

УДК 621.315.5

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ НАНОСТРУКТУР С ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ БАРЬЕРОМ НА ОСНОВЕ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS

© 2023 г. В. С. Попов^{1,2,*}, В. П. Пономаренко^{1,2}, Д. В. Демкин², И. А. Шуклов², А. В. Гадомская^{2,3}, С. Б. Бричкин^{2,3}, Н. А. Лаврентьев^{1,2}, В. Ю. Гак^{2,3}, А. Е. Мирофьянченко¹, Е. В. Мирофьянченко¹, А. В. Кацаба², П. В. Арсенов², член-корреспондент РАН В. В. Иванов², член-корреспондент РАН В. Ф. Разумов^{2,3}

Поступило 01.12.2022 г.

После доработки 01.12.2022 г.

Принято к публикации 13.03.2023 г.

Предложена новая архитектура фоточувствительных элементов для ближней (0.7–1.4 мкм) и коротковолновой (1.4–3.0 мкм) инфракрасных областей спектра на основе гибридных наноструктур, состоящих из коллоидных квантовых точек PbS и функциональных слоев из ZnO и серебряных нанонитей AgNW. Исследованы малоразмерные (12 × 12 мкм) фоточувствительные элементы с энергетическим барьером на контакте слоев ККТ *n*- и *p*-типов проводимости. Исследованы вольт-амперные характеристики, спектральные зависимости оптического поглощения и относительной спектральной фоточувствительности $S_i(\lambda)/S_i(\lambda_{\max})$ барьерных структур при комнатной температуре. Показано, что предложенная архитектура барьерных структур обеспечивает фоточувствительность в широком спектральном диапазоне от 0.4 до 2.0 мкм. Обнаружено превышение среднего значения относительной спектральной чувствительности $S_i(\lambda)/S_i(\lambda_{\max})$ в 1.5 раза по сравнению с ранее наблюдавшимися в интервале длин волн 0.9–1.85 мкм для барьерных наноструктур из ККТ PbS.

Ключевые слова: квантовая точка, оптическое поглощение, фотосенсор, энергетический барьер

DOI: 10.31857/S2686740023040120, **EDN:** UMQVYU

Ближняя инфракрасная область (0.7–1.4 мкм) и коротковолновый инфракрасный диапазон (1.4–3.0 мкм) электромагнитного излучения привлекают внимание исследователей благодаря многочисленным применениям в оптике, медицине, астрофизике и др. Разработка технологий синтеза полупроводниковых твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, начавшаяся в прошлом столетии, обеспечила к настоящему времени создание нескольких поколений высокочувствительных фотосенсоров, в том числе мегапиксельных матричных (МП) для этих областей спектра. Сюда относятся матричные приемники формата 4096 × 4096 (16 МП) на основе CdHgTe для коротковолнового диапазона ($\lambda_c = 2.45$ мкм) [1] и мат-

ричные приемники из InGaAs формата 1280 × 1024 (1.3 МП) для ИК-области ($\lambda_c = 1.7$ мкм) [2]. Способы их изготовления включают операции объединения (гибридизации) матрицы фоточувствительных элементов (с энергетическим барьером, обычно, на основе *p*–*n* перехода или на основе гетероперехода) и матричной кремниевой СБИС считывания и предварительной обработки фотосигналов с применением малоразмерных индиевых микроконтактов, а также операции термокомпрессии [3], которые являются ключевыми для всей современной матричной фотосенсорики. Эти операции чрезвычайно трудоемки, дефекты гибридизации существенно влияют на качество матричных фотосенсоров, а размер индиевых микроконтактов не удается сделать менее 8–9 мкм, что ограничивает шаг фоточувствительных элементов (ФЧЭ) в матрицах, снижая их пространственную разрешающую способность, и приводит к высокой стоимости приборов. Это стимулирует активный поиск альтернативных подходов к созданию матричных фотосенсоров для области спектра 0.4–2.0 мкм с использованием новых материалов, архитектур фоточувствительных элементов и способов их объединения с микроэлектроникой считывания фотосигналов.

¹ Государственный научный центр РФ
АО “НПО “Орион”, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Московская обл., Россия

³ Федеральный исследовательский центр проблем
химической физики и медицинской химии Российской
академии наук, Черноголовка, Московская обл., Россия

*E-mail: popov.vs@mipt.ru

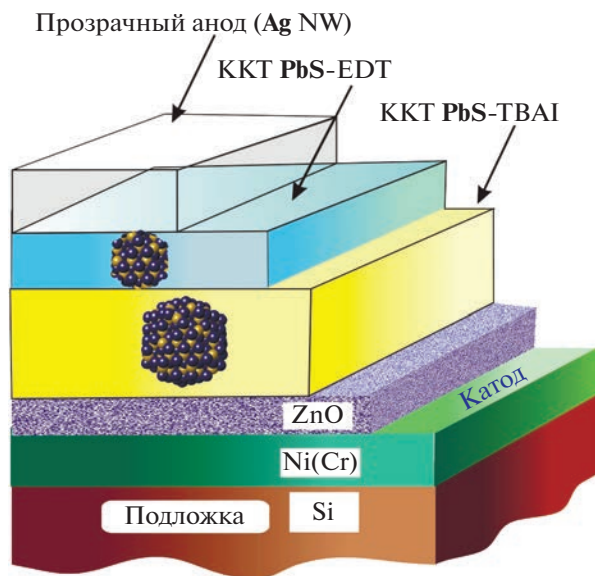


Рис. 1. Архитектура фоточувствительного элемента на основе коллоидных квантовых точек из PbS.

Настоящее сообщение посвящено результатам, полученным при создании нового типа фотонных фоточувствительных элементов на основе коллоидных квантовых точек (ККТ) для области спектра 0.4–2.0 мкм. Ключевыми особенностями коллоидных методов синтеза квантовых точек являются простота аппаратного оформления, низкая стоимость по сравнению с эпитаксиальными жидко- и газопазными процессами. Кроме того, коллоидные методы оставляют широкие возможности управления размерами и формой квантовых точек, их составом в объеме и на поверхности без существенных изменений оборудования для синтеза. Гибридизация с кремниевыми СБИС считывания фотосигналов может осуществляться без применения индиевых микроконтактов и способна обеспечить шаг фоточувствительных элементов величиной менее 2.0 мкм. Использованию структур на основе коллоидных квантовых точек из PbS при создании фоточувствительных элементов коротковолнового диапазона посвящены работы [4–9].

Архитектура фоточувствительного элемента на основе коллоидных квантовых точек, разработанная нами для исследований, показана на рис. 1. В качестве фоточувствительного материала в данной архитектуре использовались ККТ из сульфида свинца. Энергетический барьер типа p – n -перехода создавался путем модификации поверхности ККТ подбором соответствующих лигандов. Для создания n -типа проводимости исходный лиганд (олеиновая кислота), примененный при синтезе, заменялся на йод путем обработки тетрабутиламмоний йодидом (ТБАИ). Аналогично, для создания p -типа проводимости исходный лиганд

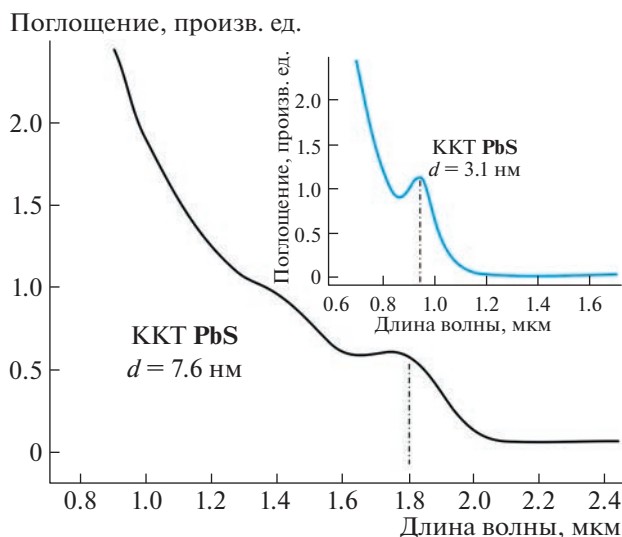


Рис. 2. Спектр поглощения ККТ PbS, диспергированных в октане, использованных для получения слоев n - и p -типа проводимости.

заменялся на электронно-донорный лиганд (этандитиол — EDT). Основную роль в поглощении излучения играет слой n -ККТ PbS: ТБАИ. Синтез коллоидных квантовых точек PbS для этого слоя проводился с использованием в качестве прекурсоров $PbCl_2$ и серы при большом избытке хлорида серы [10]. Варьируя температуру синтеза, можно получить образцы с положением максимум λ_{max} экситонного пика вблизи 1.8 мкм (рис. 2).

Дырочный слой p -ККТ PbS: EDT практически не участвует в поглощении из-за малой толщины. Увеличение толщины слоя ККТ p -PbS: EDT нецелесообразно, так как может приводить к падению эффективности фотодетектора из-за малой подвижности дырок. Вместе с тем слой p -ККТ PbS: EDT играет роль слоя, блокирующего электроны в зоне вблизи анода. Методика синтеза ККТ для этого слоя основана на использовании $PbCl_2$ в качестве прекурсора свинца и NN' -дифенилтиомочевины в качестве прекурсора серы. Размер ККТ ($d = 7.6$ нм) в слое n -ККТ PbS: ТБАИ был больше, чем размер ККТ ($d = 3.1$ нм) в слое p -ККТ PbS: EDT, что из-за разных ширин запрещенных зон $E_0 = 1.24/\lambda_{max} = 0.41 + 1/(0.0252d^2 + 0.283d)$ [11] обеспечивало дополнительный энергетический гетеробарьер между слоями n - и p -типа проводимости и достигалось варьированием температуры синтеза. Спектр поглощения ККТ PbS для слоя p -типа проводимости показан на вставке к рис. 2. Максимум λ_{max} экситонного пика поглощения ККТ PbS здесь расположен вблизи 0.95 мкм. Роль области, блокирующей дырки в зоне вблизи катода, играет слой ZnO, который разделяет слой ККТ PbS: ТБАИ и металлический контакт из Ni с

адгезионным подслоем Cr. В качестве подложки использовались пластины из Si, окисленные слоем SiO_x . Синтез наночастиц $n\text{-ZnO}$ размером 7–8 нм проводился методом, описанным в работе [12]. Два функциональных слоя из наночастиц $n\text{-ZnO}$ последовательно наносились на поверхность предварительно изготовленной подложки $\text{Si-SiO}_x\text{-Ni(Cr)}$ методом spin-coating. После нанесения каждого слоя проводился прогрев подложки. Слой ККТ n -типа наносился впрыскиванием подготовленного раствора ККТ PbS в октане на поверхность подложки со слоем $n\text{-ZnO}$, вращающуюся в спин-коутере с последующей заменой длинного лиганда на короткий — TBAI и высушиванием. Слой ККТ p -типа изготавливался аналогичным образом при использовании для впрыскивания в спин-коутере раствора ККТ PbS в октане и последующей заменой исходного лиганда на EDT. Верхний, прозрачный для ИК-излучения, электрод формировался методом аэрозольной печати слоя на основе серебряных нанонитей (AgNW). Они имеют оптическое пропускание в области длин волн порядка 85–90%, обладая при этом достаточно высокой проводимостью, достигающей 20–40 Ом/м [11]. Таким образом, все функциональные слои ($n\text{-ZnO}$, $n\text{-KKT PbS}$: TBAI, $p\text{-KKT PbS}$: EDT, анод) изготавливались методами жидкостной коллоидной химии без использования вакуумных и высокотемпературных процессов.

С использованием вышеописанных разработанных методик были изготовлены фоточувствительные элементы с размерами площадки 12×12 мкм.

С целью отбора образцов для дальнейших исследований фотоэлектрических свойств проверялась их реакция на освещение от лампы накаливания (ЛН) с излучаемой мощностью 15 Вт и спектральной характеристикой, показанной на левой вставке на рис. 3. При этом, по оценке, на фоточувствительный элемент с размерами 12×12 мкм падало излучение с мощностью ~ 3 мВт.

Вольт-амперные характеристики фоточувствительного элемента с разработанной нами архитектурой анод-(AgNW)- $p\text{-KKT PbS}$: EDT- $n\text{-KKT PbS}$: TBAI-катод-(Ni(Cr)) в полулогарифмическом масштабе при наличии освещения (light) и без него (dark), представлены на рис. 3. Темновая ВАХ в линейном масштабе показана на правой вставке к рис. 3. Кривые имеют вид, типичный для структур с энергетическими барьерами [14]. Дифференциальное сопротивление R_0 темновой ВАХ при нулевом смещении для исследованных образцов лежит в пределах $(2\text{--}20) \times 10^{10}$ Ом. Напряжение пробоя для разных образцов составляет величину порядка 1.7–2.0 В.

Образцы со световой ВАХ, аналогичной показанной на рис. 3 красным цветом, отбирались для исследования относительной спектральной чувствительности в диапазоне длин волн 0.4–2.0 мкм.

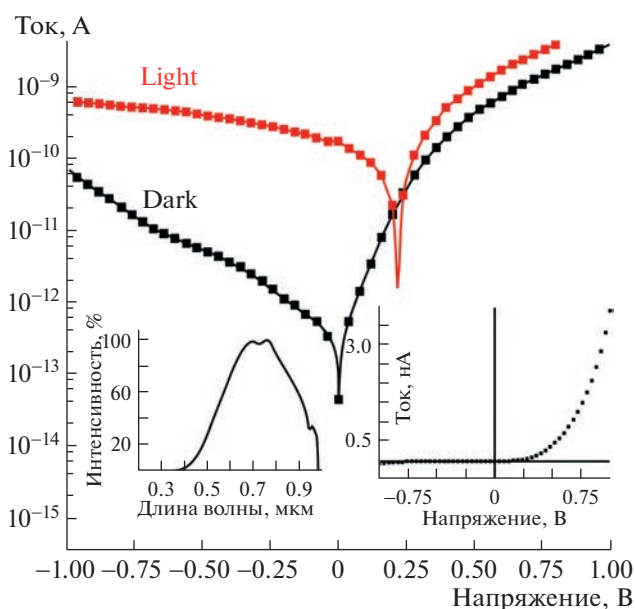


Рис. 3. ВАХ фоточувствительного элемента с энергетическим барьером и архитектурой анод-(AgNW)- $p\text{-KKT PbS}$: EDT- $n\text{-KKT PbS}$: TBAI-катод-(Ni(Cr)).

При этом использовался Государственный вторичный эталон единицы спектральной чувствительности, принадлежащий ФГУП «ВНИИОФИ» и прослеживаемый к Государственному первичному эталону радиометрических и спектрометрических величин в диапазоне длин волн от 0.2 до 25.0 мкм.

Спектральная зависимость относительной фоточувствительности $S_i(\lambda)/S_i(\lambda_{\max})$ образца из коллоидных квантовых точек с энергетическим барьером (AgNW)- $p\text{-KKT PbS}$: EDT- $n\text{-KKT PbS}$: TBAI-катод-(Ni(Cr)), изготовленного вышеописанным методом, представлена на рис. 4 (кривая 1) вместе со спектральной зависимостью относительной фоточувствительности образца ранее опубликованной барьерной структуры на основе коллоидных квантовых точек PbS (кривая 2) из работы [5].

Длинноволновые границы фоточувствительности образцов примерно одинаковы и равны $\lambda_{\text{co}} \cong 2.1$ мкм. Несмотря на то что образец 1 построен из слоев, содержащих коллоидные точки с первым экситонным пиком оптического поглощения на длине волны $\lambda_{\max} = 1.8$ мкм, конечная структура имеет более длинноволновую границу фоточувствительности, расположенную вблизи $\lambda \cong 2.1$ мкм. Это объясняется ослаблением конфайнмента в массиве ККТ по сравнению с точками, первоначально диспергированными в этане, при их сближении по мере образования слоя и замены длинных лигандов на более короткие, подсушиванием слоев и т.п. [13]. Среднее значение относительной спектральной чувствительности

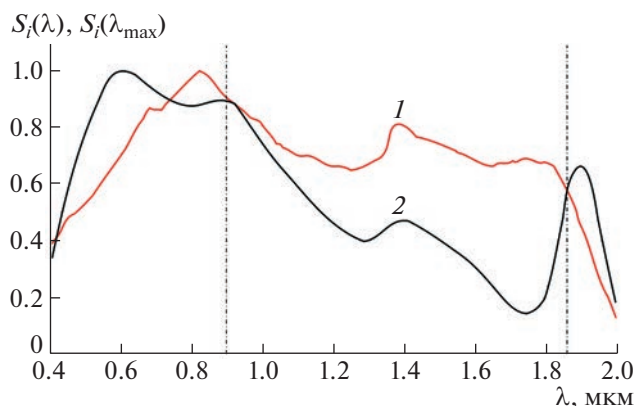


Рис. 4. Спектральные зависимости относительной фоточувствительности барьерных структур: 1 – (AgNW)-*p*-ККТ PbS: EDT-*n*-ККТ PbS: TBAI-катод-(Ni(Cr)); 2 – барьерная структура на основе ККТ PbS из работы [5].

$S_i(\lambda)/S_i(\lambda_{\max})$ в интервале длин волн 0.9–1.85 мкм для исследованного в работе образца в 1.5 раза превышает ранее наблюдавшиеся значения для барьерных наноструктур из ККТ PbS [5, 16–19].

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов можно сделать следующее заключение. Предложенная в работе архитектура фоточувствительных элементов с энергетическим барьером на границе слоев коллоидных квантовых точек электронного и дырочного типов проводимости, полученных путем замены исходного при синтезе длинного лиганда на короткие электронно-акцепторный и, соответственно, электронно-донорный, с функциональными слоями из оксида цинка и серебряных нанонитей является перспективной для создания нового типа фотосенсоров ближнего (0.7–1.4) мкм и коротковолнового (1.4–2.5) мкм инфракрасных диапазонов спектра, в том числе матричного типа, и обеспечивает высокую по сравнению с известными барьерными структурами относительную чувствительность в спектральной полосе от 0.9 до 1.9 мкм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам ФГУП “ВНИИОФИ” А.С. Батурину, Б.Б. Хлевному, Д.А. Отряскину за помощь в проведении измерений относительной чувствительности фотоструктур с использованием оборудования Центра коллективного пользования высокоточных измерительных технологий в области фотоники (ЦКП ВНИИОФИ) в диапазоне длин волн 0.4–2.0 мкм, а также сотруднику ФИЦ ПХФ и МХ РАН М.Г. Спиринову за помощь в проведении синтеза ККТ.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа проведена при финансовой поддержке Фонда перспективных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zandian M., Farris M., McLevige W. et al. Performance of Science Grade HgCdTe H4RG-15 Image Sensors // Proc. of SPIE. 2016. 9915, 99150F1. <https://doi.org/10.1117/12.2233664>
2. Zhang J.-X., Wang W., Li Z.-B. et al. Development of a High Performance 1280 × 1024 InGaAs SWIR FPA Detector at Room Temperature // Front Phys. 2021. V. 9. 678192. <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.678192>
3. Thom R. High density infrared detector arrays // Patent US 4039833. 1977.
4. Шуклов И.А., Разумов В.Ф. Коллоидные квантовые точки халькогенидов свинца для фотоэлектрических устройств // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 3. С. 379–391. <https://doi.org/10.1070/RCR4917>
5. Gregory C., Hilton A., Violette K. et al. Colloidal quantum dot sensor bandwidth and thermal stability: progress and outlook // Proc. of SPIE. 2022. 12107, 1210705. <https://doi.org/10.1117/12.2618320>
6. Yuan Y., Xu J.-L., Zhang J.-Y. et al. Interface Engineering for High Photoresponse in PbS Quantum-Dot Short-Wavelength Infrared Photodiodes // IEEE Electron Device Letters. 2022. V. 43. P. 1275–1278. <https://doi.org/10.1109/LED.2022.3183602>
7. Pejovic V., Georgitzikis E., Lee J. et al. Infrared Colloidal Quantum Dot Image Sensors // IEEE Transactions on Electron Device. 2021. V. 69. P. 2840–2850. <https://doi.org/10.1109/TED.2021.3133191>
8. Попов В.С., Пономаренко В.П., Попов С.В. Фото- и наноэлектроника на основе двумерных 2D-материалов (обзор). Ч. III. Фотосенсоры на основе графена, графеноподобных и родственных монокристаллических 2D-наноматериалов // Успехи прикладной физики. 2022. Т. 10. № 2. С. 144–169. <https://doi.org/10.51368/2307-4469-2022-10-2-144-169>
9. Пономаренко В.П., Попов В.С., Попов С.В. Фотоэлектроника на основе квазиульмерных структур (обзор) // Успехи прикладной физики. 2021. Т. 9. № 1. С. 25–67. <https://doi.org/10.51368/2307-4469-2021-9-1-25-67>
10. Brittan S., Colbert A.E., Brintlinger T.H. et al. Effects of a Lead Chloride Shell on Lead Sulfide Quantum Dots // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. P. 1914–1918. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b00786>
11. Mayer R. Elemental Sulfur and its Reactions. Organic Chemistry of Sulfur / Ed. S. Oae. Springer-Verlag, 1977. P. 33–69.
12. Beek W.J.E., Wienk M.M., Kemerink M. et al. Hybrid Zinc Oxide Conjugated Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 9505–9516. <https://doi.org/10.1021/jp050745x>
13. Langley D., Giusti G., Mayousse C. et al. Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire

- networks: a review // *Nanotechnology*. 2013. V. 24. 452001 (20 p.)
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/45/452001>
14. Kao K.C., Hwang W. (Electrical Transport in Solids. Oxford: Pergamon Press, 1981. 663 p.
 15. Reich K.V. Conductivity of quantum dot arrays // *Physics-Uspokhi*. 2020. V. 63. P. 994–1084.
<https://doi.org/10.3367/UfNe.2019.08.038649>
 16. Klem E., Lewis J., Gregory C. et al. Room Temperature SWIR Sensing from Colloidal Quantum Dot Photodiode Arrays // *Proc. of SPIE*. 2013. 8704, 870436.
<https://doi.org/10.1117/12.2019521>
 17. Klem E.J.D., Lewis J., Gregory C. et al. Low Cost SWIR Sensors: Advancing the Performance of ROIC- Integrated Colloidal Quantum Dot Photodiode Arrays // *Proc. of SPIE*. 2014. 9070, 907039.
<https://doi.org/10.1117/12.2054215>
 18. Klem E.J.D., Gregory C., Temple D. et al. PbS Colloidal Quantum Dot Photodiodes for Low-cost SWIR Sensing // *Proc. of SPIE*. 2015. 9451, 945104.
<https://doi.org/10.1117/12.2178532>
 19. Hinds S., Klem E., Gregory C. et al. Extended SWIR High Performance and High Definition Colloidal Quantum Dot Imagers // *Proc. of SPIE*. 2020. 11407, 1140707.
<https://doi.org/10.1117/12.2559115>

PHOTOSENSITIVITY OF PbS COLLOIDAL QUANTUM DOTS BASED NANOSTRUCTURES WITH AN ENERGY BARRIER

**V. S. Popov^{a,b}, V. P. Ponomarenko^{a,b}, D. V. Dymkin^b, I. A. Shuklov^b, A. V. Gadomska^{b,c}, S. B. Brichkin^{b,c},
 N. A. Lavrentiev^{a,b}, V. U. Gak^{b,c}, A. E. Mirofyanchenko^a, E. V. Mirofyanchenko^a, A. V. Katsaba^b,
 P. V. Arsenov^b, Corresponding Member of the RAS V. V. Ivanov^b,
 and Corresponding Member of the RAS V. F. Razumov^{b,c}**

^a Enterprise “RD&P Center “Orion”, Russian Federation State Research Center, Moscow, Russia

^b Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Moscow Region, Russia

^c Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia

A new architecture of photosensitive elements for the near (0.7–1.4 μm) and short-wavelength (1.4–3.0 μm) infrared regions of the spectrum based on hybrid nanostructures consisting of PbS colloidal quantum dots and functional layers of ZnO and AgNW silver nanowires is proposed. Small-sized (12 $\times$ 12 μm) photosensitive elements with an energy barrier at the contact between layers of *n*- and *p*-type CQDs have been studied. The current-voltage characteristics, spectral dependences of optical absorption and relative spectral photosensitivity of $S_i(\lambda)/S_i(\lambda_{\text{max}})$ barrier structures at room temperature have been studied. It is shown that the proposed architecture of barrier structures provides photosensitivity in a wide spectral range from 0.4 μm to 2.0 μm . An excess of the average value of the relative spectral sensitivity $S_i(\lambda)/S_i(\lambda_{\text{max}})$ about 1.5 times compared to those previously observed in the wavelength range of 0.9–1.85 μm for barrier nanostructures from PbS CQDs was found.

Keywords: quantum dot, optical absorption, photosensor, energy barrier