

Высококочувствительный фотодетектор на основе атомарно-тонкого MoS₂

© С.Д. Лавров¹, А.П. Шестакова¹, Е.Д. Мишина¹, Ю.Р. Ефименков², А.С. Сигов¹

¹ Московский технологический университет (МИРЭА),
119454 Москва, Россия

² НПП „Пульсар“,
105187 Москва, Россия

E-mail: sdlavrov@mail.ru

(Получена 8 июня 2017 г. Принята к печати 28 июня 2017 г.)

Предложена конструкция высококочувствительного фотодетектора, в качестве функционального элемента которого используется монослой дихалькогенида переходного металла MoS₂, а также представлен поэтапный процесс его создания. Оценка качества и выборка функциональных кристаллитов MoS₂ осуществлялась на основе результатов комплексной оптической диагностики. Исследованы основные рабочие характеристики созданного устройства, и показано, что его фоточувствительность составляет 1.4 мА/Вт. Отличительной особенностью созданного устройства по сравнению с существующими аналогами является его высокая фоточувствительность при низких значениях рабочего напряжения (до ±3 В).

DOI: 10.21883/FTP.2018.06.45927.8668

1. Введение

Вскоре после открытия графена в 2004 г. [1] была обнаружена возможность создания других графеноподобных двумерных монослоев на основе дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) MX₂, где M = Pt, Pd, Ti, Mo, W; X = S, Se [2,3]. Такие структуры, в отличие от обладающего полуметаллической проводимостью графена, являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 1–2 эВ, что по сравнению с графеном открывает возможность применения ДПМ в устройствах цифровой электроники и оптоэлектроники [4–6].

В настоящее время ведется активное исследование свойств ДПМ, полученных методом эксфолиации из объемных образцов или методами химического осаждения на подложку. Получены экспериментальные образцы целого ряда устройств на их основе (фототранзисторы, датчики газа, солнечные элементы, напоминающие устройства, светоизлучающие источники электролюминесценции, источники эмиссии электронов и др.) [7,8].

Характеристики этих устройств, изготовленных из материала одного и того же химического состава, в значительной степени различаются, что связано как со свойствами материалов, так и с контактами и сопутствующими явлениями. Если создание электронного или оптоэлектронного устройства неизбежно требует изготовления контактов, что представляет собой отдельную задачу, то свойства самих материалов частично можно исследовать бесконтактно. При этом надо отметить, что зачастую традиционные методы структурного анализа (рентгеноструктурный анализ, электронография) не обладают достаточной чувствительностью в случае ультратонких (атомарных) слоев. Существуют также проблемы с определением толщины на уровне монослоя методом атомно-силовой микроскопии.

В настоящее время используются различные оптические методы визуализации и исследования свойств моно- и нанослоев ДПМ, такие как конфокальная оптическая микроскопия, люминесцентная и рамановская спектроскопия и другие, в совокупности позволяющие определить многие важнейшие характеристики: толщину, ширину запрещенной зоны, наличие дефектов, кинетику релаксации носителей заряда и т.д. Более того, именно оптические методики позволяют выявить и (или) подтвердить наличие новых эффектов, важных как для фундаментальной науки, так и для приложений [9]. При этом методики оптического контроля свойств полученных слоев ДПМ кристаллитов нельзя считать отработанными, зачастую они используются независимо друг от друга и дают противоречивую информацию.

В данной работе представлен экспериментальный фотодетектор на основе монослоя MoS₂. Выбор функционального материала обусловлен тем фактом, что MoS₂ является наиболее изученным материалом. Кроме того, MoS₂ является единственным материалом, который применяется в изготовлении транзисторов на основе монослоев ДПМ. Другие материалы, такие как WS₂, используются только в многослойной форме. Попытки создания устройств на основе WS₂ не увенчались успехом из-за чрезвычайно высокого контактного сопротивления [10]. Из-за соответствия энергии прямой запрещенной зоны однослойных полупроводниковых кристаллитов MoS₂ видимой области спектра очевидно возможность их использования при изготовлении опτικο-электронных приборов, что было показано в ряде работ [11,12].

Оценка применимости отдельных кристаллитов для создания фотодетектора выполнялась при помощи комплексной оптической диагностики, состоящей из комбинации атомно-силовой, люминесцентной и нелинейно-оптической микроскопии.

2. Экспериментальные образцы и методики

В качестве основы для создаваемого устройства использовалась сильно легированная кремниевая подложка (удельное сопротивление $0.001\text{--}0.005\text{ Ом}\cdot\text{см}$) с предварительно созданным поверхностным термическим оксидом SiO_2 толщиной 90 нм . Оксид данной толщины за счет интерференционных эффектов позволяет эффективно визуализировать отдельные кристаллиты ДПМ как в режиме конфокальной оптической микроскопии, так и при использовании методик микроскопии второй оптической гармоники [13,14].

Первым этапом процесса изготовления устройства являлись подготовка и очистка подложек. Подложки сначала обрабатывались последовательно ацетоном, изопропиловым спиртом и деионизованной водой в ультразвуковой ванне. Такая последовательность растворителей позволила удалить все органические элементы с поверхности пластины и смыть сами растворители.

Далее проводилась чистка поверхности при использовании плазменного травления поверхности аргоном. Важной особенностью данного метода является его высокая проникающая способность. Микротрещины и различные дефекты не позволяют проникнуть растворителям достаточно глубоко, однако плазменное травление хорошо справляется с данной задачей. Время травления и давление газа подбирались таким образом, чтобы удалить приповерхностный слой оксида толщиной 10 нм .

Следующим шагом являлось нанесение монослойных кристаллитов MoS_2 на подложку методом механической эксфолиации [15,16]. Поиск и выбор кристаллитов для изготовления фотодетектора осуществлялись с помощью комплексной методики оптического контроля характеристик дихалькогенидов. Эксфолированные кристаллиты располагались на поверхности подложки хаотичным образом, и для их локализации использовался конфокальный сканирующий оптический микроскоп WITec alpha 300s+. На рис. 1 представлен общий вид подложки с нанесенным на нее выбранным кристаллитом. Данное изображение получено при помощи видеокамеры с широкоспектральной подсветкой. Основываясь на значении контраста, можно сделать вывод о толщине кристаллита. Так, например, видно, что кристаллит состоит из 2 частей: левый тонкий сегмент (темная область на изображении) и правый толстый (светлая область). Однако на основе полученного оптического изображения определить толщину кристаллитов с достаточной точностью невозможно.

Дальнейший анализ, выполненный при помощи люминесцентной микроскопии, показал, что только нижний сегмент обладает люминесцентными свойствами, что свидетельствует о толщине от 1 до 5 нм [17]. Распределение сигнала фотолюминесценции показано на

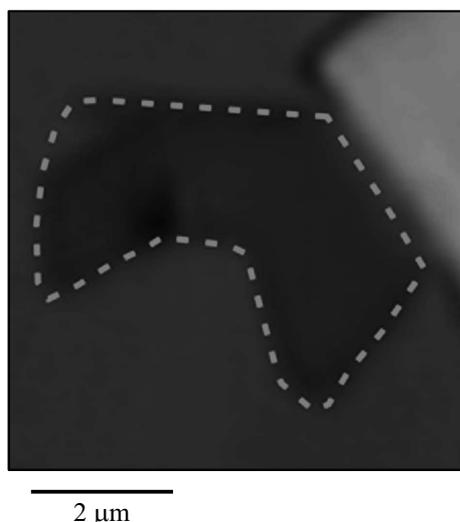


Рис. 1. Общий вид кремниевой подложки с нанесенным на нее кристаллитом MoS_2 , полученный с помощью видеокамеры. Штриховой линией выделен исследуемый тонкий сегмент.

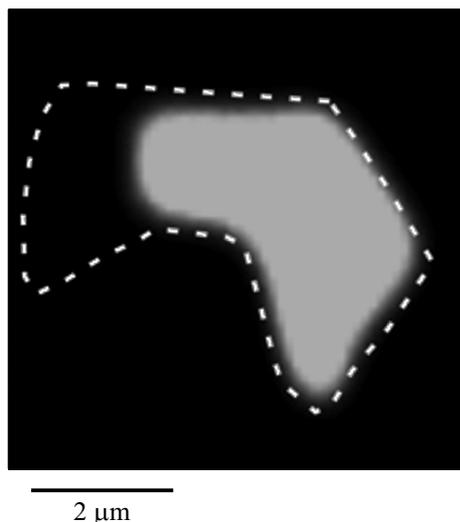


Рис. 2. Изображение отдельного кристаллита MoS_2 , полученного с помощью методики люминесцентной микроскопии. Штриховой линией выделен исследуемый тонкий сегмент.

рис. 2. Количественно, измерение интенсивности излучения фотолюминесценции и формы спектра позволило утверждать, что выбранный сегмент имеет толщину в один монослой.

Для последующего анализа выбранного кристаллита была использована методика нелинейно-оптической микроскопии, в частности генерация второй оптической гармоники (ГВГ). Результаты исследования представлены на рис. 3. Основываясь на полученном изображении можно сделать вывод, что оба сегмента кристаллита однородны и не имеют дефектов. При этом интенсивность ГВГ монослойного сегмента ниже, чем многослойного.

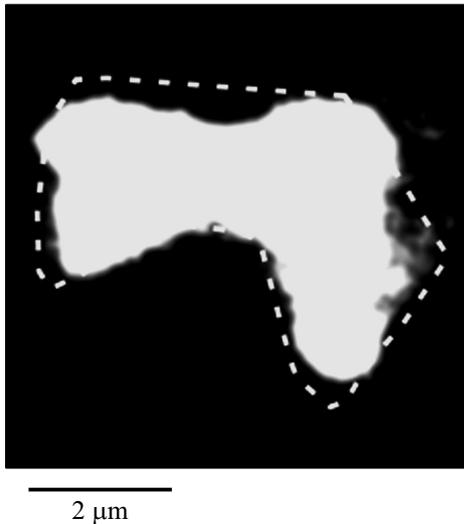


Рис. 3. ГВГ-изображение кристаллита MoS_2 . Штриховой линией выделен исследуемый тонкий сегмент.

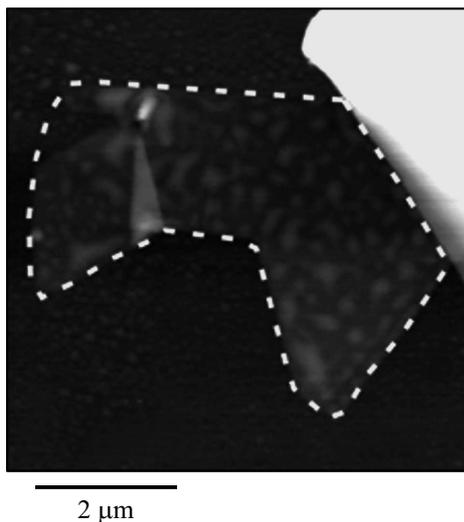


Рис. 4. Изображение отдельного кристаллита MoS_2 , полученного с помощью АСМ в бесконтактном режиме. Толщина нижнего сегмента кристаллита (отмечен штриховой линией) составляет 1 нм.

Дополнительно топография выбранного кристаллита была исследована с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 4). Правый сегмент является многослойным, его толщина составляет 20 нм. Толщина левого сегмента составляет 1 нм. В работе [2] отмечается, что при исследовании микрокристаллитов, эксфолированных на поверхность подложек, АСМ обеспечивает высокую точность при определении разницы толщин в один монослой. Что касается монослоя, непосредственно примыкающего к подложке, в большинстве экспериментов его толщина оказывается завышенной в силу дефектности поверхности подложки, связанной как

с ее изготовлением, так и с возможными остаточными примесями после очистки [18].

После того как оптимальные по параметрам кристаллиты были локализованы на подложке, были созданы шаблоны для электронно-лучевой литографии. При создании шаблонов принимались во внимание не только размерные свойства монослойных кристаллитов, но и положение соседних кристаллитов.

Электронно-лучевая литография не требует использования масок, что делает этот метод гораздо более гибким для проведения исследовательских работ. Благодаря наличию лазерного интерферометра в системе возможно точное прецизионное перемещение электронного пучка на большие расстояния, что позволяет одновременно загружать в прибор несколько кремниевых пластин с кристаллитами ДПМ для их последующего экспонирования.

Непосредственно перед экспонированием на подложку с кристаллитами наносился высококонтрастный резист РММА 950 К толщиной 100 нм с помощью методики центрифугирования и проводилась его сушка. Для ускорения процесса экспонирования использовался векторный режим работы электронно-лучевого литографа.

После экспонирования с помощью растворителя был снят проявленный резист методом центрифугирования. Данный метод позволяет минимизировать повреждения стенок резиста и повышает однородность проявленной области. Напыление металла осуществлялось термическим методом в 2 этапа: сначала напылялся тонкий слой Ti (10 нм) для обеспечения лучшей адгезии, а затем напылялся слой Au толщиной 90 нм. Полученное устройство показано на рис. 5.

Для подачи напряжения через электроды к устройству предусмотрены контактные площадки, к которым с помощью прецизионных механических позиционеров подводились вольфрамовые зонды.

Для исследования фоточувствительности полученного устройства на поверхность кристаллита MoS_2 между электродами фокусировалось лазерное излучение. В ка-

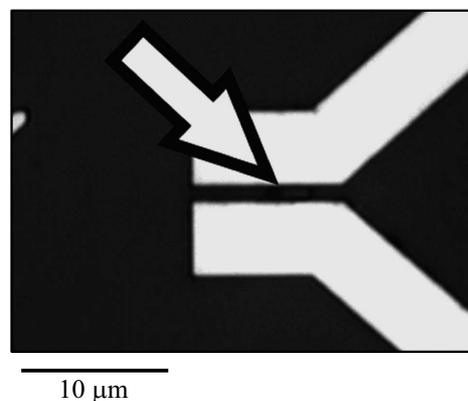


Рис. 5. Монослой MoS_2 (показан стрелкой), расположенный между золотыми электродами. Ширина зазора между электродами 2 мкм.

честве источника излучения использовался непрерывный Nd:YAG-лазер KLM-DL532-100 с длиной волны 532 нм.

3. Результаты и их обсуждение

При изменении мощности лазерного излучения был получен ряд вольт-амперных характеристик для различных значений мощности лазерного излучения. Напряжение подавалось при использовании программируемого синхронного детектора SR830, а измерение значения тока, протекающего через схему, измерялось с помощью программируемого высокочувствительного амперметра Keithley2010.

Максимальное используемое напряжение на зазоре достигало 3 В. Результаты исследований приведены на рис. 6.

Фоточувствительность является наиболее критическим параметром для оценки эффективности фотоприемников. Ее можно определить как $S = I_{ph}/P_{light}$, где I_{ph} — значение фототока, P_{light} — полная мощность оптического излучения, падающего на монослой MoS₂ [19].

Из представленных на рис. 6 зависимостей видно, что фоточувствительность данного устройства составляет ~ 1.4 мА/Вт. Важно отметить, что полученная фоточувствительность однослойного MoS₂ выше, чем устройств, основанных на однослойном графене (1 мА/Вт). Высокая фоточувствительность детекторов на основе графена в основном возникает благодаря быстрой электронно-дырочной рекомбинации, вызванной нулевой по ширине запрещенной зоной и высокой подвижностью заряда [19,20].

Так, в работах по созданию эффективного фотосенсора группой ученых под руководством Перэа–Лопеза было создано устройство с фоточувствительностью, равной 1.1 мА/Вт [21], а в работе [22] указана фоточувствительность, равная 0.8 мА/Вт.

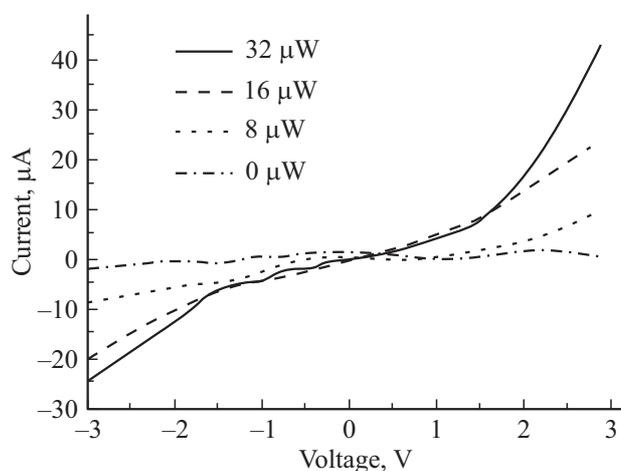


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики созданного фотодетектора при различных мощностях лазерного излучения.

Еще в ряде работ приводятся несколько бóльшие значения фоточувствительности: 2.4 в работе [23], 7.5 в работе [22], 3.1 мА/Вт в работе [24]. Однако напряжение, подаваемое на электроды, достигало 100 В, т. е. гораздо выше, чем для разработанного устройства.

В работе [11] показано, что фоточувствительность может достигать значений в 7.5 мА/Вт, однако напряжение на электродах в [11] было существенно выше и составляло 50 В, что более чем на порядок превосходит напряжение, использованное в данной работе.

Недавно было показано, что фотодетекторы на основе монослоев MoS₂ могут достигать очень высоких значений чувствительности, вплоть до $1 \cdot 10^4$ мА/Вт. Стоит отметить, что эти устройства обладают сложной архитектурой и тестирование их работоспособности проводится при особых условиях [25,26].

В одной из работ на основе однослойного MoS₂ большой площади, полученного методом химического осаждения из газовой фазы, было разработано устройство, обладающее высоким коэффициентом усиления [25]. В использованной конструкции для повышения фототока электроды истока и стока имели форму гребенок и на затвор подавалось высокое напряжение (до 90 В). Кроме того, эти устройства обладают высокой эффективностью из-за их большой площади ($\sim 1 \cdot 10^4$ мкм²), что почти на 4 порядка больше, чем площадь созданного в данной работе фотодетектора.

Другие высокоэффективные устройства были созданы на основе гетероструктур слоистых материалов, таких как графен/ДПМ, обладающих очень высоким поглощением в широком спектральном диапазоне [27].

В отличие от перечисленных устройств, эффективность работы созданного фотодетектора обусловлена наличием только пары плоских электродов. Тестирование проводилось при комнатной температуре, в обычной воздушной среде, при приложении низкого значения напряжения (± 3 В) и без применения полевого эффекта, что вызвано отсутствием затвора. Важно также отметить, что представленные выше устройства для увеличения чувствительности работали при высоких напряжениях.

4. Заключение

Методом механической эксфолиации получены кристаллиты MoS₂, и с помощью предложенной методики оптического контроля произведена оценка их пригодности для дальнейшего применения в качестве основного функционального элемента фотоприемного устройства. Создан экспериментальный образец высокочувствительного фотодетектора, где в качестве функционального элемента используется монослойный кристаллит MoS₂. Проведено исследование вольт-амперных характеристик созданного устройства и установлено, что на длине волны излучения 532 нм его фоточувствительность составляет 1.4 мА/Вт.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант 14.Z50.31.0034, государственное задание № 3.7335.2017/9.10).

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov. *Science*, **306**, 666 (2004).
- [2] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang. *Nano Lett.*, **10**, 1271 (2010).
- [3] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz. *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 2 (2010).
- [4] H. Schmidt, F. Giustiniano, G. Eda. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7715 (2015).
- [5] X. Duan, C. Wang, A. Pan, R. Yu, X. Duan. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 8859 (2015).
- [6] G.R. Bhimanapati, Z. Lin, V. Meunier, Y. Jung, J. Cha, S. Das, D. Xiao, Y. Son, M.S. Strano, V.R. Cooper, L. Liang, S.G. Louie, E. Ringe, W. Zhou, S.S. Kim, R.R. Naik, B.G. Sumpter, H. Terrones, F. Xia, Y. Wang, J. Zhu, D. Akinwande, N. Alem, J.A. Schuller, R.E. Schaak, M. Terrones, J.A. Robinson. *ACS Nano*, **9**, 11509 (2015).
- [7] R. Lv, H. Terrones, A.L. Elías, N. Perea-López, H.R. Gutiérrez, E. Cruz-Silva, L.P. Rajukumar, M.S. Dresselhaus, M. Terrones. *Nano Today*, **10**, 559 (2015).
- [8] K.F. Mak, J. Shan. *Nature Photonics*, **10**, 216 (2016).
- [9] W. Zhao, R.M. Ribeiro, G. Eda. *Acc. Chem. Res.*, **48**, 91 (2015).
- [10] N. Perea-López, A.L. Elías, A. Berkdemir, A. Castro-Beltran, H.R. Cutiérrrez, S. Feng, R. Lv, T. Hayashi, F. López-Urías, S. Ghosh, B. Muchharla, S. Talapatra, H. Terrones, M. Terrones. *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 5511 (2013).
- [11] Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, H. Zhang. *ACS Nano*, **6**, 74 (2012).
- [12] A. Polman, H.A. Atwater. *Nature Mater.*, **11**, 174 (2012).
- [13] A.V. Kudryavtsev, S.D. Lavrov, A.P. Shestakova, L.L. Kulyuk, E.D. Mishina. *AIP Adv.*, **6**, 95306 (2016).
- [14] С.Д. Лавров, А.В. Кудрявцев, А.П. Шестакова, Л. Кулю, Е.Д. Мишина. *Опт. и спектр.*, **120**, 860 (2016).
- [15] E. Mishina, N. Sherstyuk, S. Lavrov, A. Sigov, A. Mitoglu, S. Anghel, L. Kulyuk. *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 131901 (2015).
- [16] Е.Д. Мишина, Н.Э. Шерстюк, А.П. Шестакова, С.Д. Лавров, С.В. Семин. *ФТП*, **49**, 810 (2015).
- [17] H. Zeng, X. Cui. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 2629 (2015).
- [18] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K.P. Loh, H. Zhang. *Nat. Chem.*, **5**, 263 (2013).
- [19] F. Xia, T. Mueller, Y. Lin, A. Valdes-Garcia, P. Avouris. *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 839 (2009).
- [20] F. Xia, T. Mueller, R. Golizadeh-Mojarad, M. Freitag, Y.M. Lin, J. Tsang, V. Perebeinos, P. Avouris. *Nano Lett.*, **9**, 1039 (2009).
- [21] N. Perea-López, Z. Lin, N.R. Pradhan, A. Iñiguez-Rábago, A. Laura Elías, A. McCreary, J. Lou, P.M. Ajayan, H. Terrones, L. Balicas, M. Terrones. *2D Mater.*, **1**, 11004 (2014).
- [22] W. Choi, M.Y. Cho, A. Konar, J.H. Lee, G.-B. Cha, S.C. Hong, S.S. Kim, J. Kim, D. Jena, J. Joo, S.S. Kim. *Adv. Mater.*, **24**, 5832 (2012).
- [23] J. Kwon, Y.K. Hong, G. Han, I. Omkaram, W. Choi, S. Kim, Y. Yoon. *Adv. Mater.*, **27**, 2224 (2015).
- [24] M.M. Furchi, D.K. Polyushkin, A. Pospischil, T. Mueller. *Nano Lett.*, **14**, 6165 (2014).
- [25] W. Zhang, J.-K. Huang, C.-H. Chen, Y.-H. Chang, Y.-J. Cheng, L.-J. Li. *Adv. Mater.*, **25**, 3456 (2013).
- [26] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, A. Kis. *Nat. Nanotechnol.*, **8**, 497 (2013).
- [27] L. Britnell, R.M. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B.D. Belle, A. Mishchenko, Y.-J. Kim, R.V. Gorbachev, T. Georgiou, S.V. Morozov, A.N. Grigorenko, A.K. Geim, C. Casiraghi, A.H. Castro Neto, K.S. Novoselov. *Science*, **340**, 1311 (2013).

Редактор Л.В. Шаронова

High-sensitive photodetector based on atomically-thin MoS₂

S.D. Lavrov¹, A.P. Shestakova¹, E.D. Mishina¹, Yu.R. Efimenkov², A.S. Sigov¹

¹ Moscow Technical University (MIREA), 119454 Moscow, Russia

² NPP „Pulsar“, 105187 Moscow, Russia

Abstract The design of high-sensitive photodetector, fabricated on the basis of a monolayer MoS₂ — transition metal dichalcogenide — is proposed. The paper also presents a stepwise process of its creation. Quality assessment and selection of functional MoS₂ flakes was based on the results of a complex optical diagnostics. The main operating characteristics of the created device are investigated and it is shown that its photosensitivity is 1.4 mA/W. A distinctive feature of the created device in comparison with existing analogues is its high photosensitivity at low operating voltages (up to ±3 V).