

Фото- и наноэлектроника на основе двумерных 2D-материалов (обзор)

(Часть III. Фотосенсоры на основе графена, графеноподобных и родственных моноатомных 2D-наноматериалов)

В. С. Попов, В. П. Пономаренко, С. В. Попов

Описаны механизмы возникновения фотосигналов, архитектура и основные параметры фотосенсоров на основе моноатомных 2D-материалов элементов III, IV, V и VI групп главных подгрупп таблицы Менделеева, таких как графен и графеноподобные материалы, силицен, германен, черный фосфор, твердые растворы черный фосфор-мышьяк, антимонен, висмутен, теллулен, борофен и гетероструктуры, содержащие 2D-материалы, в том числе совместно с другими материалами пониженной размерности, а также фотосенсоры с использованием плазмонных наноантенн.

Ключевые слова: 2D-наноструктура, графен, силицен, черный фосфор, фосфорен, антимонен, висмутен, теллулен, борофен, фторографен, Ван дер Ваальсовы гетероструктуры, гетероструктура, плазмонные антенны.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-2-144-169

1. Введение

В последние несколько десятилетий основная часть разработок в области приёмников электромагнитного излучения инфракрасного диапазона была посвящена улучшению архитектуры фотоприёмных устройств и по-

иску новых подходов к обработке фотосигналов и изображений, снижению стоимости, энергопотребления и габаритов. В части же химии и технологии синтеза фоточувствительных материалов наибольшее внимание уделялось оптимизации технологии материалов на основе известных составов и соединений, таких как кремний, германий, антимонид индия, твердые растворы теллуридов кадмия и ртути, и арсенидов индия и галия и т. д. [1, 2]. Работы по улучшению фотоприёмников во многом ограничиваются физическими свойствами, накладываемыми уже используемыми и широко известными чувствительными материалами. Поиск и развитие новых фоточувствительных материалов и структур открывает широкие возможности для развития фотосенсорики. Однако, с точки зрения промышленного внедрения переход на новые фоточувствительные материалы является наиболее затратным этапом технологии производства, так как требует значительных средств на смену оборудования и времени на отладку технологии. Следовательно, целесообразность тако-

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

E-mail: popov.vs@mipt.ru

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

Попов Сергей Викторович³, зам. ген. директора, д.т.н., доцент.

¹ АО «НПО «Орион».

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

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет).

Россия, 141701, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

³ АО «Швабе».

Россия, 129366, Москва, Проспект Мира, 176.

Статья поступила в редакцию 09 марта 2022 г.

© Попов В. С., Пономаренко В. П., Попов С. В., 2022

го внедрения должна быть подтверждена значимыми преимуществами новых материалов и структур.

В настоящее время большое внимание исследователей привлечено изучению возможностей наноструктурирования материалов и использованию 0D-, 1D- и 2D-наноматериалов и структур на их основе в качестве новых фотосенсорных материалов [3]. За последние 18 лет прошедшие с момента экспериментального открытия двумерной аллотропной модификации углерода – графена были получены двумерные материалы 15 элементов IIIa, IVa, Va, VIa групп периодической системы Менделеева. Подробному обобщению свойств различных двумерных материалов и их применению в нанoeлектронике посвящены работы [4, 5]. Детальные обзоры свойств и перспектив применения монокристаллических 2D-материалов в различных отраслях проведены в [6, 7]. Наиболее изученными из монокристаллических двумерных материалов являются графен и родственные графену материалы на основе углерода [8], однако, значительные успехи уже достигнуты и для 2D-материалов на основе других элементов, в частности, слоистой аллотропной модификации фосфора (черного фосфора), благодаря высокой подвижности носителей заряда и широким возможностям управления шириной запрещенной зоны, а также анизотропии свойств [3, 4]. Согласно расчётам и практическим результатам опубликованным в литературе двумерные фоточувствительные материалы открывают возможности создания нового класса неохлаждаемых фотоприёмных устройств на средний и дальний ИК-диапазоны [11], устройств с перестраиваемой спектральной чувствительностью [12], а также гибких фоточувствительных элементов [13].

В низкоразмерных материалах вследствие малого количества атомов и геометрических размеров порядка нескольких межатомных расстояний в одном или нескольких измерениях, меньших длины свободного пробега электрона, наличия ловушек и разупорядоченность оказывают существенное влияние на электронные свойства. Такое влияние должно существенно сказаться и на подходах к конструированию фотоприемников и, в том числе, подходах к проведению измерений харак-

теристик фотоприемников на основе наноразмерных материалов. Хотя ключевые характеристики фотоприемников такие как мощность эквивалентная шуму (NEP), соотношение сигнал-шум (SNR), удельная обнаружительная способность (D^*) и чувствительность (R) применяются и для фотоприемников на 2D-наноструктурах [14], однако такие параметры, как спектр шума, интенсивность регистрируемого излучения и фона, зависимость чувствительности от частоты модуляции требуют большего внимания при проведении измерений во избежание значительных завышений, в частности, значений D^* . Рост числа публикаций с необычно высокими значениями D^* привел к необходимости дополнительного уточнения методик измерения характеристик фотоприемников на новых материалах, опубликованного в Nature Photonics в 2019 году [15].

По принципу действия приемники оптического излучения, как известно, делятся на тепловые и фотонные. Существует ряд классических конструкций и архитектур фотонных чувствительных элементов на которых строятся практически все виды фотоприемников, используемых как в инфракрасной, так и в ультрафиолетовой и видимой областях электромагнитного излучения. На основе фоторезисторов конструировались одноплощадочные фотоприемники и линейки фотоприемников, в литературе также описаны примеры матриц фоторезисторов. Например, современная матрица последнего поколения на основе квантовых ям GaAs-AlGaAs (QWIP) представляет из себя массив фоторезисторов. Фотодиоды могут строиться как на гомо- ($p-n$), так и на гетеропереходах различного типа ($P-n$, $N-p$, $P-p$, $n-N$), барьерах Шоттки, гомо- и гетеропереходах со структурой $p-i-n$, бариодных гетеросистемах и т. п. [1]. На основе фотодиодов построена большая часть современных матричных фотоприемников. В опубликованных последнее время работах по фотоприемникам на основе 2D-наноструктур многие из авторов используют фотосенсорные элементы выполненные по схеме полевого фототранзистора [16].

Показательно, что на интенсивные исследования фотосенсорных свойств слоистых и двумерных 2D-материалов и структур начали

обращать внимание не только академические коллективы из университетов [17] и исследовательских институтов [18], но также и R&D центры высокотехнологичных компаний, в том числе IBM [19–21]. Многие разработки материалов с ограниченной размерностью в настоящее время поддерживаются промышленными компаниями, например, LG Display [22]. В последнее время начали появляться работы, посвященные встраиванию 2D-наноматериалов в промышленную технологию кремниевых 3D-структур, в том числе для создания матричных фоточувствительных элементов [23]. Подробному рассмотрению технологических вопросов при создании фотоприемников на основе двумерных наноструктур посвящена работа [24].

Результаты исследований по созданию фотосенсорики на основе 2D-наноматериалов и структур в отечественной литературе освещены недостаточно. В иностранной литературе описанию свойств монокристаллических 2D-материалов и Ван дер Ваальсовых гетероструктур на их основе перспективных для создания фотодетекторов посвящены работы [6, 7, 25–28]. Вместе с тем высокие темпы развития данной области знания требуют постоянного обобщения и критического анализа новых и ранее опубликованных данных для оценки перспектив промышленного применения 2D-материалов.

Настоящая статья является третьей частью обзора «Фото- и наноэлектроника на основе двумерных 2D-материалов» и посвящена достигнутому на сегодняшний день успехам в области создания и исследования фоточувствительных элементов на основе монокристаллических 2D-наноматериалов и структур на их основе.

2. Фотодетекторы на основе графена и графен содержащих структур

Фотосенсоры и механизмы фотодетрирования в графене и графеноподобных материалах

Благодаря особенностям своего строения графен, как известно, обладает рядом уникальных физических характеристик [4]. Свободно вывешенные монослой графена при низких температурах обладают подвижностью

носителей порядка $(1-2) \times 10^6 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. С повышением температуры графеновые слои могут иметь меньшую подвижность носителей и в зависимости от количества слоёв, метода получения и типа подложки значения могут отличаться на порядки от 10^2 до $10^5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [4].

В ряде работ, проведенных под руководством Нобелевских лауреатов Гейма и Новоселова, обращается внимание на возможности применений графена в различных областях науки и техники [17], в том числе в оптоэлектронике. В ставшей уже классической работе [29] расчетным методом и экспериментально показано, что монослой графена поглощает около 2,3 % падающего излучения в диапазоне от 0,25 до 2,5 мкм, при этом поглощение не зависит от длины волны. Кроме того, была продемонстрирована возможность управления коэффициентом отражения при приложении поля как на однослойном, так и на двухслойном графене [18]. Важной стадией для перехода к созданию фотосенсоров на основе графена стало исследование механизмов возникновения фотосигнала в фоточувствительных элементах различных конструкций на основе графена [17–35]. Ниже результаты этих работ будут рассмотрены более подробно.

Уже первые работы по изучению фотосенсорных свойств графена продемонстрировали заметное влияние материала контактов, наносимых на двумерный материал при измерениях фотосигналов [30]. В работе [31] показано, как само наличие металлических контактов стока и истока в транзисторных структурах (рис. 1) вызывает изменение типа проводимости в листе графена и возникновение $p-n$ -перехода без формального изменения химического состава графенового листа.

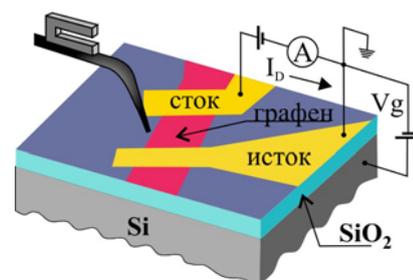


Рис. 1. Полевой транзистор на основе графена [31]

При взаимодействии графена с металлами в зависимости от природы металла могут про-

исходить различные искажения зонной структуры графена [32]. В случае металлов, обеспечивающих сильное взаимодействие с графеном, таких как Co, Ni и Pd, зонная структура графена полностью меняется. В случае металлов более слабо взаимодействующих с графеном (Al, Cu, Ag, Au и Pt) происходит сдвиг уровня Ферми относительно точки Дирака. Для ряда металлов, например, Al, Cu и Ag, происходит сдвиг уровня Ферми вверх, что соответствует перетеканию электронов из металла в графен и равнозначно *n*-допированию. Для другой группы металлов, например, Au и Pt, происходит сдвиг уровня Ферми вниз, что соответствует противоположному переходу электронов из графена в металл, следовательно, повышению концентрации дырок в графене, что отвечает *p*-допированию. Причины различия в типах допирования складываются из двух составляющих: а) разницы в работе выхода электрона для металла и графена (аналогично барьеру Шоттки); б) вкладу химического взаимодействия между металлом и графеном. При этом нужно отметить, что тип носителей в самом графене, как однослойном, так и двухслойном, может меняться при приложении поперечного поля, так например в работе [33] при изменении напряжения затвора в фототранзисторе на основе графена от -20 до $+20$ В знак заряда носителей менялся с положительного (дырки) на отрицательный (электроны).

В работе [19] представлены результаты исследования полевого фототранзистора на основе однослойного и двух-трехслойного графена, изготовленного по схеме, показанной на рис. 1. Показано, что детектор дает фотоотклик при различных частотах модуляции оптического излучения (лазер с $\lambda = 1,55$ мкм) как при низких частотах (от немодулированного облучения до частот 100 Гц), так и при высоких (от 10 МГц до 40 ГГц). Фотогенерация носителей преимущественно происходит в области с наибольшей напряженностью поля. При малых напряжениях на затворе наибольшая напряженность поля создается в области контакта металл-графен. В работе использованы металлические контакты Ti/Pd/Au (0,5/20/20 нм), которые создавали область *p*-типа в графене вблизи контакта. Однако, при больших напряжениях на затворе цен-

тральная часть графенового листа приобретает *n*-тип проводимости, а области в зоне контактов остаются *p*-типа. В результате образуется *p-n-p*-переход и область с большей напряженностью поля смещается в центральную область графенового канала. При этом максимальное значение фототока наблюдалось для наибольшего смещающего напряжения (80 В), а внутренняя квантовая эффективность при этом достигала 6–16 %. Показано, что фототранзистор способен обеспечить фотодетектирование вплоть до частоты 640 ГГц. Рассмотренные в [19] механизмы обеспечивают широкополосное детектирование света даже при нулевом смещении исток-сток. Существенным недостатком является, то что в генерации фототока участвует сравнительно небольшая площадь графена расположенная в области контактов.

В работе [34] исследовался фототранзистор на основе двухслойного графена с несимметричными (выполненными из разных металлов) электродами исток-сток (рис. 2). Electroды изготовлены из Ti/Au (20/25 нм) и Pd/Au (20/25 нм). За счет различного локального допирования графена в результате взаимодействия с титаном и палладием в графеновом транзисторе между стоком и истоком возникает разность потенциала 50 мВ, при этом наблюдается увеличение суммарного фототока. Поскольку, как ранее отмечалось в работах [19, 30], наиболее эффективно фотогенерация носителей происходит в сравнительно узкой области вокруг контактов (на расстоянии около 200 нм). Авторы работы [34] для увеличения площади фотогенерации носителей реализовали систему из массива встречных электродов, расположенных на расстоянии 1 мкм, при ширине каждого электрода 250 нм, суммарная площадь фоточувствительного элемента составила 6×6 мкм². В результате продемонстрировано повышение чувствительности на длине волны 1,55 мкм до значений 6,1 мА/Вт. Кроме того, в работе [34] предложен путь снижения темнового тока в фототранзисторе на двухслойном графене за счет транспортной запрещенной зоны, создаваемой в смещенном двухслойном графене, как описано в [35], при приложении электрического поля перпендикулярно плоскости графена.

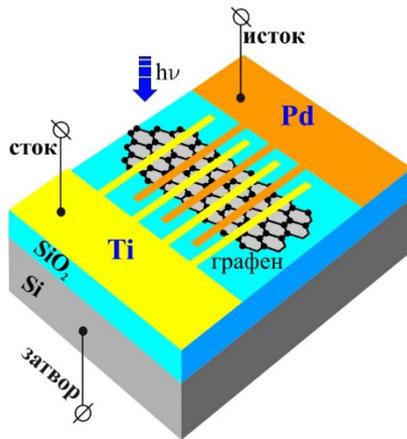


Рис. 2. Схема фототранзистора на основе однослойного графена с несимметричными (выполненными из разных металлов) электродами исток-сток [34]

Таким образом, в фототранзисторных элементах на основе одно- и двухслойного графена возникновение фототока в цепи исток-сток происходит при засветке за счёт возникновения встроенного поля в графене, вследствие взаимодействия графена и материала контактов. Повышение чувствительности и величины фототока возможно при использовании в качестве контактов разных пар металлов, а также путем приложения внешнего электрического поля сонаправленного со встроенным.

Наряду со встроенным полем, возникновение фототока возможно и вследствие показанного в работе [33] фототермоэлектрического эффекта. Такой фототермоэлектрический эффект возникает, например, на границе однослойного и двухслойного графена, где вследствие разницы в плотности состояний возникает разница энтропии. При этом фототермоэлектрический эффект имеет противоположную направленность переноса носителей по сравнению со встроенным полем, возникающим на границе двухслойного и однослойного графена вследствие разницы уровней Ферми. Согласно работе [33], именно фототермоэлектрический эффект является определяющим механизмом для фототока в фоточувствительном элементе на основе структуры однослойный/двухслойный графен.

Воздействие локального электрического поля создаваемого под затвором способно создавать области p - n -перехода как в однослойном, так и в двухслойном графене. Под действием поля в области графена, находящейся

под затвором и отделенной от материала затвора слоем диэлектрика (например, Al_2O_3), происходит изменение знака носителей заряда, на краях затвора формируется p - n -переход.

В работе [36] показано, что фототок, генерируемый на p - n -переходе, является результатом сочетания прямой фотогенерации электронно-дырочных пар в области градиента потенциала и фототермоэлектрического эффекта, при котором электрические поля возникают в результате оптически индуцированных градиентов температуры. Возможность создания области управляемого p - n -перехода позволяет модулировать фотосигнал.

Важно отметить, что ни фототермоэлектрический, ни фотовольтаический механизмы возникновения фотоотклика в графене не ограничены по длине волны, что дает возможность создания широкоспектрального приёмника излучения. Кроме того, возможность создания малоразмерных локальных фоточувствительных областей может обеспечить изготовление фотоприемников с управляемыми по спектральной чувствительности пикселями субмикронных размеров.

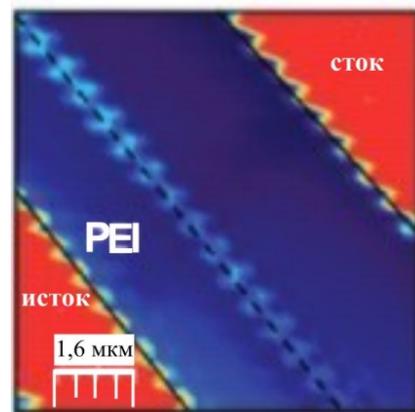


Рис. 3. Оптическая микроскопия в отраженном свете устройства с истоком S и стоком D . Края электродов выделены сплошными линиями. Область с p -легированием расположена в нижнем левом квадрante, и обозначена PEI, как граница раздела между областями, покрытыми ПММА, и областями без покрытия, представлена в виде пунктирной сплошной линии между контактом истока и стока [37]

При химическом допировании поверхности графена происходит формирование p - n -перехода. Например, в полевом фототранзисторе на основе графена, описанном в работе [37], p -область между истоком и стоком (рис. 3) формировали при помощи покрытия

части площади органическим полимером (полиметилметакрилат, PMMA), другую половину площади графена заключенную между стоком и истоком, модифицировали органическим амином (полиэтиленимин, PEI), что обеспечило *n*-легирование. В этом случае при облучении лазером ($\lambda = 0,633$ мкм) также возникают фотовольтаический и фототермоэлектрический эффекты, однако фототок генерируется преимущественно благодаря встроенному полю.

При фторировании поверхности трехслойного графена авторами работы [38] была получена гетероструктура фторографен/графен, поскольку только верхний слой графена подвергся фторированию. А поскольку в данной структуре контакт с Si/Au электродами осуществлялся только с нижним слоем графена такая структура представляет собой двухслойный графен, поверхность которого модифицирована (декорирована) слоем фторографена. Полученная структура показала чувствительность в широком спектральном диапазоне от УФ- до средневолнового ИК-диапазона (0,25–4,3 мкм). Значения удельной обнаружительной способности в коротковолновом и средневолновом ИК-диапазонах при комнатной температуре достигали $1,33 \times 10^{10} \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$ (в англоязычной литературе чаще используется внесистемная единица «Джонс») ($\lambda = 1,3$ мкм) и $1,7 \times 10^9 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$ ($\lambda = 3,4$ мкм), соответственно. Приведенные значения для средневолнового ИК являются рекордными для графен содержащих фотосенсоров в данном спектральном диапазоне. Как указывают авторы фотосигнал в основном формируется за счёт эффекта фотозатвора вследствие захвата электронов на поверхности фторографена, что согласуется со сравнительно низким быстродействием полученного сенсора ($\tau_{\text{нарастания}} / \tau_{\text{затухания}} = 0,08/0,2$ с). Нанесение тонкого слоя оксида алюминия позволило повысить долговременную стабильность фототкликка. Направление декорирования графена различными наноструктурами получило большое распространение и будет подробно рассмотрено ниже.

Важным аспектом, имеющим значение для построения фотодетекторов на графене, является возможность подавления рассеяния энергии, переносимой носителями зарядов, на

решетке [39], а значит создания более эффективных фотодетекторов и солнечных батарей. В графене при этом создается ситуация, когда температура электронов оказывается много выше температуры решетки.

В работе [35] описан фототранзистор (рис. 4), изготовленный с использованием технологического приёма, заключающегося в нанесении на поверхность графена слоя полимерного материала (полигидроксистерен), на который затем методом ALD наносят слой HfO_2 для снижения влияния подложки и контактов на графен. Введение органического слоя перед слоем HfO_2 не только облегчает осаждение диоксида гафния через метильные и гидроксильные группы, содержащиеся в полимере в отличие от инертной поверхности графена, но и сохраняет высокую подвижность носителей и внутренние свойства активного графенового слоя благодаря уменьшению поверхностного фононного и кулоновского рассеяния.

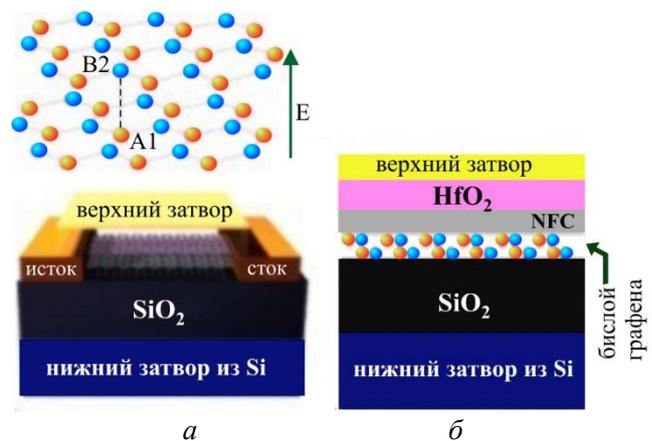


Рис. 4. Структура смещенного двухслойного графена (а) и архитектура полевого транзистора на его основе (б) [35]

Одной из важных характеристик фотоприемника является его быстродействие. Фотототклик трехслойного графена измеренный методом сканирующей фототоковой микроскопии с временным разрешением на длине волны излучения 800 нм демонстрирует время отклика порядка 1,5 пс при комнатной температуре [41].

Одноэлементные фотодетекторы на основе как одинарных графеновых листов, так и тонких слоев графита (2÷40 слоёв) за счёт эффекта увлечения свободных носителей тока фотонами демонстрируют высокое быстродействие

при детектировании когерентного излучения в широком спектральном диапазоне (от видимого до терагерцового) при этом демонстрируемое быстродействие составляет сотни фс [42, 43]. При этом необходимо отметить, что высокие значения быстродействия в указанных экспериментах достигаются при высоких значениях интенсивности света, что будет крайне востребовано в оптоволоконных системах связи где быстродействие имеет определяющее значение. Однако, с точки зрения задач стоящих перед смотрящими системами ИК-диапазона для регистрации слабых сигналов необходимы высокие значения фототока, чувствительности, соотношения сигнал-шум и удельной обнаружительной способности, что в следствие низкого поглощения в тонких слоях остается существенной проблемой.

Значительного повышения фототока и увеличения внешней квантовой эффективности фотоприемников на основе графена можно добиться при использовании концентраторов оптического излучения таких как плазмонные антенны, представляющие собой регулярный массив металлических частиц или структур [40, 44]. Усиление фототока в устройствах с плазмонными антеннами объясняется двумя механизмами. Первый из них связан с локальным усилением электрического поля излучения за счет захвата фотонов плазмонами, которые возбуждаются электромагнитным полем определенной частоты. Второй связан с рассеянием света на наночастицах металла, вследствие чего свет, рассеянный одними частицами, может взаимодействовать с другими по механизму плазмонного усиления. При этом, увеличение размера частиц, а значит и сечения взаимодействия, повышает эффективность усиления на таких концентраторах. При этом спектральная зависимость максимума длины волны усиления света также связана с размером частиц.

В работе [40] показано, что усиление света происходит в непосредственной близости от слоя металлических частиц – плазмонных антенн (рис. 5). При этом, средняя интенсивность света довольно быстро уменьшается с увеличением расстояния от плоскости наночастиц, что наиболее заметно при использовании в качестве антенн массива частиц меньшего размера. Очевидно, что использование тонкого фоточувствительного слоя, такого как

монослой графена, размещенного в непосредственной близости от плазмонных наноструктур, может обеспечить максимальный эффект усиления.

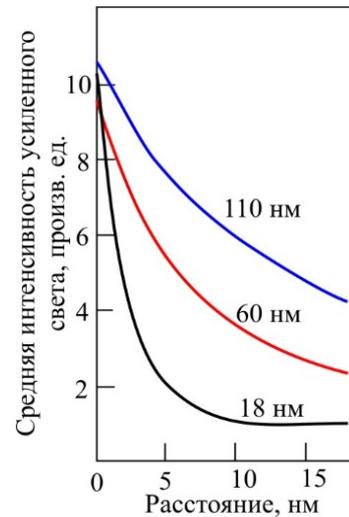


Рис. 5. Средняя интенсивность усиленного света в зависимости от расстояния до плоскости массива наночастиц с различными размерами наночастиц [40]

В случае сочетания в архитектуре детектора графена и плазмонных антенн имеет место ещё один механизм усиления [44], возникающий когда плазмонные антенны располагают между слоев графена (рис. 6), при этом фототок генерируется за счёт распада плазмона на поверхности антенны и переноса возникших при этом горячих электронов индуцированных плазмонами с антенны на графен. Этот механизм имеет место наряду с механизмом, связанным с усиленным возбуждением собственных электронов в графене за счёт ближнего поля плазмонной антенны. Наноантенны расположенные между двумя слоями графена позволяют увеличить фототок до 800 % в видимой и ИК-области по сравнению с графеновым приемником той же конфигурации без антенн. При этом внутренняя квантовая эффективность такой системы доходит до 20 % [40]. Одновременное использование антисимметричных контактов и плазмонных антенн демонстрирует значительное (более 400 %) усиление фототока при засветке лазером графена с нанесенными плазмонными антеннами (золото, 18 нм) в области вблизи металла с меньшей работой выхода (рис. 7) [40].

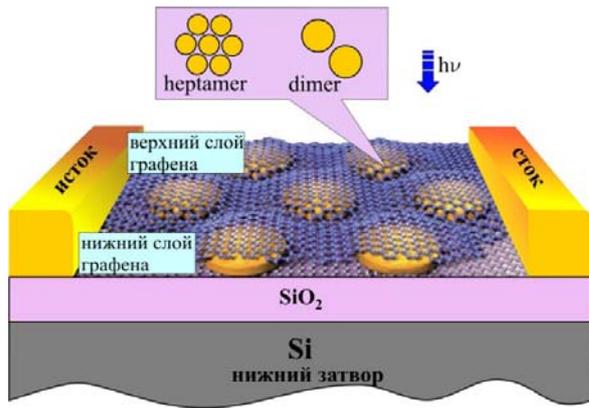
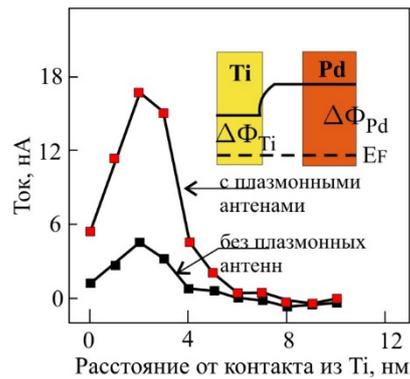
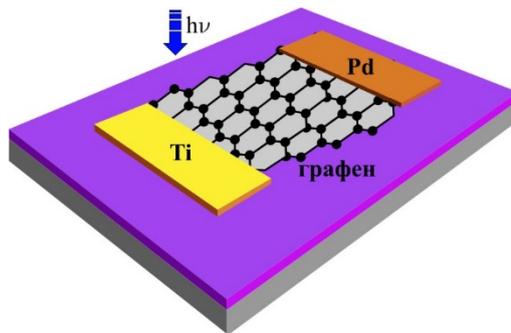


Рис. 6. Архитектура фототранзистора с плазмонными антеннами, расположенными между слоями графена [44]



а

б

Рис. 7. Фотодетектор на основе графена с антисимметричными контактами (Ti и Pd) и плазмонными антеннами: а – архитектура детектора; б – профиль фототока при сканировании лазерным лучом, по оси абсцисс приведено расстояние от контакта из Ti [40]

Фотосенсоры на основе гибридной структура графена декорированного другими наноматериалами

Как было указано выше, малый коэффициент поглощения излучения в отсутствие механизмов усиления фототока ограничивает амперваттную чувствительность фотосенсорных устройств на основе графена величиной порядка 10^{-2} А/Вт. Наличие механизма усиления фототока в транзисторных структурах на основе 2D-материалов способно существенно повысить амперваттную чувствительность и обнаружительную способность. Например, в фототранзисторе с полевым электродом из коллоидных квантовых точек CdS-CdSe (структура «ядро-оболочка») в 2011 году был реализован коэффициент усиления порядка 10^3 , амперваттная чувствительность $\sim 10^2$ А/Вт [45], что, однако, существенно уступало значениям чувствительности, полученным к тому времени для приборов на основе объемных полупроводниковых кристаллов. Причина за-

ключалась в недостаточно высокой подвижности носителей зарядов в канале транзистора, которая для прибора описанного в работе [45] не превышала $15 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Впервые сочетание высокой подвижности электронов и дырок в графеновых слоях (в них она может достигать значения $6 \times 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при комнатной температуре [4]) и механизма усиления фототока в транзисторных структурах при одновременно высоком поглощении, обусловленном коллоидными квантовыми точками (ККТ), было реализовано в работе [46]. Коллоидные квантовые точки на основе PbS наносили на поверхность однослойного графена в фототранзисторе между истоком и стоком (рис. 8а). Поглощение света и фотогенерация электрон-дырочных пар происходит в нанокристаллах квазиульмерных квантовых точек. Затем электроны и дырки разделяются на барьере, возникающем вследствие разности работ выхода на границе квантовых точек и графена. Приложение потенциала к затвору

приводит к рекомбинации фотогенерированных дырок с электронами на поверхности графена и захвату фотогенерированных электронов на квантовых точках. Пока квантовые точки остаются отрицательно заряженными, дырки в листе графена рециркулируют, что приводит к усилению фототока. Поскольку непосредственный контакт электродов при этом осуществлялся только с графеном, то квантовые точки играют роль декорирующих графен объектов модифицирующих его характеристики.

Использование коллоидных квантовых точек на основе кремния допированного бором для нанесения на поверхность графена в фототранзисторной структуре, аналогичной описанной выше, позволило авторам [47] получить чувствительность в широком спектральном диапазоне от 0,375 до 3,9 мкм (табл. 1). При этом обнаружительная способность в данной

структуре достигала $10^{13} \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$ на длине волны 1,47 мкм. К существенным недостаткам данного фототранзистора можно отнести длительное время затухания сигнала составляющего от 3 до 8,5 с.

Авторы работы [58], заменив квантовые точки в области между стоком и истоком в структуре описанной выше, на чешуйки двумерного дисульфида молибдена (рис. 8б), также смогли повысить характеристики полевого фототранзистора на основе графена. Аналогично описанному выше механизму, фотовозбужденные электроны захватываются слоем MoS_2 .

Благодаря высокой подвижности в графене фотовозбужденные дырки могут многократно циркулировать через внешнюю цепь под действием напряжения смещения, прежде чем они рекомбинируют с фотовозбужденными электронами, что в итоге также приводит к усилению фотоотклика фототранзисторе.

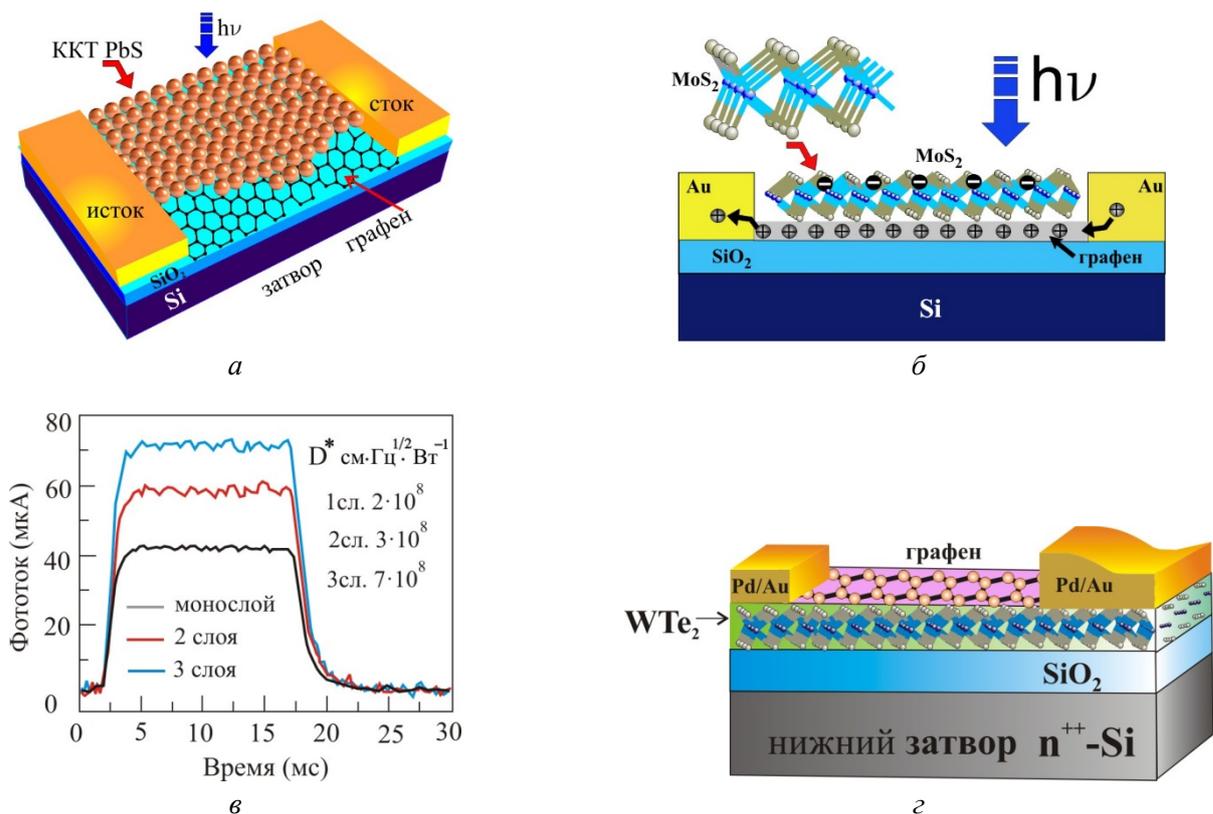


Рис. 8. а – фототранзистор на основе графена декорированного квантовыми точками сульфида свинца [46]; б – фототранзистор на основе графена декорированного двумерными листами дисульфида молибдена [58]; в – фотосенсорный отклик в зависимости от толщины слоя графена в структуре декорированной Ti_2O_3 [48]; г – структура фототранзистора в которой графен декорирован WTe_2 со стороны подложки [59]

Таблица 1

Основные свойства фотосенсоров на основе графена и графен содержащих структур при комнатной температуре

Материал	Конструкция (последовательность слоев)	Размер ФЧЭ	Спектральный диапазон, мкм	Чувствительность, А/Вт	D^* , $\text{Вт}^{-1} \text{Гц}^{1/2} \text{см}$ (или соотношение сигнал:шум)	$T_{\text{парасития}} / T_{\text{загруженность}}$ МКС	Ссылка, год
Фотосенсоры на основе графена							
Графен (2 сл., микромех. рассл.)	<u>Фототранзистор (FET)</u> Подложка Si(p-тип)/SiO ₂ (300 нм) / конт. не симметр: Au(25 нм)/Ti(20 нм) – Au(25 нм)/PD(20 нм)	6×6 мкм ²	1,55	6,1×10 ⁻³	–	–	[34] 2010
	<u>Фототранзистор (FET)</u> Подложка Si/SiO ₂ (285 нм) / конт. симметр. Ti/Au / графен/ НЧ Ti ₂ O ₃	–	4,5 10	~10 300	– 7×10 ⁸	– 1,2×10 ³ / 2,6×10 ³	[48] 2018
Гибридные структуры на основе графена декорированного другими материалами							
Фторографен (1 сл., фторир. в плазме SF ₆) / Графен (2 сл. CVD)	<u>Фототранзистор (FET)</u> Подложка Si(p-тип)/SiO ₂ (100 нм) / графен/фторографен/ конт. симметр. Cr/Au/	150×50 мкм ²	0,25–4,3	1,4×10 ³ (0,255 мкм) 0,5×10 ³ (0,532 мкм) 1,6×10 ² (1,319 мкм) 25,7 (3,4 мкм)	4,43×10 ¹⁰ (0,255 мкм) 2,4×10 ¹⁰ (0,532 мкм) 1,33×10 ¹⁰ (1,319 мкм) 1,7×10 ⁹ (3,4 мкм)	8×10 ⁴ / 2×10 ⁵	[38] 2017
	<u>Фототранзистор (FET)</u> Подложка Si/SiO ₂ (285 нм) / MoS ₂ /WS ₂ / графен / конт. симметр. Ni (10 нм)/Au (50 нм)	6 мкм ²	0,851	4,4×10 ⁶	6,12×10 ¹⁰	2×10 ⁻⁴	[49] 2019
Графен / нано диски WS₂ (4–5 ×200–400 нм)	<u>Фототранзистор (FET)</u> Подложка Si/SiO ₂ / графен / WS ₂ / конт. симметр. Ti (10 нм)/Au (40 нм)	–	0,55	6,4	2,8×10 ¹⁰	10×10 ³ / 20×10 ³	[50] 2019
Графен (моносл., CVD) / Si ККТ (p-тип)	<u>Фототранзистор (FET)</u> Подложка Si(p-тип)/SiO ₂ (300 нм) / конт. симметр. Cr/Au / графен/ Si ККТ	3×10 мкм ²	1,47 1,87 3,0	10 ⁹ ~8×10 ⁸ 10 ²	10 ¹³ ~5×10 ¹² 10 ⁵	– – –3,4÷9,0×10 ⁶	[47] 2017
	<u>Фоторезистор</u> Подложка стекло/ Графен / PbI ₂ / конт. симметр. Au	~50×100 мкм ²	белый свет	0,11	(600)	18/50	[51] 2019
Графен (моносл., CVD) / Si монокрист. (p-тип)	<u>Фотодиод Шоттки (с резонатором Фабри-Перо)</u> конт. Cr (3 нм)/ Au (50 нм)/ Al/ Подложка Si (p-тип, 200 мкм) / Графен / конт. Cr (3 нм)/ Au (50 нм)	3,14×10 ⁻⁴ см ²	1,55	0,25	5,1×10 ⁷	~1,35×10 ⁻³	[52] 2017

Окончание табл. 1

Материал	Конструкция (последовательность слоев)	Размер ФЧЭ	Спектральный диапазон, мкм	Чувствительность, А/Вт	D^* , $\text{Вт}^{-1}\text{Гц}^{1/2}\text{см}$ (или соотношение сигнал/шум)	$T_{\text{парасистия}} / T_{\text{заглушения}}$ МКС	Ссылка, год
Гетероструктуры на основе графена и других материалов							
Графен (3 сл., CVD) / WS₂ (2 нм сульфидиз.)	<u>Фототранзистор (FET)</u> Подложка (Засветка со стороны подложки)/ Al ₂ O ₃ /графен(Au) / WS ₂ (Au)/ AlO _x /затвор. Al	250× 80 мкм ²	0,532	4,0 (при 0,5 мВт/см ²)	5,7×10 ¹⁴	~10 ⁶	[53] 2017
Графен/ SnS₂/ графен	<u>Фототранзистор</u> Подложка Si(p-тип) /SiO ₂ (300 нм) / конт. симметр: Cr (10 нм)/ Au (80 нм)/ графен/ SnS ₂	1×25 мкм ²	0,532	20 (при 171 мВт/см ²)	3,5×10 ¹⁴	5	[54] 2018
Черный фос- фор (23 нм)/ h-BN (4 нм) / графен (1,2 нм) (микромех. рассл.)	<u>Фотодиод</u> Подложка Si/SiO ₂ (100 нм) / конт. симметр: конт. Ti (5 нм)/ Au (35 нм)/ симметр. графен/ SnS ₂	–	4	40×10 ⁻⁶	1,02×10 ⁹	–	[55] 2019
Bi₂Se₃ (25 QL, МЛЭ)/ графен (CVD)	<u>Фотодиод</u> Подложка сапфир / Bi ₂ Se ₃ /графен / конт. симметр: конт. Cr (5 нм)/ Au (50 нм)	43×45 мкм ²	3,5	1,97	1,7×10 ⁹	4	[56] 2017
3D графен (350 нм)/ Si (150 нм)	<u>Фотодиод</u> Подложка Si/SiO ₂ (150 нм) /Si /3D графен / конт. симметр: конт. Ti (10 нм)/ Au (50 нм)	–	0,44– 1,55	27,4 (при 19 мВт/см ²)	1,37×10 ¹¹ (1,55 мкм)	212 / 242	[57] 2021

При замене кремниевой подложки со слоем SiO₂ на гибкую подложку из полиэтилен-терефталата (PET), фототранзистор в целом имеет сравнимые характеристики, однако по времени отклика уступает образцам полученным на кремнии со слоем диэлектрика. Причинами этого, по мнению авторов работы [58], является избыточное число ловушек на поверхности MoS₂, выращенного методом CVD. Тем не менее, предложенный подход позволяет создавать матрицы фототранзисторов на гибких подложках, а дальнейшие работы по модификации поверхности должны позволить контролировать число ловушек на поверхности.

Использование наночастиц Ti₂O₃ для нанесения на поверхность графена в обсуждаемой фототранзисторной структуре позволила создать авторам работы [48] фотосенсор чувствительный в средневолновом (4,0–7,0 мкм)

и длинноволновом (9,75–10,48 мкм) ИК-диапазонах. Крайне интересным является демонстрация зависимости характеристик фотосенсора при детектировании длинноволнового ИК-излучения приведенная авторами этой работы (рис. 8в). Использование трехслойного графена по сравнению с моно- и бислоем даёт наибольший по величине фотоотклик и наибольшую обнаружительную способность ($7 \times 10^8 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$) уже при комнатной температуре. Кроме того, авторы отмечают что получаемые слои графена имеют *p*-тип проводимости вследствие сорбции влаги.

Влияние сорбции кислорода на фотоклик при засветке в УФ-диапазоне фототранзистора аналогичной конструкции, в котором на поверхность графена наносятся ККТ ZnO обсуждается и авторами работы [60]. Адсорбция кислорода происходит на ККТ ZnO и приводит к лучшему разделению носителей на обра-

зовавшихся адсорбированных ионах кислорода, инжектированные в графен носители заряда при этом меняют транспортные свойства графена.

Обращенная структура (рис. 8з), в которой однослойный графен по сути декорирован WTe_2 со стороны подложки исследована в работе [59]. На подзатворный диэлектрик сперва наносили 2D «чешуйку» WTe_2 и только поверх него однослойный графен, Pd/Au электроды истока и стока наносили на поверхность графена. Структура интересна тем, что теллурид вольфрама относится к полуметаллам Вейля [61], таким образом вся гетероструктура состоит из полуметаллов. При таком декорировании графена с помощью WTe_2 несмотря на полностью полуметаллическую природу гетероструктуры наблюдается увеличение фотосигнала по сравнению с чистым графеном. По всей видимости межфазные эффекты могут эффективно разделять фотоиндуцированные электронно-дырочные пары и приводить к усилению фототока, как за счет фотоэлектрического, так и фототермоэлектрического эффектов.

Более сложную гетероструктуру графен/ WS_2/MoS_2 , в которой происходит декорирование графена со стороны подложки, предлагают в работе [49]. Удельная обнаружительная способность фотосенсора составила $6,12 \times 10^{10} \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$ в ближнем ИК-диапазоне (0,85 мкм).

Анализ вышеописанных структур приводит к заключению, что фотодетектор не пред-

ставляет собой гетероструктуру, так как металлические электроды находятся в непосредственном контакте только с графеном. Декорирование графена дисульфидом молибдена играет роль схожую с поверхностным допированием. Как следует из экспериментальных результатов работы [58], такой приём модификации графена оказывается эффективным.

Подход сочетающий декорирование графена 2D халькогенидами переходных металлов и усиление поглощение за счёт плазмонного резонанса реализован в работе [50]. В качестве плазмонных концентраторов в работе использованы нанодиски WS_2 толщиной 4–5 нм и имеющие латеральные размеры 200–400 нм.

На рис. 9а–б показана архитектура фототранзистора с верхним полевым электродом, полевым канал которого представлял собой слой графена, полученного путем микромеханического расщепления и функционализированного коллоидными квантовыми точками PbS. После распада экситона, родившегося в ККТ в результате поглощения излучения, фотодырки переходят в графен, где высокая подвижность ($\sim 10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) обеспечивает значение коэффициента усиления фототока порядка 10^8 . При этом амперваттная чувствительность достигает величины $\sim 10^7 \text{ А/Вт}$ для ККТ с пиком экситонного поглощения на длине волны $\lambda = 0,95 \text{ мкм}$, а для ККТ с пиком экситонного поглощения на длине волны $\lambda = 1,45 \text{ мкм}$ величина амперваттной чувствительности составила $\sim 10^6 \text{ А/Вт}$ [63].

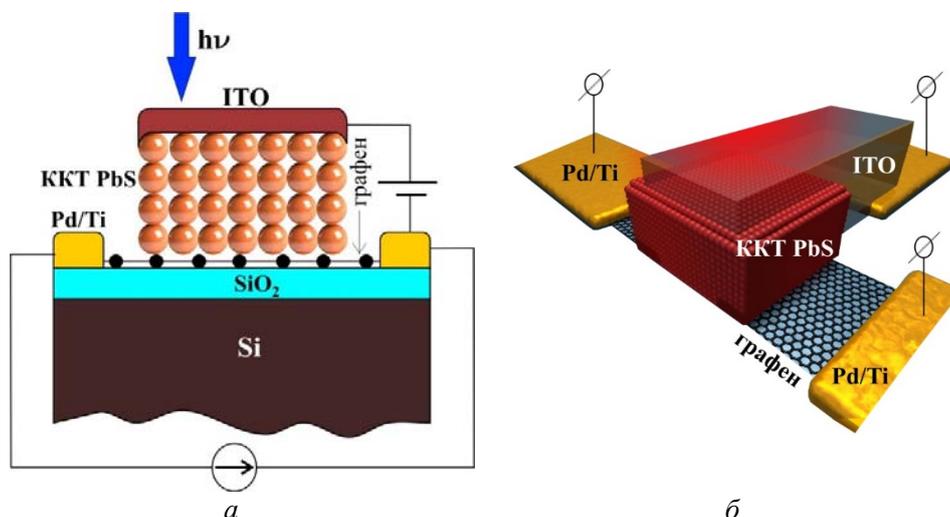


Рис. 9. Архитектура фотосенсора на основе гибрида фотодиода и транзистора с каналом на основе графена [63]

В том же году технология была усовершенствована путем перехода на графен, выращенный на медной подложке CVD-методом, что позволяло получать сравнительно крупноразмерные слои, которые затем переносились на рабочую поверхность SiO_2 подложки $n\text{-Si}$ [64].

В 2013 году аналогичный результат был получен для фототранзисторной структуры с каналом на основе ZnO [60]. Архитектура фототранзистора $\text{Si-SiO}_2\text{-KKT ZnO}$, сток-источковые контакты изготовлены из Au с подслоем Ti . Фоточувствительный элемент использовался для регистрации УФ-излучения и имел коэффициент усиления фототока $\sim 10^7$ (при мощности падающего излучения $P = 4 \times 10^{-8} \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$).

В 2016 году в литературе был описан фотосенсор на основе транзисторной структуры с архитектурой ИТО-KKT $\text{PbS-Gr-SiO}_2\text{-Si}$, представляющий собой гибридный фотодиода KKT PbS -графен, освещаемого со стороны прозрачного проводящего слоя ИТО, и транзистора с каналом на основе графена [63]. Электрическое смещение фотодиода осуществлялось подачей напряжения между слоем ИТО и стоком транзистора. Толщина слоя коллоидных квантовых точек составляла 0,3 мкм.

Сток-источковые контакты были изготовлены из Pd (40 нм) с подслоем Ti (2 нм). Графен был получен CVD-методом. В приборе были реализованы коэффициент усиления фототока порядка 10^8 , квантовая эффективность 70–80 % и обнаружительная способность $1 \times 10^{13} \text{ см}\cdot\text{Гц}^{1/2}\cdot\text{Вт}^{-1}$ (на длине волны 635 нм). Спектральный диапазон чувствительности простирался от 635 нм до 1800 нм и определялся спектром поглощения использованных KKT PbS . Все вышеописанные фотосенсоры представляли собой одноэлементные структуры.

В 2013 году в Европейском Союзе была начата программа, направленная на ускорение исследований в области графена и графеноподобных материалов [65]. В рамках этой программы в 2017 году был разработан матричный фотосенсор формата 384×288 на основе гибридной структуры графен-KKT PbS , чувствительный в широком диапазоне 0,3–2,0 мкм [66]. Архитектура прибора представлена на рис. 10. Были продемонстрированы тепловизионные изображения, полученные с использованием этого фотосенсора в нескольких спектральных диапазонах 0,4–1,0 мкм (VIS и NIR) и 0,4–1,85 мкм (VIS, NIR и SWIR).

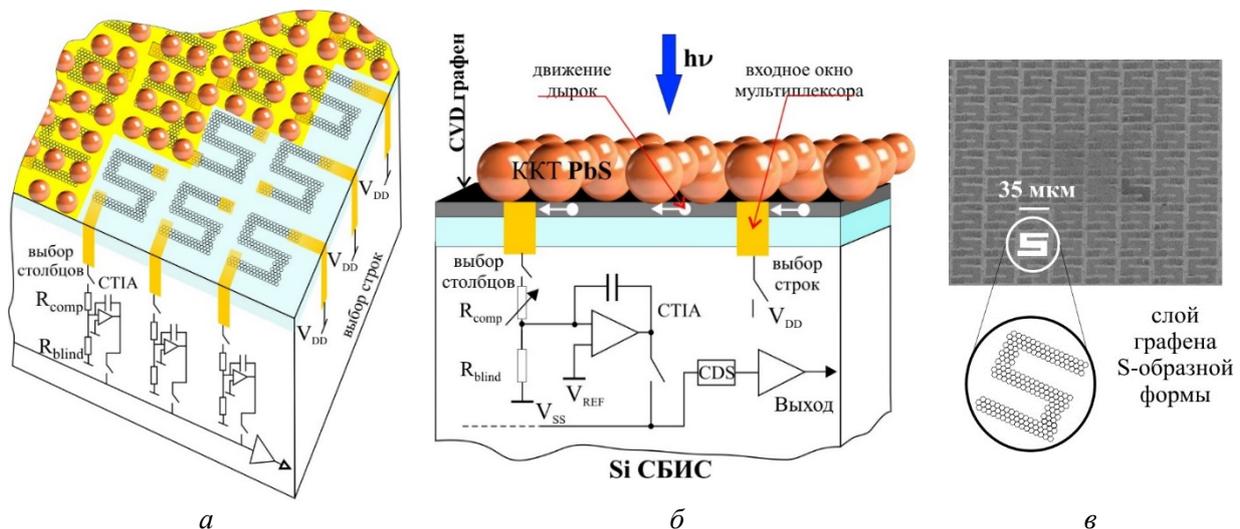
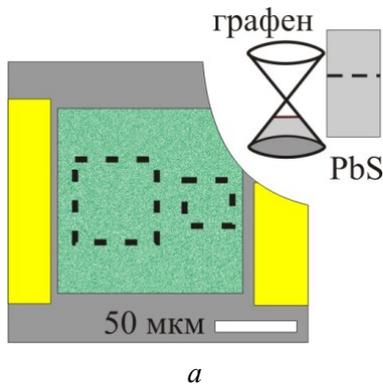


Рис. 10. Архитектура матричного фотосенсора формата 384×288 (размер пиксела $\sim 20 \times 35$ мкм), чувствительного в диапазоне 0,3–2,0 мкм, на основе графена, функционализированного коллоидными квантовыми точками из PbS : а, б – вид архитектур фотосенсора; в – S-образный графеновый канал фотосенсора [66]

Компанией Emberion (дочерняя компания фирмы Nokia) [67], которой ранее продемонстрирован ИК-матричный сенсор (640×512) на

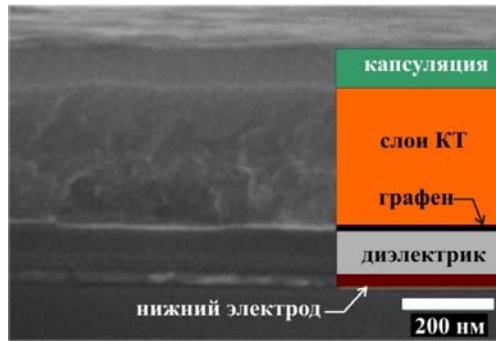
KKT и камера SWIR-диапазона на его основе, в 2021 году были представлены ИК-сенсоры на гибридной структуре KKT-графен [68] в виде

двухпиксельного сенсора и линейки полевых фототранзисторов (рис. 11а). В данных сенсорах роль фоточувствительного материала иг-



а

рали ККТ, а моноатомный слой графена выполнял функцию нижнего электрода управляемого затвором (рис. 11б).



б

Рис. 11. а – двухпиксельный фотосенсор на графене с широкоспектральным поглощением; б – поперечное сечение SEM-изображения пикселя на основе структуры ККТ-графен без верхнего электрода [68]

Благодаря сочетанию высокой электропроводности и высокой прозрачности графена в УФ-диапазоне, замена никелевых электродов на многослойный графен в структуре металл-полупроводник-металл позволила повысить на порядок чувствительность УФ-фотосенсора ($\lambda_{гр} = 365$ нм) на основе GaN [69]. Схожее улучшение характеристик показывает использование восстановленного оксида графена в аналогичном УФ-фотосенсоре [70]. Использование монослоя графена соединяющего исток и сток на поверхности GaN в УФ-фотосенсоре в качестве канала для транспорта фотогенерированных в GaN носителей позволило на 7 порядков повысить чувствительность и на 2 порядка повысить обнаружительную способность (до 10^{11} Вт⁻¹·Гц^{1/2}·см на 325 нм, при $\tau_{нарастания} = 2,7$ мс и $\tau_{затухания} = 4,6$ мс) [71].

Способ увеличения спектральной чувствительности фотодетекторов на основе графена до значения 8,61 А/Вт ($\lambda = 0,832$ мкм) описан в работе [40]. Графеновый слой (рис. 12), расположенный на поверхности подзатворного диэлектрика SiO₂ полевого фототранзистора, благодаря травлению предварительно нанесенного жертвенного слоя из Ti, приобретает вид квазиуменьшенных квантовых точек (Gr QDs). В этом случае в энергетическом спектре графенового слоя появляется энергетическая щель и графеновый слой на поверхности SiO₂ приобретает полупроводниковые свойства. Существование зоны энергетических состояний внутри этой энергетиче-

ской щели, связанной с наличием дефектных центров (MGB – midgap states band), обеспечивает процесс ударной ионизации, умножение числа фотоносителей и соответствующий рост фототока.

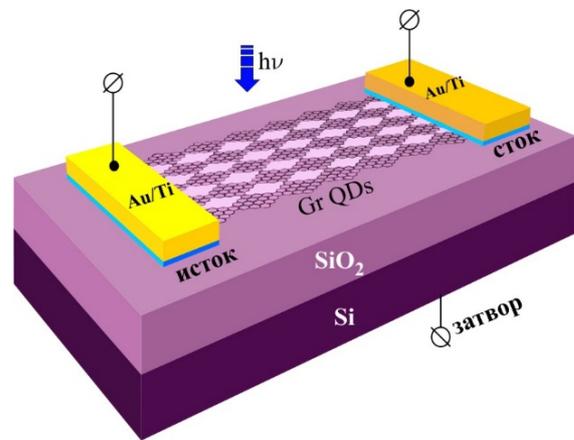


Рис. 12. Архитектура фототранзистора на основе квазиуменьшенных квантовых точек из графена [62]

Достаточно необычное применение монослоя графена предложено в работе [51]. Монослой графена большой площади выращенный на поверхности плавленого стекла использовался в качестве подложки для селективного выращивания близкого по строению слоя PbI₂ методом физического парового осаждения (PVD). Фотосенсорная структура полученная после нанесения золотых электродов на поверхность PbI₂ показала низкие темновой ток и высокое соотношение сигнал:шум при засветке белым светом (табл. 1).

Гетероструктуры сочетающие графен с другими материалами

Фотодиод Шоттки на основе монокристаллического кремния p -типа и монослоя графена в сочетании с резонатором Фабри-Перо, повышающим поглощение в монослое графена с 2,2 % до 8,5 % [52], приведен на рис. 13.

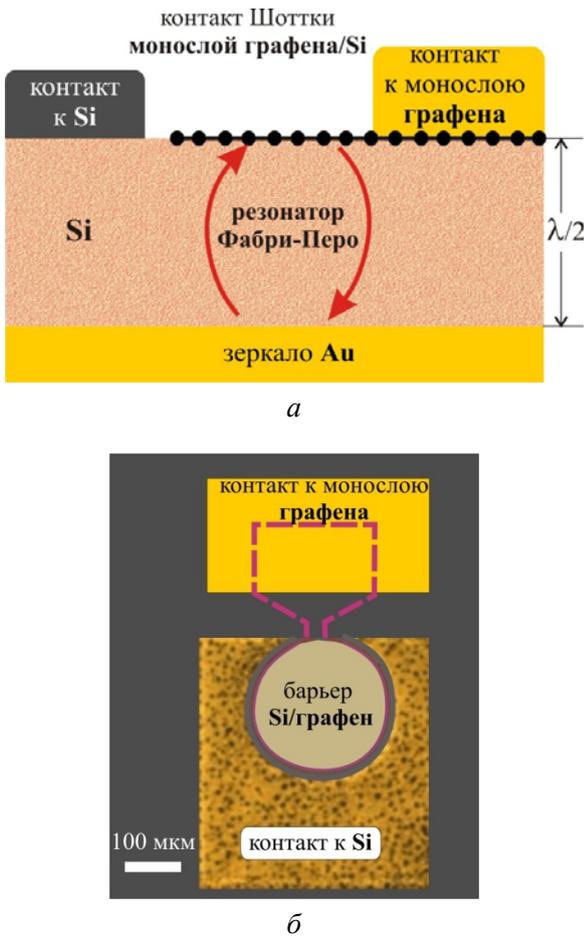


Рис. 13. а – схема фотодиода Шоттки на основе структуры графен/Si с резонатором Фабри-Перо при освещении; б – оптическое изображение изготовленного устройства [52]

Ван дер Ваальсовы гетероструктуры на основе графена

В 2013 году в журнале Nature Nanotechnology сразу двумя группами одновременно были опубликованы работы посвященные созданию фоточувствительных вертикальных гетероструктур графен/MoS₂/графен [72, 73]. В описанных конструкциях было предусмот-

рено наличие управляемых полей затворов со стороны одного или обоих графеновых электродов. Структуры показали чувствительность к излучению в диапазоне 473–633 нм. Хотя в работе [72] приведено крайне высокое значение для чувствительности при комнатной температуре (5×10^8 А/Вт), быстродействие описанного фоточувствительного элемента составляло единицы секунд. Дальнейшее исследование [74] посвященное предварительной модификации слоя графена с целью формирования массива нанокристаллических фрагментов из нанокристаллов графена, что существенно увеличивает площадь гетероперехода, показало возможность увеличения фототока более чем в 500 раз по сравнению со сплошным слоем графена.

С использованием графена предложена структура фототранзистора hBN/графен/WSe₂/графен/hBN/затвор (рис. 14а) с быстродействием достигающим 5,5 пс на 800 нм, однако, обладающая низкой внешней квантовой эффективностью 7,3 % [75]. Аналогичная структура Графен/SnS₂/графен (рис. 14б) реализованная горизонтально демонстрирует обнаружительную способность $3,5 \times 10^{14}$ Вт⁻¹·Гц^{1/2}·см ($\lambda = 532$ нм) и отклик около 5 мкс [54].

Фототранзисторная структура Графен/WS₂ предложенная в работе [53] в отличие от приведенных выше имела затвор со стороны дисульфида вольфрама (рис. 14в) и была создана через газофазные процессы, что по мнению авторов исследования позволит масштабировать её для изготовления матриц фотосенсоров. Структура продемонстрировала удельную обнаружительную способность $5,7 \times 10^{14}$ Вт⁻¹·Гц^{1/2}·см ($\lambda = 532$ нм) при малом быстродействии.

Применение графена в вертикальной гетероструктуре p -Si/Bi₂Te₃/графен (рис. 14г), продемонстрированное в работе [76], направлено на увеличение времени жизни фотоиндуцированных носителей заряда. Поскольку фотовозбужденные носители заряда в топологических изоляторах обладают малым временем жизни на уровне 2–4 пс, введение графена служит более эффективному сбору носителей и повышает фотосигнал.

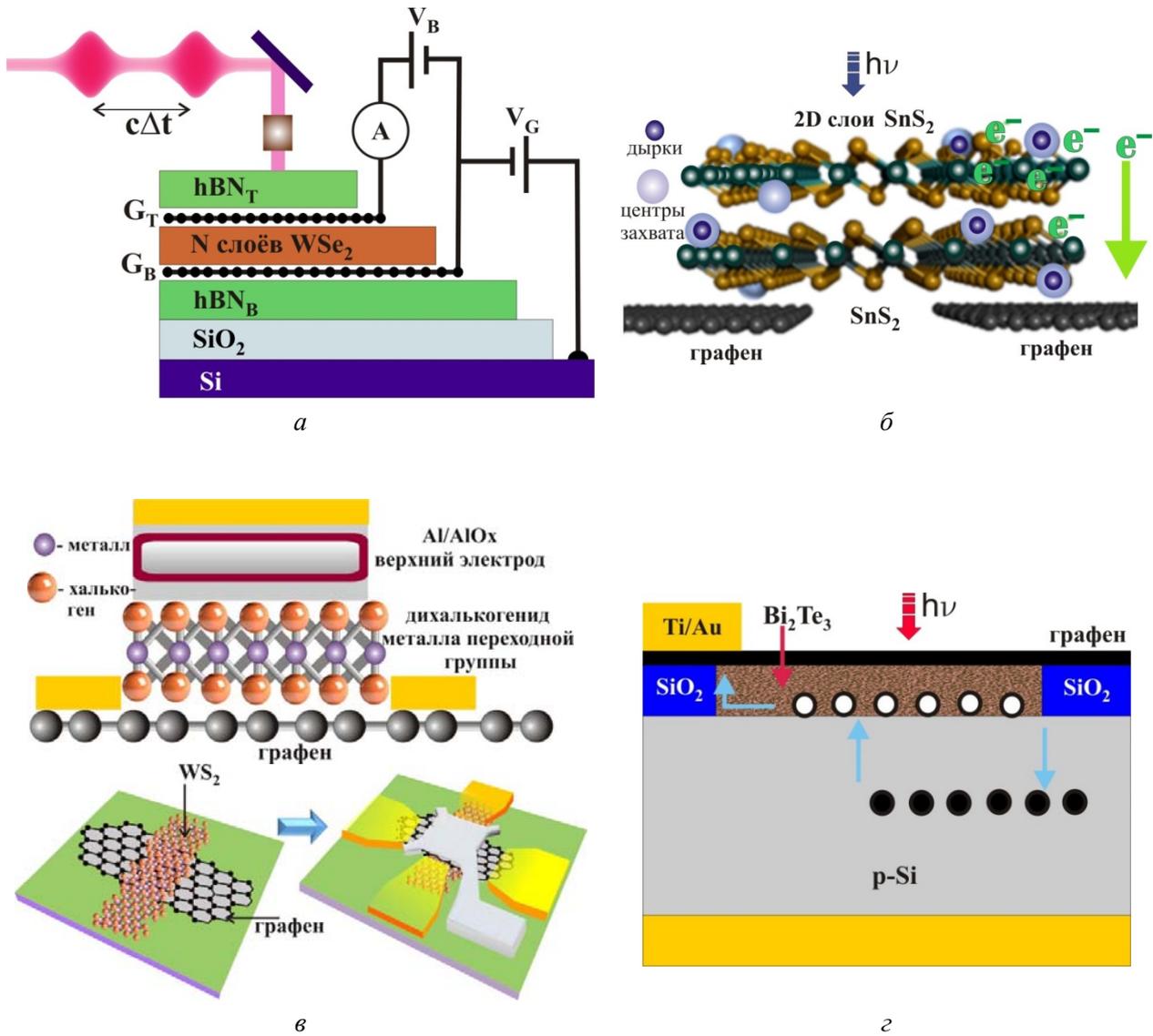


Рис. 14. Ван дер Ваальсовы гетероструктуры на основе графена и других 2D-материалов: а – hBN/графен/ WSe₂/графен/hBN/затвор [75]; б – графен/SnS₂/графен [54]; в – графен/WS₂ [53]; г – p-Si/Bi₂Te₃/графен [76]

В работе [55] продемонстрировано существенное увеличение обнаружительной способности в диодной структуре черной фосфор(23 нм)/h-BN(4 нм)/графен(1,2 нм) по сравнению со структурой без нитрида бора. Наличие треугольного потенциального барьера создаваемого в слое нитрида бора при приложении напряжения позволяет существенно уменьшить темновой ток и шумы устройства, при этом достигнув обнаружительной способности $10^9 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$ ($\lambda = 4 \text{ мкм}$) при температуре 300 К.

Также высокую обнаружительную способность ($1,7 \times 10^9 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$) к излучению средневолнового ИК-излучения (3,5 мкм) продемонстрировала гетероструктура Bi₂Se₃

(25 QL)/графен. Основную роль в усилении фототока при детектировании сыграл фотозатворный эффект возникающий благодаря ловушечным состояниям на поверхности селенида висмута/графена [56].

Одну из наиболее высоких удельных обнаружительных способностей ($D^* = 1,37 \times 10^{11} \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$) на фотодиодной структуре в SWIR диапазоне ($\lambda = 1,55 \text{ мкм}$) продемонстрировали исследователи в работе 2021 года [57], использовавшие 3D графен (разориентированные листы графена и многослойных графеноподобных структур) для расширения диапазона спектральной чувствительности кремния вплоть до 1,55 мкм (рис. 15) при этом сохранив приемлимое быстродействие (212–

242 мкс). Графен в данной структуре играет две роли выступая частью гетероперехода и увеличивая поглощение за счёт развитой поверхности. Многообещающим данный подход может оказаться с точки зрения относительно простого приёма модификации кремния для создания приёмников SWIR-диапазона, которые в отличие от существующих структур на основе InGaAs смогут обеспечить существен-

но меньшую стоимость и удобство интеграции с кремниевой электроникой считывания сигналов. По всей видимости это на сегодняшний момент единственный найденный нами в литературе пример использования графена в качестве фоточувствительного слоя, при котором удаётся получить существенно улучшенные характеристики одного из базовых материалов фотоэлектроники (кремния).

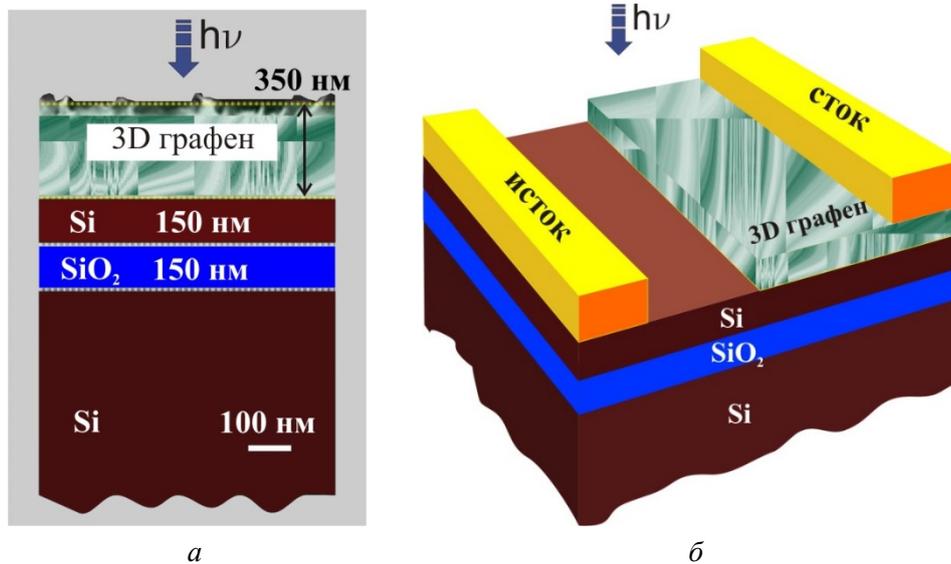


Рис. 15. Фотодиод на основе гетероструктуры Si/3D-графен: а – структура слоёв; б – схематическое изображение структуры целиком [57]

3. Фотодетекторы на основе «неграфеновых» 2D-материалов элементов IV группы таблицы Менделеева

К настоящему моменту кроме графена в двумерном состоянии получены материалы на основе всех элементов IVa группы таблицы Менделеева: силицен, германен, станен и плюмбен [4]. В литературе приведены сведения о использовании силицена и германена в качестве материалов фотосенсоров. Попыток исследования фотосенсоров на основе станена и плюмбена на сегодняшний день в литературе не описано.

Фотодетекторы на основе силицена

Силицен, как изоструктурный аналог графена на основе кремния также находящегося в IVa группе таблицы Менделеева, привлекал внимание начиная с открытия графена, поскольку сочетание уникальных свойств графена и возможность встраивания в кремние-

вую электронику выглядели достаточно многообещающими. Однако, отсутствие алотропной слоистой формы кремния аналогичной графиту, а также высокая устойчивость оксида кремния существенно ограничивали возможности получения силицена через подходы разработанные для графена. В 2012 году был предложен эпитаксиальный метод позволяющий создавать протяженные силиценовые листы методом эпитаксии [77].

Поскольку как и графен силицен имеет нулевую запрещенную зону, большие усилия также были приложены к решению вопроса создания запрещенной зоны заданной ширины путем функционализации поверхности галогенами, металлами и частичным окислением [78].

В 2021 году опубликованы две теоретические работы предсказывающие для фотосенсора на силицене значение $D^* = 4,94 \times 10^{12} \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$ ($\lambda = 1,1 \text{ мкм}$) при чувствительности $8,33 \text{ мА/Вт}$ [79] и гетероструктуры на основе силицена и дисульфида молибдена

$D^* = 4,764 \times 10^{10} \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$ ($\lambda = 0,65 \text{ мкм}$) [80].

В 2022 году опубликована оригинальная экспериментальная работа предлагающая химический метод получения силицена путём выщелачивания кальция из слоистого CaSi_2 , а также пример фотосенсора на основе данного материала [81]. В коротковолновой части видимого диапазона ($\lambda = 0,404 \text{ мкм}$) D^* составляло $3,01 \times 10^{10} \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$ при чувствительности 14,53 А/Вт, при этом фотосенсор имел достаточно низкое быстродействие (1,6–1,4 с). В длинноволновой части видимого спектра наблюдалось 30 % снижение чувствительности (10 А/Вт при $\lambda = 0,808 \text{ мкм}$) связанное с меньшим поглощением силицена в этой области. В работе отмечается необходимость капсуляции сенсора защитным покрытием (молекулярное наслаивание (ALD) Al_2O_3), поскольку силицен на воздухе медленно переходит в оксид силицена, а фотосигнал сенсора значительно снижается.

Фотодетекторы на основе германена

Высокая подвижность носителей и возможность регулирования ширины запрещенной зоны [4, 82] также привлекли внимание к графеноподобному материалу на основе германия. В 2020 году параллельно двумя группами представлены результаты исследования возможности применения германена для создания фотоэлектрохимических сенсоров [83, 84]. Максимальная обнаружительная способность показанная в опубликованных работах при засветке на длине волны 0,38 мкм составила $1,82 \times 10^{11} \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$ при чувствительности 340 мкА/Вт и длительных временах отклика 0,15–0,76 с. Сложность фотоэлектрохимических сенсоров, наличие жидкого электролита создают принципиальные затруднения на пути совмещения их с твердотельной электроникой.

4. Фотодетекторы на основе 2D-материалов элементов V группы таблицы Менделеева

Активное внимание к моноатомным 2D-материалам Va группы таблицы Менделеева для использования в качестве фоточувстви-

тельных материалов начали оказывать в 2010-х годах. Наибольший интерес привлек к себе материал на основе слоистого фосфора (черный фосфор) [93, 94] и твердого раствора фосфора в мышьяке имеющего структуру черного фосфора [12, 95, 96], на сегодняшний день именно на нём проведен наибольший объем исследований. Подробно механизмы детектирования, а также успехи в создании фотосенсоров на основе черного фосфора вплоть до 2020 г. освещены в [14]. В последние годы исследователи активно начали заниматься вопросами применения антимонена и висмутена в фотосенсорах.

Фотодетекторы на основе черного фосфора

Черный фосфор, слоистая аллотропная модификация фосфора, полупроводник, который имеет в объемном 3D-материале ширину запрещенной зоны 0,3 эВ. По мере уменьшения количества слоев ширина запрещенной зоны увеличивается и в пределе в монослое, который по аналогии с графеном называют фосфореном, она составляет 1,5 эВ, что существенно отличает фосфорен от графена.

Внимание к черному фосфору и фосфорену, как материалам для фотодетекторов, начали уделять начиная с 2014 года [20]. Черному фосфору как материалу для оптоэлектроники посвящены обзоры [97, 98]. В литературе представлены данные по фотодетекторам на основе черного фосфора на ультрафиолетовый [99], видимый [21, 99–105], ближний ИК [101–103, 106, 107], короткий ИК [10, 21, 100] и средний ИК [90, 95, 108–111] диапазоны.

Все вышеперечисленные работы в основном использовали структуру полевого фототранзистора. Только в работе [90] применяется структура фотодиода, однако в ней наряду с черным фосфором при формировании гетероперехода используется дисульфид молибдена. Данная гетероструктура, включающая слой черного фосфора толщиной 180 нм и более тонкий слой дисульфида молибдена порядка 10–20 нм, демонстрирует высокую удельную обнаружительную способность $1,1 \times 10^{10} \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$ в средневолновом ИК при комнатной температуре. Черный фосфор

крайне чувствителен к влажности и кислороду воздуха [112], по этой причине во всех описанных структурах применяются капсулирующие покрытия, а все работы с пленками черного фосфора проводятся в боксах с инертным сухим газом.

В работе [113] предложена следующая модель, описывающая ток в фототранзисторе на основе черного фосфора (толщина слоя фосфора ≈ 100 нм) при засветке:

$$I_s = \sigma V_{DS} - \int_0^L \epsilon \mu n \frac{dV(x)}{dx} + \int_0^L \sigma S(x) \frac{dT_e(x)}{dx} dx + \int_0^L \beta [T_{ph}(x) - T_0] \frac{dV(x)}{dx} dx$$

где I_s – ток в цепи сток-исток при приложенном напряжении V_{DS} между стоком и истоком, σ – удельная электропроводность.

В этом уравнении первый член отвечает за темновой ток, второй описывает фотовольтаический эффект, третий – фототермоэлектрический и четвертый – болометрический. Важно отметить, что в данном случае ток, возникающий вследствие фотовольтаического эффекта, имеет противоположный знак относительно остальных токов.

В работе [113] показано, что регистрируемый фотосигнал обусловлен именно фототермоэлектрическим и болометрическим механизмами при засветке лазерами как видимого ($\lambda = 532$ нм), так и короткого ИК ($\lambda = 1,55$ мкм) диапазонов. Все работы посвященные фотосенсорам на основе черного фосфора, например [90], отмечают высокую поляризационную чувствительность изготавливаемых фотосенсоров.

Фотодетекторы на основе арсенида

В 2018–2020 гг. в двух теоретических работах были предложены Ван дер Ваальсовы гетероструктуры арсенид/ C_3N [114] и C_3As /арсенид [115] перспективные для фотоприемников УФ- и видимого диапазона, а также солнечных батарей, однако экспериментально они до сих пор не были реализованы.

Фотодетекторы на основе слоистых твердых растворов мышьяка и фосфора

В отличие от арсенида значимые результаты по изготовлению фотодетекторов средневолнового и длинноволнового ИК-диапазонов получены на твердых растворах фосфора в мышьяке [12, 95, 96], которые также имеют слоистую структуру аналогичную черному фосфору [116]. В ряду твердых растворов состава As_xP_{1-x} при изменении x от 0 до 1 значения ширины запрещенной зоны меняются от 0,3 до 0,15 эВ, соответственно. Для фототранзистора на основе твердого раствора $As_{0,83}P_{0,17}$ продемонстрирована удельная обнаружительная способность в длинноволновом ИК-диапазоне ($\lambda = 8,2$ мкм) вплоть до $1,06 \times 10^8$ Вт $^{-1}$ ·Гц $^{1/2}$ ·см при комнатной температуре. А для гетероструктуры на основе p - n -перехода ($As_{0,83}P_{0,17}$ – p -тип; MoS_2 – n -тип) продемонстрирована в средневолновом ИК-диапазоне ($\lambda = 5,3$ мкм) удельная обнаружительная способность вплоть до $4,9 \times 10^9$ Вт $^{-1}$ ·Гц $^{1/2}$ ·см при комнатной температуре [12].

Фотодетекторы на основе антимонена

Впервые полученный экспериментально в 2016 году изоструктурный фосфорену антимонен [117], в течение нескольких лет был предметом активного изучения исследователей с точки зрения поиска путей синтеза, исследования и моделирования свойств [118]. Кроме того в ходе исследования свойств было установлено, что в отличие от черного фосфора антимонен стабилен на воздухе, т. к. на его поверхности образуется пассивирующий собственный оксидный слой [119].

Опубликованные в 2018–2020 гг. теоретические [120] и экспериментальные [121] работы предприняли ряд попыток по исследованию вопроса создания фотосенсоров на основе антимонена. Описанные в литературе экспериментальные данные пока не включают каких-либо фотосенсорных характеристик, и следовательно не дают возможности оценки перспективности данного материала для фотосенсорики.

Существенным ограничением для создания эффективных фотосенсоров является наличие непрямой запрещенной зоны у анти-

монена ($\sim 0,76$ эВ), однако, в 2020 году было выяснено, что небольшая деформация (3,8 %) способна перевести материал в прямозонное состояние (0,28 эВ) [122]. Такой подход может существенно ускорить развитие работ по созданию фотосенсоров на антимонене.

Фотодетекторы на основе висмутена

Попытка использования эксфолиированного висмутена в фотоэлектрохимических сенсорах описана в [123]. В ходе данного исследования на висмутене был продемонстри-

рованы фотоотклики на излучение от 350 до 550 нм, а наилучшее значение удельной обнаружительной способности составило только $9,09 \times 10^8$ Вт $^{-1}$ ·Гц $^{1/2}$ см при $\lambda=365$ нм. В 2021 году в работе [91] продемонстрирован фотодетектор на гетероструктуре 2D Bi/Si(111) (рис. 16) чувствительный к излучению видимого (532 нм) и ближнего ИК-диапазона (800 нм, 850 нм, 1100 нм). Полученный фоточувствительный элемент при засветке монохроматическим излучением длиной волны 800 нм продемонстрировал чувствительность 80 А/Вт, время нарастания 3 мкс и обнаружительную способность $1,9 \times 10^{10}$ Вт $^{-1}$ Гц $^{1/2}$ см.

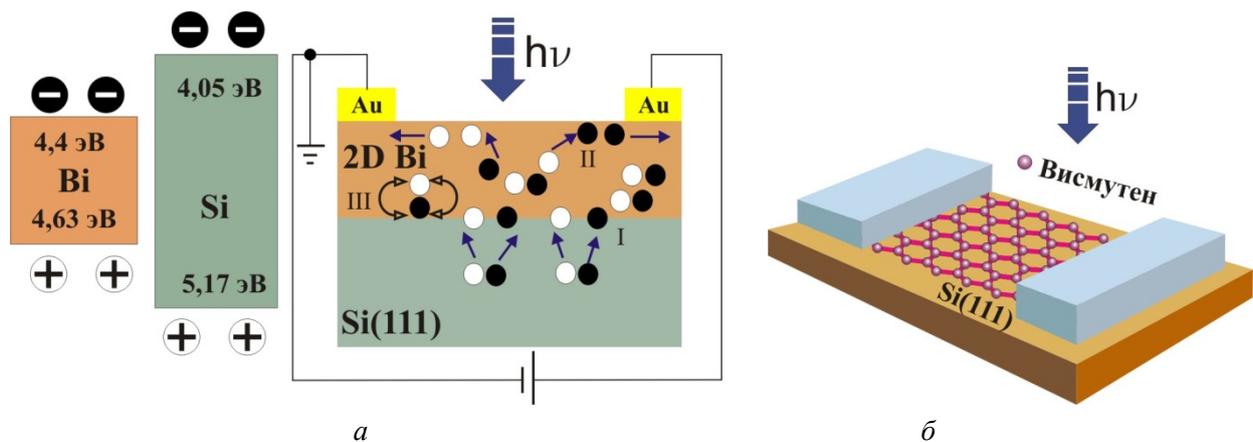


Рис. 16. а – механизм детектирования излучения в структуре 2D Bi/Si(111) и б – схема чувствительного элемента [91]

Приведенный в данной работе пример фотодиода Шоттки (рис. 16а) по своей логике ближе к структурам на основе графена декорированного кремнием, как например в [124], поскольку электрический контакт электродов имеется только со слоем висмута.

5. Фотодетекторы на основе 2D-материалов элементов VIa группы таблицы Менделеева

Из возможных двумерных материалов на основе элементов VIa группы таблицы Менделеева на сегодняшний момент с точки зрения применения в фотосенсорах исследован только теллуурен. Двумерные материалы на основе серы в виде 2D коллоидных квантовых точек получены сравнительно недавно [125, 126] и в настоящее время наибольшие усилия исследователей направлены на развитие методов синтеза и исследование свойств данных объектов [127]. Для двумерного материала на

основе селена (селенен) на сегодняшний момент проведены расчеты показывающие его потенциальную применимость для солнечных батарей и детекторов видимого света [128]. Попыток создания фотосенсоров на основе двумерного селена в литературе не представлено.

Фотодетекторы на основе теллуруна

Начиная с 2018 года рядом научных групп опубликованы работы по фотосенсорам на основе теллуруна, двумерного материала на основе теллура [92, 129, 130]. На данном материале продемонстрированы фотоотклики на излучение в широком диапазоне 0,52–3,39 мкм. Наибольшее значение D^* в средневолновом ИК ($\lambda = 3$ мкм) диапазоне при комнатной температуре достигало $3,01 \times 10^9$ Вт $^{-1}$ ·Гц $^{1/2}$ ·см [92], при этом фотосенсор обладал высоким быстродействием порядка

52/78 мкс. Упомянутое значение превышает значение D^* для современных неохлаждаемых приемников на основе селенида свинца ($\sim 2,1 \times 10^9 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$, при $\lambda = 3 \text{ мкм}$) и для болометров ($\sim 1,8 \times 10^9 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$) [131].

Во всех указанных работах, также как для черного фосфора, отмечают поляризационную чувствительность получаемых фотосенсоров.

6. Фотодетекторы на основе 2D-материалов элементов IIIa группы таблицы Менделеева

В литературе приведены экспериментальные работы посвященные фотосенсорам на борофене, что касается других двумерных материалов на основе элементов IIIa группы таблицы Менделеева к настоящему моменту опубликованы теоретические работы посвященные стабильности, электрофизическим и оптическим свойствам галиена [132, 133] и индиена [134, 135]. В 2018 году опубликована экспериментальная работа посвященная эпитаксиальному получению галиена на поверхности кремния [136], однако, эксперименталь-

ных работ по свойствам и тем более применению для фотосенсоров с тех пор не опубликовано. Что же касается двумерного алюминия (алюминена) для него в настоящий момент опубликованы расчётные работы по модификации поверхности, функционализации для направленного изменения электрофизических свойств отдельных слоев и Ван дер Ваальсовых гетероструктур [137, 138], а также обсуждается принципиальная возможность экспериментального получения данного материала [139].

Фотодетекторы на основе борофена

В 2020 году была представлена работа по фотоэлектрохимическому сенсору на борофене [140]. В 2021 году появились работы посвященные твердотельным сенсорам на основе гетероструктур борофен/ККТ $n\text{-ZnO}$ и борофен/ $n\text{-Si}$ для УФ- и видимого диапазонов [85, 86], соответственно. Оба фотосенсора показали невысокие для данных диапазонов значения обнаружительной способности и низкое быстродействие (табл. 2).

Таблица 2

Основные свойства фотосенсоров на основе борофена, силицена, черного фосфора, твердых растворов фосфора в мышьяке, висмутена и теллурина при комнатной температуре

Материал	Конструкция (последовательность слоев)	Размер ФЧЭ	Спектральный диапазон, мкм	Чувствительность, А/Вт	D^* , $\text{Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$	$T_{\text{парастания}} / T_{\text{загухания}}$, МКС	Ссылка, год
Борофен (6,2 нм, CVD на FTO) / ($n\text{-ККТ ZnO}$)	<u>Фотодиод</u> конт. Au (65 нм) / $p\text{-борофен}$ / ККТ $n\text{-ZnO}$ (275 нм) / конт. Au (65 нм)	$2,5 \times 10^6$ мкм ²	0,365	0,102	$1,43 \times 10^9$	$2,8 \times 10^6$ / $3,2 \times 10^6$	[85] 2021
Борофен (1,7 нм, Ван Дер Ваальсова эпитаксия) / ($n\text{-Si}$)	<u>Фотодиод Шоттки</u> конт. Ag (паста) / Подложка Si $n\text{-тип}$ / борофен / конт. Ti / Au	2000×2000 мкм ²	0,625	1,04	$1,27 \times 10^{11}$	$0,66 \times 10^6$ / $0,40 \times 10^6$	[86] 2021
Силицен (2,5 нм, хим. удаление Ca из CaSi_2)	<u>Фоторезистор</u> Подложка Si ($p\text{-тип}$) / SiO_2 (300 нм) / $P_{\text{черн}}$ / конт. симметр Au (100 нм) / защит. слой Al_2O_3 (15 нм)	$3 \times l$ мкм ²	0,4–0,8	14,53 ($\lambda = 0,4 \text{ мкм}$) 10 ($\lambda = 0,8 \text{ мкм}$)	$3,01 \times 10^{10}$ ($\lambda = 0,4 \text{ мкм}$)	$1,6 \times 10^6$ / $1,4 \times 10^6$ ($\lambda = 0,4 \text{ мкм}$)	[81] 2022

Окончание табл. 2

Материал	Конструкция (последовательность слоев)	Размер ФЧЭ	Спектральный диапазон, мкм	Чувствительность, А/Вт	D^* , $\text{Вт}^{-1}\cdot\text{Гц}^{1/2}\cdot\text{см}$	$T_{\text{параллельная}} / T_{\text{заглухающая}}$ МКС	Ссылка, год
Р_{черн} (20–80 сл, микро- мех. рассл.)	<u>Фоторезистор</u> Подложка Si(p-тип)/SiO ₂ (300 нм) / Р _{черн} / конт. симметр: Cr(10 нм)/Au(100 нм) / защит. слой Al ₂ O ₃ (100 нм)	5×5 мкм ²	1,56– 3,75	–	10 ⁶	65×10 ⁻⁹ /– (λ = 3,6 мкм)	[87] 2016
Р_{черн} (23 нм, микро- мех. рассл.)	<u>Фоторезистор</u> Подложка Si(n-тип)/SiO ₂ (90 нм) / Р _{черн} /конт. симметр: Ni(3 нм)/Au(50 нм) / защит. слой Al ₂ O ₃ (20 нм)	107 мкм ²	2	8,5	1,7×10 ⁹	–	[88] 2017
Р_{черн} (28 нм, микро- мех. рассл.)	<u>Фототранзистор (FET)</u> Подложка Si(p-тип)/SiO ₂ (300 нм)/ конт. симметр: Cr(15 нм)/Au(45 нм) / Р _{черн} / защит. слой BN	~8,6 мкм ²	1,55	1,55	5,5×10 ⁹	16/20 (V _{ds} = 0,1 В)	[89] 2018
Р_{черн} (180 нм, микро- мех. рассл.)/MoS ₂ (n-тип, 10–20 нм, микро- мех. рассл.)	<u>Фотодиод</u> Подложка Si/SiO ₂ /Ti(5 нм)/Au(30 нм)/ Р _{черн} /MoS ₂ /Ni(40 нм)	45×20 мкм ²	3,8	0,9	1,1×10 ¹⁰	3,7/4 (λ = 2,7 мкм)	[90] 2018
As_{0,83}P_{0,17} (5–20 нм, микро- мех. рассл.)	<u>Фототранзистор (FET)</u> Подложка Si/SiO ₂ (300 нм) / As _{0,83} P _{0,17} /конт. симметр: Ti(5 нм)/Au(50 нм) / защит. слой PMMA	–	8,2	0,05	1,06×10 ⁸	540/520 (λ = 4 мкм)	[12] 2017
As_{0,83}P_{0,17} (5–20 нм, микро- мех. рассл.)	<u>Фототранзистор (FET)</u> Подложка Si/SiO ₂ (300 нм) / As _{0,83} P _{0,17} /конт. симметр: Ti(5 нм)/Au(50 нм) / защит. слой PMMA	–	5,3	15×10 ⁻³	4,9×10 ⁹	–	[12] 2017
Висмутен (8 нм, эпитаксия на подложке Si (111))	<u>Фотодиод Шоттки</u> конт. Ti (5 нм)/ Au (50 нм)/ Подложка Si / висмутен/ конт. Ti (5 нм)/ Au (50 нм)	3×5 мкм ²	0,8	80	1,9×10 ¹⁰	3,08/3,34	[91] 2021
Теллуриен (27,5 нм, жидкостн. метод)	<u>Фототранзистор (FET)</u> Подложка Si/SiO ₂ (300 нм) / теллуриен/ конт. симметр: Ni(20 нм)/Au(130 нм)	–	3	13	3,01×10 ⁹	52/78 (λ = 2,3 мкм)	[92] 2020

7. Заключение

Наибольший объем информации о механизмах возникновения фотосигнала за последние несколько лет получен в первую очередь для графена. Использование графена в фотосенсорах наибольшее развитие получило в структурах, где графен в виде монослоя используется в качестве транспортного слоя

для переноса фотоносителей генерированных в других частях структуры. Именно в таком качестве промышленные компании уже рассматривают графен для интеграции в свои фотоприемные структуры.

Наибольшие успехи с точки зрения использования графена в качестве непосредственно фоточувствительного материала продемонстрированы для декорированной

гетероструктуры фторографен/графен в средневолновом ИК-диапазоне, где обнаружительная способность сопоставима с неохлаждаемым болометром. Значимый результат также продемонстрирован для разориентированных графеноподобных структур (3D-

графен), где их применение позволило существенно расширить спектральные характеристики кремния и предложить подход, способный в будущем конкурировать с InGaAs для производства дешёвых приемников SWIR-диапазона (рис. 17).

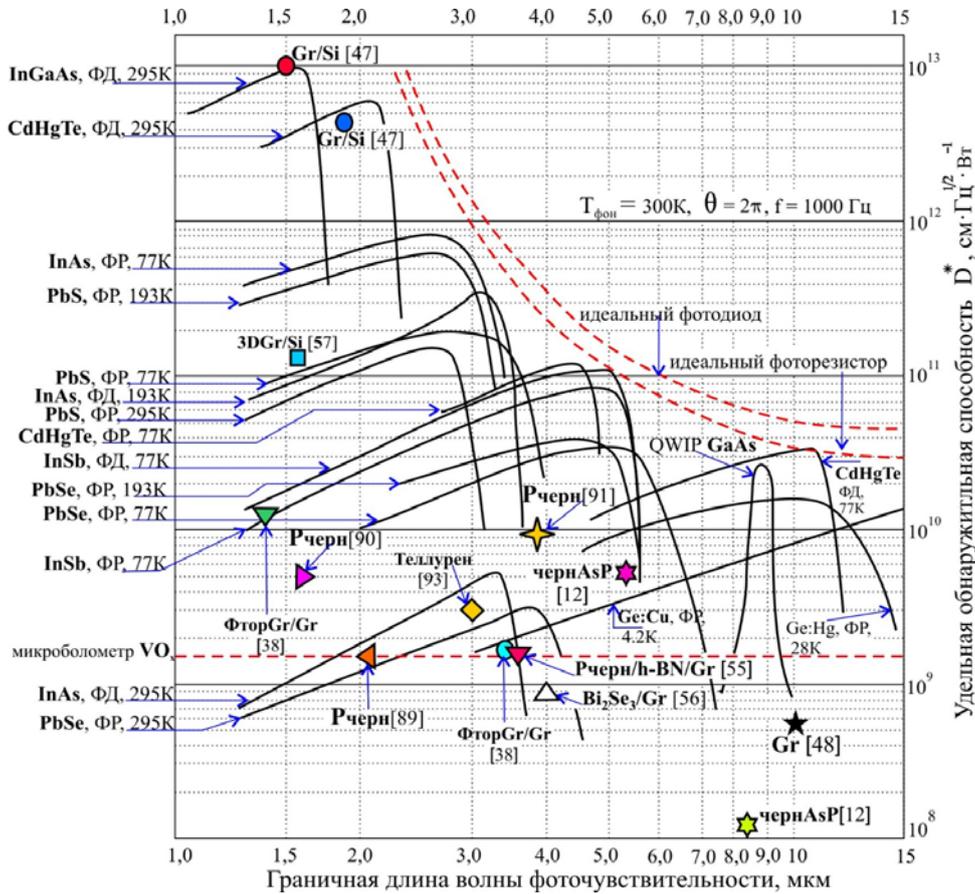


Рис. 17. Значения удельной обнаружительной способности двумерных материалов и структур на их основе (при комнатной температуре) [12, 38, 47, 55–57, 88–90, 92] в сравнении с промышленно выпускаемыми фотоприемниками (кривые взяты из работы [131])

«Неграфеновые» моноатомные 2D-материалы и структуры также активно исследуются для применения в фотосенсорах. Наибольшие успехи здесь достигнуты при создании неохлаждаемых фотосенсоров для средневолнового и длинноволнового ИК-диапазонов с использованием твердого раствора мышьяк-фосфор со структурой черного фосфора и теллуруна. Полученные значения удельной обнаружительной способности на данных материалах в средневолновом ИК-диапазоне, хотя ещё далеки от коммерческих охлаждаемых приёмников, однако, уже превышают значения для неохлаждаемых болометров и фоторе-

зисторов на селениде свинца (рис. 17). Исследования касающиеся применения арсенена, силицена и антимонена в фотодетекторах находятся ещё в начальной стадии.

Дальнейшее развитие исследований в области приёмников на основе 2D моноатомных материалов по всей видимости будет всё больше концентрироваться в области создания гетероструктур, в том числе Ван дер Ваальсовых, с другими 2D-материалами и квантово-размерными структурами. Большое внимание по всей видимости будет уделяться работам по комбинированию уже широко вошедших в промышленность полупроводниковых мате-

риалов и 2D-наноструктур для существенного улучшения характеристик выпускаемых фотосенсоров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-20080.

ЛИТЕРАТУРА

- Ponomarenko V. P., *Kvantovaya fotosensorika* (Orion R&P Association, Moscow, 2018) [in Russian].
- Ponomarenko V. P., Burlakov I. D., Popov V. S., and Popov S. V., *Successes of infrared photosensory* (Orion R&P Association, Moscow, 2021) [in Russian].
- Xia F. et al., *Nat. Photonics* **8** (12), 899 (2014).
- Ponomarenko V. P., Popov V. S., Popov S. V., and Chepurinov E. L., *J. Commun. Technol. Electron.* **65** (9), 1062 (2020).
- Ponomarenko V. P., Popov V. S., and Popov S. V., *J. Commun. Technol. Electron.* **66** (9), 1108 (2021).
- Glavin N. R., Rao R., Varshney V., Bianco E., Apte A., Roy A., Ringe E., and Ajayan P. M., *Adv. Mater.* **32** (7), 1904302 (2020).
- Huang Z., Qi X., and Zhong J. *2D Monoelemental Materials (Xenes) and Related Technologies* (Boca Raton: CRC Press, 2022).
- Gubin S. P. and Tkachev S. V., *Graphene and related carbon materials* (URSS, Moscow, 2019) [in Russian].
- Xia F., Wang H., and Jia Ys., *Nat. Commun.* **5** (1), 4458 (2014).
- Youngblood N., Chen C., Koester S. J., and Li M., *Nat. Photonics* **9** (4), 247 (2015).
- Yuan S., Shen C., Deng B., Chen X., Guo Q., Ma Y., Abbas A., Liu B., Haiges R., Ott C., Nilges T., Watanabe K., Taniguchi T., Sinai O., Naveh D., Zhou C., and Xia F., *Nano Lett.* **18** (5), 3172 (2018).
- Long M., Gao A., Wang P., Xia H., Ott C., Pan C., Fu Y., Liu E., Chen X., Lu W., Nilges T., Xu J., Wang X., Hu W., and Miao F., *Sci. Adv.* **3** (6), e1700589 (2017).
- Du J., Yu H., Liu B., Hong M., Liao Q., Zhang Z., and Zhang Y., *Small Methods* **5** (1), 2000919 (2021).
- Guan X., Yu X., Periyangounder D., Benziger M. R., Huang J., Lin C., Kim J., Singh S., Hu L., Liu G., Li D., He J., Yan F., Wang Q. J., and Wu T., *Adv. Opt. Mater.* **9** (4), 2001708 (2021).
- Fang Y. et al., *Nat. Photonics* **13** (1), 1 (2019).
- Kufer D. and Konstantatos G., *ACS Photonics* **3** (12), 2197 (2016).
- Geim A. K. and Novoselov K. S., *Nat. Mater.* **6** (3), 183 (2007).
- Wang F. et al., *Science* **320** (5873), 206 (2008).
- Xia F. et al., *Nat. Nanotechnol.* **4** (12), 839 (2009).
- Xia F., Wang H., and Jia Y., *Nat. Commun.* **5**, 4458 (2014).
- Low T. et al., *Phys. Rev. B.* **90** (8), 081408 (2014).
- Park J. et al., *Nano Converg.* **6** (1), 32 (2019).
- Li S.-L. et al., *ACS Nano* **13**, 2654 (2019).
- Zhong F. et al., *Nano Res.* **14**, 1840 (2021).
- Geim A. K. and Grigorieva I. V., *Nature* **499** (7459), 419 (2013).
- Jariwala D., Marks T. J., and Hersam M. C., *Nat. Mater.* **16** (2), 170 (2017).
- Bediako D. K. et al., *Nature* **558** (7710), 425 (2018).
- Novoselov K. S. et al., *Science* **353** (6298), aac9439 (2016).
- Nair R. R. et al., *Science* **320** (5881), 1308 (2008).
- Lee E. J. H. et al., *Nat. Nanotechnol.* **3** (8), 486 (2008).
- Mueller T. et al., *Phys. Rev. B.* **79** (24), 245430 (2009).
- Giovannetti G. et al., *Phys. Rev. Lett.* **101** (2), 4 (2008).
- Xu X. et al., *Nano Lett.* **10** (2), 562 (2010).
- Mueller T., Xia F., and Avouris P., *Nat. Photonics* **4** (5), 297 (2010).
- Xia F. et al., *Nano Lett.* **10** (2), 715 (2010).
- Lemme M. C. et al., *Nano Lett.* **11** (10), 4134 (2011).
- Peters E. C. et al., *Appl. Phys. Lett.* **97** (19), 193102 (2010).
- Du S. et al., *Adv. Mater.* **29** (22), 1700463 (2017).
- Bistritzer R. and MacDonald A. H., *Phys. Rev. Lett.* **102** (20), 206410 (2009).
- Liu Y. et al., *Nat. Commun.* **2** (1), 579 (2011).
- Sun D. et al., *Nat. Nanotechnol.* **7** (2), 114 (2012).
- Obraztsov P. A. et al., *Sci. Rep.* **4** (1), 4007 (2015).
- Obraztsov P. A. et al., *ACS Photonics* **6** (7), 1780 (2019).
- Fang Z. et al., *Nano Lett.* **12** (7), 3808 (2012).
- Lee J. et al., *Nat. Nanotechnol.* **6** (6), 348 (2011).
- Konstantatos G. et al., *Nat. Nanotechnol.* **7** (6), 363 (2012).
- Ni Z. et al., *ACS Nano* **11** (10), 9854 (2017).
- Yu X. et al., *Nat. Commun. Springer US* **9** (1), 4299 (2018).
- Murali K. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society* **11** (33), 30010 (2019).
- Alamri M. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **11** (36), 33390 (2019).
- Chen Z. et al., *Nano Res.* **12** (8), 1888 (2019).
- Casalino M. et al., *ACS Nano* **11** (11), 10955 (2017).
- Yeh C. H. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **9** (41), 36181 (2017).
- Chang R. J. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **10** (15), 13002 (2018).
- Lu Q. et al., *Materials (Basel)* **12** (16), 2532 (2019).
- Kim J. et al., *ACS Photonics.* **4** (3), 482 (2017).
- He Z. et al., *Appl. Phys. Lett. AIP Publishing LLC* **119** (23), 232104 (2021).
- Xu H. et al., *Small.* **10** (11), 2300 (2014).
- Liu Y. et al., *Sci. Rep. Springer US* **8** (1), 12840 (2018).
- Guo W. et al., *Small* **9** (18), 3031 (2013).
- Lee C. et al., *Sci. Rep.* **5** (1), 10013 (2015).

62. Zhang B. Y. et al., *Nat. Commun.* **4** (1), 1811 (2013).
63. Nikitskiy I. et al., *Nat. Commun.* **7** (1), 11954 (2016).
64. Sun Z. et al., *Adv. Mater.* **24** (43), 5878 (2012).
65. Lloyd S. *Advances in Detectors: Graphene photodetectors advance with help from collective EU Flagship // Laser Focus World.* 2017.07.10 URL: <https://www.laserfocusworld.com/detectors-imaging/article/16548220/advances-in-detectors-graphene-photodetectors-advance-with-help-from-collective-eu-flagship>.
66. Goossens S. et al., *Nat. Photonics. Nature Publishing Group* **11** (6), 366 (2017).
67. Emberion – company [Electronic resource]. 2022. URL: <https://www.emberion.com/company/>.
68. Allen M., Bessonov A., and Ryhänen T., *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **52** (1), 987 (2021).
69. Lee C. et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (6S1), 06FF08 (2015).
70. Prakash N. et al., *Appl. Phys. Lett.* **109** (24), 242102 (2016).
71. Tian H. et al., *Appl. Phys. Lett.* **113** (12), 121109 (2018).
72. Roy K. et al., *Nat. Nanotechnol.* **8** (11), 826 (2013).
73. Yu W. J. et al., *Nat. Nanotechnol.* **8** (12), 952 (2013).
74. Lee K. H. et al., *Adv. Mater.* **28** (9), 1793 (2016).
75. Massicotte M. et al., *Nat. Nanotechnol.* **11** (1), 42 (2016).
76. Parbatani A. et al., *Nanotechnology* **30** (16), 165201 (2019).
77. Vogt P. et al., *Phys. Rev. Lett.* **108** (15), 155501 (2012).
78. Kharadi M. A. et al., *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **9** (11), 115031 (2020).
79. Kharadi M. A. et al., *Int. J. Numer. Model. Electron. Networks, Devices Fields.* **34** (1), 1 (2021).
80. Kharadi M. A. et al., *IEEE Trans. Electron Devices* **68** (1), 138 (2021).
81. Gonzalez-Rodriguez R. et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **5** (3), 4325 (2022), doi: 10.1021/acsnm.2c00337
82. Bianco E. et al., *ACS Nano.* **7** (5), 4414 (2013).
83. Liu N. et al., *Small* **16** (23), 2000283 (2020).
84. Li C. et al., *J. Mater. Chem. C.* **8** (46), 16318 (2020).
85. Tai G. et al., *Nanotechnology* **32** (50), 505606 (2021).
86. Wu Z. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **13** (27), 31808 (2021).
87. Suess R. J. et al., *2D Mater.* **3** (4), 041006 (2016).
88. Huang L. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **9** (41), 36130 (2017).
89. Gong F. et al., *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.* **12** (12), 1800310 (2018).
90. Bullock J. et al., *Nat. Photonics* **12** (10), 601 (2018).
91. Dang Z. et al., *2D Mater.* **8** (3), 035002 (2021).
92. Tong L. et al., *Nat. Commun.* **11** (1), 2308 (2020).
93. Ling X. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112** (15), 4523 (2015).
94. Castellanos-Gomez A., *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (21), 4280 (2015).
95. Amani M. et al., *ACS Nano* **11** (11), 11724 (2017).
96. Yin J. et al., *Nat. Commun.* **9** (1), 3311 (2018).
97. Huang S. and Ling X., *Small* **13** (38), 1700823 (2017).
98. Debnath P. C., Park K., and Song Y.-W., *Small Methods* **2** (4), 1700315 (2018).
99. Lu J. et al., *Acc. Chem. Res.* **49** (9), 1806 (2016).
100. Engel M., Steiner M., and Avouris P., *Nano Lett.* **14** (11), 6414 (2014).
101. Buscema M. et al., *Nano Lett.* **14** (6), 3347 (2014).
102. Huang M. et al., *Adv. Mater.* **28** (18), 3481 (2016).
103. Kang D.-H. et al., *ACS Photonics.* **4** (7), 1822 (2017).
104. Su B. W. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (41), 35615 (2018).
105. Buscema M. et al., *Nat. Commun.* **5**, 1 (2014).
106. Miao J. et al., *Small.* **14** (2), 1702082 (2018).
107. Miao J. et al., *ACS Nano.* **11** (6), 6048 (2017).
108. Guo Q. et al., *Nano Lett.* **16** (7), 4648 (2016).
109. Deckoff-Jones S. et al., *J. Opt.* **20** (4), 044004 (2018).
110. Huang L. et al., *ACS Nano* **13** (1), 913 (2019).
111. Chen X. et al., *Nat. Commun.* **8** (1), 1672 (2017).
112. Wood J. D. et al., *Nano Lett.* **14** (12), 6964 (2014).
113. Low T. et al., *Phys. Rev. B.* **90** (8), 081408 (2014).
114. Zeng H. et al., *Nanotechnology* **29** (7), 075201 (2018).
115. Kansara S., Sonvane Y., and Gupta S. K., *Appl. Nanosci.* **10** (1), 107 (2020).
116. Liu B. et al., *Adv. Mater.* **27** (30), 4423 (2015).
117. Gibaja C. et al., *Angew. Chemie Int. Ed.* **55** (46), 14345 (2016).
118. Wang X. et al., *Chem. Eng. J.* **406**, 126876 (2021).
119. Abellán G. et al., *Angew. Chemie Int. Ed.* **56** (46), 14389 (2017).
120. Chu F. et al., *J. Mater. Chem. C.* **6** (10), 2509 (2018).
121. Xiao Q. et al., *Nanoscale Horizons.* **5** (1), 124 (2020).
122. Niu T. et al., *Adv. Mater.* **32** (4), 1906873 (2020).
123. Xing C. et al., *ACS Photonics* **5** (2), 621 (2018).
124. Tong T. et al., *Adv. Funct. Mater.* **29** (50), 1905806 (2019).
125. Shen L. et al., *Chem. Mater.* **32** (24), 10476 (2020).
126. Bai Z. et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **3** (11), 10749 (2020).
127. Yan F. et al., *Mater. Res. Bull.* **150**, 111765 (2022).
128. Min J. et al., *Phys. Rev. B.* **100** (8), 85402 (2019).

129. Amani M. et al., ACS Nano **12** (7), 7253 (2018).
130. Shen C. et al., ACS Nano **14** (1), 303 (2020).
131. Rogalski A., *Infrared and Terahertz Detectors*, Third Edition (CRC Press, 2019).
132. Petrov M., Bekaert J., and Milošević M. V., 2D Mater. **8** (3), 035056 (2021).
133. Kutana A. et al., Nanoscale Adv. **4** (5), 1408 (2022).
134. Singh D. et al., RSC Adv. **6** (10), 8006 (2016).
135. Singh D. et al., Sci. Rep. **9** (1), 17300 (2019).
136. Tao M.-L. et al., 2D Mater. **5** (3), 035009 (2018).
137. Pandey D. et al., Appl. Surf. Sci. **531**, 147364 (2020).
138. Pandey D. et al., Comput. Mater. Sci. **185**, 109952 (2020).
139. Lukačević I. et al., J. Mater. Chem. C. **7** (9), 2666 (2019).
140. Wang X. et al., Angew. Chemie Int. Ed. **59** (52), 23559 (2020).

PACS: 81.07.-b

Photo- and nanoelectronics based on two-dimensional 2D-materials (a review)

(Part III. Photosensors based on graphene, graphene-like
and related monoatomic 2D nanomaterials)

V. S. Popov^{1,2}, V. P. Ponomarenko^{1,2}, and S. V. Popov³

¹ Orion R&P Association, JSC
9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia
E-mail: popov.vs@mipt.ru

² Moscow Institute of Physics and Technology
9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia

³ Shvabe Holding
176 Prospekt Mira, Moscow, 129366, Russia

Received March 09, 2022

The mechanisms of photosignals formation, the architecture and main parameters of photosensors are described for monoatomic 2D-materials of elements of groups IIIa, IVa, Va and VIa of the periodic table, such as graphene and graphene-like materials, silicene, germanene, black phosphorus, black phosphorus-arsenic solid solutions, antimonene, bismuthene, tellurene, borophene and heterostructures containing 2D-materials, including together with other low-dimensional materials, as well as photosensors using plasmonic resonators.

Keywords: 2D nanostructure, graphene, silicene, black phosphorus, phosphorene, antimonene, bismuthene, tellurene, borophene, fluorographene, van der Waals heterostructures, heterostructure, plasmonic resonators.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-2-144-169