

Неохлаждаемые матричные терагерцовые микроболометрические приемники

Н. А. Кульчицкий, А. В. Наумов, В. В. Старцев, М. А. Демьяненко

Продолжается обсуждение вопросов, связанных с развитием детекторов излучения терагерцового диапазона. Рассматриваются методы повышения коэффициента поглощения терагерцового излучения, применяемые при разработке и создании матричных неохлаждаемых микроболометрических приемников ТГц-излучения. Практически полное поглощение ТГц-излучения достигается при использовании: 1) антенн, нагруженных на резистивную нагрузку, 2) тонких металлических поглотителей, 3) метаматериалов или частотно-селективных поверхностей, 4) золотой черни и 5) углеродных материалов, в первую очередь, вертикально ориентированных углеродных нанотрубок. В случае антенн и тонких металлических поглотителей, при помощи толстого слоя диэлектрика дополнительно повышается эффективная толщина зазора между отражателем и мембраной болометра, и применяются дополнительные резонаторы, образованные зазором между болометром и входным окном. Для повышения ширины полосы чувствительности применяют болометры инвертированного типа с поглотителями на основе тонких металлических поглотителей.

Ключевые слова: терагерцовое излучение, детектирование, неохлаждаемые матричные болометрические приемники.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-2-203-209

Введение

Последнее три десятилетия проявляется значительный интерес к детектированию и визуализации излучения терагерцового (ТГц) спектрального диапазона (0,3–10 ТГц) для создания систем безопасности, в биохимических, медицинских и других целях [1–4]. Первые терагерцовые изображения с использованием непрерывного излучения на длинах волн

300–1000 мкм были получены еще в 1976 году [5]. Позже, в 1995 году, были получены ТГц-изображения с использованием импульсного излучения на частотах 1–3 ТГц, демонстрирующие принципы TDS-спектроскопии (Time-Domain Spectroscopy) [6]. Указанные системы использовали сканирование с одним детектором, так что для построения изображения 100×100 пикселей при скорости сканирования ~10 пикселей/сек требовалось время не менее 15 минут.

Кульчицкий Николай Александрович^{1,2}, зам. начальника управления, д.т.н.

Наумов Аркадий Валерьевич³, руководитель направления.

E-mail: naumov_arkadii@mail.ru

Старцев Вадим Валерьевич³, главный конструктор.

Демьяненко Михаил Алексеевич⁴, с.н.с., к.ф.-м.н.

¹ АО «НПО «Орион».

Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.

² МИРЭА – Российский технологический университет.

Россия, 119454, Москва, просп. Вернадского, 78.

³ Акционерное общество «Оптико-механическое конструкторское бюро Астрон».

Россия, 140080, Московская область, г. Лыткарино, ул. Парковая, 1.

E-mail: info@astrohn.ru

⁴ Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН.

Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13.

Статья поступила в редакцию 01 марта 2022 г.

© Кульчицкий Н. А., Наумов А. В., Старцев В. В., Демьяненко М. А., 2022

В настоящее время неохлаждаемые микроболометрические приемники (ММБП) являются наиболее подходящими для создания недорогих крупноформатных матричных приемников ТГц излучения, позволяющих получать ТГц-изображения в режиме реального времени. Коммерчески доступны терагерцовые камеры форматом 320×240 и 640×480 , работающие с частотой кадров 30–60 Гц [7]. Минимальная детектируемая мощность (Minimum Detectable Power, MDP) излучения на длинах волн порядка 100 мкм для матричных приемников составляет $(2-4) \times 10^{-11}$ Вт [8], что с учетом полосы частот, равной примерно 10 кГц, соответствует мощности, эквивалентной шуму (Noise Equivalent Power, NEP) равной $(2-4) \times 10^{-13}$ Вт/Гц^{1/2} [9]. Столь малые значения MDP и NEP, близкие к соответствующим значениям, достигаемым в ИК-области, обусловлены тем, что были найдены конструктивные решения, позволяющие существенно увеличить коэффициент поглощения ТГц-излучения и, в некоторых случаях, сделать его близким к единице. Для эффективного поглощения ТГц-излучения используются: 1) антенны, нагруженные на резистивную нагрузку [10, 11]; 2) тонкие металлические поглотители (толщиной в несколько десятков нанометров), обладающие поверхностным сопротивлением R_a от 40 до 377 Ом в зависимости от расстояния между поглотителем и отражателем [12, 13]; 3) метаматериалы или частотно-селективные поверхности [14]; 4) золотая чернь [15] и 5) углеродные материалы, в первую очередь, вертикально ориентированные углеродные нанотрубки (ВОУНТ) [16, 17]. Во всех случаях показана возможность достижения практически полного поглощения ТГц-излучения. При этом первые три типа поглотителей, характеризуются в разной степени селективной частотной зависимостью, а последние два – позволяют создавать широкополосные приемники.

Целью настоящей работы является рассмотрение различных способов увеличения коэффициента поглощения ТГц-излучения в неохлаждаемых микроболометрических приемниках, применяемых при разработке и создании крупноформатных матричных приемников ТГц-излучения.

1. Чувствительность к ТГц-излучению микроболометров, разработанных для инфракрасного диапазона

Первые системы визуализации с активной подсветкой на длине волны около 100 мкм, работающие на кадровой частоте вплоть до 90 Гц, были реализованы на основе неохлаждаемых матричных микроболометрических приемников и достаточно мощных газовых [18] и квантовых каскадных [19, 20] лазеров, а также лазеров на свободных электронах [21]. Применяемые в этих работах стандартные одноуровневые микроболометры (рис. 1) с размером пикселя $a = 37-51$ мкм были разработаны для инфракрасного (ИК) диапазона 8–14 мкм, в которых эффективное поглощение ИК излучения было обусловлено Si-N и Si-O связями в слоях нитрида или оксинитрида кремния, применяемых для изготовления термоизолированной мембраны микроболометра (1), состоящей из двух указанных диэлектрических слоев (2) и расположенного между ними термочувствительного слоя оксида ванадия (3), соединенного металлическими шинами (4), с кремниевой схемой считывания (5). Это обеспечивало им высокую чувствительность – NEP составляла около $0,9$ пВт/Гц^{1/2} [19].

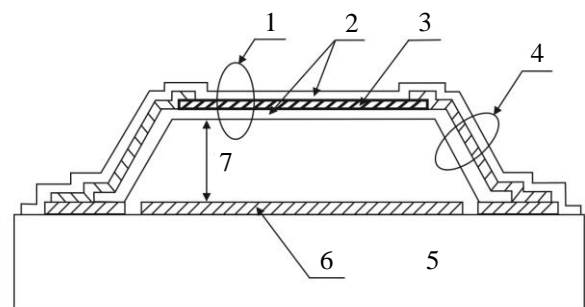


Рис. 1. Одноуровневый микроболометр, разработанный для инфракрасного диапазона, с оптическим резонатором (7), образованным зазором между мембраной болометра и отражателем (6), равным 1,5–2 мкм

Однако на длинах волн λ близких к 100 μm их чувствительность оказалась много ниже – NEP равна 320 пВт/Гц^{1/2} при $\lambda = 70$ мкм и $a = 46,5$ мкм [19], 200 пВт/Гц^{1/2} при $\lambda = 130$ мкм и $a = 51$ мкм [21]. В работе [20] были представлены результаты измерения NEP микроболометрического приемника форматом

320×240 с размером пикселя $a = 37$ мкм, также разработанного для инфракрасного диапазона 8–14 мкм. Было найдено, что NEP при $\lambda = 97$ мкм равна 280 пВт.

На первый взгляд во всех трех работах [19–21] получены близкие результаты, которые можно объяснить малой величиной пропускания используемых германиевых окон (~25 %) и малым коэффициентом поглощением терагерцового излучения в микроболлометрах (~2,6–4 %) [19, 20]. Однако следует отметить, что в работе [20] аббревиатура NEP используется для обозначения пороговой мощности, измеренной в полной полосе частот Δf , которая при времени интегрирования сигнала каждого болометра $\tau_i = 27$ мкс составляет 18,5 кГц (т. е. фактически измеряется минимальная детектируемая мощность, MDP). Кроме того, вышеуказанная пороговая мощность определялась по отношению к излучению уже прошедшему германиевое окно, пропускание которого на длине волны $\lambda = 97$ мкм равно 26 %, в то время как в работах [19, 21] NEP обозначает пороговую мощность, определенную по отношению к излучению падающему на германиевое окно и отнесенную к единичной полосе частот. После пересчета результата измерений работы [20] на единичную полосу частот и затем к излучению падающему на германиевое окно, NEP оказывается равной 2,1 пВт/Гц^{1/2} и 7,9 пВт/Гц^{1/2}, соответственно. При этом MDP по отношению к излучению падающему на германиевое окно составит 280/0,26 = 1077 пВт.

Относительно результата работы [19] следует отметить, что авторы приводят NEP, рассчитанную в соответствии с применяемой дифференциальной методикой измерения, заключающейся в освещении микроболлометров ТГц-излучением в течение ~13 мс один раз в течение времени считывания сигналов 3 кадров (продолжительность измерения одного кадра составляет 16,6 мс) и вычитания сигналов каждого третьего из каждого первого, что приводит к результирующей кадровой частоте равной 20 Гц. Принимая в качестве измеряемой полосы частот Δf – результирующую частоту кадров, т. е. частоту характеризующую работу матричного приемника в целом, авторы определили NEP приемника, равную 320 пВт/Гц^{1/2}, которая естественно отличается от NEP индивидуального микроболлометра,

измеряемого, как было отмечено выше, в полосе частот $\Delta f = 18,5$ кГц. После перенормировки на соответствующие полосы частот NEP индивидуального микроболлометра составит примерно $320 \times (20/18500)^{1/2} = 10,5$ пВт/Гц^{1/2}, что близко к результату полученному в работе [20]. Отметим, что авторы работы [20] для минимальной детектируемой мощности, которую они измеряют, использует обозначение NEP и, проводя сравнение своих результатов с полученными в работе [19], заменяют измеренное в [19] значение NEP = 320 пВт/Гц^{1/2} на NEP = 320 пВт, что, как было отмечено выше, создает иллюзию совпадения результатов работ [19] и [20]. Подобные трудности и неоднозначности, по-видимому, привели к появлению в ряде обзоров [22, 23] неоправданно высоких значений NEP (>100 пВт/Гц^{1/2}) для неохлаждаемых микроболлометров при регистрации излучения с длиной волны ~100 мкм.

Наконец, относительно результата работы [21]. В ней приведено значение NEP, полученное для матричного микроболлометрического приемника с применением термочувствительного слоя оксида ванадия, полученного с помощью золь-гель технологии, что в 2 раза повышало NEP по сравнению с приемниками со слоями оксида ванадия, полученными общепринятым магнетронным или ионно-лучевым распылением [24]. Кроме того с целью повышения динамического диапазона при работе с мощным излучением лазера на свободных электронах напряжение смещения болометров понижалось в два раза, что еще примерно в 2 раза повышало NEP. Проводя пересчет к микроболлометрам на основе оксида ванадия, полученного ионно-лучевым распылением [24] и к стандартному напряжению смещения, получим NEP = 50 пВт/Гц^{1/2}. Учитывая, что в трех выше рассмотренных матричных приемниках микроболлометры обладали примерно одинаковой теплопроводностью, близкой к 10^{-7} Вт/К, повышенное значение NEP = 50 пВт/Гц^{1/2} частично может быть обусловлено большей толщиной германиевого окна (пропускание окна составляло 17–20 %), большей длиной детектируемого излучения, что приводит к понижению коэффициента поглощения [25], и разной пространственной конфигурацией контактов к термочувствительному слою, используемой в работах [19–21].

Последний фактор может быть весьма значительным. В работах [26, 27] было показано, что чувствительность микроболометров сильно зависит от угла поляризации ТГц-

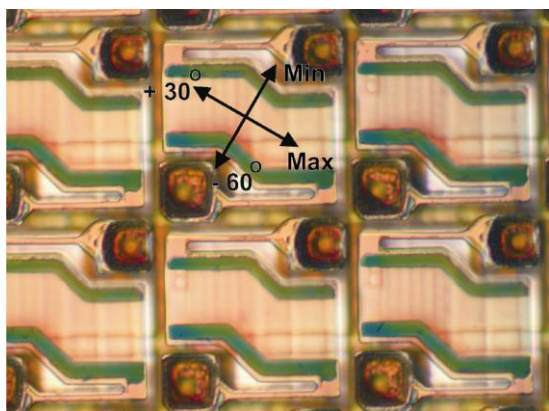


Рис. 2а. Фрагмент матричного микроболометрического приемника, содержащего микроболометры S-типа без тонкого металлического поглотителя

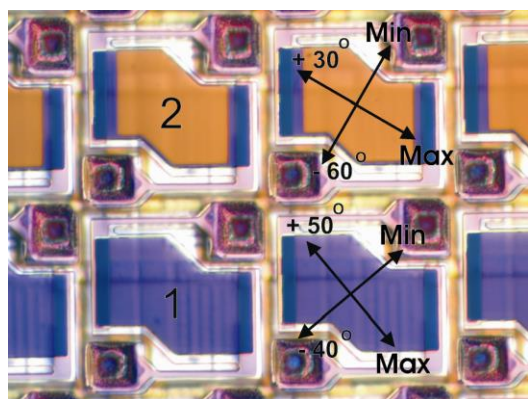


Рис. 3а. Фрагмент матричного микроболометрического приемника, содержащий массивы микроболометров L-типа с металлическим поглотителем (2) и без него (1)

Вращая ММБП относительно плоскости поляризации излучения, были получены угловые зависимости чувствительности микроболометров, которые представлены на рис. 2б и 3б. Угол поляризации излучения отсчитывался по часовой стрелки относительно горизонтальной оси рисунков 2а и 3а, на которых указаны направления максимальной и минимальной чувствительности. Видно, что чувствительность микроболометров S-типа (показанных на рис. 2а, у которых несущие балки «параллельны» контактам к термочувствительному слою и расстояние между контактами мало) имеет максимально выраженную зависимость чувствительности от угла поля-

излучения и определяется конфигурацией контактов к термочувствительному слою и металлических шин, проходящих по несущим балкам.

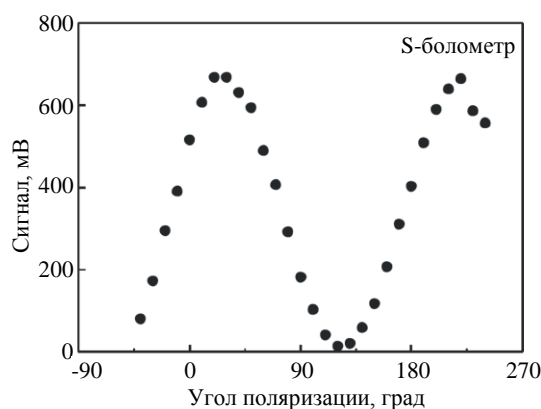


Рис. 2б. Зависимость чувствительности микроболометров S-типа без тонкого металлического поглотителя от угла поляризации излучения

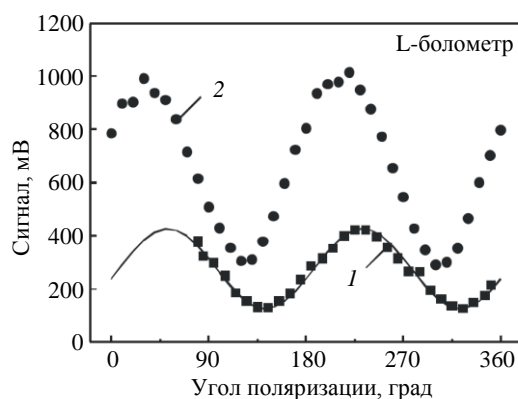


Рис. 3б. Зависимости чувствительности микроболометров L-типа с металлическим поглотителем (2) и без него (1) от угла поляризации излучения

ризации излучения (рис. 2б). Минимальная чувствительность наблюдается при направлении электрического поля поперек узких металлических полосок, выполняющих роль контактов к термочувствительному слою (рис. 2а), и составляет примерно 2 % от максимальной чувствительности. Микроболометры L-типа (рис. 3а) (характеризуемые большим расстоянием между контактами к термочувствительному слою, расположенными под прямым углом к несущим балкам микроболометра) имеют менее выраженную зависимость чувствительности от угла поляризации излучения (рис. 3б). Это указывает, во-первых, на то, что поглощение терагерцового излучения

происходит в узких металлических полосках (в шинах, идущих по несущим балкам микроболлометров, и в полосках, выполняющих роль омического контакта к термочувствительному слою), работающих как микроантенны, в которых выделяется джоулево тепло; и, во-вторых, на практически полное отсутствие поглощения в «теле» микроболлометра, состоящего из слоев оксинитрида кремния и оксида ванадия, что согласуется с результатами, полученными при измерении спектров пропускания этих материалов [26].

Из выше сказанного можно заключить, что для стандартных микроболлометров с размером пикселя 37–51 мкм, разработанных для инфракрасного диапазона 8–14 мкм, снабженных германиевым окном и характеризующихся теплопроводностью $\approx 10^{-7}$ Вт/К, лучшие значения NEP на длинах волн порядка 100 мкм могут составлять ~ 10 пВт/Гц^{1/2}. При этом MDP – мощность которую может обнаружить один пиксель матричного микроболлометрического приемника, в предположении преобладания белого шума во всей полосе частот измерения Δf , типичная величина которой для приемников форматом 320×240 составляет $\sim 10^4$ Гц, связанная с NEP соотношением $MDP = NEP \Delta f^{1/2}$ – составляет ~ 1000 пВт (по отношению к излучению падающему на не просветленное в ТГц-диапазоне германиевое окно) и ~ 250 пВт (по отношению к излучению уже прошедшему германиевое окно).

2. Чувствительность к ТГц-излучению микроболлометров, разработанных для терагерцового диапазона

2.1. Микроболлометры с тонким металлическим поглотителем

Путем нанесения дополнительного тонкого металлического поглотителя на поверхность термочувствительной мембраны микроболлометра, что приводит к увеличению коэффициента поглощения примерно в 5–6 раз, и замены германиевого окна на кремниевое, просветленное в рабочем диапазоне длин волн, например путем нанесения слоя парилена толщиной порядка 16 мкм, что приводит к повышению пропускания входного окна примерно в 4 раз, величину MDP микроболломет-

рического приемника форматом 320×240 с размером пикселя $a = 23,5$ мкм удается понизить от ~ 1000 пВт до ~ 30 –40 пВт [20, 28]. В данном матричном приемнике применялись двухуровневые микроболлометры (рис. 4), в которых термочувствительная мембрана находится на первом уровне, а поглотитель излучения (1) преимущественно расположен на втором уровне (на навесе (2), возвышающемся над термочувствительной мембраной). Высота подвески (3) поглотителя над кремниевой подложкой, в которой выполнена схема считывания сигналов (мультиплексор), и соответственно над отражателем составляла 3,2 мкм. Увеличение высоты подвески поглотителя над кремниевой подложкой с 3,2 до 5,7 мкм позволило дополнительно повысить коэффициент поглощения и понизить NEP в 1,4 раза [28].

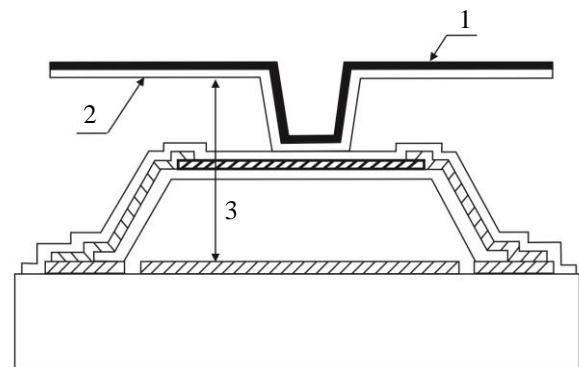


Рис. 4. Двухуровневый микроболлометр, разработанный для терагерцового диапазона, с оптическим резонатором (3), образованным зазором между навесом (зонтиком) боллометра и отражателем, равным 3,2 мкм

Известно, что при применении тонких металлических поглотителей коэффициент поглощения микроболлометров оказывается близким к единице, если поглотитель имеет слоевое сопротивление R_a равное импедансу вакуума (377 Ом/квadrat), а зазор между поглотителем и отражателем равен четверти длины волны λ , детектируемого излучения. Для $\lambda = 100$ мкм оптимальный зазор равен 25 мкм. Однако подвешивание микроболлометров на такой высоте над подложкой является трудной технологической задачей, поэтому японской фирмой NEC [7, 13] была использована конструкция, в которой на отражатель наносили толстый (7 мкм) слой нитрида кремния, над которым на высоте (≈ 4 мкм) подве-

шивался микроболометр. Результирующая оптическая толщина резонатора составила $7 \times 1,9 + 4 \approx 17$ мкм, которая достаточна, чтобы обеспечить 90 % поглощение на длине волны 100 мкм. MDP такого приемника форматом 640×480 с размером пикселя 23,5 мкм на частоте 4,3 ТГц составила 10 пВт, повышаясь в сторону низких частот до 20 пВт на 2,5 ТГц и до 600–800 пВт на 0,6 ТГц. Использование дополнительного интегрирования по пикселям и кадрам, что, естественно, приводит к понижению пространственного и временного разрешения, позволило понизить MDP до ~ 1 пВт [20]. Отметим, что все вышеперечисленные меры повышения чувствительности микроболометра в терагерцовом диапазоне позволяли сохранить широкополосность приемника.

2.2. Микроболометры с тонким металлическим поглотителем и дополнительным резонатором

Другим способом увеличения чувствительности болометра на длинных волнах, не прибегая к увеличению высоты подвески (1) поглотителя излучения (2) над подложкой, является применение дополнительного оптического резонатора (3), образованного зазором, равным или кратным $\lambda/2$, между микроболометром и кремниевым входным окном (4), с просветляющим покрытием (5), нанесенным на внешнюю сторону (рис. 5). Такие резонаторы позволяют существенно увеличить коэффициент поглощения за счет конструктивной (усиливающей поглощение за счет сложения электрических полей в фазе) интерференции электромагнитного излучения, падающего на болометр и отраженного от него, а затем от внутренней стороны входного окна, или понизить при деструктивной (понижающей поглощение за счет сложения электрических полей в противофазе) интерференции [28]. Это приводит к тому, что приемник становится достаточно узкополосным. Применение такого конструктивного решения фирмой NEC (Япония), позволило понизить MDP до ~ 17 пВт на длине волны равной 97 мкм при сохранении высоты подвески равной 3,2 мкм [28], что важно для обеспечения высокого процента выхода годных приемников за счет использования стан-

дартной хорошо отработанной технологии изготовления микроболометров.

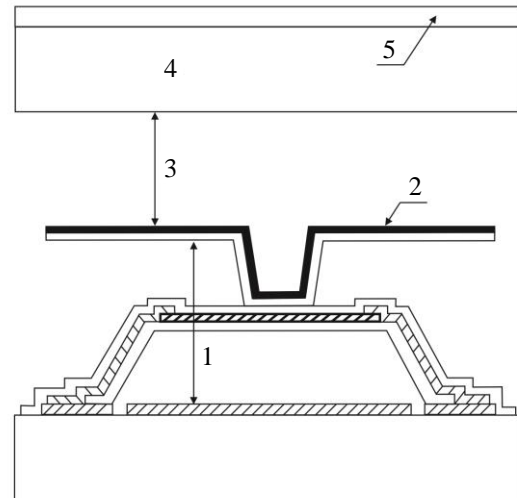


Рис. 5. Болометр с дополнительным оптическим резонатором, образованным зазором между входным окном и микроболометром

2.3. Микроболометры инвертированного типа с тонким металлическим поглотителем и дополнительным резонатором

Обеспечить высокий коэффициент поглощения и одновременно широкополосность терагерцовых микроболометрических приемников, позволяющих болометры инвертированного типа, предложенные в работе [29], в которых в отличие от болометров традиционного типа излучение падает не со стороны прилегающего к болометру вакуума, а со стороны подложки, на которой он изготовлен (рис. 6). В случае традиционной конфигурации (рис. 6а) болометр, состоящий из высокоомного термочувствительного слоя d и тонкого металлического поглотителя a , изготовлен на подложке w_1 , а излучение падает через окно w_2 , расположенное на расстоянии $\lambda/2$ (зазор g_2) от болометра. Величина зазора g_1 между болометром и подложкой задается толщиной жертвенного слоя, который удаляется в конце процесса изготовления болометра, и обычно составляет 2–3 мкм. Под болометром на подложке w_1 обычно находится отражатель r . В инвертированной конфигурации (рис. 6б) излучение падает на болометр со стороны подложки w_2 , на которой он изготовлен, а отражатель r может находиться на под-

ложке (или основании вакуумного корпуса) $w1$. В этом случае величина зазора $g2$ составляет 1,5–2 мкм, а зазор $g1$ выбирается в соответствии с требованиями к спектральной зависимости чувствительности приемника. Например, при величине зазора $g1$ равной 15 мкм высокоэффективное поглощение излучения (с коэффициентом поглощения более 75 %) может быть реализовано в диапазоне длин волн от 37 до 200 мкм (рис. 7). На окне $w2$ (рис. 6а) или подложке $w2$, выполняющей роль входного окна, (рис. 6б) может быть нанесено антиотражающее покрытие AR.

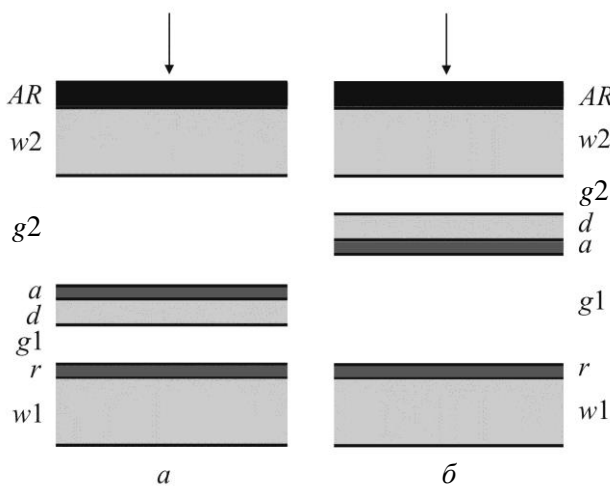


Рис. 6. Болометрические приемники традиционного (а) и инвертированного (б) типа с дополнительными оптическими резонаторами

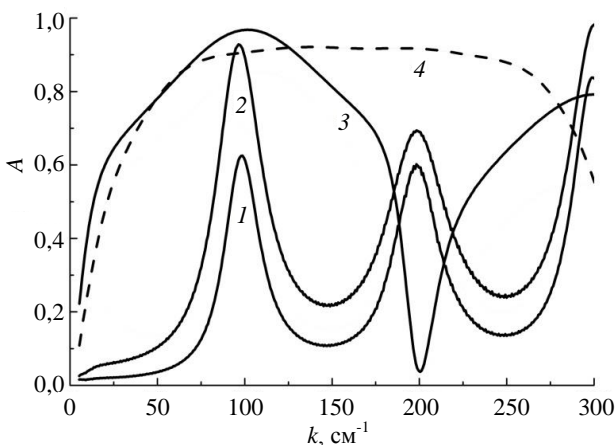


Рис. 7. Спектральные зависимости коэффициента поглощения в болометрах: традиционного типа с входным окном, расположенным на расстоянии 50 мкм от болометра при значениях высоты подвески h и слоевого сопротивления поглотителя R_a равных 2,0 мкм и 52 Ом/□ (1), 5,7 мкм и 93 Ом/□ (2); инвертированного типа с отражателем, расположенным на расстоянии 25 мкм (3) и 15 мкм (4) от болометра при значениях h и R_a равных 2,0 мкм и 126 Ом/□

Указанные выше и некоторые другие способы повышения коэффициента поглощения ТГц-излучения для болометров с тонким металлическим поглотителем описаны в работе [30], в которой приведены аналитические соотношения для расчета спектральных зависимостей коэффициента поглощения в болометрических структурах различного типа.

2.4. Микроболометры антенного типа

Применение антенн, связанных емкостным или прямым способом с резистивной нагрузкой, расположенной на мембране микроболометра, было кратко рассмотрено в обзоре [31]. Здесь, отметим только одну тенденцию их развития, а именно – замена антенн в форме бабочки на антенны V-образной формы (рис. 8), обладающие малой площадью металла и, следовательно, малой массой и теплоемкостью, что позволяет повысить быстродействие приемников [11]. Минимальная детектируемая мощность микроболометрического приемника форматом 320×240 с размером пикселя $a = 50$ мкм равна 32 пВт для излучения с частотой 2,5 ТГц [11], что сопоставимо с MDP достигнутыми для болометров с тонкими металлическими поглотителями.

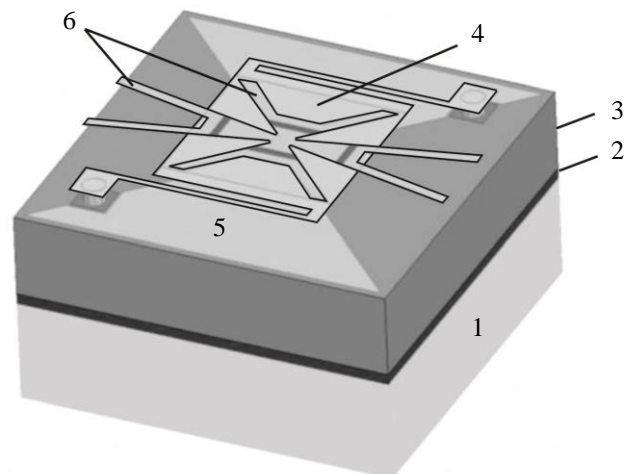


Рис. 8. Микроболометр с облегченными V-образными антеннами: 1 – кремниевая подложка со схемой считывания; 2 – отражатель; 3 – слой оксида кремния толщиной 10 мкм; 4 – термочувствительная мембрана болометра; 5 – емкостным образом связанная антенна в форме бабочки, расположенная на слое оксида кремния; 6 – резистивно-связанные антенны V-образной формы, расположенные на термочувствительной мембране

В России были разработаны и продемонстрированы в ИФП СО РАН микроболометрические приемники ТГц-излучения антенного типа форматом 53×40 и 32×24 с размерами антенн 150×150 и 250×250 мкм, соответственно. Экспериментальное значение MDP для приемника с германиевым входным окном, измеренное на длине волны 130 мкм составило ≈ 6 нВт. При замене германиевого окна на кремниевое, просветленное на рабочей длине волны, ожидаемое значение MDP составляет $\approx 1,5$ нВт. В конструкции ИФП СО РАН нагрузкой для антенны является не сам термочувствительный элемент микроболометра, а узкая металлическая полоска, нанесенная на верхний слой нитрида кремния между контактами к слою оксида ванадия и, следовательно, имеющая хороший тепловой контакт с микроболометром, но электрически изолированная от термочувствительного слоя. Длина полоски 70 мкм, ширина 2 мкм и толщина 200 нм, сопротивление – порядка 100 Ом. Антенна выполнена из хорошо проводящего металла и подвешена над кремниевой схемой считывания на высоте 2,5 мкм с помощью растяжек из нитрида кремния. Эта разработка ИФП СО РАН позволила АО «ОКБ «Астрон» впервые в России изготовить несколько опытных полупромышленных партий чувствительных в терагерцовой области микроболометрических матриц с шагом пикселя 25 мкм [31].

2.5. Микроболометры с поглотителем на основе метаматериалов

Еще один вариант поглотителя ТГц-диапазона разрабатывается на основе на метаматериалов (или частотно селективных поверхностях – Frequency Selective Surfaces, FSS) [14, 32, 33]. Такие поглотители представляют собой два тонких слоя металла, разделенные диэлектрическим слоем, толщиной d . Один из них – сплошной слой металла, не пропускающий излучения через поглотитель, а второй – FSS-слой – подбирается с таким топологическим рисунком, что бы он мог обеспечить на некоторых частотах импеданс приемника Z_D , равный импедансу вакуума Z_v . В таком случае не будет и отражения падающего излучения, а, следовательно, коэффициент поглощения будет равен единице. Импеданс FSS-слоя мо-

жет быть представлен в виде последовательной LCR цепи [34]

$$Z_{FSS} = R - j \left(\frac{1 - \omega^2 LC}{\omega C} \right),$$

где j – мнимая единица; ω – круговая частота; R – сопротивление; C и L – емкость и индуктивность, величины которых определяются формой частотно-селективной поверхности. Импеданс диэлектрического зазора между двумя слоями металла равен

$$Z_d = jZ_m \tanh(kd),$$

где Z_m – импеданс диэлектрического материала между двумя слоями металла. В итоге, полный импеданс поглотителя (детектора) равен

$$Z_D = \frac{Z_d Z_{FSS}}{Z_d + Z_{FSS}}.$$

В резонансе, когда $(1 - \omega^2 LC) / \omega C - Z_m \tanh(kd) = 0$, для длин волн много больших толщины диэлектрического слоя d , получаем, что мнимая компонента импеданса Z_D близка к нулю, а значение сопротивления R , при котором реальная компонента импеданса структуры будет равна импедансу вакуума Z_v , должно удовлетворять условию

$$R = \frac{Z_m^2 \tanh^2(kd)}{Z_v}.$$

На рис. 9а показан фрагмент матрицы двухуровневых микроболометров с поглотителем терагерцового излучения на основе метаматериала [32]. Формат матрицы 384×288 , размер пикселя 35 мкм. Первый уровень болометра, приподнятый на 3 мкм над полностью отражающим зеркалом, содержит как термочувствительный элемент (VO_x), так и терагерцовый поглотитель. Второй уровень, подвешенный на 2,3 мкм выше первого представляет собой инфракрасный фильтр, состоящий из массива металлических квадратиков форматом 6×6 , отражающий ИК-излучение и пропускающий ТГц-излучение. На рис. 9б приведена спектральная зависимость коэффициента поглощения микроболометра с поглотителем на основе такого метаматериала [32].

Видно, что реализуется достаточно высокий коэффициент поглощения (более 90 %) на ча-

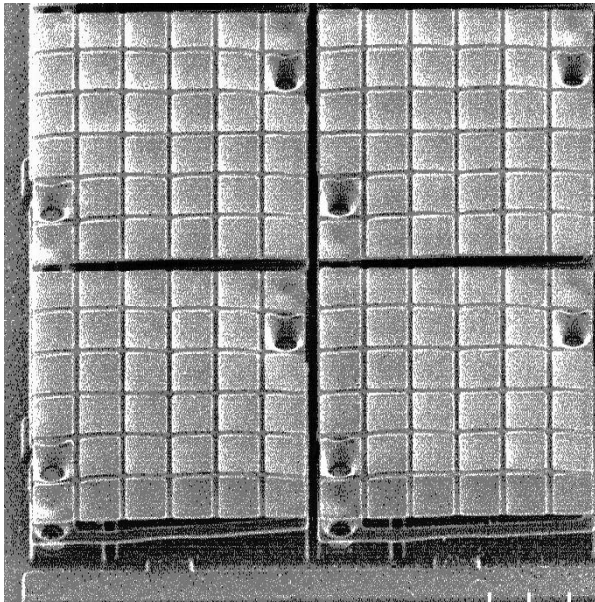


Рис. 9а. Электронно-микроскопическая фотография фрагмента матрицы ТГц микроболлометрических элементов с поглотителем на основе метаматериалов

2.6. Микроболлометры с поглотителем на основе золотой черни и углеродных нанотрубок

Широкополосные болометрические приемники ТГц-диапазона успешно разрабатываются с применением поглотителей на основе золотой черни и вертикально ориентированных углеродных нанотрубок (ВОУНТ). Осаждаемое в среде азота золото, представляет собой очень рыхлую структуру, состоящую из случайных цепей нано-частиц золота. Оно обладает очень малой плотности (до 65 мг/см^3), что позволяет делать широкополосные поглотители из толстых (30–50 мкм) слоев золотой черни, существенно не увеличивая массу и теплоемкость чувствительной мембраны болометра [15]. Слой золотой черни толщиной 30 мкм по массе и теплоемкости эквивалентен сплошному слою золота толщиной 100 нм. Слои золотой черни характеризуются удельным сопротивлением ρ от 0,1 до 25 Ом·см, при этом $\rho = 0,5 \text{ Ом·см}$ является оптимальными для изготовления поглотителей [35]. На основе этой технологии фирма INO (Канада) производит широкополосные терагерцовые матричные болометрические приемники [15]. Изображение пикселей такой матрицы приве-

стотах соответствующих длинам волн порядка 70 мкм.

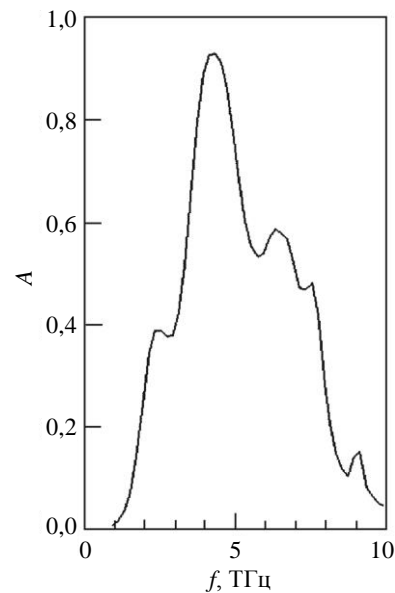


Рис. 9б. Спектральная зависимость коэффициента поглощения микроболлометрического приемника с поглотителем на основе метаматериала

дено на рис. 10. Такая технология помимо процесса нанесения золотой черни содержит еще один нестандартный этап производства – лазерное разрезание слоев золотой черни на пиксели. Тем не менее в Канаде поставлено производство терагерцовых камер форматом 384×288 пикселей, с размером пикселя 35 мкм. Минимальная детектируемая мощность камеры составляет 11–34 пВт в диапазоне от 4,25 до 0,198 ТГц, что, учитывая время интегрирования сигнала, равное 40 мкс, при пересчете на полосу частот равную 1 Гц соответствует NEP от 0,11 до $0,32 \text{ пВт/Гц}^{1/2}$ [36].

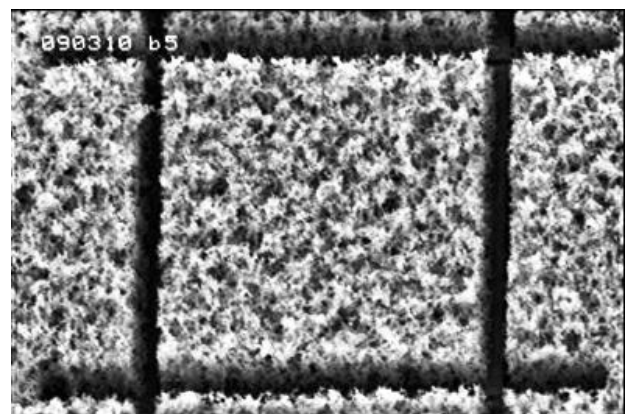
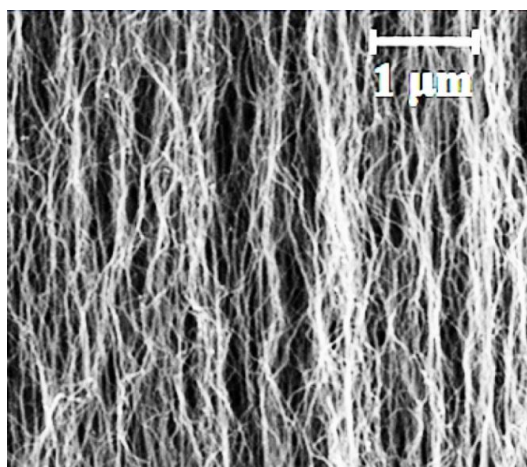


Рис. 10. Микроболлометр размером 52 мкм с поглотителем из золотой черни толщиной 30 мкм

Слои многостенных ВОУНТ также как и слои золотой черни имеют малую плотность (20–30 мг/см³ [37, 38]) и могут быть выращены толщиной 50–100 мкм и более, что обеспечивает практически полное поглощение падающего на них излучения от 0,3 до 500 мкм [16,17]. В настоящее время температура роста ВОУНТ составляет 750–850 С, что не позволяет их выращивать на болометрах, изготовленных на кремниевых мультиплексорах. Однако, были продемонстрированы линейки

микроболометров с размером чувствительной мембраны 100×100 мкм [17], на которых был выращен слой ВОУНТ толщиной 22 мкм (см. рис. 11). При этом в качестве термочувствительного слоя использовался оксид ванадия, наносимый на мембрану до выращивания нанотрубок. В процессе выращивания слоя ВОУНТ температурный коэффициент сопротивления VO_x понижался от исходного значения –3 %/К до –1,2 %/К, что все еще значительно больше ТКС металлов (≈0,3 %/К).



а



б

Рис. 11. Изображения, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа: массив ВОУНТ (а), микроболометр с размером мембраны 100×100 мкм, на которой выращен слой ВОУНТ толщиной 22 мкм (б)

Заключение

С момента обнаружения чувствительности матричных неохлаждаемых микроболометрических приемников к ТГц излучению и демонстрации первых изображений, полученных в ТГц-диапазоне, минимальная детектируемая мощность MDP таких приемников, измеряемая в полосе частот 10–20 кГц и на длинах волн порядка 100 мкм, была понижена с 1000 пВт до 20–40 пВт, что соответствует мощности, эквивалентной шуму NEP равной 2–4 10⁻¹³ Вт/Гц^{1/2}.

Столь малые значения MDP и NEP, близкие к соответствующим значениям, достигаемым в ИК области, обусловлены тем, что были найдены конструктивные решения, позволяющие существенно увеличить коэффициент поглощения ТГц-излучения и, в некоторых случаях, сделать его близким к единице. Для эффективного поглощения ТГц-излучения используются: 1) антенны, нагружен-

ные на резистивную нагрузку и 2) тонкие металлические поглотители, 3) метаматериалы или частотно-селективные поверхности, 4) золотая чернь и 5) углеродные материалы, в первую очередь, вертикально ориентированные углеродные нанотрубки. Во всех случаях показана возможность достижения практически полного поглощения ТГц-излучения. Для этого в случае антенн и тонких металлических поглотителей используется повышение эффективной толщины зазора между отражателем и мембраной болометра с помощью толстого слоя диэлектрика, нанесенного на отражатель. Кроме того, в случае тонких металлических поглотителей применяются дополнительные резонаторы, образованные зазором между болометром и входным окном. При этом первые три типа поглотителей, характеризуются в разной степени селективной частотной зависимостью, а последние два – позволяют создавать широкополосные приемники. Высокой широкополосностью обладают

также болометры инвертированного типа с поглотителями на основе тонких металлических поглотителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Terahertz Spectroscopy: principles and applications / Edited by S. L. Dexheimer. Publisher: CRC Press, 2008.
2. Chan W. L., Deibel J., Mittleman D. M. // Rep. Prog. Phys. 2007. Vol. 70. № 8. P. 1325.
3. Mittleman D. M. // Opt. Express. 2018. Vol. 26(8). P. 9417. Doi:10.1364/OE.26.009417
4. Jepsen P. U., Cooke D. G., Koch M. // Laser Photonics Rev. 2011. Vol. 5. P. 124.
5. Hartwick T. S., Hodges D. T., Barker D. H., Foote F. B. // Appl. Opt. 1976. Vol. 15. P. 1919.
6. Hu B. B., Nuss M. C. // Opt. Lett. 1995. Vol. 20. P. 1716.
7. Oda N. // Proc. SPIE. 2016. Vol. 9836. P. 98362.
8. Dhillon S. S., Vitiello M. S., Linfield E. H., Davies A. G., Hoffmann M. C., Booske J., Paoloni C. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. Vol. 50. P. 043001. Doi:10.1088/1361-6463/50/4/043001
9. Oda N. // Comptes Rendus Phys. Elsevier Masson SAS. 2010. Vol. 11. № 7–8. P. 496. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2010.05.001>
10. Simoens F., Meilhan J. // Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 2014. Vol. 372. № 2012. P. 20130111.
11. Simoens F., Meilhan J., Nicolas J.-A. // J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves. 2015. Vol. 36. № 10. P. 961.
12. Nemoto N. et al. // IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol. IEEE. 2016. Vol. 6. № 2. P. 175.
13. Oda N., Kurashina Seiji, Miyoshi Masaru, Doi Kohei, Ishi Tsutomu, Sudou Takayuki, Morimoto Takao, Goto Hideki, Sasaki Tokuhito // J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves. 2015. Vol. 36. № 10. P. 947.
14. Oulachgar H., Paultre J.-E., Provençal F., D'Amato D., Beaupré P., Alain C., Jerominek H. // Proc. of 39th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, IRMMW-THz, 2014.
15. Proulx C., Williamson F., Allard M., Baldenberger G., Gay D., Garcia-Blanco S., Côté P., Martin L., Larouche C., Ilias S., Pope T., Caldwell M., Ward K., Delderfield J. // Proc. of SPIE. 2009. Vol. 7453. P. 74530. Doi: 10.1117/12.829935.
16. Yung C. S., Tomlin N. A., Straatsma C., Rutkowski J., Richard E. C., Harber D. M., Lehman J. H., Stephens M. S. // Proc. of SPIE. 2019. Vol. 10980. P. 109800F.
17. Tomlin N. A., Yung C. S., Castleman Z., Denoual M., Drake G., Farber N., Harber D., Heuerman K., Kopp G., Passe H., Richard E., Rutkowski J., Sprunck J., Stephens M., Straatsma C., Van Dreser S., Vayshenker I., White M. G., Woods S. I., Zheng W., Lehman J. H. // AIP Adv. AIP Publishing, LLC. 2020. Vol. 10. № 5. P. 055010.
18. Lee A. W. M., Hu Q. // Opt. Lett. 2005. Vol. 30. № 19. P. 2563.
19. Lee A. W. M., Williams B. S., Kumar S., Hu Q., Reno J. L. // IEEE Photonics Technology Letters. 2006. Vol. 18. № 13. P. 1415.
20. Oda N., Yoneyama H., Sasaki T., Sano M., Kurashina S., Hosako I., Sekine N., Sudou T., Irie T. // Proc. SPIE. 2008. Vol. 6940. P. 69402Y.
21. Dem'yanenko M. A., Esaev D. G., Knyazev B. A., Kulipanov G. N., Vinokurov N. A. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. P. 131116. Doi: 10.1063/1.2898138
22. Sizov F. F., Reva V. P., Golenkov A. G., Zabudsky V. V. // J. Infrared Milli Terahz Waves. 2011. Vol. 32. P. 1192.
23. Rogalsky A. Infrared and Terahertz Detectors (Third Edition) / CRC Press of Taylor & Francis Group, 2019.
24. Алиев В. Ш., Демьяненко М. А., Есаев Д. Г., Марчишин И. В., Овсяк В. Н., Фомин Б. И. // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. № 4. С. 471.
25. Демьяненко М. А., Есаев Д. Г., Овсяк В. Н., Фомин Б. И., Асеев А. Л., Князев Б. А., Кулипанов Б. А., Винокуров Н. А. // Оптический журнал. 2009. Т. 76. № 12. С. 5.
26. Демьяненко М. А., Есаев Д. Г., Овсяк В. Н., Фомин Б. И., Марчишин И. В., Алиев В. Ш., Князев Б. А., Герасимов В. В., Кулипанов Г. Н., Винокуров Н. А., Лутвинцев В. И. // Журнал «Вестник НГУ». Сер. «Физика». 2010. Т. 5. № 4. С. 73.
27. Knyazev B. A., Cherkassky V. S., Choporova Y. Y., Gerasimov V. V., Vlasenko M. G., Dem'yanenko M. A., Esaev D. G. // Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. 2011. V. 32. № 10. P. 1207. Doi: 10.1007/s10762-011-9773-x
28. Oda N., Sano M., Sonoda K., Yoneyama H., Kurashina S., Miyoshi M., Sasaki T., Hosako I., Sekine N., Sudou T., Ohkubo S. // Proc. SPIE. 2011. Vol. 8012. P. 80121B.
29. Демьяненко М. А. // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. № 1. С. 121.
30. Dem'yanenko M. A., Marchishin I. V., Startsev V. V. // OSA CONTINUUM. 2019. Vol. 2. № 6. P. 2085.
31. Кульчицкий Н. А., Наумов А. В., Старцев В. В., Демьяненко М. А. // Успехи прикладной физики. 2021. Т. 9. № 1. С. 68. Doi: 10.51368/2307-4469-2021-9-1-68-82
32. Oulachgar H., Mauskopf P., Bolduc M., Ilias S., Paultre J.-E., D'Amato D., Terroux M., Pope T., Alain C., Topart P., Jerominek H. // Proc. of 38th conference of IRMMW-THz, (Mainz-Germany, 2013).
33. Oulachgar H., Marchese L. E., Terroux M., Ilias S., Paultre J.-E., D'Amato D., Tremblay B., Beaupré Patrick, Provençal Francis, Alain C., Topart P., Généreux F., Jerominek H., Bergeron A. / META'15 (New York – USA. 2015).
34. Costa F., Monorchio A., Manara G. // IEEE Transactions on Antennas and Propagation. 2010. Vol. 58. № 5. P. 1551.
35. Panjwani D. R. Characterization of gold black and its application in un-cooled infrared detectors: Ph.D. dissertation. University of Central Florida, 2015. – 143 p.
36. Terroux M., Talbot P., Généreux F., Marchese L., Oulachgar E.-H., Bergeron A. // Proc. of SPIE. 2021. Vol. 11745. P. 117450L. <https://doi.org/10.1117/12.2586094>
37. Okamoto A., Gunjishima I., Inoue T., Akoshima M., Miyagawa H., Nakano T., Baba T., Tanemura M., Oomi G. // Carbon N. Y. 2011. Vol. 49. № 1. P. 294.
38. Xiao D., Zhu M., Sun L., Zhao C., Wang Y., Teo E. H. T., Hu F., Tu L. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. Vol. 11. P. 43671.

Uncooled matrix terahertz microbolometric detectors

N. A. Kulchitsky^{1,2}, A. V. Naumov³, V. V. Startsev³, and M. A. Dem'yanenko⁴

¹ Orion R&P Association, JSC
9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia

² MIREA – Russian Technological University (RTU MIREA)
78 Vernardsky Ave., Moscow, 119454, Russia

³ Experimental Design Bureau “ASTROHN”, JSC
1 Park st., Lytkarino, Moscow region, 140080, Russia
E-mail: naumov_arkadii@mail.ru

⁴ Rzanov Institute of Semiconductor Physics of SB RAS
13 Lavrentieva Ave., Novosibirsk, 630090, Russia

Received, March 01, 2022

The paper continues the discussion of issues related to the development of detectors of radiation in the terahertz range. Methods for increasing the absorption coefficient of terahertz radiation, which are used in the development and creation of matrix uncooled microbolometric receivers of THz radiation, are considered. Almost complete absorption of THz radiation is achieved using: 1) antennas loaded with a resistive load, 2) thin metal absorbers, 3) metamaterials or frequency-selective surfaces, 4) gold black and 5) carbon materials, primarily vertically oriented carbon nanotubes. In the case of antennas and thin metal absorbers, a thick dielectric layer additionally increases the effective thickness of the gap between the reflector and the bolometer membrane, and additional resonators are used, formed by the gap between the bolometer and the entrance window. To increase the sensitivity bandwidth, inverted bolometers with absorbers based on thin metal absorbers are used.

Keywords: terahertz radiation, detection, uncooled array bolometric detectors.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-2-203-215

REFERENCES

1. *Terahertz Spectroscopy: principles and applications* (Edited by S. L. Dexheimer. Publisher: CRC Press, 331, 2008).
2. W. L. Chan, J. Deibel, and D. M. Mittleman, *Rep. Prog. Phys.* **70** (8), 1325 (2007).
3. D. M. Mittleman, *Opt. Express* **26** (8), 9417 (2018). Doi:10.1364/OE.26.009417
4. P. U. Jepsen, D. G. Cooke, and M. Koch, *Laser Photonics Rev.* **5**, 124 (2011).
5. T. S. Hartwick, D. T. Hodges, D. H. Barker, and F. B. Foote, *Appl. Opt.* **15**, 1919 (1976).
6. B. B. Hu, and M. C. Nuss, *Opt. Lett.* **20**, 1716 (1995).
7. N. Oda, *Proc. SPIE* **9836**, 98362P (2016).
8. S. S. Dhillon, M. S. Vitiello, E. H. Linfield, A. G. Davies, M. C. Hoffmann, J. Booske, C. Paoloni et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 043001 (2017). Doi:10.1088/1361-6463/50/4/043001
9. N. Oda, *Comptes Rendus Phys. Elsevier Masson SAS*, **11** (7–8), 496 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2010.05.001>
10. F. Simoens and J. Meilhan, *Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **372** (2012), 20130111 (2014).
11. F. Simoens, J. Meilhan, and J.-A. Nicolas, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* **36** (10), 961 (2015).
12. N. Nemoto, et al., *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol. IEEE* **6** (2), 175 (2016).
13. N. Oda, Seiji Kurashina, Masaru Miyoshi, Kohei Doi, Tsutomu Ishi, Takayuki Sudou, Takao Morimoto, Hideki Goto, and Tokuhito Sasaki, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* **36** (10), 947 (2015).

14. H. Oulachgar, J.-E. Paultre, F. Provençal, D. D'Amato, P. Beaupré, C. Alain, and H. Jerominek, in *Proc. of 39th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, IRMMW-THz* (2014).
15. C. Proulx, F. Williamson, M. Allard, G. Baldenberger, D. Gay, S. Garcia-Blanco, P. Côté, L. Martin, C. Larouche, S. Ilias, T. Pope, M. Caldwell, K. Ward, and J. Delderfield, *Proc. of SPIE* **7453**, 74530S (2009).
Doi: 10.1117/12.829935
16. C. S. Yung, N. A. Tomlin, C. Straatsma, J. Rutkowski, E. C. Richard, D. M. Harber, J. H. Lehman, M. S. Stephens, *Proc. of SPIE* **10980**, 109800F (2019).
17. N. A. Tomlin, C. S. Yung, Z. Castleman, M. Denoual, G. Drake, N. Farber, D. Harber, K. Heuerman, G. Kopp, H. Passe, E. Richard, J. Rutkowski, J. Sprunck, M. Stephens, C. Straatsma, S. Van Dreser, I. Vayshenker, M. G. White, S. I. Woods, W. Zheng, J. H. Lehman, *AIP Adv.* AIP Publishing, LLC **10** (5), 055010 (2020).
18. A. W. M. Lee, and Q. Hu, *Opt. Lett.* **30** (19), 2563 (2005).
19. A. W. M. Lee, B. S. Williams, S. Kumar, Q. Hu, and J. L. Reno, *IEEE Photonics Technology Letters* **18** (13), 1415 (2006).
20. N. Oda, H. Yoneyama, T. Sasaki, M. Sano, S. Kurashina, I. Hosako, N. Sekine, T. Sudoh, and T. Irie, *Proc. SPIE* **6940**, 69402Y (2008).
21. M. A. Dem'yanenko, D. G. Esaev, B. A. Knyazev, G. N. Kulipanov, and N. A. Vinokurov, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 131116 (2008). doi: 10.1063/1.2898138
22. F. F. Sizov, V. P. Reva, A. G. Golenkov, and V. V. Zabudsky, *J Infrared Milli Terahz Waves* **32**, 1192 (2011).
23. A. Rogalsky, *Infrared and Terahertz Detectors (Third Edition)*, (CRC Press of Taylor & Francis Group, 2019).
24. V. Sh. Aliev, M. A. Dem'yanenko, D. G. Esaev, I. V. Marchishin, V. N. Ovsyuk, and B. I. Fomin, *Usp. Prikl. Fiz.* **1** (4), 471 (2013).
25. M. A. Dem'yanenko, D. G. Esaev, V. N. Ovsyuk, B. I. Fomin, A. L. Aseev, B. A. Knyazev, G. N. Kulipanov, and N. A. Vinokurov, *Opticheskij zhurnal* **76** (12), 5 (2009).
26. M. A. Dem'yanenko, D. G. Esaev, V. N. Ovsyuk, B. I. Fomin, I. V. Marchishin, V. Sh. Aliev, B. A. Knyazev, V. V. Gerasimov, G. N. Kulipanov, N. A. Vinokurov, and V. I. Litvincev, *Zhurnal Vestnik NGU, seriya Fizika* **5** (4), 73 (2010).
27. B. A. Knyazev, V. S. Cherkassky, Y. Y. Choporova, V. V. Gerasimov, M. G. Vlasenko, M. A. Dem'yanenko, and D. G. Esaev, *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* **32** (10), 1207 (2011).
Doi: 10.1007/s10762-011-9773-x
28. N. Oda, M. Sano, K. Sonoda, H. Yoneyama, S. Kurashina, M. Miyoshi, T. Sasaki, I. Hosako, N. Sekine, T. Sudou, and S. Ohkubo, *Proc. SPIE* **8012**, 80121B (2011).
29. M. A. Dem'yanenko, *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* **88** (1), 121 (2018).
30. M. A. Dem'yanenko, I. V. Marchishin, and V. V. Star-tsev, *OSA CONTINUUM* **2** (6), 2085 (2019).
31. N. A. Kul'chickij, A. V. Naumov, V. V. Starcev, and M. A. Dem'yanenko, *Usp. Prikl. Fiz.* **9** (1), 68 (2021).
Doi: 10.51368/2307-4469-2021-9-1-68-82
32. H. Oulachgar, P. Mauskopf, M. Bolduc, S. Ilias, J.-E. Paultre, D. D'Amato, M. Terroux, T. Pope, C. Alain, P. Topart, and H. Jerominek, in *Proc. of 38th conference of IRMMW-THz*, (Mainz-Germany, 2013).
33. H. Oulachgar, L. E. Marchese, M. Terroux, S. Ilias, J.-E. Paultre, D. D'Amato, B. Tremblay, Patrick Beaupré Francis Provençal, C. Alain, P. Topart, F. Généreux, H. Jerominek, and A. Bergeron, in *Proc. of the 6th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics. META'15* (New York – USA, 2015).
34. F. Costa, A. Monorchio, and G. Manara, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **58** (5), 1551 (2010).
35. D. R. Panjwani, *Characterization of gold black and its application in un-cooled infrared detectors*: (Ph.D. dissertation. University of Central Florida, 2015).
36. M. Terroux, P. Talbot, F. Généreux, L. Marchese, E.-H. Oulachgar, and A. Bergeron, *Proc. of SPIE* **11745**, 117450L (2021). <https://doi.org/10.1117/12.2586094>
37. A. Okamoto, I. Gunjishima, T. Inoue, M. Akoshima, H. Miyagawa, T. Nakano, T. Baba, M. Tanemura, and G. Oomi, *Carbon N. Y.* **49** (1), 294 (2011).
38. D. Xiao, M. Zhu, L. Sun, C. Zhao, Y. Wang, E. H. T. Teo, F. Hu, and L. Tu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 43671 (2019).