

Получение фоточувствительных элементов на основе двумерного теллурида висмута и их вольт-амперные характеристики

В. С. Попов, А. В. Егоров, В. П. Пономаренко

Статья посвящена изготовлению и исследованию свойств фоточувствительных элементов на основе теллурида висмута. В работе методом жидкостной эксфолиации получены суспензии 2D-материала на основе теллурида висмута в органическом растворителе без использования дополнительных поверхностно-активных веществ. Размеры двумерных листов в суспензии составили в среднем 200–300 нм при толщине 2–2,5 нм. Изготовлены фоточувствительные элементы резистивного типа методом drop-casting. Исследованы фотоотклики чувствительных элементов при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

Ключевые слова: теллурид висмута, 2D-наноструктуры, фотоприемник.

Ссылка: Попов В. С., Егоров А. В., Пономаренко В. П. // Прикладная физика. 2020. № 5. С. 50.

Reference: V. S. Popov, A. V. Egorov, and V. P. Ponomarenko, Applied Physics, No. 5, 50 (2020).

Введение

В последние годы большое внимание уделяется поиску новых материалов для фотосенсоров, которые позволяют создавать фотоприемники на короткую, среднюю и дальнюю области ИК-спектра с расширенной спектральной характеристикой и будут способны работать при повышенных температурах вплоть до комнатной.

Среди активно развивающихся фотосенсорных наноматериалов наибольшее внимание в последнее время вызывают 2D-материалы

[1–5] и квантовые точки [4, 6, 7], а также гибридные структуры со смешанной размерностью содержащие слои различных наноматериалов [8, 9]. Теллурид висмута является характерным представителем семейства 2D-материалов [2].

Объемный теллурид висмута исследовался в качестве материала фоточувствительных элементов в период активного изучения халькогенидов как материалов фотоприемников ИК-излучения [10]. Выращенные вакуумным испарением материалы на основе теллурида висмута показали слабую чувствительность к излучению среднего ИК-диапазона (3–5 мкм) при повышенной температуре (195 К). При этом считалось, что теллурид висмута в целом аналогичен сульфиду свинца и имеет максимум чувствительности в диапазоне 1–1,5 мкм, при этом в среднем ИК наблюдается слабая чувствительность только при охлаждении. При комнатной температуре материалы не обнаруживали чувствительности в среднем и дальнем ИК. После открытия термоэлектрических свойств теллурида висмута [11, 12] долгое время он рассматривался исключительно как материал для термоэлектрических охладителей.

Попов Виктор Сергеевич^{1,2}, в.н.с., доцент, нач. специального конструкторско-технологического центра, к.х.н.

Егоров Александр Васильевич², ученый секретарь, к.т.н., доцент.

Пономаренко Владимир Павлович^{1,2}, главный конструктор, зав. кафедрой, д.ф.-м.н., профессор.

¹ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет). Россия, 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

² АО «НПО «Орион».

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

E-mail: popov.chem@gmail.com

Статья поступила в редакцию 05 октября 2020 г.

© Попов В. С., Егоров А. В., Пономаренко В. П., 2020

Вновь интерес к теллуриду висмута возобновился после открытия топологических изоляторов, свойства которых он проявляет [13–15]. В последние несколько лет опубликован ряд оригинальных работ, продемонстрировавших возможность получения фотосенсоров на основе теллурида висмута чувствительных в широком интервале длин волн от УФ- до терагерцового диапазона. В большинстве представленных работ в качестве фоточувствительного слоя использовался Bi_2Te_3 в виде эпитаксиальных слоев [16] или отдельных индивидуальных наночастиц: нанопроволок [17, 18] или пластинок [19, 20].

Теллурид висмута, как и графит, имеет слоистую структуру, но в отличие от графита он состоит из повторяющихся «блоков», включающих по пять слоев атомов в последовательности $\text{Te}(1) - \text{Bi} - \text{Te}(2) - \text{Bi} - \text{Te}(1)$, между блоками связь осуществляется Ван дер Ваальсовыми силами [21]. Наличие Ван дер Ваальсовых связей дает возможность проведения эффективного расслаивания в жидкой фазе для получения двумерных частиц теллурида висмута с предельной толщиной 5 атомных слоев (≈ 1 нм).

Данная работа посвящена использованию технологически простого метода получения тонких пластинок теллурида висмута и исследованию фотосенсорных свойств фоточувствительного элемента полученного на основе массива двумерных частиц.

Эксперимент

В работе методом ультразвуковой эксфолиации объёмного кристаллического теллурида висмута в изопропиловом спирте. Слоистая структура теллурида висмута с низкой энергией связи между слоями, а также задача дальнейшего использования полученной суспензии для изготовления фотосенсора определили выбор жидкостной эксфолиации без применения дополнительных поверхностно-активных веществ. Для эксфолиации использовалась стандартная ультразвуковая ванна (630 Вт), время процесса составило 6 часов, предварительно теллурид висмута перетирали в фарфоровой ступке до получения однородной пудры. Эксфолиацию проводили при температуре 30–45 °С, поэтому во избежание перегрева

воду в ванне меняли каждые 30 мин. Концентрация Bi_2Te_3 в суспензии составила 10 % (масс.). В результате ультразвуковой обработки получали устойчивые в течение нескольких часов суспензии теллурида висмута.

Для формирования фоточувствительного элемента методом *drop-casting* наносили суспензию (1 мкл) на планарные подложки из поликристаллического оксида алюминия с встречно-штыревыми контактами из платины (зазор между контактами 240–300 мкм) при температуре подложки 45 °С. При получении фоторезистивных слоев после каждого цикла нанесения образец высушивали в течение 1 минуты при 45 °С, затем выполняли следующий цикл нанесения. В итоге получены образцы после 28, 140 и 180 циклов нанесения суспензии. После завершения процесса нанесения полученные образцы высушивались в течение 4 часов при температуре 70 °С, поскольку непосредственно после синтеза наблюдался дрейф значений сопротивления. После высушивания образцов значения сопротивления стабилизировались и по абсолютной величине повышались в среднем на порядок. Все дальнейшие измерения проводились с высушенными образцами.

Исследования частиц суспензии методом атомно-силовой микроскопии проводили после нанесения капель суспензии на подложку из полированного кремния на сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Maximus в полуконтактном режиме санирования. Рентгенограмма фотосенсора была записана на дифрактометре Bruker D8 Advance. Исследования вольтамперных характеристик в темновом режиме и при засветке проводили с помощью Keithley 4200A-SCS Parameter Analyzer. Фотоотклики изучали при засветке монохроматическим излучением (лазер 650 нм) и модельным абсолютно черным телом АЧТ (2800 К).

Результаты и обсуждение

Наиболее надежным методом для оценки степени диспергирования, в случае слоистых материалов, где толщины 2D частиц в одном из измерений могут достигать единиц нанометров, является атомно-силовая микроскопия, при этом именно измерения толщины объектов (измерения по оси Z микроскопа)

позволяют получить точность до единиц ангстрем. По результатам атомно-силовой микроскопии материалов, осажденных на полированный кремний можно заключить, что суспензия состоит из отдельных пластинок теллурида висмута со средним размером 200–300 нм и толщиной 2–2,5 нм (рис. 1). Как указывалось выше теллурид висмута образован «блоками» $\text{Te}(1) - \text{Bi} - \text{Te}(2) - \text{Bi} - \text{Te}(1)$, связанными Ван де Ваальсовыми силами [21]. Кроме того, связь $\text{Bi}-\text{Te}(1)$ сильнее $\text{Bi}-\text{Te}(2)$, при этом оказывается, что связь $\text{Bi}-\text{Te}(2)$ несмотря на ковалентный характер имеет энергию не на много превышающую связи $\text{Te}(1)-\text{Te}(1)$ соседних «блоков» [21]. Учитывая, что толщина каждого «блока» в Bi_2Te_3 составляет около 1 нм, мы имеем ультратонкие пластинки, состоящие из 2 или 2,5 «блоков».

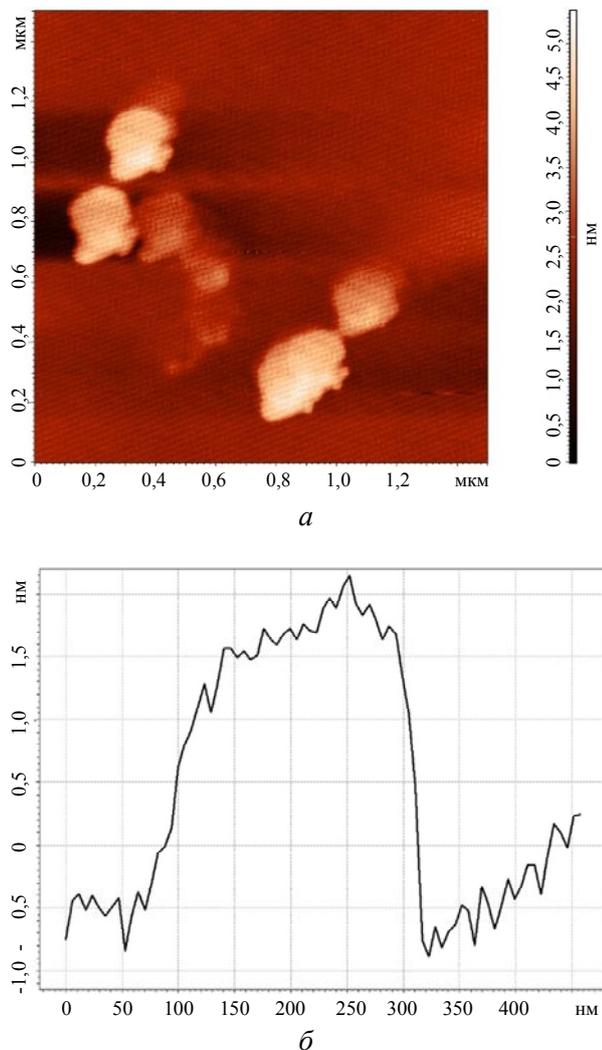


Рис. 1. Атомно-силовая микроскопия пластинок теллурида висмута на полированном кремнии: *а* – топография поверхности пластины; *б* – профиль высот отдельной пластинки.

Важным вопросом является то, насколько после осаждения материала из суспензии на подложку в ходе нескольких циклов нанесения сохраняется двумерная природа частиц (пластинок) теллурида висмута. По результатам рентгеновской дифракции (рис. 2) после формирования на подложке с помощью суспензии слоя материала наблюдаются рефлексы характерные для материала подложки (Al_2O_3) и платиновых электродов, остальные рефлексы относятся к нанесенному материалу. По количеству и взаимному расположению рефлексов материала соответствуют фазе Bi_2Te_3 (JCPDS (PDF) 15-0863). Стоит отметить, что взаимное соотношение интенсивностей рефлексов существенно отличается от поликристаллического образца согласно базе данных JCPDS (PDF) (рис. 2), такое текстурирование говорит о сохранении двумерности отдельных частиц теллурида висмута после нанесения из суспензии на подложку. Кроме того, наблюдается неоднородное уширение рефлексов по различным кристаллографическим направлениям.

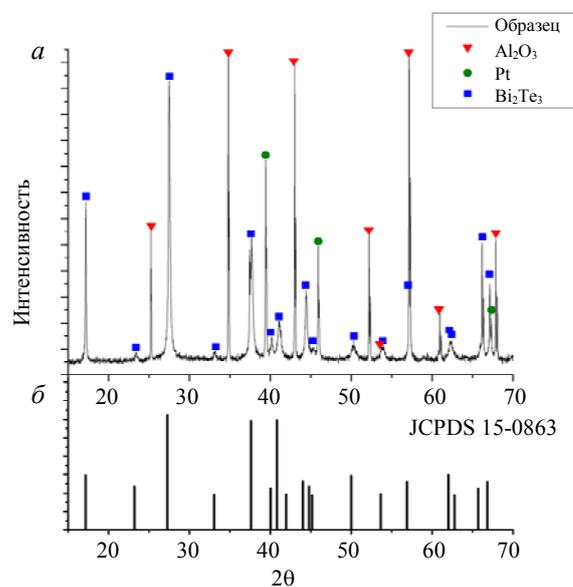


Рис. 2. Рентгенограмма покрытия 28 циклов на подложке (*а*) и карточка JCPDS (PDF) 15-0863 (*б*).

Электрофизические измерения показывают, что при нанесении суспензии теллурида висмута на подложку со встречно-штыревыми электродами получен резистивный элемент. Вольт-амперная характеристика полученных фоточувствительных элементов (рис. 3) в целом имеет линейный характер в диапазоне

напряжений 0÷5 В, при больших напряжениях на ВАХ наблюдается нелинейность которая характерна для образцов теллурида висмута полученных методом эксфолиации [21]. В целом, при записи темновых ВАХ для всех образцов при комнатной температуре и температуре жидкого азота наблюдается ожидаемое увеличение сопротивления при охлаждении.

При засветке лазером 650 нм никаких изменений в ВАХ у всех трех образцов не

наблюдалось. При засветке образцов модельным АЧТ наблюдается изменение в ВАХ у образцов после 140 и 180 циклов нанесения, при этом максимальный фототок, вычисленный по разнице между темновым током и током при засветке, зарегистрирован для образца после 180 циклов нанесения при комнатной температуре (рис. 4). Отметим, что при меньшем количестве циклов при комнатной температуре наблюдается меньший фототок.

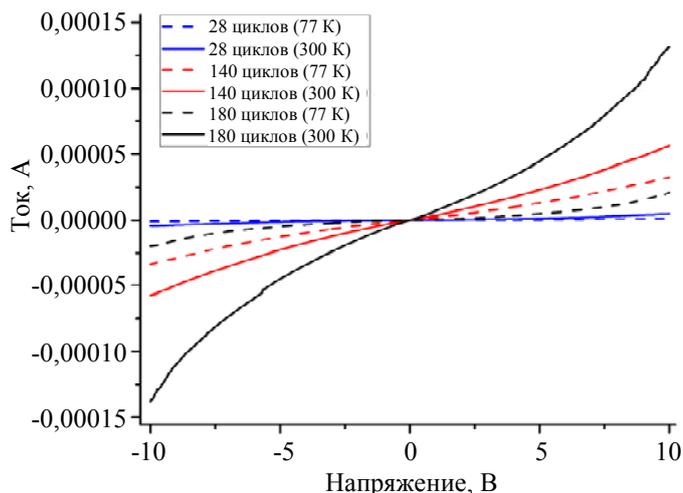


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики, полученных образцов в темновом режиме при температуре жидкого азота (77 К) и комнатной температуре (300 К).

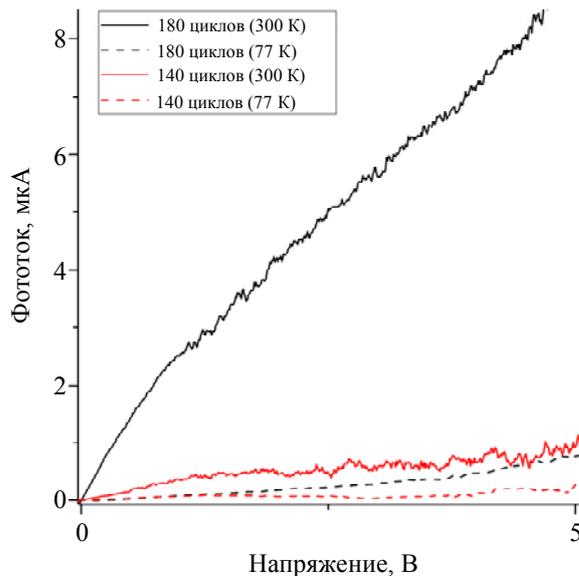


Рис. 4. Фототок образцов при температуре жидкого азота (77 К) и комнатной температуре (300 К).

Наиболее интересным является факт снижения фототока при низких температурах. Как известно для болометрического эффекта изменение электропроводности имеет следующий вид:

$$\Delta G \sim \frac{\partial G}{\partial T} \Delta T \approx \frac{\partial G}{\partial T} \times \frac{P}{C_V},$$

где ΔG – изменение электропроводности вследствие болометрического эффекта; $\partial G/\partial T$ – температурный коэффициент электропроводности материала; P – мощность поглощенного излучения и C_V – теплоемкость материала. А так как теплоемкость является функцией температуры и для большинства веществ подчиняется закону Дебая:

$$C_V \sim T^3,$$

то при снижении температуры должно наблюдаться повышение проводимости и соответственно повышение фототока при засветке, что и описано для образцов теллурида висмута, полученных эпитаксиальным методом, для которых максимум фототока наблюдается в области температур 50–100 К [22]. На образцах, полученных в данной работе, напротив, повышение фототока воспроизводимо наблюдается при повышении температуры (рис. 4). Учитывая вышеизложенное можно заключить, что для полученных фоточувствительных элементов болометрический эффект не является основным при формировании фототока, а механизм фотодетектирования в фоточувствительных элементах на основе массива нанопластинок двумерного теллурида висмута требует дальнейшего изучения.

Заключение

В работе получены тонкие пластинки теллурида висмута толщиной 20–25 атомных слоев и размером 200–300 нм в плоскости. Методом *drop-casting* из пластинок теллурида висмута сформированы фоточувствительные элементы резистивного типа, продемонстрировавшие фотоотклики на излучение модельного АЧТ. Полученные образцы демонстрируют нехарактерное для болометров увеличение фототока при повышенных температурах.

Исследование выполнено

при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-20080, а также при частичной поддержке Правительства Российской Федерации (номер соглашения 074-02-2018-286).

ЛИТЕРАТУРА

1. Koppens F. H. L., Mueller T., Avouris P., Ferrari A. C., Vitiello M. S., Polini M. // Nat. Nanotechnol. 2014. Vol. 9. № 10. P. 780.
2. Пономаренко В. П., Попов В. С., Попов С. В., Чепурнов Е. Л. // Успехи прикладной физики. 2019. Т. 7. № 1. С. 10.
3. Пономаренко В. П., Попов В. С., Попов С. В. // Успехи прикладной физики. 2020. Т. 8. № 1. С. 33.
4. Wang P., Xia H., Li Q., Wang F., Zhang L., Li T., Martyniuk P., Rogalski A., Hu W. // Small. 2019. Vol. 15. № 46. P. 1904396.
5. Liao W., Huang Y., Wang H., Zhang H. // Appl. Mater. 2019. Vol. 16. P. 435.
6. Livache C., Martinez B., Goubet N., Ramade J., Lhuillier E. // Front. Chem. 2018. Vol. 6. № November. P. 1.
7. Shuklov I. A., Razumov V. F. // Russ. Chem. Rev. 2020. Vol. 89. № 3. P. 379.
8. Han J., Wang J. // Chinese Phys. B. 2019. Vol. 28. № 1. P. 017103.
9. Jariwala D., Marks T. J., Hersam M. C. // Nat. Mater. 2017. Vol. 16. № 2. P. 170.
10. Gibson A. F., Moss T. S. // Proc. Phys. Soc. Sect. A. 1950. Vol. 63. P. 176.
11. Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы. – М.-Л.: Изд-во Акад. наук СССР, 1956.
12. Wright D. A. // Nature. 1958. Vol. 181. № 4612. P. 834.
13. Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C. // Nat. Phys. 2009. Vol. 5. № 6. P. 438.
14. Chen Y. L., Analytis J. G., Chu J.-H., Liu Z. K., Mo S.-K., Qi X. L., Zhang H. J., Lu D. H., Dai X., Fang Z., Zhang S. C., Fisher I. R., Hussain Z., Shen Z.-X. // Science. 2009. Vol. 325. № 5937. P. 178.
15. Wang Q., Wang F., Li J., Wang Z., Zhan X., He J. // Small. 2015. Vol. 11. № 36. P. 4613.
16. Pirralho M. J. P., Peres M. L., Fornari C. I., Holgado D. P. A., Pena F. S., Nakamatsu S., Rappl P. H. O., Abramof E., Soares D. A. W. // Appl. Phys. Lett. 2019. Vol. 114. № 11. P. 112101.
17. Park D., Jeong K., Maeng I., Kim D., Kwon H., Hong S., Kim J., Kee C., Kang C., Cho M. // Adv. Opt. Mater. 2019. Vol. 7. № 19. P. 1900621.
18. Sharma A., Senguttuvan T. D., Ojha V. N., Husale S. // Sci. Rep. 2019. Vol. 9. № 1. P. 3804.
19. Liu J. L., Wang H., Li X., Chen H., Zhang Z. K., Pan W. W., Luo G. Q., Yuan C. L., Ren Y. L., Lei W. // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 798. P. 656.
20. Zhang Y., You Q., Huang W., Hu L., Ju J., Ge Y., Zhang H. // Nanoscale Adv. 2020. Vol. 2. № 3. P. 1333.
21. Teweldebrhan D., Goyal V., Balandin A. A. // Nano Lett. 2010. Vol. 10. № 4. P. 1209.
22. Kang T.-T., Chen P.-P. // J. Appl. Phys. 2019. Vol. 126. № 8. P. 083103.

PACS: 81.07.-b

Obtaining of two-dimensional bismuth telluride based photosensitive elements and their current-voltage characteristics

V. S. Popov^{1,2}, A. V. Egorov², and V. P. Ponomarenko^{1,2}

¹ Moscow Institute of Physics and Technology
9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia

² Orion R&P Association, JSC
9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia

Received October 05, 2020

This paper is devoted to the manufacturing and studying of the properties of photosensitive elements based on bismuth telluride. 2D- bismuth telluride suspensions in organic solvent without

additional surfactants were obtained by liquid exfoliation. The two-dimensional sheets in suspension has an average size 200–300 nm with a thickness of 2–2.5 nm. Resistive photosensitive elements were manufactured by dropcasting. The photoresponses of sensitive elements was studied at room temperature and liquid nitrogen temperature.

Keywords: bismuth telluride, 2D nanostructures, photodetector.

REFERENCES

1. F. H. L. Koppens, T. Mueller, P. Avouris, A. C. Ferrari, M. S. Vitiello, and M. Polini, *Nat. Nanotechnol* **9** (10), 780 (2014).
2. V. P. Ponomarenko, V. S. Popov, S. V. Popov, and E. L. Chepurinov, *J. Comm. Technology and Electronics* **65** (9), 1062 (2020).
3. V. P. Ponomarenko, V. S. Popov, and S. V. Popov, *Usp. Prikl. Fiz.* **8** (1), 33 (2020).
4. P. Wang, H. Xia, Q. Li, F. Wang, L. Zhang, T. Li, P. Martyniuk, A. Rogalski, and W. Hu, *Small* **15** (46), 1904396 (2019).
5. W. Liao, Y. Huang, H. Wang, and H. Zhang, *Appl. Mater.* **16**, 435 (2019).
6. C. Livache, B. Martinez, N. Goubet, J. Ramade, and E. Lhuillier, *Front. Chem.* **6** (November), 1 (2018).
7. I. A. Shuklov and V. F. Razumov, *Russ. Chem. Rev.* **89** (3), 379 (2020).
8. J. Han and J. Wang, *Chinese Phys. B.* **28** (1), 017103 (2019).
9. D. Jariwala, T. J. Marks, and M. C. Hersam, *Nat. Mater.* **16** (2), 170 (2017).
10. A. F. Gibson and T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. Sect. A.* **63**, 176 (1950).
11. A. F. Ioffe, *Semiconductor thermoelements.* (Publishing Acad. Sciences of the USSR, Moscow-Leningrad, 1956).
12. D. A. Wright, *Nature* **181** (4612), 834 (1958).
13. H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, *Nat. Phys.* **5** (6), 438 (2009).
14. Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Science* **325** (5937), 178 (2009).
15. Q. Wang, F. Wang, J. Li, Z. Wang, X. Zhan, and J. He, *Small* **11** (36), 4613 (2015).
16. M. J. P. Pirralho, M. L. Peres, C. I. Fornari, D. P. A. Holgado, F. S. Pena, S. Nakamatsu, P. H. O. Rappl, E. Abramof, and D. A. W. Soares, *Appl. Phys. Lett.* **114** (11), 112101 (2019).
17. D. Park, K. Jeong, I. Maeng, D. Kim, H. Kwon, S. Hong, J. Kim, C. Kee, C. Kang, and M. Cho, *Adv. Opt. Mater.* **7** (19), 1900621 (2019).
18. A. Sharma, T. D. Senguttuvan, V. N. Ojha, and S. Husale, *Sci. Rep.* **9** (1), 3804 (2019).
19. J. L. Liu, H. Wang, X. Li, H. Chen, Z. K. Zhang, W. W. Pan, G. Q. Luo, C. L. Yuan, Y. L. Ren, and W. Lei, *J. Alloys Compd.* **798**, 656 (2019).
20. Y. Zhang, Q. You, W. Huang, L. Hu, J. Ju, Y. Ge, and H. Zhang, *Nanoscale Adv.* **2** (3), 1333 (2020).
21. D. Teweldebrhan, V. Goyal, and A. A. Balandin, *Nano Lett.* **10** (4), 1209 (2010).
22. T.-T. Kang and P.-P. Chen, *J. Appl. Phys.* **126** (8), 083103 (2019).