

Оптические свойства фотодетекторов на основе одиночных GaN-вискеров с графеновым прозрачным контактом

© А.В. Бабичев^{++†}, Н. Zhang[#], N. Guan[#], А.Ю. Егоров^{*}, F.H. Julien[#],
А. Messanvi^{#§}, С. Durand^{•§}, J. Eymery^{•§}, М. Tchernycheva[#]

⁺ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

^{*} Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия

[†] Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет
Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

[#] Institut d'Electronique Fondamentale, UMR 8622 CNRS, University Paris Saclay,
91405 Orsay Cedex, France

[•] University Grenoble Alpes,
38000 Grenoble, France

[§] CEA, INAC-SP2M, „Nanophysique et Semiconducteurs“ Group,
38000 Grenoble, France

E-mail: A.Babichev@mail.ioffe.ru

(Получена 10 февраля 2016 г. Принята к печати 15 февраля 2016 г.)

В работе представлены результаты по формированию и характеристике оптических свойств $p-n$ -фотодетекторов ультрафиолетовой области спектра на основе одиночных нитевидных кристаллов (вискеров) с новым контактом на основе CVD-графена. Активная область нитридных вискеров содержит набор из 30 радиальных квантовых ям состава $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$. Структура выращена методом металлоорганической газовой фазной эпитаксии. Формирование фотодетекторов осуществлялось с помощью электронной литографии с интерферометрическим столом. Вольт-амперные характеристики представляют собой выпрямляющий тип зависимости. Спектральная чувствительность фотодетектора отчетливо регистрируется начиная с 3 эВ. Максимальный фотоотклик соответствует длине волны 367 нм (чувствительность составляет 1.9 мА/Вт). Отклик фотодетектора наблюдается на временах < 0.1 с.

1. Введение

Оптические межсоединения (интерконнекторы) в видимой области спектра требуются для ряда применений при создании устройств с различной функционализацией (био-, химические сенсоры, сенсоры на основе устройств микрофлюидики) [1]. Нитевидные кристаллы (вискеры) на основе нитрида галлия (GaN) представляют повышенный интерес при создании оптических межсоединений на их основе в силу миниатюризации, возможности совмещения с микрофлюидикой (для создания миниатюрных биосенсоров), а также создания оптических переключателей на их основе. Активными элементами оптических межсоединений являются светодиоды и фотодетекторы.

Фотодетекторы на основе вискерев из GaN обладают высокой чувствительностью в случае формирования приборов на основе одиночных вискерев [2,3] или на основе массива вискерев [4]. Ранние исследования по формированию фотодетекторов на основе вискерев в основном были сосредоточены на реализации структур с модулированным легированием, $n-i-n$, на поверхности основания вискера — так называемая геометрия ядро-оболочка (core-shell), где на основании вискера,

области ядра (core), выращивается оболочка, радиально покрывающая основание (область shell) [5]. Однако в силу высокой инерционности (характерное время спада, τ , достигает тысяч секунд) применения данных типов фотодетекторов при создании оптических межсоединений ограничены. Дальнейший переход от использования структур типа $n-i-n$, фоторезистор, к структурам типа фотодиод с $p-n$ -переходом в геометрии ядро-оболочка с толстым слоем InGaN позволил повысить скорость работы устройства ($\tau < 0.1$ с) [5]. Однако в силу наличия механических напряжений структурное качество сформированных радиальных слоев InGaN было достаточно низким, что и являлось основной причиной низкой квантовой эффективности таких приборов. Позже было показано, что структурное качество материала может быть улучшено за счет замены объемного слоя InGaN на квантово-размерную гетероструктуру с набором квантовых ям InGaN/GaN [6].

Важным моментом при создании эффективных фотодетекторов являются контакты. Для эффективного „сбора“ носителей заряда в геометрии ядро-оболочка вискерев требуется реализовать протяженный прозрачный электрод к легированной p -оболочке. Стандартным подходом при формировании прозрачного электрода

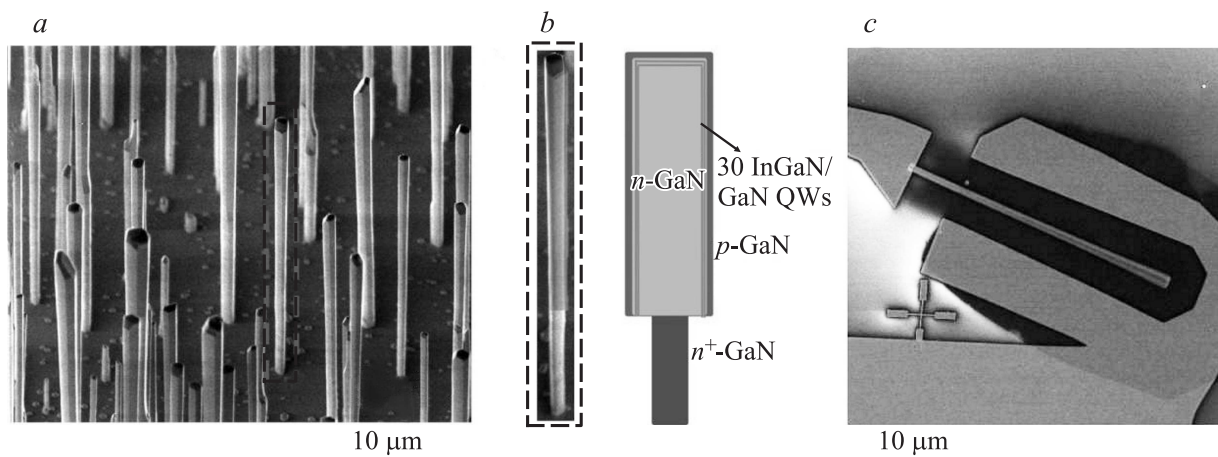


Рис. 1. *a* — СЭМ-изображение вискеров. *b* — СЭМ-изображение и схема внутренней структуры одиночного вискера. *c* — СЭМ-изображение сформированного фотодетектора с графеновым контактом, который визуализируется как темно-серый контраст на изображении.

является использование индий-оловянного оксида (ИТО). Однако существенное поглощение в коротковолновой области спектра излучения ИТО ограничивает чувствительность фотодетекторов. Также остается открытым вопрос деградации контактов на основе ИТО по причинам электромиграции, термической и химической нестабильности.

В свою очередь графен, благодаря высокой проводимости и прозрачности от ближней инфракрасной до ультрафиолетовой области спектра излучения, представляет большой интерес для применений в качестве прозрачного электрода [7–9]. Так, например, с помощью метода химического осаждения из газовой фазы (CVD) реализованы проводящие панели на основе графена длиной ~ 100 м [10,11].

В настоящее время исследования по использованию графена в качестве прозрачных электродов к одиночным вискерам находятся на начальном этапе. Так, результаты по исследованию оптических свойств светодиодов на основе одиночных вискером InGaN/GaN с графеновым электродом впервые представлены в [12]. О результатах работ по формированию и изучению оптических свойств фотодетекторов на основе одиночных вискером ядро–оболочка InGaN/GaN с графеновым контактом не сообщалось. В настоящей работе впервые представлены результаты по формированию и исследованию оптических свойств миниатюрных фотодетекторов на основе одиночных вискером с p – n -переходом, с новым типом прозрачного электрода на основе CVD-графена.

2. Эксперимент

Вискеры ядро–оболочка InGaN/GaN были выращены методом металлоорганической газовой фазной эпитаксии на подложке сапфира. Детальное описание методики роста представлено в работах [13,14]. Фотодетектор

представляет собой p – n -фотодиод в радиальной геометрии ядро–оболочка. Область основания (ядра) обладает n -типом проводимости с концентрацией носителей заряда $\sim 10^{20}$ см $^{-3}$, характерная длина 20–25 мкм. На поверхности основания выращивается активная область. Активная область гетероструктуры включает набор из 30 квантовых ям InGaN/GaN с концентрацией индия 18%. Толщины барьера GaN и квантовой ямы InGaN составляют 24.5 и 6 нм, соответственно. Покрывающий слой GaN, легированный акцепторной примесью, которая формирует внешнюю p -оболочку вискера, имеет толщину 100 нм, концентрация дырок $\sim (10^{16} - 10^{17})$ см $^{-3}$. На рис. 1, *a* приведено изображение массива вискером, полученное методом растровой электронной микроскопии. Стоит отметить, что гетероструктура фотодиода преднамеренно формируется только в верхней части вискера, детальное описание представлено в работе [15]. Данный факт схематически отображен на рис. 1, *b*.

Для изготовления фотодетекторов на основе одиночных вискером подложка с массивом выращенных вискером погружалась в изопропиловый спирт и подвергалась обработке в ультразвуке для отделения вискером от подложки. После этого производилось диспергирование вискером на подложке Si/SiO $_2$ с метками, предварительно сформированными методом электронной литографии и напыления металла взрывной литографией, аналогично методике, представленной в [13].

Для формирования контактов к вискерам (типичный диаметр области ядро–оболочка составляет от 800 нм до 2 мкм) проводилась планаризация поверхности за счет нанесения жидкого полимер-диэлектрика на основе водород-силесквиоксана (HSQ) методом центрифугирования. После термического отжига (длительностью 1 ч при температуре 400°C) данный полимер модифицируется в SiO $_x$ -группы. Открытие контактных областей одиночных вискером проводилось путем жидкостного

травления полимера HSQ в растворе разбавленной плавиковой кислоты, HF. Скорость травления составляла 50 нм/мин.

CVD-графен выращивался на поверхности медной фольги по методике, аналогичной представленной в [11,16]. Перенос графена осуществлялся за счет погружения образца в жидкость, аналогично описанному в [7]. Медная подложка вытравливалась жидкостным методом в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Структурирование графена проводилось через маску электронного резиста ma-N 2403. Перед центрифугированием резиста на поверхность образца наносился тонкий слой никеля (толщиной 3 нм) для повышения адгезии графена к гетероструктуре и понижения контактного сопротивления. На тестовой структуре показано, что слой никеля толщиной 3 нм не является непрерывным и выступает в качестве адгезионного слоя. Латерального растекания тока по слою никеля не происходит, и протекание тока осуществляется непосредственно по графену. После нанесения резиста профиль маски формировался методом электронной литографии. Травление графеновой мезы проводилось в кислородной плазме. После травления графена перед снятием электронного резиста слой никеля с остальной поверхности удалялся в растворе FeCl_3 .

Формирование металлического контакта (слой Ti/Al/Ti/Au с толщинами 10/20/10/200 нм, соответственно) к *n*-области вискера, а также к графену, который выступает в качестве прозрачного протяженного *p*-контакта, проводилось методом взрывной литографии. В качестве электронного резиста для формирования профиля контакта с помощью электронной литографии использовался полиметилметакрилат (PMMA A6). Металл напылялся под углом 45° к поверхности образца с его вращением для повышения однородности покрытия не только горизонтально расположенной грани вискера, но также и граней, расположенных под углом. В ходе работы сформирован набор из 12 фотодетекторов. Изображение, полученное методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), одного из изготовленных фотодетекторов представлено на рис. 1, с. Графен покрывает всю поверхность области ядро-оболочка, включая верхнюю грань, но за исключением нижней сильно легированной части вискера.

При возбуждении электролюминесценции (ЭЛ) созданных вискеров ядро-оболочка InGaN/GaN при комнатной температуре в спектрах доминирует излучение, соответствующее рекомбинации носителей заряда в области квантовых ям с энергией перехода 3.14 эВ (394 нм) (см. вставку к рис. 2). Линия излучения достаточно широкая, типичная полуширина на полувысоте спектра ЭЛ при комнатной температуре составляет 0.17 эВ, что, скорее всего, объясняется флуктуацией толщины и состава сформированных квантовых ям.

Вольт-амперные характеристики фотодетекторов, созданных на основе вискеров ядро-оболочка InGaN/GaN, измерялись с помощью измерителя Keithley 2636 при

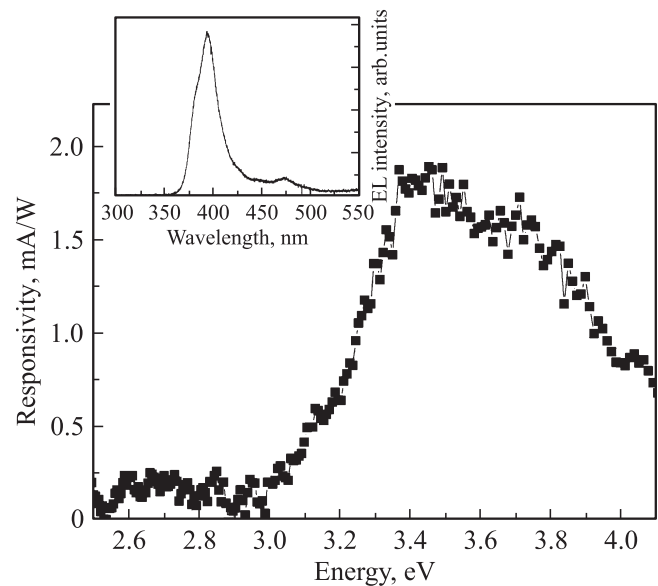


Рис. 2. Спектральный отклик фотодетектора, созданного из одиночного вискера ядро-оболочка InGaN/GaN с графеновым прозрачным электродом. На вставке — спектр электролюминесценции (EL).

комнатной температуре. Время усреднения измеряемого сигнала составляло 50 мс. Измерение спектральной зависимости фототока проводилось в режиме короткого замыкания. В качестве перестраиваемого источника излучения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра использовалась ксеноновая лампа со спектрометром Jobin Yvon triax 180. Интенсивность ксеноновой лампы калибровалась с помощью кремниевоего фотодиода с известным спектральным откликом. Сигнал демодулировался с помощью Lock-in детектора на частоте 4 Гц. Измеренный спектральный отклик фотодетекторов, созданных на основе вискеров ядро-оболочка InGaN/GaN, нормировался с учетом спектральной чувствительности оптической системы. Для измерения временных зависимостей фотодетектор облучался прямоугольными импульсами на различных длинах волн (Xe-лампа, смещенная с монохроматором).

3. Результаты и их обсуждение

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) фотодетектора, изготовленного из одиночного вискера, в темновом режиме и при засветке излучением с длиной волны 370 нм представлены на рис. 3. При засветке наблюдается хорошо заметный фотоотклик. Плотность тока короткого замыкания одиночного вискера 0.023 mA/cm^2 . Напряжение холостого хода в исследованном образце составляет 0.47 В, что заметно меньше ожидаемой величины 1.4–1.7 В для такого широкозонного полупроводника, и, вероятно, является следствием паразитного

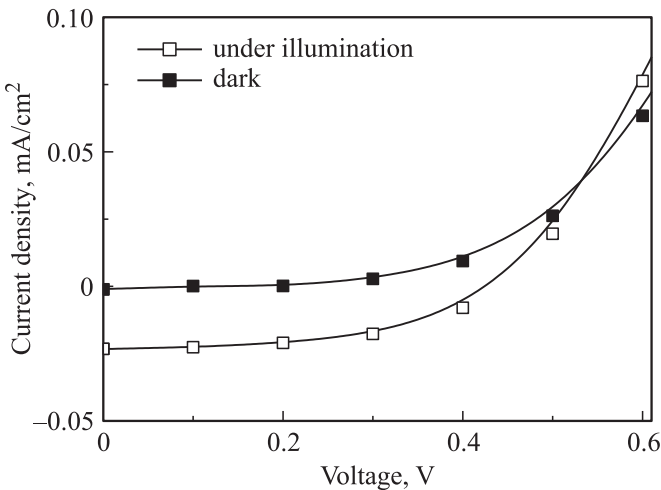


Рис. 3. ВАХ в темновом режиме и при засветке на длине волны 370 нм.

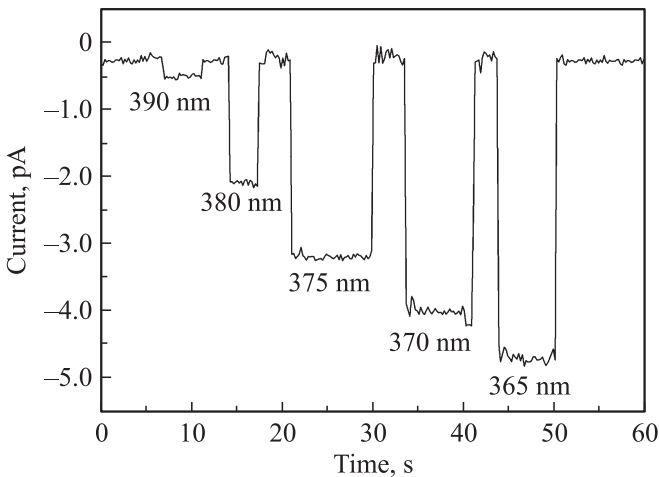


Рис. 4. Временная зависимость фототока для разных длин волн облучения.

шунтирования фотоэлемента. При засветке образца крутизна ВАХ при прямом смещении выше в сравнении со случаем измерения темнового тока.

Спектральный отклик фотодетектора, созданного из одиночного вискера InGaN/GaN с графеновым прозрачным электродом, измеренный в режиме короткого замыкания, представлен на рис. 2. Образец начинает поглощать излучение, энергия которого превышает величину 3.0 эВ. Максимум спектрального отклика фотодетектора, 1.9 мА/Вт, соответствует энергии 3.37 эВ. По причине заметной флуктуации толщины и состава сформированных квантовых ям InGaN/GaN, что проявляется в соответствующем неоднородном уширении спектра ЭЛ, которое при комнатной температуре составляет 0.17 эВ, характерных резонансных максимумов поглощения на уровнях размерного квантования на кривой спектрального отклика не обнаружено. Наблюдается

лишь плавное увеличение спектрального отклика при увеличении энергии кванта возбуждающего излучения от 3.0 до 3.37 эВ что примерно соответствует полосе электролюминесценции вискера. Выше значения 3.37 эВ, наблюдается падение чувствительности фотодетектора. Краевое значение, зарегистрированное при энергии 4.1 эВ, составляет до 0.7 мА/Вт.

На рис. 4 представлена временная зависимость чувствительности фотодетектора при нулевом смещении при включении/выключении света с различными длинами волн (от 390 до 365 нм). В соответствии с результатами спектрального анализа фототока, значение фототока определяется длиной волны излучения: при 390 нм наблюдается слабый фотоотклик, далее наблюдается рост фототока с уменьшением длины волны с 380 нм и достигает максимума при 365 нм (фототок составляет 4.7 пА).

Стоит отметить, в противоположность поведению фоторезисторов [9,17], отсутствие эффекта остаточной фотопроводимости (наличие медленного спада фототока после выключения засветки) в данных *p-n*-фотодиодах. Время переключения между темновым и световым токами составляет не более 0.1 с.

4. Заключение

В работе показана возможность создания фотодетекторов на основе одиночных вискером ядро-оболочка InGaN/GaN с новым типом прозрачного электрода на основе CVD-графена. Спектральный отклик фотодетектора регистрируется в диапазоне энергий от 3.0 до 4.1 эВ. Максимальное значение спектрального отклика фотодетектора составляет 1.9 мА/Вт и соответствует энергии кванта возбуждающего излучения 3.37 эВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 1 (проект 1.3.3.3), проектов РФФИ № 15-02-08282 А, 14-02-31485, Стипендии президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (грант № СП-4716.2015.1), проекта ANR-14-CE26-0020-01 „PLATOFIL“, а также French national Labex GaNex (ANR-11-LABX-2014).

Список литературы

- [1] M. Tchernycheva, A. Messanvi, A. de Luna Bugallo, G. Jacopin, P. Lavenus, L. Rigutti, H. Zhang, Y. Halioua, F.H. Julien, J. Eymery, C. Durand. *Nano Lett.*, **14** (6), 3515 (2014).
- [2] F. González-Posada, R. Songmuang, M. Den Hertog, E. Monroy. *Nano Lett.*, **12** (1), 172 (2011).
- [3] A. De Luna Bugallo, L. Rigutti, G. Jacopin, F.H. Julien, C. Durand, X.J. Chen, D. Salomon, J. Eymery, M. Tchernycheva. *Appl. Phys. Lett.*, **98** (23), 233 107 (2011).
- [4] A.V. Babichev, H. Zhang, P. Lavenus, F.H. Julien, A.Y. Egorov, Y.T. Lin, L.W. Tu, M. Tchernycheva. *Appl. Phys. Lett.*, **103** (20), 201 103 (2013).

- [5] M. Tchernycheva, A. Messanvi, A. de Luna Bugallo, G. Jacopin, P. Lavenus, L. Rigutti, H. Zhang, Y. Halioua, F.H. Julien, J. Eymery, C. Durand. *Nano Lett.*, **14**, 3515 (2014).
- [6] H. Zhang, A. Messanvi, C. Durand, J. Eymery, P. Lavenus, A. Babichev, F.H. Julien, M. Tchernycheva. *Phys. Status Solidi A* (2016). DOI: 10.1002/pssa.201532573
- [7] A.V. Babichev, H. Zhang, P. Lavenus, F.H. Julien, A.Y. Egorov, Y.T. Lin, L.W. Tu, M. Tchernycheva. *Appl. Phys. Lett.*, **103** (20), 201 103 (2013).
- [8] B. Nie, J. G. Hu, L.B. Luo, C. Xie, L.H. Zeng, P. Lv, F.Z. Li, J.S. Jie, M. Feng, C.Y. Wu, Y.Q. Yu, S.H. Yu. *Small*, **9** (17), 2872 (2013).
- [9] H. Zhang, A.V. Babichev, G. Jacopin, P. Lavenus, F.H. Julien, A.Yu. Egorov, J. Zhang, T. Pauporté, M. Tchernycheva. *J. Appl. Phys.*, **114** (23), 234 505 (2013).
- [10] T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umezū, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami, D. Hobara. *Appl. Phys. Lett.*, **102** (2), 023 112 (2013).
- [11] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H.R. Kim, Y.I. Song, Y.-J. Kim, K.S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B.H. Hong, S. Iijima. *Nature Nanotech.*, **5** (8), 574 (2010).
- [12] M. Tchernycheva, P. Lavenus, H. Zhang, A.V. Babichev, G. Jacopin, M. Shahmohammadi, F.H. Julien, R. Ciechonski, G. Vescovi, O. Kryliouk. *Nano Lett.*, **14** (5), 2456 (2014).
- [13] R. Koester, J.S. Hwang, C. Durand, D. Le Si Dang, J. Eymery. *Nanotechnology*, **21**, 015 602 (2010).
- [14] A. Messanvi, H. Zhang, V. Neplokh, F.H. Julien, F. Bayle, M. Foldyna, C. Bougerol, E. Gautier, A. Babichev, C. Durand, J. Eymery, M. Tchernycheva. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (39), 21898 (2015).
- [15] J. Eymery, D. Salomon, X. Chen, C. Durand. Patent number WO2012136665 (2012).
- [16] A. Babichev, S. Rykov, M. Tchernycheva, A. Smirnov, V. Davydov, Y. Kumzerov, V. Butko. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** (1), 240 (2016).
- [17] A. De Luna Bugallo, L. Rigutti, G. Jacopin, F.H. Julien, C. Durand, X.J. Chen, D. Salomon, J. Eymery, M. Tchernycheva. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 233 107 (2011).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical properties of photodetectors based on GaN nanowires with a single graphene transparent contact

A.V. Babichev^{+*†}, H. Zhang[#], N. Guan[#],
A.Yu. Egorov^{*}, F.H. Julien[#], A. Messanvi^{#•§},
C. Durand,^{•§} J.Eymery^{•§}, M. Tchernycheva[#]

⁺ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

^{*} ITMO University,

197101 St. Petersburg, Russia

[†] Saint Petersburg National Research Academic

University, the Russian Academy of Sciences,

194021 St. Petersburg, Russia

[#] Institut d'Electronique Fondamentale,

UMR 8622 CNRS, University Paris Saclay,

91405 Orsay Cedex, France

[•] University Grenoble Alpes,

38000 Grenoble, France

[§]CEA, INAC-SP2M,

„Nanophysique et Semiconducteurs“ Group,

38000 Grenoble, France

Abstract The work reports the fabrication and characterization of $p-n$ photodiodes based on single nanowires with a transparent contact for hole collection made of CVD graphene. The active region of nitride nanowires contains a set of 30 radial $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$ quantum wells. The structure is grown by metalloorganic vapour phase epitaxy. The photodetectors processing is conducted using graphene wet transfer, electron-beam lithography, graphene plasma etching and metal deposition. The current–voltage characteristics show rectifying behavior typical for a photodiode. The spectral sensitivity of the photodetector is demonstrated starting at 3 eV and extending into the UV domain. The photoresponse is maximal at the wavelength of 367 nm (sensitivity of 1.9 mA/W). The switching time of the photodetector is less than 0.1 s contrary to photoconductor detectors, which often exhibit persistent photoconductivity effects.