

Фотопроводимость графена с наночастицами титана

Д.В. Сорокин^{1,2,*}, Т.И. Гареев^{1,2}, О.В. Зайцев^{1,2}, Д.В. Смовж^{1,2}

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*d.sorokin@g.nsu.ru

Аннотация. На сегодняшний день применение графена в фотодетектирующих устройствах привлекает большое внимание, так как из-за отсутствия запрещенной зоны и линейного закона дисперсии свободных носителей заряда, графен обладает широким спектром регистрации фотонов и быстрым временем отклика. Однако, из-за низкой величины поглощения падающего света графеном, эффективность графеновых устройств ограничена, поэтому повышение эффективности поглощения света остается одной из ключевых задач. В данной работе мы представляем способ усиления fotocувствительности и внешней квантовой эффективности графена, основанный на модификации поверхности графена сильно поглощающими свет наночастицами титана методом магнетронного распыления.

Ключевые слова: графен, фотопроводимость, магнетронное распыление.

1. Введение

Структуры на основе двумерных материалов находят широкое применение в таких областях оптоэлектроники как прозрачные электроды, сенсорные экраны, умные окна, солнечные батареи, источники и модуляторы света, фотодетекторы [1, 2]. Среди существующих материалов толщиной в один атомный слой, графен вызывает огромный интерес благодаря амбиполярному эффекту проводимости, способности поглощать свет в широком спектре длин волн (величина поглощения вертикально падающего света определяется тонкой структурой и в диапазоне длин волн от ультрафиолетового до инфракрасного составляет около 2.3%), высокой теплопроводности 5000 Вт/(м·К) и рекордно высокой подвижности свободных носителей заряда (10^5 см²/(В·с)). Кроме того, существующие технологии синтеза позволяют производить графен высокого качества в больших масштабах [3], который может быть разными способами нанесен на кремний, что обеспечивает монолитную оптоэлектронную интеграцию с процессами изготовления КМОП схем [4].

Благодаря отсутствию запрещенной зоны и сверхбыстрой динамике свободных носителей заряда в графене, многие исследователи рассматривают его применение в фотодетектирующих устройствах с регистрацией фотонов в широком спектре длин волн и быстрым временем отклика. Однако, несмотря на эти преимущества, повышение эффективности поглощения света остается одной из ключевых проблем. Одним из способов улучшения поглощения света может быть увеличение количества слоев. При этом недостатком этого метода является невозможность контролировать способ укладки, что делает непредсказуемым оптические характеристики получаемых структур. Другой стратегией улучшения поглощения света является модификация поверхности графена светочувствительными элементами. Один из механизмов увеличения fotocувствительности в этом случае основан на генерации электронно-дырочных пар фотонами в светочувствительном материале, которые в последующем диссоциируют на границе раздела и собираются графеном, создавая фототок. До сих пор использовались различные типы фотоактивных соединений, такие как коллоидные квантовые точки, нанопластины и др. [5, 6].

Возможными перспективными элементами, улучшающими светочувствительность графеновых структур, являются соединения на основе титана. До сих пор большинство исследований систем титан/графен проводились на основе порошковой композитной системы, состоящей из чешуек графена и коллоидных наночастиц титана [7–9]. Ключевой функциональностью этих систем заключается в сильном взаимодействии между двумя

компонентами, которые демонстрируют быструю передачу электронов от фотовозбужденных частиц оксида титана к нижележащим наночастицам графена, в котором время электронно-дырочной рекомбинации увеличивается. Формирование тонких пленок графена большой площади также очень важно для некоторых практических применений. В этой работе мы представляем способ усиления фоточувствительности и внешней квантовой эффективности графена, основанный на модификации поверхности графена сильно поглощающими свет наночастицами титана методом магнетронного распыления.

2. Экспериментальная часть

Синтез графена проводился методом химического осаждения из газовой фазы на медной подложке-катализаторе. Экспериментальная установка для синтеза детально описана в работе [10]. Перед стадией синтеза медная подложка чистилась в этиловом спирте и дистиллированной воде с добавлением поверхностно-активного вещества лаурилсульфата натрия под воздействием ультразвука. После очистки медь просушивалась аргоном и помещалась в газовую камеру. Затем, в течение 30 минут, чтобы удалить поверхностный оксидный слой и уменьшить шероховатость меди, в камере проходил отжиг в водороде (100 ст. см³/мин) при 1343 К.

Синтез проводился в смеси Ar (90 ст.см³)+ H_2 (20 ст.см³)+ CH_4 (0.2 ст.см³), время синтеза составляло 10 минут, температура – 1343 К.

Для переноса графена на кремниевую подложку медь, на которой происходил синтез, стравливалась в растворе персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ с концентрацией 0.044 г/моль. Медная подложка с графеном на верхней стороне помещалась на поверхность раствора, где медь стравливалась в течении 24 часов. После этого графеновую пленку промывали водой, последовательно несколько раз откачивая и наполняя раствор дистиллированной водой. Заключительный этап переноса графена на подложку состоял в нанесении плавающего на поверхности воды графена снизу кремниевой подложкой и последующей сушкой образца в протоке аргона.

Токопроводящие контакты создавались методом магнетронного распыления адгезионного слоя титана толщиной 1 нм и слоя меди толщиной 300 нм. После напыления токопроводящих контактов графеновая плоскость модифицировалась наночастицами титана. С целью, минимизировать поток частиц и снизить скорость осаждения для формирования островкового покрытия были выбраны следующие параметры магнетронного распыления: давление рабочего газа — 0.35 Па; среднее расстояние между подложкой и магнетроном — 12 см; ток разряда — 0.1 А; отрицательное смещение — 622 В; частота импульсов — 10 кГц; длительность импульса — 5 мкс; частота вращения подложкодержателя — 0.5 Гц. Степень модификации поверхности графена наночастицами титана задавалась с помощью вращающейся заслонки и составляла среднюю массовую толщину 3, 7, 13 Å. Общая схема изготовления образцов представлена на Рис. 1. Анализ полученных образцов графена модифицированных наночастицами титана проводился методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре LabRam HR Evolution (JOBIN YVON Technology HORIBA Scientific). Измерения спектров проходило с длиной волны лазера возбуждения 514 нм, как наиболее широко используемая длина волны в литературе.

Для измерения фотопроводимости полученные образцы графена последовательно соединялись с нагрузочным сопротивлением и источником напряжения 2 вольта. Чтобы добиться максимальной чувствительности схемы (т. е. регистрации максимального изменения сигнала на нагрузочном сопротивлении при облучении образца светом), величина нагрузочного сопротивления подбиралась по величине близкой к сопротивлению графеновых образцов и составляла 1200 Ом (Рис. 2). Для освещения образцов использовался лазер с

длиной волны 532 нм, мощностью 5 мВт. Определение в изменения сопротивления образца измерялось по падению напряжения на нагрузочном сопротивлении с помощью осциллографа Tektronix TDS3034B.

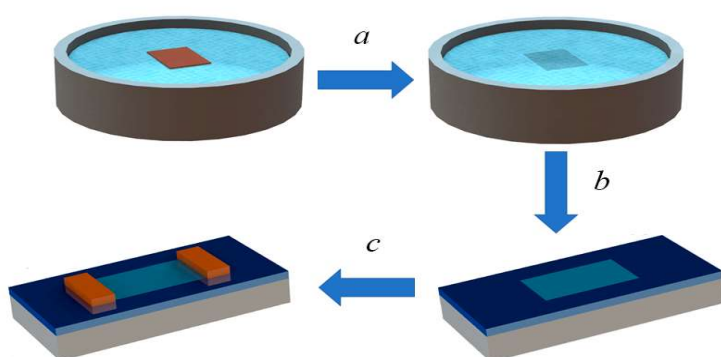


Рис. 1. Изготовление графен-титановых композитов.
а – травление медной подложки и промывка графеновой пленки дистиллированной водой, b – нанесение графена на кремниевую подложку, с — напыление токопроводящих контактов и наночастиц титана методом магнетронного распыления.

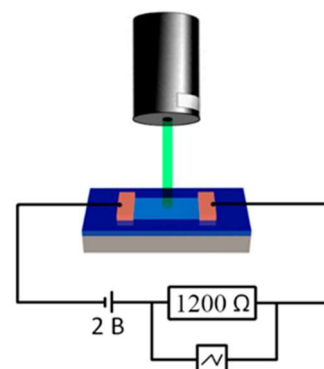


Рис. 2. Схема измерения фотопроводимости графен-титановых композитов.

3. Результаты и обсуждение

Изготовленные образцы имели электрическое сопротивление около 1 кОм на единицу площади после напыления контактов. Напыление наночастиц титана приводило к увеличению сопротивления образцов на 200 Ом. Влияние напыления частиц Ti на колебательные свойства графена показано на Рис. 3, где построены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) для чистого образца графена на кремнии и для образца графена, поверхность которого модифицирована наночастицами титана. Спектр нетронутого графена на кремнии имеет пики, расположенные около 1580 , 1350 и 2700 см^{-1} рамановского сдвига, которые соответствуют G, D и 2D полосе соответственно. В спектрах графена на кремнии, модифицированного наночастицами титана, возникает рост D пика по отношению к G и появление плеча на высокочастотной стороне пика G, с волновым числом 1618 см^{-1} , что соответствует фоновой моде D'. Эти возникающие особенности в спектрах комбинационного рассеяния света указывают на то, что осаждение наночастиц титана вызывает образование дефектов в структуре графена [11]. Увеличение пика дефектности коррелирует с увеличением сопротивления образцов после напыления наночастиц титана. Также, образующиеся дефектные области могут стать зарядовыми ловушками для свободных носителей.

Зависимость изменения сопротивления графена при последовательном включении и выключении лазера представлена на Рис. 4. Периодическое облучение графенового образца, модифицированного наночастицами титана приводит к периодическому изменению его сопротивления. При этом, увеличение времени модификации графена наночастицами титана увеличивает его отклик сопротивления к внешнему излучению. Время изменения сопротивления может быть связано с рекомбинацией неравновесных носителей заряда в системе. При выключении источника света сопротивление возвращалось к первоначальному.

В современной литературе выделяют три механизма возникновения фотопроводимости в двумерных материалах: фототермоэлектрический, болометрический и фотоэлектрический. Чувствительность фотоприемников (отношение индуцированного фототока к падающей оптической мощности) на основе монослойного графена не превышает нескольких мА/Вт [12]. Эта чувствительность графеновых устройств помимо механизма генерации фототока зависит

от его качества, наличия легирующих добавок, спектральных характеристик внешнего излучения и факторов окружающей среды. Например, на возникновение фототермоэлектрического тока существенную роль играет подложка, поверхностные фононы которой создают дополнительные каналы потери энергии электронов. Помимо охлаждения фотовозбужденных электронов поверхностными фононами, наличие подложки приводит к легированию графена. Фототермоэлектрический эффект возникает из-за разницы температур, вызванной светом в анизотропных структурах, в которых присутствует различие коэффициента Зеебека. Боллометрический эффект относится к изменению сопротивления при освещении светом из-за нагрева активного материала. Таким образом, для возникновения фотоэлектрического или боллометрического механизма необходимо появление градиента температур, вызванного светом. Наличие нижележащей кремниевой подложки и невысокий коэффициент поглощения препятствует быстрому нагреву графена, что исключает влияние этих механизмов.

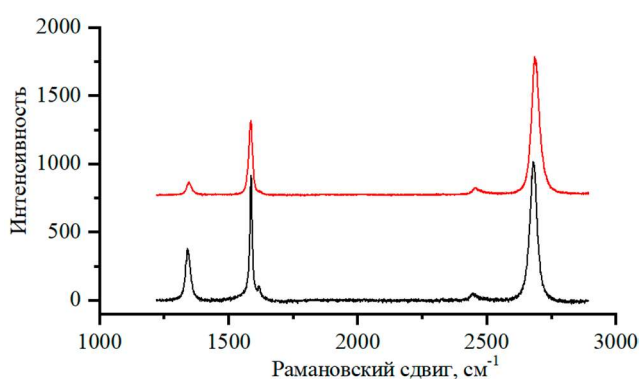


Рис. 3. Спектр КРС графена на кремниевой подложке без модификации поверхности наночастицами титана и после магнетронного распыления титана.

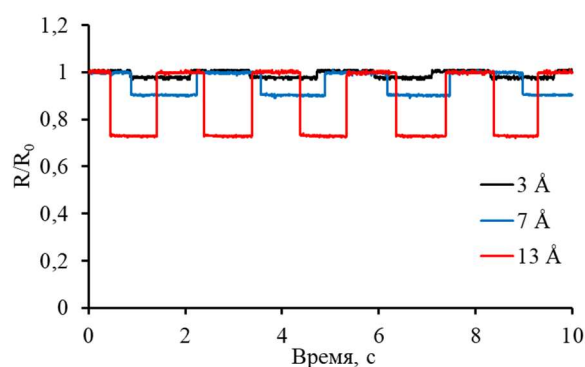


Рис. 4. Зависимость относительного сопротивления графена, различной степени модификации, от внешнего излучения. R_0 – теневое сопротивление.

Фотоэлектрический механизм основан на индуцированном светом изменении концентрации свободных носителей заряда в графене и, следовательно, изменении его проводимости при приложенном внешнем напряжении смещения либо внутренним электрическим полем (на границе p-n перехода или в области барьера Шоттки). При этом возможны два способа изменения проводимости графена, покрытого наночастицами титана. В первом случае в самом графене происходит генерация электронно-дырочной пары, после чего один из двух типов носителей (электрон или дырка) захватывается наночастицей или другой зарядовой ловушкой, а другой под действием электрического поля создаёт фототок в графене. Во втором случае генерация пары электрон-дырка происходит в наночастицах, а затем также диссоциирует на границе и один из типов заряда переходит в графен. Как отмечалось в работе [13], где исследовалась генерация фототока в графене, покрытом сплошным слоем TiO_2 толщиной 700 нм, образующаяся индуцированная светом электронно-дырочная пара в слое TiO_2 на границе диссоциирует. Впоследствии один тип носителя заряда переходит на графен, а другой остаётся в слое TiO_2 , что стоит ожидать и в случае с не сплошным слоем, а с наночастицами. Конечно, остаются вопросы, требующие дальнейшего изучения относительно влияния длины волны и величины интенсивности света на проводимость графенового сенсора; определения динамики изменения проводимости и процессов, вызывающих данные изменения. Для полной характеристики фоточувствительных образцов, на Рис. 5 и Рис. 6 приведена чувствительность и внешняя квантовая эффективность

(EQE) образцов – количество образованных свободных носителей заряда, деленное на количество падающих фотонов.

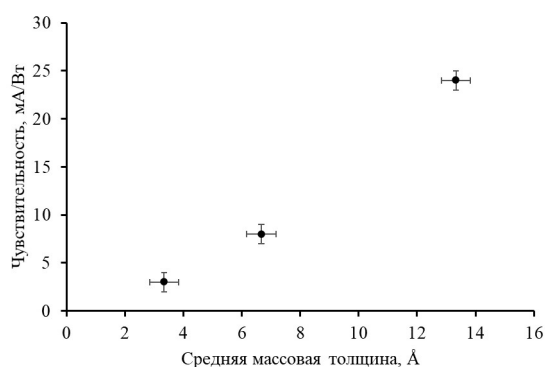


Рис. 5. Чувствительность графеновых образцов с различной степенью модификации поверхности наночастицами титана.

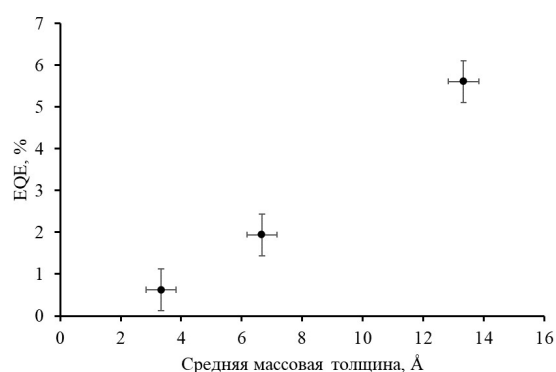


Рис. 6. Внешняя квантовая эффективность графеновых образцов с различной степенью модификации поверхности наночастицами титана.

Чувствительность и квантовая эффективность линейно растет с увеличением среднemasовой толщины покрытия, что говорит об основном вкладе титановых частиц в фотопроводимость композитов наночастицы титана – графен. В заключение стоит сказать, что чувствительность такого графенового фотоприемника может быть изменена с помощью выбора альтернативного режима магнетронного распыления мишени для получения наночастиц титана другого размера или состава, а также с помощью варьирования времени распыления для изменения степени покрытия графена.

4. Заключение

Низкое оптическое поглощение чистого графена существенно затрудняет разработку практических устройств на его основе. В данной работе, продемонстрировано, что модифицирование графеновой плоскости наночастицами титана методом импульсного магнетронного распыления может использоваться в качестве способа улучшения его фоточувствительности. Для средней массовой толщины напыления титана 3, 7, 13 Å чувствительность 3, 8, 24 мА/Вт и внешняя квантовая эффективность составила 1, 2, 6% соответственно. Это свойство может использоваться для создания устройств различной степени фоточувствительности и различного уровня квантовой эффективности.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (грант № 23-29-10130, <https://rscf.ru/project/23-29-10130>), и соглашения Министерства науки и инновационной политики Новосибирской области (соглашение № р-62).

5. Список литературы

- [1] T. Tan, et al., 2D Material Optoelectronics for Information Functional Device Applications: Status and Challenges, *Advanced Science*, vol. 7, 2000058, 2020, doi: 10.1002/ADVS.202000058
- [2] K.F. Mak and J. Shan, Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides, *Nature Photonics*, vol. 10, 216, 2016, doi: 10.1038/nphoton.2015.282
- [3] B. Deng, Z. Liu, H. Peng, B. Deng, Z. Liu, and H. Peng, Toward Mass Production of CVD Graphene Films, *Advanced Materials*, vol. 31, 1800996, 2019, doi: 10.1002/ADMA.201800996

- [4] A. Pospischil, et al., CMOS-compatible graphene photodetector covering all optical communication bands, *Nature Photonics*, vol. **7**, 892, 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.240
- [5] G. Konstantatos et al., Hybrid graphene–quantum dot phototransistors with ultrahigh gain, *Nature Nanotechnology*, vol. **7**, 363, 2012, doi: 10.1038/nnano.2012.60
- [6] Q. Wang, et al., High-Performance Phototransistor of Epitaxial PbS Nanoplate-Graphene Heterostructure with Edge Contact, *Advanced Materials*, vol. **28**, 6497, 2016, doi: 10.1002/adma.201601071
- [7] A.B. Suriani, et al., Titanium dioxide/agglomerated-free reduced graphene oxide hybrid photoanode film for dye-sensitized solar cells photovoltaic performance improvement, *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. **18**, 100314, 2019, doi: 10.1016/J.NANOSO.2019.100314
- [8] Y.T. Liang, B.K. Vijayan, K.A. Gray, and M.C. Hersam, Minimizing graphene defects enhances titania nanocomposite-based photocatalytic reduction of CO₂ for improved solar fuel production, *Nano Lett.*, vol. **11**, 2865, 2011, doi: 10.1021/NL2012906/SUPPL_FILE/NL2012906_SI_001.PDF
- [9] J. Guo, et al., Sonochemical synthesis of TiO₂ nanoparticles on graphene for use as photocatalyst,” *Ultrason Sonochem.*, vol. **18**, 1082, 2011, doi: 10.1016/J.ULTSONCH.2011.03.021
- [10] V. Andryushchenko, D. Sorokin, M. Morozova, O. Solnyshkina, and D. Smovzh, Graphene-polymer composite conductivity in air and water, *Appl. Surf. Sci.*, vol. **567**, 150843, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150843
- [11] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.*, vol. **473**, 51, 2009, doi: 10.1016/j.physrep.2009.02.003
- [12] X. Wang and X. Gan, Graphene integrated photodetectors and opto-electronic devices — a review, *Chinese Physics B*, vol. **26**, 034203, 2017, doi: 10.1088/1674-1056/26/3/034203
- [13] J. Yang, Y. Hu, C. Jin, L. Zhuge, and X. Wu, Preparation of TiO₂/single layer graphene composite films via a novel interface-facilitated route, *Appl. Surf. Sci.*, vol. **503**, 144334, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144334