраной называют тонкую диафрагму, которая под действием давления с одной стороны деформируется, принимая сферическое очертание. При небольших давлениях перемещения центра $\Delta\delta_{\text{max}}$ мембраны являются достаточно линейными функциями давления.

В настоящее время лучшие мембраны изготавливаются из тончайших слоев силикона или полиамида толщиной несколько десятков нанометров с покрытием в виде отражающего металлического слоя толщиной 100 ангстрем. Инерция мембраны характеризуется массой единицы площади ρ (в кг/м²), а упругость – силой натяжения τ (в Н/м). Из определения следует, что минимальной инерцией будут обладать предельно тонкие мембраны, изготовленные на основе 2D-материалов.

Чувствительность ОАП с плоской мембраной, закрепленной по контуру, при малых перемещениях под действием давления P и емкостным преобразователем давления в электрический сигнал вычисляется по формуле:

$$S_{\delta} = \frac{\beta^2}{16} \frac{\beta^2 - 3}{\beta^2 + a} \frac{1}{\delta} \frac{1 - \mu^2}{E \times h^3} R_m^2, \quad (2)$$

где R_m – рабочий радиус мембраны (по контуру закрепления); h – толщина мембраны; E , μ – модуль упругости кгс/см² и коэффициент Пуассона материала мембраны соответственно; δ – начальный зазор между электродом и мембраной; β – отношение радиуса электрода к радиусу мембраны; $a = C_k/C$, C – емкость датчика при $\beta = 1$. C_k – емкость кабеля [5].

Из выражения (2) следует, что уменьшение толщины мембраны до теоретически предельного минимума обеспечивает достижение максимума чувствительности.

Эволюция конструкций мембран проходила в направлении последовательного пере-

хода от металлических мембран из дюралюминия, серебра, никеля, легированных титановых сплавов ВТ16 или ВТ35 толщиной 0,1–0,15 мм к полимерным мембранам (полиметилметакрилат — ПММА) [6] толщиной несколько десятков нанометров, покрытым отражающим слоем серебра или сурьмы толщиной порядка 100 Å и широко применяемым в микроэлектронике в виде тонких плёнок нитрида кремния.

Графеновая революция привела к новым подходам к конструированию ОАП. Известно, что графен обладает множеством уникальных физических свойств [7, 8]. Выделим только те из них, которые являются определяющими при конструировании гибких мембран ОАП.

1. Толщина одного слоя графена составляет 0,355 нм, **он является самым тонким из известных пленочных материалов.** Этим, в первую очередь, в соответствии с выражением (2), определяется предельная чувствительность мембранных преобразователей.

2. Имеет высокую механическую прочность: она соответствует так называемой «теоретической прочности бездефектного твёрдого тела» и в настоящее время является рекордной (модуль Юнга E – порядка 1 ТПа). В своем бездефектном виде графен демонстрирует рекордную прочность на растяжение (≈ 130 ГПа).

3. Имеет превосходные упругие свойства (максимальная степень упругой деформации составляет $\approx 25\%$) и в то же время имеет нулевую жесткость на изгиб.

4. Однослойный графен характеризуется отсутствием гистерезиса при повторных циклах нагружения.

5. Однослойный графен характеризуется уникальным сочетанием прочностных и эластических свойств.

6. Обладает очень высокими адгезивными свойствами за счет сил Ван дер Ваальса. Адгезионная сила между графеном и подложкой на несколько порядков больше, чем в обычных микромеханических структурах $E_a = 0,3$ Дж/м², что объясняется гибкостью графена и его способностью «подстраиваться» под топологию подложки.

7. Обладает рекордно высокой электропроводностью.

8. Обладает практически полной прозрачностью ($T \approx 98\%$).

9. Обладает непроницаемостью для газов (в том числе и для гелия).

10. Поверхностная плотность графена рекордно низкая (0,77 мг/м²), что определяет предельно низкую инерционность мембраны.

Перечисленные параметры свидетельствуют о том, что однослойный графен SLG (Single-Layer Grapheme) является идеальным материалом для изготовления гибкой мембраны. В 2013 г. в Исследовательском центре IBM имени Томаса Уотсона разработали технологию получения однослойных листов графена размером до 10 сантиметров.

В последнее время появился ряд публикаций [9–11], в которых сообщается о перспективах использования графена в оптико-акустических приемниках Голея.

В настоящее время детально исследованы физические свойства классического графена (C_6), получены и исследованы его аллотропные формы [12]: (C_{44}) – октатетраграфен (октаграфен), ($C_{63(6)}$) – гексатриграфен, ($C_{63(12)}$) – додекатриграфен, (C_{664}) – додекагексатетраграфен, (C_{634}) – гексатетратриграфен, физические константы которых существенно различаются. Результаты расчетов [13] показывают, что по чувствительности мембраны, изготовленные из графена, значительно превосходят все классические, т.е. изготовленные из серебра, полиметилметакрилата и нитрида кремния. Так, отношение чувствительностей полиметилметакрилата и гексатриграфена ($C_{63(6)}$) составляет $219,4/66,5 = 3,3$ раза, а полиметилметакрилата и графена (C_6) составляет $219,4/1,977 = 110,97$ раз. Однако, если учесть геометрическую составляющую чувствительности и принять, что отношение толщин мембран из полиметилметакрилата и графена равным 100 (так как $40/0,355 = 112$) и учесть, что толщина мембраны входит в выражение чувствительности как $1/h^3$, то **сравнительное повышение чувствительности для графена (C_6) составит порядка 9 000, а для гексатриграфена ($C_{63(6)}$) – порядка 300 000.**

Гелий-графеновый ОАП предельной чувствительности

Классификационно, т.е. в зависимости от технической реализации системы отсчета

прогиба гибкой разделительной мембраны, в настоящее время можно выделить два типа приемников, а именно, приемник Хейса с динамическим микрофоном и приемник Голея с оптической системой считывания. Гибкие разделительные мембраны как для приемников Хейса так и для приемников Голея должны быть газонепроницаемыми и обладать высокой разрывной прочностью и низкой изгибной жесткостью.

Принципиальное различие в конструкциях мембран состоит в том, что для приемников Хейса мембраны должны обладать металлической проводимостью и иметь электрический вывод, а мембраны приемников Голея должны иметь отражающее покрытие. Так как однослойный графен обладает практически полной прозрачностью ($T \approx 98\%$), для реализации оптической системы считывания (приемник Голея) графеновая мембрана должна покрываться отражающим металлическим покрытием, толщина которого (из условия получения необходимого коэффициента отражения) более чем в 30 раз превышает толщину однослойного графена. Поэтому схема считывания Голея оказывается практически несовместимой с графеновой мембраной.

На рис. 1 представлена конструктивная схема неохлаждаемого оптико-акустического преобразователя с SLG-мембраной по [14].

Рис. 1. Структурная схема неохлаждаемого оптико-акустического преобразователя с SLG-мембраной по [14]. 1 – входное окно; 2 – просветляющее покрытие; 3 – корпус преобразователя; 4 – расширительная камера ОАП; 5 – коллодиевая пленка со сквозной пористостью; 6 – поглощающий слой; 7 – капиллярный канал; 8 – подстилающий контактный слой золота; 9 – графеновый мембранный слой; 10 – неподвижный электрод динамического конденсатора; 11 – компенсационная камера; 12 – вывод неподвижного электрода динамического конденсатора; 13 – вывод графеновой мембраны.

Оптико-акустический приемник ИК- и ТГц-излучения включает в себя цилиндрический корпус 3, который разделен шайбовидной перегородкой гибкой мембраной на две газонаполненные камеры, расширительную 4 и компенсационную 11. Камеры заполнены гелием и соединены капиллярным каналом 7. Один торец расширительной камеры является входным окном для электромагнитного излучения 1. Внутри расширительной камеры параллельно входному окну располагается коллодиевая пленка со сквозной пористостью 5, с нанесенным на нее, и термически развязанным от стенок расширительной камеры, металлическим поглощающим элементом в виде тонкой пленки металла с малой теплоемкостью 6. Расширительная камера отделена от компенсационной камеры гибкой токопроводящей газонепроницаемой мембраной 9, выполненной из однослойного графена SLG, обладающего высокой проводимостью. Токопроводящая графеновая мембрана 9, образующая подвижный электрод, совместно с неподвижной плоской металлической пластиной 10, которая размещена в компенсационной камере, образуют динамический конденсатор системы считывания. Для обеспечения электрического контакта графеновой мембраны 9 с выводом 13 на поверхность перегородки, обращенную в сторону расширительной камеры, выполнено напыление тонкого подстилающего металлического слоя 8. Герметизация графеновой мембраны осуществляется за счет сил Ван дер Ваальса [15].

Применение однослойного графена для выполнения гибкой мембраны и гелиевого заполнения камер позволяет создать ОАП, обладающий теоретически предельными чувствительностью и быстродействием, и расширить рабочий диапазон преобразователя вплоть до гелиевых температур. Такое устройство приближается по своим характеристикам к идеальному приемнику, ограниченному фотонными шумами. Однако он отличается от идеального прибора наличием тепловой связи расширительной камеры со стенками и потерями на отражение, возникающими в входном окне.

Еще одним способом повышения чувствительности является сквозная краевая перфорация графеновой мембраны. Краевая перфорация переводит плоскую мембрану в

квазигфрированную и обеспечивает достижение следующих целей.

1. Сквозные микроотверстия в мембране обеспечивают выравнивание градиента давления между расширительной и компенсационной камерами для осуществления термо- и барокompенсации и позволяют отказаться от выполнения капиллярного компенсационного канала (см. рис. 1 и рис. 2), что значительно упрощает конструкцию ОАП особенно в матричном исполнении.

2. Сквозная краевая перфорация, действуя как краевая гофра, значительно увеличивает прогиб мембраны при заданном давлении за счет локального уменьшения ее жесткости, что обеспечивает дополнительное увеличение чувствительности.

3. Сквозная краевая перфорация приводит к выполаживанию профиля прогиба гибкой проводящей мембраны, увеличивая емкость динамического конденсатора (см. рис. 2).

Рис. 2. Увеличение прогиба и выполаживание профиля прогиба SLG-мембраны за счет краевой перфорации: а) – δ – прогиб мембраны без краевой перфорации; б) – δ_n – прогиб мембраны с краевой перфорацией. 1 – корпус преобразователя; 2 – расширительная камера ОАП; 3 – подстилающий контактный слой золота; 4 – графеновый мембранный слой; 5 – сквозные перфорационные отверстия.

Идея перфорирования плоских мембран для повышения их чувствительности содержится в патенте А.В. Корлякова [16]. Однако в этой работе предложена перфорация всей поверхности мембраны с образованием тригональных или тетрагональных фигур, расположенных из расчета пересечения элементами перфорации линий, соединяющих центры смежных фигур. В нашем решении предлагается локальная краевая перфорация круглыми отверстиями.

Отверстия в листе графена делают в два этапа [17]. На первом этапе графен бомбардируют ионами галлия с энергией, достаточной, чтобы нарушить его структуру в местах попадания. Затем мембрану погружают в окислитель, который разрушает графен прежде всего в местах дефектов – в листе появляются круговые отверстия примерно одинакового размера. Диаметр каждого из них составляет порядка одного нанометра и может увеличиваться с увеличением времени травления, достигая 10 нм. Для сохранения прочностных характеристик материала расстояние между центрами отверстий должно быть не

менее четырех диаметров. Краевая перфорация может выполняться как однорядной, так и многорядной.

Проведенные оценки [18] показывают, что применение мембран из SLG-графенов позволяет создавать мегапиксельные матричные оптоакустические приемники ИК- и ТГц-излучения с ячейками порядка десятков микрон при сохранении предельно высокой чувствительности, сопоставимой с устройствами с большой апертурой.

Заключение

Классические ОАП успешно используются для решения целого ряда научных и прикладных задач, таких как измерения слабых потоков оптического излучения ИК- и ТГц-диапазонов, количественного и качественного анализа газовых смесей; исследования спектров поглощения газов и паров; определения времени жизни возбужденных состояний атомов и молекул и др. Так как однослойный графен SLG является идеальным материалом для изготовления гибкой мембраны из-за уни-

кального сочетания его физических свойств, его применение позволяет получать преобразователи с характеристиками, приближенными к характеристикам идеальных тепловых приемников, и существенно расширить области применения ОАП.

Создание неохлаждаемых мегапиксельных матричных оптоакустических приемников ИК- и ТГц-излучения с ячейками порядка десятков микрон при сохранении предельно высокой чувствительности, сопоставимой с устройствами с большой апертурой, открывает принципиально новый этап в конкуренции тепловых и фотонных устройств.

Исследование выполнено за счет средств субсидии на финансовое обеспечение выполнения государственного задания № 121022000116-0 в ИАиЭ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брагинский В. Б., Бюхнер Й., Воронцов Ю. И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1981. Т. 22. № 5. С. 31.
2. Панкратов М. А. // Оптический журнал. 1994. № 5. С. 5, 6.
3. Бреслер П. И. Элементы теории и расчета оптоакустических газоанализаторов на основе некоторых закономерностей поглощения инфракрасной радиации газами. В кн. Автоматические газоанализаторы. – Изд. ЦИНТИ Электропром, 1961.
4. Панкратов Н. А. // Оптико-механическая промышленность. 1957. № 2. С. 16.
5. Дадаян Ю. А. Датчик давления. – М.: Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, 2015.
6. Корляков А. В. // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 8 (85). С. 17.
7. Чангу Ли, Сяодин Вэй, Джефффри В. Кисар, Джеймс Хон // Science. 2008. Vol. 321. P. 385.
8. Браже Р. А. Графены и их физические свойства. – Ульяновск: УлГТУ, 2016.
9. Ledwosinska E., Guermoune A., Siaj M., Szkopek T. // Proc. SPIE. 2013. Vol. 8624. P. 86240U. DOI: 10.1117/12.2008974
10. Lazzarino M., Matruggio A., Cautero G. et al. // Proc. of the ATTRACT TWD Symposium: Trends, Wishes and Dreams in Detection and Imaging Technologies. – Barcelona, Spain, 30 June – 1 July, 2016.
11. Rogalski A. // Adv. Opt. Photon. 2019. Vol. 11. Iss. 2. P. 314. DOI: 10.1364/AOP.11.000314
12. Браже Р. А., Кочаев А. И., Мефтахутдинов Р. М. // Инжиниринг и технологии. 2016. Т. 1. № 1. С. 1–23.
13. Гибин И. С., Котляр П. Е. // Прикладная физика. 2020. № 2. С. 90.
14. Гибин И. С., Котляр П. Е. Патент RU2746095 C1. Оптико-акустический приемник инфракрасного и ТГц излучения. 2021.
15. Koenig S., Boddet, N., Dunn M. et al. // Nature Nanotech. 2011. Vol. 6. P. 543. <https://doi.org/10.1038/nnano>.
16. Корляков А. В., Лучинин В. В. Белых С. В. Патент RU 2 265 913 C2. Перфорированная мембрана для чувствительного элемента микромеханического прибора. 2005.
17. Заркевич Н. А. // Труды МФТИ. 2012. Т. 4. № 3. С. 85.
18. Гибин И. С., Котляр П. Е. // Прикладная физика. 2020. № 3. С. 76.

PACS: 85.30 Dw 84.40.Ba

Helium-graphene optical-acoustic converter of extreme sensitivity

I. S. Gibin and P. E. Kotlyar

Institute of Automation and Electrometry of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Science
1 Koptug Ave., Novosibirsk, 630090, Russia
E-mail: gibin@iae.nsk.su, 21031940@mail.ru

Received May 21, 2021

The prospects for the use of single-layer graphene in the design of optical-acoustic converters (OAC) of a new generation are considered. It is shown that the limiting characteristics of transducers with single-layer graphene membranes can be obtained only in OACs constructed

according to the Hayes scheme. The main characteristics of membranes – the main elements of OAC – are considered, and the physical properties of graphene, as the most preferred material for membranes, are analyzed. Estimates having been made show that the use of SLG graphene membranes makes it possible to create IR and THz radiation receivers with cells of the order of tens of microns with extremely high sensitivity. To achieve the maximum sensitivity, it is proposed to perform edge perforation of graphene membranes. A new design scheme of uncooled helium-graphene opto-acoustic receivers with theoretically maximum sensitivity and speed and an operating range extended to helium temperatures is proposed. The described technical solutions can be used as the basis for the design of uncooled.

Keywords: optical-acoustic transducer, sensitivity, graphene membranes, perforation, THz matrices.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-3-78-84

REFERENCES

1. V. B. Braginsky, J. Buhner, and Yu. I. Vorontsov, *Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 3. Physics. Astronomy* **22** (5), 31 (1981).
2. M. A. Pankratov, *Optical Journal*, No. 5, 5, 6 (1994).
3. P. I. Bresler, *Elements of the theory and calculation of optical-acoustic gas analyzers based on some laws of absorption of infrared radiation by gases*. In the book. *Automatic gas analyzers*. – (Moscow, TSINTI Elektroprom, 1961).
4. N. A. Pankratov, *Opto-mechanical industry*, No. 2, 16 (1957).
5. Yu. A. Dadayan, *Pressure sensor* (Gubkin Russian State University of Oil and Gas Moscow, 2015), p. 29.
6. A. V. Korlyakov, *Nano- and microsystem technology*, No. 8 (85), 17 (2007).
7. C. Lee et al., *Science* **321**, 385 (2008).
8. R. A. Brazhe, *Graphenes and their physical properties* (Ulyanovsk, UISTU, 2016).
9. E. Ledwosinska, A. Guermoune, M. Siaj, T. Szkopek, *Proc. SPIE* **8624**, 86240U (2013). DOI: 10.1117/12.2008974
10. M. Lazzarino, A. Matruglio, G. Cautero et al., in *Proc. of the ATTRACT TWD Symposium: Trends, Wishes and Dreams in Detection and Imaging Technologies* (Barcelona, Spain, 30 June – 1 July, 2016).
11. A. Rogalski, *Adv. Opt. Photon.* **11** (2), 314 (2019). DOI: 10.1364/AOP.11.000314
12. R. A. Brazhe, A. I. Kochaev, and R. M. Meftakhutdinov, *Engineering and Technologies* **1** (1), 1 (2016).
13. I. S. Gibin and P. E. Kotlyar, *Applied Physics*, No. 2, 90 (2020) [in Russian].
14. I. S. Gibin and P. E. Kotlyar, Patent RU2746095 C1. *Optical-acoustic receiver of infrared and THz radiation*. (2021).
15. S. Koenig, N. Boddeti, M. Dunn, et al., *Nature Nanotech* **6**, 543 (2011). <https://doi.org/10.1038/nnano>
16. A. V. Korlyakov, V. V. Luchinin, and S. V. Belykh, Patent RU 2 265 913 C2. *Perforated membrane for a sensitive element of a micromechanical device*. (2005).
17. N. A. Zarkevich, *Trudy MIPT* **4** (3), 85 (2012).
18. I. S. Gibin and P. E. Kotlyar, *Applied Physics*, No. 3, 76 (2020) [in Russian].