УДК 621.

PACS: 81.07.-b, 81.10.-h

Фотоэлектроника на основе квазиуменьшенных структур (обзор)

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

Описаны устройство и основные параметры фотосенсорных структур и приборов на основе квантовых точек, изготовленных методами коллоидной химии из элементов II, IV и VI групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Рассмотрены гибридные структурные схемы фоторезистивных, фотодиодных и фототранзисторных элементов с поглощающими слоями на основе коллоидных квантовых точек из HgTe, HgSe, PbS, PbSe для работы в различных спектральных диапазонах, в том числе с использованием 2D-материалов.

Ключевые слова: 2D-материал, нанокристалл, квантовая точка, гетероструктура, лиганд, фотодиод, фоторезистор, фототранзистор, сульфиды и селениды свинца и ртути.

DOI: 10.51368/2307-4469-2021-9-1-25-67

1. Введение

Эффект размерного квантования в полупроводниковых нанокристаллах был открыт в СССР в 1981 году, а в коллоидных нанокристаллах в США в 1985 году. Признанием приоритета этих открытий послу-

жило вручение А.И. Екимову, Ал.Л. Эфросу и Луису Брюсу (Louis E. Brus) премии Роберта Вуда в 2006 году и премии Kavli Prize в 2008 году. Разработка в 1993 году метода высокотемпературного коллоидного синтеза квантовых точек открыло перспективы промышленного производства этих материалов с необычными и многообещающими физическими свойствами. В настоящее время число исследований, направленных на создание различных устройств фотоники, наноэлектроники, биомедицинской диагностики с использованием коллоидных квантовых точек испытывает стремительный рост. Уже созданы образцы новых высокоэффективных люминофорных источников света (в том числе в синей области спектра), первые промышленные образцы матричных фотоприемных устройств формата 1920×1080 для использования в оптико-электронной аппаратуре ближнего ИК-диапазона, ряд биомаркеров для медицинской диагностики и др.

Результаты последних разработок нового класса фотоприемных устройств на

Пономаренко Владимир Павлович^{1,2}, главный конструктор, зав. кафедрой, д.ф.-м.н., профессор.
E-mail: orion@orion-ir.ru

Попов Виктор Сергеевич^{1,2}, нач. специального конструкторско-технологического центра, в.н.с., к.х.н., доцент.
E-mail: popov.chem@gmail.com

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 26 января 2021 г.

© Пономаренко В. П., Попов В. С., Попов С. В., 2021

основе коллоидных квантовых точек в отечественной литературе освещены недостаточно. Настоящая работа посвящена обзору достижений в области создания фотосенсорных устройств для ближнего, среднего и дальнего ИК-диапазонов с использованием структур на основе квази-нульмерных нанокристаллов из элементов II, IV и VI групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева.

2. Коллоидные квантовые точки (ККТ, CQDs)

Термин «квантовые точки» (КТ) был введен авторами работы [1] при исследовании электронного транспорта в квази-нульмерных полупроводниковых нанокристаллах в 1988 году, когда было показано, что электрон в нанокристалле ведет себя как в трехмерной потенциальной яме, где вследствие пространственного ограничения движения носителя заряда возникают различные квантово-размерные эффекты. Размер таких нанокристаллов, состоящих из $10^3 \div 10^5$ атомов, лежит в диапазоне $2 \div 10$ нм. Квантовая точка по размерам больше, чем молекулярный кластер, обычно содержащий $\sim 10^2$ атомов при размере ~ 1 нм. Когда размер нанокристалла становится меньше радиуса экситона Бора $r_B = \hbar^2 \epsilon e^{-2} (m_e^{-1} + m_h^{-1})$, непрерывный спектр разрешенных значений энергии носителей зарядов (характерный для зоны проводимости и валентной зоны объемного кристалла) становится дискретным. Для сферически симметричной трехмерной квантовой ямы радиуса R значения разрешенных уровней энергии электронов с эффективной массой m_e и дырок с эффективной массой m_h получаются из решения стационарного уравнения Шредингера:

$$E_{n_e l_e} = \frac{\hbar^2 \rho_{n_e l_e}}{2m_e R^2}, \quad E_{n_h l_h} = \frac{\hbar^2 \rho_{n_h l_h}}{2m_h R^2} \quad (1)$$

где n_e, n_h – главные квантовые числа электрона и дырки; l_e, l_h – орбитальные кванто-

вые числа электрона и дырки; $\rho_{n_e l_e}$ и $\rho_{n_h l_h}$ – наборы чисел, определяемые корнями сферических функций Бесселя, которые возникают при решении уравнения Шредингера (рис. 1, а). Энергетические переходы между этими уровнями, разрешенные правилами отбора, определяют спектры оптического поглощения, фотопроводимости и т. п. квантовых точек, которые зависят от их размера R . Сдвиг ΔE спектра поглощения квантовых точек при изменениях их размера можно приближенно описать формулой Брюса [3]:

$$\Delta E = E_{10}^e + E_{10}^h - E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2 (m_e + m_h)}{2R^2 m_e m_h} - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} - 0,248 E_{Ry}^* \quad (2)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны объемного полупроводника; R – радиус наночастицы; ϵ – диэлектрическая проницаемость полупроводника; E_{Ry}^* – постоянная Ридберга, выраженная в единицах энергии. Третий член в (2) не зависит от размера и обычно пренебрежимо мал, за исключением полупроводников с малой ϵ . Зависимость энергетического спектра квантовых точек от их размера открывает широкие перспективы использования, особенно в фотосенсорике, где требуются перестраиваемые по длине волны устройства.

Рис. 1. Коллоидная квантовая точка (ККТ): (а) условное изображение ККТ с ядром на основе бинарного полупроводника и «шубой» из лиганда-стабилизатора (верхняя часть оболочки лиганда удалена); (б) сдвиг спектров поглощения для ККТ CdSe разного диаметра [2].

Экспериментально квантоворазмерный эффект в полупроводниковых нанокристаллах был открыт в ГОИ им. С.И. Вавилова в 1981 году А.И. Екимовым и А.А. Онущенко [4]. Исследования проводились на многокомпонентных силикатных стеклах, в исходный состав которых вводились в виде соединений хлор и медь. Ранее было показано [5], что при высокотемпературном нагреве таких силикатных стекол в результате фазового распада пересыщенного твердого раствора образуется нанодисперсная кристаллическая фаза в виде квантовых точек из CuCl со средним размером частиц от единиц до нескольких десятков нанометров. Исследования спектров экситонного поглощения в нанокристаллах CuCl , выращенных в прозрачной диэлектрической матрице, показали наличие коротковолнового сдвига (до 0,1 эВ) линий экситонного поглощения, обусловленного квантовым размерным эффектом. Теоретически эффект размерного квантования в нанокристаллах CuCl был изучен Ал.Л. Эфросом, А.И. Екимовым и А.А. Онущенко в 1985 году [6]. Размерное квантование энергетического спектра нанокристаллов, изготовленных в коллоидных растворах CdS , теоретически изучалось Л. Брюсом (Louis E. Brus, Bell Laboratories) в 1985 году [3], после чего коллоидные нанокристаллы также стали называть коллоидными квантовыми точками (ККТ).

Кроме коллоидной химии при синтезе КТ могут использоваться методы, основанные на явлении самоорганизации наноструктур на гладких кристаллических поверхностях (методы Фольмера-Вебера и Странски-Крастанова [7]). При монослойном осаждении одного материала на другой, атомно гладкий, но рассогласованный с ним по параметрам кристаллической решетки, происходит самопроизвольный распад ультратонкого осаждаемого слоя с образованием на подложке регулярной структуры в виде наноразмерных прямоугольных пирамидок. Для монослойного

осаждения широко используется метод молекулярно-лучевой эпитаксии. Самопроизвольный распад начинается после достижения некоторой критической толщины осажденного слоя в несколько мономолекулярных слоев. Формирование упорядоченных массивов квантовых точек может происходить и в случае использования материалов, согласованных по параметрам решетки, за счет релаксации напряжений, возникающих на краях ступеней, выходах дислокаций и царапинах. Процессам конденсации тонких пленок посвящен обзор [7]. Однако, реализация этого метода требует применения дорогостоящего молекулярно-лучевого оборудования и материалов высокой степени очистки. Еще один метод синтеза КТ основан на мосгидридной газофазной эпитаксии (МОСГЭ) [8].

С 1993 года стал активно развиваться химический метод синтеза квантовых точек, получивший название высокотемпературного коллоидного синтеза в неполярных средах [9], впервые предложенный для синтеза наночастиц из CdSe . Метод оказался пригодным для массового производства коллоидных квантовых точек (ККТ) заданного размера и совершенных по структуре. В настоящее время он используется не только для синтеза КТ из элементов II-VI групп, но элементов IV-VI и III-V групп таблицы Д.И. Менделеева. Характерной чертой коллоидных квантовых точек является возможность существования в виде золь, что делает их технологически привлекательными для массовых применений. После синтеза эти нанокристаллы не связаны жестко с какой-либо подложкой, что открывает возможность манипуляций с ними при осаждении на различные поверхности, при соединении с другими нанообъектами и т. п. Коллоидная квантовая точка состоит из ядра, представляющего собой квазинульмерный полупроводниковый нанокристалл (например, бинарные соединения элементов $A^{II}B^{VI}$,

$A^{IV}B^{VI}$, $A^{III}B^V$, моноатомные полупроводники Si, C и др.), покрытый слоем стабилизатора-лиганда («шубой») из органических молекул (рис. 1, а, 2, б, 2, в, [10]). Стабилизирующий слой может состоять из весьма протяженных цепочек органических молекул (например, на основе олеиновой кислоты, рис. 2, б) или быть монослойным и узким (рис. 2, в). Кроме размера и материала влияние на энергетический спектр квантовых точек оказывает их форма. Наиболее распространены коллоидные квантовые точки с симметрией, близкой к сферической. Однако, существуют ККТ эллипсоидальной формы (nanorods) с коэффициентом эллипсоидальности D/L (D – диаметр, L – длина), порядка 2-10 (рис. 2, з, д, [11]). В устройствах на основе коллоидных квантовых точек часто

используются гетероструктурные нанокристаллы ядро-оболочка (core-shell), представляющие собой ядро из одного полупроводникового материала, окруженное слоем другого полупроводника. Например, ядро может состоять из полупроводникового CdSe, а окружающий слой из более широкозонных CdS или ZnS (рис. 2, е, [12]). Если широкозонный полупроводник окружает внутреннюю часть ядра, состоящую из полупроводника с более узкой запрещенной зоной, то возбужденные светом носители локализуются внутри ядра. Если ширины запрещенных зон приблизительно равны, но края зон сдвинуты относительно друг друга, носители зарядов пространственно разделяются – электроны находятся в оболочке, а дырки в ядре, или наоборот.

Рис. 2. (а) – межзонные электронные переходы в квантовой точке [2]; б) – сферически симметричная коллоидная квантовая точка (усл. изображение) со стабилизатором из протяженных цепочек органических молекул на основе олеиновой кислоты [10]; в) – та же квантовая точка с узким монослойным стабилизатором на основе I_2 [10]; г) – структурная модель монофазной квантовой точки протяженной формы (nanorod) из CdSe [11]; д) – протяженная коллоидная квантовая точка с монофазным ядром из CdSe и оболочкой из CdS (усл. изображение); е) – коллоидная квантовая точка с гетерофазным ядром из CdSe/CdS и слоем стабилизатора [12] (усл. изображение); ж) – энергетическая диаграмма коллоидной квантовой точки с гетерофазным ядром из CdSe/CdS.

Метод высокотемпературного коллоидного синтеза ККТ на основе CdSe, теоретический анализ которого приведен в работе [13], состоит в быстром введении холодного (25 °C) раствора селена в триоктилфосфине ($\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{-Se}$, TOP-Se) в горячий (300 °C) раствор диметилкадмия (CdMe_2) в оксиде триоктилфосфина ($\text{OP}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, TOPO). Это приводит к лавинообразному формированию зародышей CdSe, в результате чего температура смеси понижается, формирование новых зародышей останавливается и далее после постепенного повышения температуры до 230–260 °C происходит только рост зародышей, уже сформировавшихся в растворе. Эта разновидность метода называется синтезом в координирующем растворителе (высококипящий стабилизирующий растворитель – оксид триоктилфосфина, прекурсоры – диметилкадмий и халькогениды триоктилфосфина). Другая разновидность этого метода, предложенная в работе [14], носит название синтеза с координирующим прекурсором (высококипящий инертный некоординирующий растворитель – дифениловый эфир ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$), стабилизирующие прекурсоры – например, олеат кадмия). Аналогичный механизм сопутствует коллоидному синтезу ККТ на основе CdS и CdTe, кристаллическая решетка которых оказывается практически бездефектной, а дисперсия функции распределения наночастиц по размерам не превышает 5 % (для ККТ на основе соединений элементов групп $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ достигнут уровень дисперсии порядка 10 %). Выбор стабилизаторов 15(лигандов), проблема поиска которых до 1993 года была одним из основных препятствий при создании монодисперсных ККТ, имеет первостепенное значение в коллоидном синтезе квантовых точек [15]. Лиганды пассивируют поверхностные состояния ККТ, снижая поверхностную рекомбинацию, обеспечивают диспергируемость и предотвращают агрегацию частиц. Электронная структура молекул лигандов

может влиять на электронные и оптические свойства ККТ. От состава лигандов зависят скорость роста и распределение наночастиц по размеру, они выступают в качестве химических реагентов, принимающих участие в процессах роста. Помимо вышеназванных алкилфосфинов и алкилфосфиноксидов к числу известных лигандов-стабилизаторов относятся олеиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ (OA) и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ (SA) кислоты, олеиламин $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$, гексадециламин $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ (HDA), октадециламин $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$ (ODA), додекантиол $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}$ (DDT), тетрадецилфосфоновая кислота $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{PO}(\text{OH})_2$ (TDPA), октадецилфосфоновая кислота $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{PO}(\text{OH})_2$ (ODPA), меркаптопропионовая кислота $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ (MPA), меркаптоэтанол $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ (MPE) и др.

Ключевыми особенностями всех указанных коллоидных методов синтеза квантовых точек являются простота аппаратного оформления, низкая стоимость по сравнению с эпитаксиальными газофазными 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. Методы синтеза и свойства коллоидных квантовых точек описаны в [16]. Теоретические вопросы оптики квантовых точек рассматриваются в работе [17].

В настоящее время коллоидные квантовые точки синтезированы на основе целого ряда полупроводниковых материалов: Si, C (графит), ZnO, CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe, ZnSe, HgTe, TiO_2 , InAs, InP, InSb, GaAs, GaN, GaP, GaInP_2 , CuInS_2 и некоторые др. На их основе были изготовлены и исследованы многочисленные приборные структуры: фоторезисторы, фотодиоды, фототранзисторы, чувствительные в широком интервале длин волн (от ультрафиолетовой до ближней и средней инфракрасной областей спектра). Фотоэлектри-

ческие свойства таких структур, чувствительных в ультрафиолетовой и видимой областях, представлены в обзорных работах [18, 19].

В настоящем обзоре значительное внимание уделено результатам по созданию фоточувствительных структур на основе ККТ для области длин волн $\lambda_{гр.} > 0,9$ мкм ($\lambda_{гр.}$ – длинноволновая граница спектральной чувствительности). Такие структуры необходимы для разработки оптоэлектроники, работающей в одном из спектральных диапазонов 0,9–1,8 мкм, 3–5 мкм или 8–12 мкм, либо в диапазоне терагерцовых излучений. Особенно актуален поиск новых материалов и структур для коротковолнового ИК-диапазона (0,9–1,8 мкм – SWIR-диапазон), в котором работают приборы ночного видения (ПНВ), использующие в качестве фотосенсоров вакуумные электронно-оптические преобразователи (ЭОП) нескольких поколений, в том числе, и наиболее современные ЭОП III и III+ поколений с фотокатодами на основе полупроводниковых материалов с отрицательным электронным сродством. Основным недостатком таких фоточувствительных элементов состоит в том, что область их спектральной чувствительности простирается не далее 0,9–1,0 мкм. Уровень ночной освещенности E_λ в этом спектральном интервале сравнительно невелик. В результате дальность действия, вероятность обнаружения и опознавания особенно ночью в городских условиях с неосвещенными строениями, в туннелях, горных ущельях и т. п. с использованием ПНВ на основе ЭОП становятся недостаточными. Между тем, как показывают исследования характеристик внешних условий [20], уровень естественной ночной освещенности (ЕНО) резко возрастает при смещении в инфракрасную область спектра 0,9–1,8 мкм (рис. 3). В этом случае эффективность работы ПНВ в спектральном диапазоне 0,4–1,8 мкм на дальностях 2,5 км и 20 км оказывается соответственно в 13 и 8 раз выше, чем в спектральном диапазоне 0,4–

0,9 мкм [20]. Разработка фотокатодов для ЭОП с чувствительностью к длинам волн $\lambda > 0,9$ мкм пока находится в стадии поисковых исследований. Помимо приборов ночного видения в диапазоне 0,8–2,0 мкм располагается важная для телекоммуникационных систем область минимального поглощения кварцевого оптоволокна и окно прозрачности биологических тканей. В связи с вышесказанным, анализ достигнутых результатов по созданию фотосенсорике на основе структур с ограниченной размерностью, в том числе нульмерных на основе ККТ, с чувствительностью к длинам волн в интервале 0,9–2,0 мкм, достаточно актуален. Не менее важно рассмотреть достижения по разработке материалов и структур, альтернативных традиционно применяемым и обеспечивающим создание новых поколений фотосенсорике в средней (3–5 мкм) и дальней (8–12 мкм) ИК-областях электромагнитного излучения.

Рис. 3. Спектральная плотность ночной освещенности на горизонтальной трассе [20].

ККТ на основе бинарных соединений групп элементов $A^{II}B^{VI}$: среди соединений этой группы элементов Периодической системы Д.И. Менделеева для применения в качестве фоточувствительных материалов изучались ККТ на основе CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, а также сульфид, селенид и теллурид ртути. Наиболее значимые для ИК-фотосенсорике результаты получены для структур на основе HgTe и HgSe.

Фоторезисторные структуры на основе коллоидных квантовых точек [21–28]: в работах [21–23] описан способ изготовления мозаичного массива фоторезисторов (формат 12×12 элементов, рис. 4, а). Каждый фоторезистор в этом двумерном массиве состоит из 3 фоточувствительных элементов с размерами порядка 220×220 мкм, присоединенных к гребенчатым электродам (Au/Cr) для подачи напряжения питания и съема фотосигналов (рис. 4, б). Каждый из трех фоточувствительных элементов представляет собой слой коллоидных квантовых точек HgTe малого, среднего или относительно большого диаметра с толщиной 410, 340 и 210 нм, нанесенного поверх гребенчатых электродов (рис. 4, в). На рисунке 4, г показаны спектральные зависимости поглощения ККТ из HgTe с различными диаметрами квантовых точек. Граничная длина волны фоточувствительности фоторезистора со слоем ККТ диаметра 20 нм составляет примерно 9,5 мкм. Подобранные в работе [21] размеры ККТ обеспечили граничную чувствительность 3-элементных фоторезисторов $\lambda_{гр.1} \approx 4,8$ мкм, $\lambda_{гр.2} \approx 6,0$ мкм и $\lambda_{гр.3} \approx 9,9$ мкм. Максимальная амперваттная чувствительность составила около 0,1 А/Вт, обнаружительная способность порядка 2×10^7 (см Гц^{1/2} Вт⁻¹). Работа [21]

продемонстрировала возможность изготовления многоспектральных фотосенсоров на основе коллоидных квантовых точек, чувствительных в коротковолновом, среднем и дальнем ИК-диапазонах электромагнитного спектра.

В работе [24] исследованы фотосенсоры на основе коллоидных квантовых точек из HgSe. Фотосенсоры со структурой, показанной на рисунке 5, а, представляли собой фоторезисторы, изготовленные на подложке SiO₂/Si. Фотопроводимость возникала в результате внутризонных переходов $1S_e \rightarrow 1P_e$. Размер коллоидных квантовых точек, определяющий спектральную область чувствительности, лежал в интервале от ~ 5 нм до ~ 16 нм и задавался температурой и временем процесса синтеза. Была реализована фоточувствительность в широком интервале длин волн. Для четырех исследованных фоторезисторов максимальная длина волны фоточувствительности составила $\lambda_{max1} = 4,2$ мкм, $\lambda_{max2} = 6,4$ мкм, $\lambda_{max3} = 7,2$ мкм и $\lambda_{max4} = 9,0$ мкм (рис. 5, б). Изображение ККТ на основе HgSe, полученное при помощи туннельной микроскопии высокого разрешения, представлено на рисунке 5, в. Для увеличения оптического поглощения в работе были использованы плазмонные концентраторы (плазмонные «антенны»), представляющие собой

Рис. 4. Трехспектральный мозаичный массив фоторезисторов на основе коллоидных квантовых точек HgTe [21]: а) – массив фоторезисторов 12×12; б) – гребенчатые металлические электроды (Au/Cr) на подложке SiO₂/Si; в) – 3-х элементный фоторезистор на основе коллоидных квантовых точек трех разных диаметров, нанесенных поверх металлических электродов; г) – спектральные зависимости поглощения коллоидных квантовых точек HgTe различных диаметров: 6 нм, 11 нм, 15 нм и 20 нм.

металлические нанодиски (см. рис. 5, а), размер и расстояние между которыми определялись с учетом размеров квантовых точек и длины волны поглощаемого излучения. Нанодиски изготавливались из золота толщиной 80 нм и покрывались слоем SiO_2 толщиной порядка 10 нм. Для излучения $\lambda_{\text{max1}} = 4,2$ мкм диаметр плазмонного диска равен $R = 500$ нм, а расстояние P между

дисками на поверхности пленки SiO_2 , покрывающей подложку из Si, было выбрано равным $P = 4R$ (рис. 5, з). Ампер-ваттная чувствительность для элементов, у которых длины волн, где расположены максимумы чувствительности, оказались равными $\lambda_{\text{max}} = 4,2$ мкм; 6,4 мкм; 7,2 мкм и 9,0 мкм составила 145 мА/Вт; 92,3 мА/Вт; 88,6 мА/Вт и 86,0 мА/Вт, соответственно.

Рис. 5. Фоторезистор на основе ККТ HgSe с плазмонными концентраторами [24]: а) – структура фоторезистора; б) – спектральные зависимости поглощения ККТ разного диаметра (от ~ 5 до ~ 16 нм); в) – фотография (SEM) коллоидных точек; г) – фотография (TEM) плазмонных дисков на поверхности SiO_2 .

Основные характеристики фоторезистивных структур на основе ККТ из HgTe и HgSe представлены в таблице 1.

Фотодиодные и фототранзисторные структуры на основе коллоидных квантовых точек [29–38]: для создания энергетического барьера в диодных структурах на основе коллоидных квантовых точек часто используют контакт двух слоев ККТ из одного и того же вещества, но с разным размером квантовых точек (т. е. гетеропереход), либо контакт слоя ККТ со слоем, имеющим металлическую проводимость (барьер Шоттки), либо используют дополнительные легирующие слои из квантовых точек, создающие области n - и p -типа слоях ККТ HgTe (например, Ag_2Te или Bi_2Se_3). В работе [29] описана фотодиодная структура с барьером Шоттки на контакте слой ККТ HgTe/верхний металлический слой Au (рис. 6, а). Нижний контакт изготовлен из $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9} - (\text{SnO}_2)_{0.1}$ (ИТО) толщиной ~ 30 нм и, как показано на рис. 6, б, обладает хорошей оптической прозрач-

ностью в области длин волн 2–5 мкм. Наибольший плазмонный резонанс в описываемой структуре имеет место при диаметре плазмонных дисков 350 нм, а расстояние между их центрами порядка 700 нм. Зависимости оптического поглощения в интервале длин волн 1,7–5 мкм показаны на рисунке 6, в и демонстрируют влияние плазмонного резонанса и устройства оптической интерференции в верхней части структуры на величину поглощения. Максимальная амперваттная чувствительность достигает величины 1,62 А/Вт, что соответствует квантовой эффективности 45 %. Наличие плазмонных дисков увеличивает обнаружительную способность структуры с $1,2 \times 10^{11}$ (см $\text{Гц}^{1/2} \text{Вт}^{-1}$) до 4×10^{11} (см $\text{Гц}^{1/2} \text{Вт}^{-1}$) при $T = 85$ К, и с $3,1 \times 10^8$ (см $\text{Гц}^{1/2} \text{Вт}^{-1}$) до $7,2 \times 10^8$ (см $\text{Гц}^{1/2} \text{Вт}^{-1}$) при $T = 295$ К. При температуре $T = 220$ К, которая может быть обеспечена термоэлектрическим охладителем, реализуется значение обнаружительной способности 1×10^{10} (см $\text{Гц}^{1/2} \text{Вт}^{-1}$).

Рис. 6. Фотодиодный сенсор на основе ККТ HgTe с плазмонными концентраторами и устройством интерференции [29]: а) – структурная схема фотосенсора; б) – оптические характеристики слоя $(\text{In}_2\text{O}_3)_{09} - (\text{SnO}_2)_{01}$ (ITO); в) – зависимости кривых поглощения при наличии (отсутствии) плазмонных концентраторов и устройства интерференции; г) – спектральная чувствительность фотосенсора при наличии плазмонных концентраторов и устройства интерференции; д) – температурная зависимость обнаружительной способности при освещении от АЧТ с $T_{\text{АЧТ}} = 600^\circ\text{C}$ на частоте модуляции 500 Гц (пунктир – без плазмонных концентраторов и устройства интерференции).

В дальнейшем были предложены еще несколько структур фотодиодов на основе ККТ HgTe [30]. Например, в работе [30] описан фотодиод Шоттки со структурой подложка из стекла со слоем ITO – ККТ TiO_2 – ККТ HgTe – Au (рис. 7, а) с чувствительностью вплоть до $\lambda_{\text{гр}} \approx 2,5$ мкм.

Рис. 7. а) – структура фотодиода Шоттки ITO-KKT-TiO₂-KKT-HgTe-Au; б) – ВАХ фотодиода Шоттки [30].

Благодаря электронному типу проводимости диоксида титана [31], барьер на границе TiO_2 – ККТ HgTe препятствует прохождению фотодырок, уменьшая темновой ток. Вольт-амперная характеристика фотодиодной структуры показана на рисунке 7, б. Значение обнаружительной способности при комнатной температуре составило $1,5 \times 10^7$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹).

Дальнейшее развитие вышеописанной структуры на основе фотодиодов из ККТ HgTe описано в работах [34, 35] и связано со встраиванием униполярного энергетического барьера, сходного с блокирующими барьерами в бариодных гетеросистемах ХВ_п и ХВ_р [32, 33], способного уменьшить темновую инжекцию электронов и дырок. Такой фотосенсор для регистрации ИК-излучения с длиной волны $\lambda > 2$ мкм

имеет структуру *подложка со слоем ИТО или (FTO) – ККТ TiO_2 – ККТ HgTe с амбиполярной проводимостью – ККТ HgTe p -типа – MoO_3 – Au* (рис. 8, а). Поглощение излучения происходит в слое ККТ HgTe с амбиполярной проводимостью ($\lambda_{\text{гр.}} = 2,9$ мкм). Коллоидные квантовые точки с граничными длинами волн поглощения $\lambda_{\text{гр.}}$, равными 6000 см^{-1} (1,67 мкм), 4000 см^{-1} (2,5 мкм) и 700 см^{-1} (14,3 мкм),

имеют дырочный, амбиполярный и вырожденный электронный тип проводимости, соответственно [34]. Слой TiO_2 блокирует темновой поток фотодырок из слоя ИТО (или FTO), а слои ККТ HgTe p -типа и MoO_3 блокируют темновой поток электронов из золотого контакта (рис. 8, б). В структуре было реализовано значение обнаружительной способности 3×10^8 ($\text{см Гц}^{1/2} \text{ Вт}^{-1}$) (рис. 8, в) при $T = 300$ К.

Рис. 8. Фотодиод с униполярным энергетическим барьером на контакте TiO_2 – ККТ HgTe с униполярной проводимостью и дополнительным барьером на контакте MoO_3 – Au [34, 35]: а) – структура фотодиода; б) – энергетическая диаграмма структуры; в) – обнаружительная способность: 1 – для фотосенсора, показанного на рисунке 8, а; 2 – для фотосенсора, показанного на рисунке 7, а.

В работе [36] предложен фотосенсор (CQDsIP) на основе смеси коллоидных квантовых точек из HgTe и HgSe со случайным распределением последних в слое (рис. 9, а). При этом в нанослое ККТ реализуется энергетическая структура (рис. 9, в), подобная структуре множественных квантовых ям (QWIP) на основе $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ (рис. 9, б). Фотосенсор представляет собой фотодиодную структуру, где освещение производилось через тонкий (80 нм) алюминиевый электрод с оптическим пропусканием в средней ИК-области, равным 70 %. Нанокристаллы HgTe обеспечивают появление энергетического барьера (аналог AlGaAs в QWIP), а нанокристаллы HgSe ответственны за возникновение энергетических ям (аналог

GaAs в QWIP). Таким образом, здесь сочетается эффект внутризонного поглощения на переходах $1S_e \rightarrow 1P_e$ в ККТ HgSe и транспорт фотоносителей над барьерами, образованными ККТ HgTe (подвижность в HgTe выше, чем в HgSe). Оптические и транспортные свойства слоя квантовых точек, состоящего из смеси ККТ HgSe/HgTe , зависят от размеров квантовых точек и относительного содержания фракции HgSe в матрице HgTe . На рисунке 10, а показан спектр фоточувствительности нескольких смесей ККТ HgSe/HgTe с различным содержанием фракции HgSe (матрица ККТ HgTe состоит из квантовых точек с диаметром, обеспечивающим пороговую длину волны оптического поглощения, равную $\lambda_{\text{гр.}} \cong 2,5$ мкм). Время ре-

лаксации фотоотклика, показанное на рис. 10, б (измерялось на образцах полевых транзисторов с каналами из соответствующей смеси ККТ HgSe/HgTe), при большом содержании фракции HgSe составляет величину порядка 1 мс, а при увеличении доли HgTe уменьшается до значений, меньших 100 мкс. Уменьшая долю фракции ККТ HgSe со 100 % до 18 % можно увеличить эффективную ширину энергетического барьера (т. е. среднее рас-

стояние ΔL между нанокристаллами HgSe в слое HgSe/HgTe) с ~ 1 нм до ~ 60 нм. Ампер-ваттная чувствительность фотодиодной структуры при освещении от АЧТ с отрезающим фильтром на 1,9 мкм составляет несколько мА/Вт. Шум носит характер $1/f$. Обнаружительная способность при $T = 80$ К и частоте модуляции излучения АЧТ 1 кГц составила $D_{\text{АЧТ}}^* = 1,5 \cdot 10^9$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹). Вольт-амперные характеристики фотодиодной структуры представлены на рис. 10, в.

Рис. 9. Фотосенсор на основе смеси коллоидных квантовых точек HgSe/HgTe [36]: а) – структура фотосенсора; б) – энергетическая диаграмма QWIP-фотосенсора на основе GaAs/AlGaAs; в) – энергетическая диаграмма CQDsIP-фотосенсора на основе смеси коллоидных квантовых точек (CQDs) из HgSe/HgTe.

Рис. 10. Свойства фотосенсора на основе смеси ККТ HgSe/HgTe [36]: а) – спектр поглощения нанослоев, состоящих из смеси ККТ HgSe/HgTe с различным содержанием фракций HgSe и HgTe при диаметре ККТ HgTe, который обеспечивает пороговую длину волны поглощения 2,5 мкм; б) – время релаксации фотоотклика для различного содержания фракции HgSe при $T = 200$ К; в) – вольт-амперные характеристики фотодиодной структуры (рис. 9, а) при $T = 80$ К, 1 – при освещении излучением с $\lambda \approx 4,4$ мкм, 2 – без освещения.

В 2019 году авторами работы [37] была разработана и исследована архитектура двухдиапазонного фотосенсора для областей спектра 1,5–2,5 мкм (SWIR) и 3–5 мкм (MWIR), состоящего из двух фотодиодов на основе коллоидных квантовых точек, объединенных в единую структуру $n-p-n$ (рис. 11, а). SWIR-излучение поглощается фотодиодом, расположенным сверху и состоящем из квантовых точек на основе HgTe с диаметром 6 нм. Поглощение MWIR-излучения происходит в слое, расположенном ниже и состоящем из ККТ HgTe с диаметром 9 нм. Верхний полупрозрачный электрод из Au толщиной 5 нм пропускает ~ 60 % падающего ИК-излучения. Нижний электрод изготовлен из слоя ITO, нанесенного на поверхность несущей подложки из Al_2O_3 . Переключение с одного диапазона на другой осуществляется при смене по-

лярности напряжения, подаваемого на структуру. Для создания n - и p -областей фотодиодов используются легирующие слои из коллоидных квантовых точек Bi_2Se_3 , Ag_2Te , которые служат источниками донорной и акцепторной примесей в слоях ККТ HgTe. Диффузия ионов Ag^+ создает акцепторный p -слой, тогда как n -слой образуется благодаря межфазному переносу зарядов от Bi_2Se_3 к HgTe [37]. Энергетическая диаграмма фотосенсорной структуры представлена на рисунке 11, б. Обнаружительная способность SWIR-фотодиода при наличии n -слоя Bi_2Se_3 достигает значения 6×10^{10} ($\text{см Гц}^{1/2} \text{Вт}^{-1}$) при комнатной температуре и возрастает до 1×10^{11} ($\text{см Гц}^{1/2} \text{Вт}^{-1}$) при охлаждении до 200 К (рис. 11, в). Спектральные зависимости фоточувствительности и ВАХ фотодиодов приведены на рисунках 11, г, д.

Рис. 11. Двухдиапазонный фотосенсор на основе фотодиодных структур из коллоидных квантовых точек [37]: а) – структурная схема фотосенсора; б) – энергетическая диаграмма; в) – температурные зависимости обнаружительной способности для SWIR- и MWIR-фотодиодов, составляющих двухдиапазонный фотосенсор; г) – спектральные зависимости фотоотклика при различных смещениях, подаваемых на фотосенсор; д) – ВАХ фотосенсора.

К 2020 году обнаружительная способность фотодиодных структур на основе коллоидных квантовых точек из HgTe при комнатной температуре достигла значения 1×10^{11} (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) ($\lambda = 2,2$ мкм) и значений порядка 1×10^{12} (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) при $T = 200$ К (таблица 1) [38]. Значения амперваттной чувствительности R и подвижно-

стей носителей зарядов μ_e , μ_h при комнатной температуре в случае правильного подбора лигандов составляют $R = 0,23$ А/Вт, $\mu_e = 3,4$ (см² В⁻¹ с⁻¹), $\mu_h = 0,45$ (см² В⁻¹ с⁻¹) [39]. Использование плазмонных концентраторов для усиления оптического поглощения позволяет увеличить значение R до величины порядка 1,6 А/Вт [29].

Таблица 1

Основные характеристики фотосенсорных структур на основе коллоидных квантовых точек из элементов II и VI групп таблицы Д.И. Менделеева

Материал ККТ	Диаметр ККТ R (нм)	Тип ФЧЭ PC, PV, FET	$\lambda_{тр}$ (мкм), $\lambda_{макс}$ (мкм) или $\Delta\lambda$ (мкм)	Значение чувствит. R (А/Вт) на длине волны	Обнаружительная способность D* (см Гц ^{1/2} Вт ⁻¹)	Температура (К)	Примечания, дополнительные элементы в устройстве ФЧЭ	Литература, год публикации
HgTe	6–12	PC	3,5 ($\lambda_{тр}$)	0,1 (3,5 мкм)	$D_{\lambda=3,5\text{мкм}}^* = 3,5 \times 10^{10}$	230	–	[25] 2013
HgTe	~ 12	PC	2,3 ($\lambda_{тр}$) 3,7 ($\lambda_{тр}$) 4,3 ($\lambda_{тр}$)	0,9 0,2 0,4	$D_{\lambda=2,3\text{мкм}}^* = 8 \times 10^9$	300	–	[27] 2018
HgSe	5–7	PC	3–5 ($\Delta\lambda$)	$(5–12) \times 10^{-3}$	$D_{АЧТ}^*$ (f = 500 Гц) = $= 8,5 \times 10^8$ $T_{АЧТ} = 600$ °C	80	–	[28] 2014
HgSe	10–12	PC	4,2 ($\lambda_{макс}$) 6,4 ($\lambda_{макс}$) 7,2 ($\lambda_{макс}$) 9,0 ($\lambda_{макс}$)	0,145 0,092 0,089 0,086	–	300	использовались плазмонные диски	[24] 2017
HgTe	~8–9	PV	2–5 ($\Delta\lambda$)	1,62 ($\lambda = 4,44$ мкм)	$3,1 \times 10^8$ $7,2 \times 10^8$ $1,2 \times 10^{11}$ $4,0 \times 10^{11}$	300 300 85 85	без пл. дисков с пл. дисками без пл. дисков с пл. дисками	[29] 2018
HgTe	6	PV	2 ($\lambda_{макс}$)	0,23 ($\lambda = 2,2$ мкм)	SWIR $6,0 \times 10^{10}$ $1,0 \times 10^{11}$	300 200	двухцветный со структурой n–p–n и до-	[37] 2019
	9	PV	5 ($\lambda_{макс}$)		MWIR 1×10^7 8×10^7 8×10^8 3×10^{10}	300 250 200 100	полн. легирующими слоями ККТ из Ag ₂ Te и Bi ₂ Se ₃	
HgTe	-	PV	2,6 ($\lambda_{тр}$)	0,7 1,0	1×10^{11} ($\lambda = 2,2$ мкм) 2×10^{11} 1×10^{12}	300 240 200	доп. легирующий слой из ККТ Ag ₂ Te	[38] 2020
HgTe	-	FET ON/OFF = 20	2,3 ($\lambda_{тр}$)	0,65 ($\lambda = 1,6$ мкм) 0,30 ($\lambda = 2,2$ мкм) 0,05 ($\lambda = 2,3$ мкм)	$3,5 \times 10^{10}$ ($\lambda = 1,6$ мкм) $2,0 \times 10^{10}$ ($\lambda = 2,2$ мкм) $1,0 \times 10^9$ ($\lambda = 2,3$ мкм)	300 300 300	–	[40] 2017
HgTe	-	FET	2,1 ($\lambda_{тр}$)	$\sim 10^6$	1×10^{12} ($\lambda = 2,0$ мкм)	300	гибридная схема 2D/QDs)	[41] 2017

Примечания: PC – фоторезистор, PV – фотодиод, FET – фототранзистор.

В работах [40, 41] рассмотрены свойства полевых фототранзисторов (FET) с токопроводящими каналами из квазиульмерных коллоидных квантовых точек HgTe. Структурно они не отличаются от

FET на основе других материалов с ограниченной размерностью [42] (рис. 12, а) и представляют собой структуры с нижним полевым электродом, освещаемые со стороны слоя ККТ HgTe (рис. 12, б, в).

Рис. 12. а) – первый полевой транзистор на основе графена с нижним управляющим электродом [43]; б) – полевой фототранзистор на основе ККТ HgTe со структурой Si-SiO₂-KKT HgTe [40]; в) – полевой фототранзистор со структурой Si-SiO₂-MoS₂-TiO₂-KKT HgTe [41].

Основные характеристики полевых фототранзисторов с каналами на основе ККТ HgTe представлены в таблице 1. Обнаружительная способность FET со структурой, показанной на рисунке 12, б, на длине волны $\lambda = 2,2$ мкм составляет 2×10^{10} (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) при комнатной температуре. Она меньше, чем у фотодиодов на основе ККТ HgTe [38], несмотря на наличие усиления фотосигналов в транзисторной структуре. Причиной этого, вероятно, являются достаточно высокие шумы порядка 10^{-11} А/Гц^{1/2} особенно на сравнительно низких частотах 10–20 Гц. Существенно более высокие параметры были реализованы в транзисторных структурах, предложенных в работе [41] и показанных на рисунке 12, в. В отличие от вышеописанной структуры Si-SiO₂-KKT HgTe здесь для изготовления фототранзистора с граничной длиной волны фоточувствительности $\lambda = 2,1$ мкм используется гибридная структура (2D/QDs) Si-SiO₂-MoS₂-TiO₂-KKT HgTe. Буферный слой TiO₂ между каналом переноса из 2D-MoS₂ и поглощающим слоем из 0D-KKT HgTe обладает

электронным типом проводимости и служит для формирования *p-n*-перехода на границе ККТ HgTe/TiO₂, который облегчает перенос носителей зарядов в токопроводящем канале MoS₂. В результате уровень темнового тока, модулированного затвором транзистора становится очень маленьким ($\sim 10^{-13}$ А/Гц^{1/2} на частотах порядка 10 Гц). При этом удастся реализовать очень высокую амперваттную чувствительность и обнаружительную способность порядка 1×10^{12} (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) на длине волны $\lambda = 2,0$ мкм при комнатной температуре [41].

ККТ на основе бинарных соединений групп элементов A^{IV}B^{VI}: бинарные соединения PbS, PbSe, PbTe кристаллизуются в гранецентрированной кубической решетке каменной соли (rocksalt) NaCl (пространственная группа симметрии O_h⁵-Fm3m) с четырьмя атомами в элементарной ячейке кристаллической решетки. При высоких давлениях происходит политипный переход в кристаллическую решетку с пространственной группой сим-

метрии D_{2h}^{16} -Pnma. По строению энергетических зон соли свинца PbS, PbSe, PbTe очень близки. Зона Бриллюэна у них такая же, как у элементарных полупроводников группы A^{IV} . В халькогенидах свинца PbS, PbSe, PbTe с кубической симметрией (точечная группа симметрии O_h) в первой зоне Бриллюэна имеется система из 8-ми полуэллипсоидов равной энергии, оси симметрии которых совпадают с направлениями $[111]$. Центры эллипсоидов лежат на гексагональных гранях зоны Бриллюэна. Поэтому полная изоэнергетическая поверхность в первой зоне Бриллюэна образуется из 4-х эллипсоидов ($N=4$), каждый из которых состоит из 2-х полуэллипсоидов на противоположных гранях зоны Бриллюэна. Химическая связь в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ весьма сложна и включает три составляющие – ковалентную, ионную и металлическую. Рассматриваемые соли свинца – прямозонные полупроводники (ширины запрещенных зон для объёмных полупроводников PbS, PbSe, PbTe соответственно равны 0,42 эВ, 0,278 эВ и 0,311 эВ). Но в отличие от бинарных полупроводников группы $A^{III}B^V$ (типа InAs, GaAs и др.), экстремумы зоны проводимости и валентной зоны в PbS, PbSe, PbTe расположены не в Γ -, а в L-точке зоны Бриллюэна. В солях свинца зона проводимости и валентная

зона сильно непараболически. Ширина запрещенной зоны характеризуется положительным температурным коэффициентом. Эффективные массы электронов и дырок весьма близки. Избыточные атомы Pb ведут себя как мелкие доноры, в то время как Te, S, Se – акцепторы с очень малой энергией активации. Это создает определенные трудности при получении стехиометрических составов в этих кристаллах. С кратким обзором основных электрофизических, оптических и др. свойств халькогенидов свинца и фотоэлектронных приборов на их основе можно ознакомиться в работе [33].

Размерное квантование в бинарных соединениях из элементов IV-VI групп Периодической системы наблюдалось для ультратонких слоев PbSe и PbTe, полученных испарением в вакууме, еще в 1960 году [44]. Квантовые точки PbS в виде нанокристаллов с размерами 8–30 нм, синтезированные внутри стеклянной матрицы при высокотемпературном нагреве силикатных стекол, описаны в 1994 году авторами работы [45]. В 2001 году был осуществлен высокотемпературный коллоидный синтез квантовых точек из PbSe [46]. В 2003 году был описан способ изготовления коллоидных квантовых точек на основе PbS [47].

Рис. 13. а) – изображение (ТЕМ) самоорганизованного массива коллоидных квантовых точек из PbS [19]; б) – схема энергетических уровней и переходов между ними в квантовых точках на основе прямозонных полупроводников (пунктир – безизлучательные переходы) [49], SfSt – поверхностный уровень ловушек; в) – спектральные зависимости поглощения в ККТ из PbS [19].

Как и в случае структур с ККТ на основе бинарных соединений элементов II–VI групп Периодической системы, в период 2000–2020 гг. были исследованы фоторезистивные, фотодиодные и фототранзисторные структуры, построенные с использованием коллоидных квантовых точек из PbS. Обзор их свойств и фотоэлектрические параметры, опубликованные до 2016 года, содержится в работе [19]. Результаты более поздних исследований до 2019 года описаны в работе [48].

Коллоидные квантовые точки на основе халькогенидов свинца оказались весьма перспективными материалами для фотосенсорики ближнего ИК-диапазона спектра. Их можно синтезировать различными методами, при этом ККТ из PbS и PbSe самоорганизуются в упорядоченные сверхрешетки с высоким структурным совершенством и минимальной дисперсией по размеру ($< 5\%$, рис. 13, а) [19]. Радиус экситона Бора r_B в объемных сульфиде и селениде свинца достигают значений 20 нм (для PbS) и 46 нм (для PbSe), что облегчает выполнение условия квантования $R/r_B \ll 1$, необходимого для реализации режима сильного конфайнмента (strong-confinement [50]). В этом случае энергетический спектр квантовой точки представляет собой набор переходов между локальными электронными и дырочными состояниями. На рисунке 13, б показана энергетическая схема состояний и переходов между ними, принятая в современной литературе для квантовых точек на основе прямозонных полупроводников [49]. Спектры поглощения ККТ на основе PbS разного диаметра при комнатной температуре приведены на рисунке 13, в.

Фоторезисторная структура, исследованная в работе [51], представляла собой слой ККТ PbS, нанесенный поверх гребенчатых электродов (см. рисунки 4, б и 14). Защита от воздействия атмосферы осуществлялась покрытием из Al_2O_3 толщиной 30 нм, изготовленным методом атом-

но-слоевого осаждения (ALD). Подложкой служила пластина кремния с покрытием из SiO_2 толщиной 500 нм. В качестве электродов использовались слои золота с адгезионным подслоем титана. Исследовалось влияние двух различных лигандов (S^{2-} и OH^-). В фоторезистивных структурах с квантовыми точками PbS/ S^{2-} была реализована фоточувствительность с граничной длиной волны 2,4 мкм, ампер-ваттная чувствительность порядка 50 А/Вт ($\lambda = 1,55$ мкм) и обнаружительная способность $3,4 \times 10^8$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) при $T = 230$ К.

Рис. 14. Фоторезистивная структура на основе ККТ из PbS (вид сверху и сечение) [51].

В работе [52] исследовались причины недостаточно высоких значений чувствительности и большой инерционности фоточувствительных структур из ККТ PbS, полученных к 2014 году. В нестехиометрических составах PbS, обогащенных ионами Pb^{+} , возникает n-тип проводимости (рис. 15, а). Наличие лигандов и оборванных связей, а также поверхностных адсорбентов кислорода (таких как $PbSO_3$, $PbSO_4$), приводят к появлению акцепторных состояний в запрещенной зоне и в конечном итоге к переходу слоя ККТ PbS в дырочный тип проводимости с концентраций $\sim 10^{17}$ см⁻³ (рис. 15, б). Высокая концентрация основных носителей зарядов и наличие ловушек для неосновных носителей в запрещенной зоне приводят к высо-

кой плотности темнового тока и малому быстродействию. Нанокристаллы серебра (Ag) с малой работой выхода электронов, располагаясь в слоях квантовых точек вблизи нанокристаллов PbS, могут действовать в качестве подобия доноров, инжектируя электроны, компенсирующие акцепторные состояния и пассивируя поверхностные состояния ловушек. Это резко контрастирует со случаем ионного легирования, когда замена катионов свинца приводит к появлению более сильного p -типа в нанокристаллах PbS. При смешивании во время синтеза ККТ PbS и нанокристаллов Ag в различных соотношениях удалось добиться контролируемого леги-

рования коллоидных квантовых точек с переходом слоев ККТ в электронный тип проводимости (рис. 15, в). Этот метод также приводит к пассивации ловушек в запрещенной зоне. На рисунке 15, г показаны соотношения концентраций (ККТ Ag : ККТ PbS), которые необходимо иметь для получения слоев коллоидных квантовых точек PbS с проводимостью p -типа ($p \gg n$), с проводимостью, близкой к собственной ($p \cong n$) и электронной проводимостью ($n \gg p$). Для проверки описанной концепции были изготовлены фоторезисторные структуры с активной площадью $0,015 \text{ мм}^2$ (рис. 15, е). Токовые контакты изготавливались из золота.

Рис. 15. Фоторезистивная структура на основе ККТ PbS с добавкой ККТ Ag [52]: а) – коллоидная квантовая точка без поверхностных состояний; б) – с поверхностными состояниями, адсорбированным кислородом и лигандом; в) – инжекция электронов из нанокристаллов Ag; г) – зависимость концентрации основных носителей от отношения концентраций PbS:Ag; д) – спектральные зависимости обнаружительной способности; е) – архитектура фоторезистора.

На рис. 15, д показаны спектральные зависимости обнаружительной способности фоторезисторных структур при $T = 300$ К для различных соотношений PbS:Ag. Оптимальным оказалось соотношение PbS:Ag = 1:0.05, при котором на длине волны $\lambda = 1,55$ мкм наблюдалось значение $D_{\lambda=1,55\text{мкм}}^* = 5 \times 10^{11}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹), а на длине волны $\lambda = 0,6$ мкм значение $D_{\lambda=0,6\text{мкм}}^* = 1,2 \times 10^{12}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹). Полоса частот составила 200 Гц.

Оболочки из органических лигандов заметно поглощают излучение в ИК-области, ограничивая область спектральной чувствительности и быстродействие. Замена лиганда на основе олеиновой кисло-

ты в ККТ PbS на полностью неорганический позволила добиться в таких фоторезисторах рекордного значения длинноволновой чувствительности по уровню 0.2, равного $\lambda_{\text{тр} (0.2)} = 3050$ нм. Значение амперваттной чувствительности при этом составило 0,14 А/Вт, обнаружительная способность достигла величины $1,1 \times 10^{10}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹), а ширина полосы частот 3 кГц [53].

Положительный результат от замены лиганда отмечался и в работах [55, 56], где постсинтетическая замена олеиновой кислоты на *n*-бутиламин позволили изготовить фоторезисторы, имевшие обнаружительную способность более 10^{13} (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) при комнатной температуре (рис. 16).

Рис. 16. Фоторезистор на основе ККТ PbS (а) и его основные характеристики (б) [55].

Наиболее заметный результат в фоторезисторах из коллоидных квантовых точек PbS принесло использование в качестве стабилизатора оболочек из полностью неорганического слоя квантовых точек As₂S₃ [54]. В указанной работе после нанесения на подложку из стекла поглощающей пленки, состоящей из примерно 20 слоев ККТ PbS, покрытых лигандом (NH₄)AsS₃, проводился нагрев при температуре 130 °С, в результате чего лиганд трансформировался в тонкий слой, состоящий из нанокристаллов As₂S₃, прозрачный для ИК-излучения. В фоторезисторе на основе ККТ PbS-As₂S₃ с активной площадью $\sim 0,08$ мм² с гребенчатыми электродами из Au (рис. 17, а) значение обнаружительной способности составило $1,2 \times 10^{13}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) ($\lambda = 1,3$ мкм), а значение амперваттной чувствительности 200 А/Вт ($\lambda = 1,4$ мкм)

при комнатной температуре (рис. 17, б, в). Средний размер коллоидных квантовых точек PbS составил 4,3–4,4 нм, что обеспечило сравнительно короткую границу фоточувствительности $\lambda_{\text{тр}} \cong 1,5$ мкм.

В работе [57] авторами предложен способ формирования фоторезистивной структуры на гибкой подложке (рис. 18, а). В качестве фоточувствительной среды использовался слой ККТ PbS (диаметр квантовой точки 3,7 нм) с введенными в него во время синтеза нанокристаллами Au (диаметр 8 нм) для осуществления процесса легирования и пассивации ловушек, аналогичного описанному выше для фоторезисторов на основе ККТ PbS с добавлением нанокристаллов Ag [52]. Для структуры с содержанием золота порядка 5 % значение обнаружительной способности составило $1,1 \times 10^{10}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹).

Рис. 17. Фоторезистор на основе ККТ PbS с лигандом из As₂S₃ [54]: а) – архитектура фоторезистора; б) – спектральные зависимости поглощения раствора (NH₄)AsS₃-ККТ PbS и пленки ККТ PbS-As₂S₃; в) – спектральная зависимость ампер-ваттной чувствительности и значение обнаружительной способности в точке $\lambda = 1,3$ мкм.

Рис. 18. а) – Фоторезистивная структура на основе ККТ PbS с добавкой нанокристаллов Au [57]; б) – фоторезистор из ККТ PbSe [62].

Исследованиям свойств фоторезистивных структур на основе коллоидных квантовых точек селенида свинца PbSe посвящены работы [14, 58–62]. Гетерофазные наноструктуры ядро-оболочка PbSe-PbS описаны в работах [59, 61]. Большой радиус экситона Бора в объемном селениде свинца (46 нм) способствует получению ККТ PbSe с радиусом более 10 нм. Полученные в 2001 году методом высокотемпературного коллоидного синтеза при температурах 90–220 °С квантовые точки PbSe имели диаметры от 3,0 нм до 15,0 нм. Это позволяет реализовывать в структурах на основе таких квантовых точек диапазон оптического поглощения от 1,1 до 3,2 мкм. Исследованные в работе [62] фоторезисторы (рис. 18, б) были изготовлены на основе ККТ PbSe с радиусом ~ 8 нм и имели

длинноволновую границу фоточувствительности, равную 2,8 мкм. Значения ампер-ваттной чувствительности, обнаружительной способности и квантовой эффективности при толщине активного слоя 900 нм и комнатной температуре составили 0,96 А/Вт, $8,13 \times 10^9$ (см·Гц^{1/2}·Вт⁻¹) и 78 % [62], соответственно. С использованием прекурсоров типа стеарата свинца (C₃₆H₇₀O₄Pb) и раствора селена в олеиламине (OLA-Se) в 2013 году были синтезированы нанокристаллы PbSe различной формы, включая квазисферическую, кубическую, октаэдрическую, кубооктаэдрическую и звездообразную [58]. Размеры нанокристаллов варьировались от 18,5 нм (для квазисферических) до 46 нм (для звездообразных).

В ряде исследований отмечается высокая чувствительность поверхности ККТ PbSe к воздействию окружающей атмосферы, требующая ее стабилизации и защиты. Обычно отрицательное влияние атмосферы связывают с адсорбцией кислорода, увеличивающего плотность поверхностных ловушек, которые ухудшают характеристики фотосенсоров, изготовленных на основе слоев таких ККТ. Способы стабилизации при хлорировании в процессе синтеза ККТ и защиты путем использования гетероструктур типа ядро-оболочка (например, ядро ККТ PbSe-оболочка ККТ PbS) описаны в работе [61].

В нанокристаллах на основе прямозонных полупроводников к внутризонным

относятся оптические переходы $1S_e \rightarrow 1P_e$ (см. рис. 13, б). Положением энергетических уровней и энергиями переходов между ними, как и в случае переходов $1S_h \rightarrow 1S_e$, можно управлять путем изменения размеров квантовых точек. Энергии переходов между наименьшими состояниями $1S_e$ и $1P_e$ лежат в диапазоне $\sim 0,1\text{--}0,5$ эВ, что существенно превышает энергии продольных оптических фононов (LO). Это позволяет отчетливо наблюдать указанные переходы на спектральных зависимостях оптического поглощения излучения (рис. 19) в сильно легированных слоях ККТ PbSe, когда уровень $1S_e$ оказывается полностью заполненным [63–66]. Однако, попытки использовать внутризонное поглощение в ККТ для изготовления высокочувствительных фотосенсоров пока ограничиваются малыми значениями оптического поглощения квантовых точек в этом интервале длин волн.

Рис. 19. Спектры внутризонного поглощения в нанокристаллах PbSe без легирования и при сильном легировании с использованием кобальтоцена (красный цвет кривых) [63].

Фотовольтаические структуры на основе коллоидных квантовых точек из элементов $A^{IV}B^{VI}$ создавались с использованием барьеров Шоттки на контакте *слой ККТ-металл*, гетероструктур с барьерами на контакте *ККТ-окисел металла*, барьерных структур, включающих полимерные материалы и 2D-элементы. Например, в работе [67] исследовалась структура ИТО-

PPV-KKTPbS-МЕН-PPV-Mg, с энергетической диаграммой, показанной на рис. 20, построенная с использованием полимера поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси-1,4-фениленвинил)] (МЕН-PPV). Граница спектральной чувствительности структуры достигала значения $\sim 1,4$ мкм.

Рис. 20. Энергетическая диаграмма фотовольтаического сенсора со структурой ИТО-PPV-KKTPbS-МЕН-PPV-Mg, изготовленного с использованием полимерного материала [67].

В 2012 году авторами работы [68] была предложена новая архитектура фотодиодов, чувствительных в SWIR-диапазоне спектра, показанная на рисунке 21, для использования в системах солнечной энергетики. Гетеропереход второго типа (Type II) был образован на контакте слой ККТ PbS-слой фуллерена C_{60} . Конечная толщина слоя коллоидных квантовых точек PbS составила ~ 80 нм. Слой фуллерена C_{60} играл роль слоя, акцептирующего электроны [70], слой 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенатролина (BCP, $C_{26}H_{20}N_2$) толщиной 50 нм выполнял роль барьера, блокирующего поток дырок, слой MoO_3 образовывал барьер, блокирующий электронный поток в контактный слой из ИТО. Блокирующие свойства BCP были установлены еще в 1999 году при исследованиях электрофосфоресценции в светоизлучающих структурах [72, 73]. Верхний контакт состоял из Al толщиной 15 нм и Ag толщиной 50 нм и был изготовлен методом термического испарения. Аналогичным методом были изготовлены слои BCP и C_{60} . Подложкой служило стекло, покрытое слоем ИТО. Солнечное излучение освещало структуру со стороны подложки. Энергетическая диаграмма описанного фотосенсора пока-

зана на рисунке 21, б. Количественные значения работ выхода для использованных материалов были взяты авторами работы [68] из следующих источников: для ККТ PbS из [69], для фуллерена C_{60} из [70], для MoO_3 и ВСП из работы [71]. Подвижность дырок в слое ККТ PbS после замены лиганда на основе олеиновой кислоты, использованной при синтезе квантовых точек, на бутиламин, увеличилась с $2,5 \times 10^{-4}$ ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$) до 3×10^{-3} ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$). Эффективность преобразования солнечного

излучения в таком солнечном элементе достигла значения 5,2 %. Дальнейшее развитие в 2013–2019 годах технологии подобных структур привело к созданию в 2020 году промышленных образцов матричных фотосенсоров с параметрами, аналогичными приборам на основе фотодиодов из InGaAs но существенно более низкой стоимости и с перспективой их использования в качестве элементной базы ПНВ нового поколения с расширенным спектральным диапазоном.

Рис. 21. Фотодиод с плоским гетеропереходом для регистрации солнечного излучения [68]: а) – архитектура фотодиода, построенного с использованием ККТ PbS, слоя C_{60} и полимерного материала ВСП; б) – энергетическая диаграмма структуры ITO- MoO_3 -KKTPbS- C_{60} -BCP-Al.

В 2013 году в работе [74] впервые сообщалось об успешной попытке использования кремниевой подложки вместо стеклянной в качестве носителя фоточувствительной структуры, показанной на рис. 21. Кремниевая подложка имитировала схему СБИС считывания фотосигналов, обычно применяемую в матричных фотоприемных устройствах, но не предусматривала никакой обработки фотосигналов. Были исследованы отдельные фоточувствительные элементы с размерами 30×40 μm^2 , 200×200 μm^2 и 1×1 mm^2 .

На рис. 22 показаны ВАХ отдельных фотодиодов на основе гетероструктуры ККТ PbS – C_{60} при комнатной температуре. Там же представлены спектральные зависимости их обнаружительной способности при комнатной температуре и при $-20^\circ C$ в сравнении со значениями обнаружительной способности коммерческих фотодиодов из InGaAs. При сравнительно неглубоком охлаждении при помощи ТЭО ($-20^\circ C$) параметры фотосенсора на основе ККТ PbS – C_{60} не уступают параметрам коммерческих фотодиодов на основе InGaAs.

Рис. 22. Свойства фотодиодов на основе наноструктур ККТ PbS- C_{60} [74]: а) – ВАХ фотодиодов при освещении ($\lambda = 0,85$ μm , 1 mW/cm^2) и без освещения; б) – спектральная зависимость обнаружительной способности в сравнении с фотодиодами из InGaAs.

В 2015 году в работе [75] впервые описаны результаты стыковки фотодиодной структуры ККТ PbS (p -тип) – C_{60} (n -тип) с тестовой кремниевой матричной СБИС считывания и обработки фотосигналов, содержащей 320 строк, но без применения индиевых микроконтактов и процедуры гибридизации (рис. 23, а). Слой квантовых точек PbS наносился непосредственно на поверхность СБИС из раствора, слой C_{60} и полупрозрачный металлический контакт, общий для всех образующихся при этом пикселей, изготавливались с использованием метода термического испарения. Очевидно, что число фоточувствительных пикселей и их размер здесь соответствовали числу входных устройств матричной СБИС считывания и ограничивались только ее форматом и расстоянием между входными устройствами. Плотность темнового тока при комнатной температуре и напряжении смещения -25 мВ составила $6,8$ нА/см², а квантовая эффективность при нулевом смещении оказалась равной 23 %. Спектральный диапазон чувствительности простирался от видимой области до ближней инфракрасной $0,4$ – $1,6$ мкм. Эти результаты подтвердили возможность достижения параметров, реализованных к настоящему времени для матричных фотодиодов из InGaAs и в матричных фотодиодных структурах на основе коллоидных квантовых точек PbS. Одновременно, авторы подчеркнули перспективность описанного подхода к изготовлению матричных фотоприемных устройств и для других полупроводниковых материалов, которые могут быть изготовлены методами коллоидной химии с квантовыми точками, обеспечивающими чувствительность в различных спектральных диапазонах.

В 2018 году американская компания DRS Technologies предложила конструкцию кремниевой СБИС считывания фотосигналов с матриц формата 1920×1080 с шагом не более 3 мкм [76]. В схеме рассмотрены трансимпедансные усилители

(СТИА) и емкости накопления (6 фФ) со структурой «металл-изолятор-металл» (МИМ). Указанная СБИС рассчитана на работу совместно с матрицей фотодиодов, имеющей шаг фоточувствительных элементов 3 мкм, и рабочую температуру не ниже -40 °С, допускающую непосредственное осаждение фоточувствительного слоя на поверхность СБИС без операции стыковки через индиевые микроконтакты.

Рис. 23. Архитектура матричных фотодиодов с гетеропереходом на основе структуры ККТ PbS – C_{60} [75].

В период 2015–2020 гг. в литературе были опубликованы основные электро- и фотоэлектрические параметры полно- и крупноформатных матричных фотосенсоров SWIR-диапазона на основе фотодиодных структур из коллоидных квантовых точек PbS [77–79]. Безусловным лидером этих разработок является фирма SWIR Vision Systems (USA). Фирмой к 2020 году были созданы и представлены на рынке оптоэлектроники матричные фотосенсоры форматов 640×512 , 1280×1024 , 1920×1080 с шагом фоточувствительных элементов 15 мкм. Были также продемонстрированы неохлаждаемые малогабаритные тепловизионные приборы на основе таких матричных фотосенсоров (рис. 24), по параметрам не уступающие приборам из матричных фотодиодов InGaAs. Несомненным преимуществом этих изделий является более низкая стоимость и короткий цикл изготовления, обусловленные отсутствием в технологии их выпуска операций изготов-

ления индиевых микроконтактов и гибридации матриц фоточувствительных элементов со СБИС считывания фотосигналов. Для фотосенсоров при комнатной температуре были реализованы следующие основные параметры: спектральный диапазон чувствительности 0,3–2,1 мкм, амперваттная чувствительность порядка 0,1–0,2 А/Вт, обнаружительная способность $\geq 10^{12}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹), которая при охлаждении до -20 °С увеличивалась вплоть до 10^{13} (см Гц^{1/2} Вт⁻¹). Реализованный к настоящему времени шаг фоточувствительных элементов не является предельным. В цитированной литературе указывается, что возможным значением

минимального шага для фотосенсоров из коллоидных квантовых точек является шаг ~ 2 мкм. На рисунке 25 показаны спектральные и др. характеристики рассматриваемых фотосенсоров.

Рис. 24. Тепловизионные камеры SWIR-диапазона, разработанные к 2020 году фирмой SWIR Vision Systems, на основе фотодиодных структур из коллоидных квантовых точек PbS форматов 640×512, 1280×1024, 1920×1080 с шагом 15 мкм.

Рис. 25. Основные характеристики фотосенсоров на основе фотодиодных структур из коллоидных квантовых точек PbS, разработанных фирмой SWIR Vision Systems (USA): а, б, в) – спектральные зависимости чувствительности [78], обнаружительной способности [78] и квантовой эффективности [80] фотосенсора формата 1920×1080 на основе коллоидных квантовых точек PbS; г) – распределение обнаружительной способности по элементам тестовой структуры из 300 строк [77].

Фотовольтаические приборы для регистрации ИК-излучения, разработанные или разрабатываемые к настоящему времени с использованием коллоидных квантовых точек, можно условно отнести к одному из следующих типов: фотодиоды Шоттки, структуры с p - n -переходом, p - i - n -структуры, структуры с гетеропереходами различных типов. Анализ литературы, опубликованной по этим проблемам, указывает на широкое внедрение в эти разработки различных органических и наноконкомпозитных материалов, состоящих из проводящего органического полимера и неорганических наночастиц. К последним, как правило, относятся полупроводниковые квантовые точки или нанокристаллы различных металлов. Номенклатура используемой органики чрезвычайно широка и во многом наследуется из технологий производства солнечных элементов и органических светоизлучающих диодов. В начале текущего столетия в оптоэлектронике сформировались научно-технические направления, получившие названия «Органическая фотоника» и «Органическая оптоэлектроника» [81, 82].

Фуллерен C_{60} и его производные достаточно часто используют в органической фотовольтаике в связи с хорошо выраженными акцепторными свойствами (хотя формально фуллерен относят к неорганическим соединениям, как одну из аллотропных форм углерода). Фотовольтаические приборы с использованием пары *слой KKT PbS-слой C_{60}* были описаны выше. При кристаллизации фуллерены образуют молекулярные кристаллы (фуллериты), в которых молекулы фуллеренов связаны между собой слабой Ван-дер-Ваальсовой связью. Кристаллическая решетка фуллерита – кубическая гранецентрированная. Кристаллический C_{60} является полупроводником с энергетическим минимумом в точке X зоны Бриллюэна и шириной энергетической щели примерно 2,3 эВ. При этом край оптического поглощения для C_{60} значительно уже ширины щели ($\lambda_{\text{гп}} = 0,7\text{--}0,8$ мкм).

При освещении электромагнитным излучением смеси проводящего полимера и фуллерена происходит перенос фотоиндуцированного на полимере заряда на фуллерен, т. е. эффективное разделение фотоиндуцированной электронно-дырочной пары [83]. Для переноса фотоиндуцированных электронов и дырок к противоположным электродам для накопления полезного заряда необходимо внутреннее электрическое поле. Оно создается в выпрямляющих структурах, таких как p - n -переход, барьер Шоттки, гомо- и гетеропереходы различного типа, в том числе со структурой p - i - n . Возможны два типа гетеропереходов – планарный гетеропереход с тонкой пленкой фуллерена и объемный гетеропереход, представляющий собой неупорядоченную смесь донорного и акцепторного материалов. Последний вариант более предпочтителен, так как обеспечивает значительное увеличение площади гетерограницы. Процесс переноса фотовозбужденных носителей может иметь обратное направление – перенос фотоиндуцированного на наночастице заряда на органический полупроводник, что также приводит к появлению фотовольтаического эффекта. В роли доноров при контакте с фуллеренами могут выступать не только органические полимеры, но и ряд нанокристаллов, таких как квантовые коллоидные точки, тогда как фуллерены в этом случае должны являться эффективными акцепторами. При этом, не имеет значения какая именно из частиц электронно-дырочной пары поглощает квант излучения, в результате все равно произойдет разделение фотовозбужденных носителей зарядов. При поглощении фотонов внутри активного слоя создаются пары носителей (экситоны). Для появления зарядов на электродах фотовольтаического устройства каждый такой экситон должен распасться на отдельные носители – электрон и дырку. Во избежание рекомбинации распад должен произойти в течение времени жизни экситона. Поиски наиболее эффективных акцепторных и донорных

органических соединений привели к появлению в технологии фотосенсоров таких веществ, как метиловый эфир фенил-С61-масляной кислоты (PCBM, органическое производное фуллерена C₆₀ являющиеся эффективным акцептором электронов), поли(3-гексилтиофен) (P3HT, полупроводниковый сопряженный полимер с высоким значением дырочной подвижности и шириной запрещенной зоны ~2,0 эВ), поли(3,4-

этилендиокситиофен) (PEDOT, проводящий полимер, который при смешивании с полистиренсульфатом (PSS) приобретает проводимость *p*-типа и свойство растворимости) и др. [84–86].

Архитектура фотосенсора с активным слоем из смеси ККТ PbS-PCBM-P3HT-ККТ ZnO с объемным гетеропереходом для области спектра 0,3–1,1 мкм показана на рисунке 26, а.

Рис. 26. Фотовольтаический элемент с активной областью поглощения на основе смеси ККТ PbS-PCBM-P3HT-ККТ ZnO с объемным гетеропереходом [87]: а) – архитектура элемента; б, в) – спектральные зависимости поглощения и обнаружительной способности.

Средний размер коллоидных квантовых точек PbS и ZnO составляет 3,3–3,7 нм и 5,0 нм, соответственно. Предварительно приготавливались две смеси: ККТ PbS-PCBM-P3HT и ККТ ZnO-PCBM-P3HT, которые затем смешивались, образуя 4-х компонентную смесь. Толщина активного слоя составила 200–300 нм. Спектральная зависимость фоточувствительности фотосенсора представлена на рисунке 26, б. Благодаря присутствию в активном слое ККТ ZnO, коротковолновая граница чувствительности простирается вплоть до УФ-области спектра. В отсутствие освещения излучаемая структура проявляет фотодиодные свойства, а при освещении приобретает омический характер проводимости. Спектральная характеристика обнаружительной способности рассматриваемой структуры показана на рисунке 26, в.

Фотодетекторы SWIR-диапазона ($\lambda_{\text{гр}} \cong 1,45$ мкм, первый экситонный пик по-

глощения расположен на длине волны 1,41 мкм) со структурой Al+ZnO+PbS/CdS+P3HT+PEDOT:PSS+ITO с активным слоем поглощения излучения на основе квантовых точек типа «ядро-оболочка», где ядро состоит нанокристаллов PbS, а оболочка представляет собой нанокристаллы CdS, исследовались в работе [88]. Средний размер коллоидных квантовых точек PbS, использованных для изготовления фотодетекторов, лежит в пределах 4,6–5,6 нм, площадь активного слоя поглощения в исследованных образцах 9 мм². Достигнутые значения амперваттной чувствительности и обнаружительной способности составили 600 А/Вт и $7,4 \times 10^{12}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹), соответственно.

Из-за сравнительно большой энергии связи в органических материалах фотогенерированные экситоны диссоциируют медленно, ухудшая параметры фотодетекторов. Использование ККТ PbS, где размер квантовых точек регулируется путем из-

менения режимов синтеза, позволяет построить гетеропереход, позволяющий эффективно разделять электроны и дырки, образующиеся при диссоциации фотоэкситонов. Конструкция такого фотодетектора предложена в работе [89] и строится путем наложения пленки из смеси органических материалов на слой ККТ PbS. Средний размер коллоидных квантовых точек PbS, использованных в указанной работе, равен 3 нм, первый пик экситонного поглощения расположен на длине волны 0,77 мкм. После замены лиганда, примененного при синтезе ККТ PbS, на йодид тетрабутиламмония (TBAI), пик экситонного поглощения смещался на длину волны 0,83 мкм. В качестве второго слоя, налагаемого поверх слоя ККТ PbS:TBAI, использовался органический полимер PBDT-T (поли[(2,6-(4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)-бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен))-чер-(5,5-(1',3'-ди-2-тиенил-5',7'-бис(2-этилгексил)-бензо[1',2'-с:4',5'-с']дитиофен-4,8-дион)))] в смеси с PBI-Pro (производное парфирина с четырьмя фрагментами перилена-бисимида в мезо положениях). Фоточувствительный элемент представлял собой двухслойную структуру PBDT-T:PBI-Pro и ККТ PbS:TBAI. Токовые контакты изготавливались из Al. Обнаружительная способность на длине волны 0,63 мкм составила $1,12 \times 10^{13}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹).

В 2007 году в США была запатентована [90] конструкция фотодетектора SWIR-диапазона с барьером Шоттки со структурой Al-KKTPbS-ITO-стеклянная подложка (рис. 27, а), подробно исследованная в работах [91–93]. Слой квантовых точек толщиной порядка 100–300 нм состоял из нанокристаллов PbS диаметром $d \sim 6$ нм, алюминиевый контакт площадью $3,14 \text{ мкм}^2$ и толщиной 100 нм изготавливался термическим испарением. Эффективная ширина запрещенной зоны в полупроводниковых квантовых точках (расстояние между уровнями $1S_e$ и $1S_h$) равнялась 0,86 эВ и была близка к значению, полученному из формулы $E_g = 0,41 + (0,0392d^2 + 0,114d)^{-1}$.

Были реализованы следующие характеристики фотодетектора: область спектральной чувствительности 0,4–1,8 мкм, квантовая эффективность $\approx 17\%$, обнаружительная способность $D^* = 1,5 \times 10^{12}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) ($\lambda = 1,12$ мкм, $T = 250$ K), $D^* = 0,7 \times 10^{12}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) ($\lambda = 1,12$ мкм, $T = 300$ K), $D^* = 0,4 \times 10^{12}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) ($\lambda = 1,6$ мкм, $T = 250$ K), $D^* = 0,8 \times 10^{12}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) ($\lambda = 1,45$ мкм, $T = 300$ K), ширина полосы пропускания $> 2,9$ МГц. Спектральные и температурные зависимости основных характеристик показаны на рисунках 27 б, в, г. Энергетический барьер Шоттки (рис. 27, д) формировался на границе раздела *слой Al / слой ККТ PbS*. Встроенный потенциал V_{bi} величиной $\sim 0,3$ В обусловлен разностью работ выхода ККТ PbS и металлического алюминия. При построении энергетических диаграмм принимались следующие значения параметров: работа выхода $A_{Al} = 4,1$ эВ, электронное сродство в объемном PbS $\chi = 4,6$ эВ. Экспоненциальная область вольт-амперных характеристик барьерной структуры хорошо описывалась уравнением $J = J_s [\exp(qV/nk_B T) - 1]$, где J_s – плотность тока насыщения, n – фактор неидеальности, k_B – постоянная Больцмана. Значения J_s , n и V_{bi} для исследованных фотодетекторов лежали в интервалах $J_s = (1,0–1,7) \times 10^{-6}$ (А см⁻²), $n = 1,28–1,35$ и $V_{bi} = 0,28–0,35$ В. При переносе зарядов в структуре образуется широкая область W_{DR} , обедненная основными носителями тока, и квазинейтральная область W_{QNR} (рис. 27, е). Токперенос электронами и дырками в рассматриваемых барьерных структурах показан на рисунке 27, е. В 2013 году было осуществлено соединение фотодиодной структуры Al-KKTPbS-ITO с барьером Шоттки и иммитатором кремниевой схемы считывания фотосигналов на основе транзисторных ключей (рис. 28) [94] с целью создания в дальнейшем монолитной матричной структуры SWIR-диапазона, аналогичной фотодиодным матрицам из InGaAs. Коллоидные квантовые точки со средним диаметром

5 нм осаждались либо на подложку из Si, пассивированную слоем SiO₂, либо непосредственно на транзисторную ROIC, обеспечивающую вывод и считывание сигналов с малоформатной матрицы фотодиодов Шоттки формата 3×2 с шагом 5 мкм. При этом были реализованы следующие характеристики матричного фотодетектора

на область спектра 0,6–1,6 мкм: с подложкой в виде Si/SiO₂ – ампер-ваттная чувствительность 0,4 А/Вт, обнаружительная способность $D^* = 1,9 \times 10^{11}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹); с подложкой в виде ROIC – ампер-ваттная чувствительность 5,73 А/Вт, обнаружительная способность $D^* = 1,4 \times 10^{12}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹).

Рис. 27. Фотодетектор на основе структуры Al-KKTPbS-ITO-стекло с барьером Шоттки на основе коллоидных квантовых точек PbS: а) – архитектура фотодетектора [90, 91]; б) – спектральная зависимость квантовой эффективности при $T = 295$ К и обнаружительной способности при $T = 250$ К [93]; в) – спектральная зависимость коэффициента поглощения при $T = 295$ К [92]; г) – температурные зависимости обнаружительной способности [92]; д) – энергетическая диаграмма структуры [90, 91]; е) – модель токопереноса электронами и дырками [92].

Рис. 28. Схема присоединения фотодиодов Шоттки к транзисторной матрице ключей считывания сигналов [94].

Относительно малая квантовая эффективность в структурах с барьером Шоттки (~17 %) стимулировала развитие конструкций фоточувствительных элементов на основе коллоидных квантовых точек PbS с использованием резко-несимметричных p - n -переходов, в которых значения квантовой эффективности удалось увеличить до 70–80 % [95]. Два варианта таких конструкций, предложенных авторами работы [95], представляют собой структуры Al-(n -ZnO)-(p -KKTPbS)-PEDOT:PSS-ITO и Au-(p -KKTPbS)-(n -TiO₂)-ITO, которые по-

казаны на рисунке 29. Значения квантовой эффективности в максимуме поглощения достигают 70–80 %, а обнаружительная

способность лежит в пределах $(1,3–1,5) \times 10^{12}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) при комнатной температуре.

Рис. 29. Фотодетекторы на основе структур с коллоидными квантовыми точками PbS и резко-несимметричными p–n-переходами [95]: а) – структура Al-(n-ZnO)-(p-KKTPbS)-PEDOT:PSS-ITO; б, в) – BAX и спектральная зависимость квантовой эффективности структуры, показанной на рисунке (а); г) – структура Au-(p-KKTPbS)-(n-TiO₂)-ITO; д, е) – BAX и спектральная зависимость квантовой эффективности структуры, показанной на рисунке (г); ж) – спектральные зависимости обнаружительной способности структур, показанных на рисунках (а) и (г); з, и) – зависимости квантовой эффективности для приборов, показанных на рисунках (а) и (г).

Электронные свойства твердых тел, состоящих из коллоидных нанокристаллов, могут контролируемо меняться при изменении размеров наночастиц, что приводит к увеличению или уменьшению ширины запрещенной зоны, либо при изме-

нении химического состава поверхности наночастиц путем соответствующего подбора лигандов. Например, меняя лиганд и, тем самым, изменяя диэлектрические среду и расстояние между коллоидными нанокристаллами, можно управлять по-

движностью носителей зарядов, которая растет экспоненциально с уменьшением длины цепочек молекул лиганда [96]. При соответствующем подборе лиганда происходит эффективная пассивация ловушек в запрещенной зоне, что увеличивает время жизни экситонов, а также электронов и дырок, образующихся после их диссоциации. Свойства поверхности во многом определяют энергетические уровни вершины запрещенной зоны (VBM) и дна зоны проводимости (CBM), что позволяет управлять положением VBM, CBM, а также положением уровня Ферми E_F путем подбора соответствующих лигандов. Для целого ряда лигандов, таких как 1,2-BDT (1,2-бензолдителиол); 1,3-BDT (1,3-бензолдителиол); BT (бензентииол); EDT (1,2-этан-дителиол); MPA (3-меркаптопропионовая кислота); EDA (1,2-этилендиамин); тиоцианат аммония; галлогениды тетрабутиламмония, энергетические уровни VBM, CBM, E_F исследовались в работе [97] и показаны на рисунке 30. При использовании лиганда на основе 1,3-BDT, уровень Ферми в слое ККТ PbS проходит недалеко от середины запрещенной зоны, обеспечивая механизм проводимости, близкий к собственному. Применив лиганд 1,3-BDT, авторы работы [98] разработали конструкцию $p-i-n$ фотодетектора SWIR-диапазона со слоем ККТ PbS i -типа. Фотодетектор имеет структуру Ag-MoO₃-(p -ТАРС)-(i -

ККТ PbS)-(n -ZnO)-ITO-стеклянная подложка (рис. 31, а), где слой p -ТАРС (1,1-бис[4-(дитолиламино) фенил]циклогексан; C₄₆H₄₆N₂) известен, как эффективный материал для транспорта дырок и блокирования электронного потока (EBL – electron blocking layer). Слой n -ZnO образует барьер, блокирующий дырочный поток (HBL – hole blocking layer). Слой MoO₃ служит для транспорта дырок (экстракции неосновных носителей из приконтактной с металлом области). Энергетическая диаграмма фотодетектора показана на рисунке 31, б. Блокирующие слои p -ТАРС и n -ZnO снижают плотность темнового тока и обеспечивают значение обнаружительной способности порядка 7×10^{13} (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) ($\lambda = 1,23$ мкм) при комнатной температуре (рис. 31, в).

Рис. 30. Энергетические диаграммы слоя ККТ PbS с различными лигандами [97]. Каждый уровень – результат измерения 2-4 образцов, ширина линий – отклонение от среднего значения.

а)

б)

в)

Рис. 31. $p-i-n$ фотодетектор на основе коллоидных квантовых точек PbS [98]: а) – структура фотодетектора; б) – энергетическая диаграмма структуры при освещении; в) – спектральная зависимость обнаружительной способности $p-i-n$ фотодетектора при разных обратных смещениях.

Основные характеристики фоторезистивных и фотодиодных структур на основе ККТ PbS и PbSe приведены в таблице 2.

К настоящему времени разработан и исследован ряд конструкций полевых фототранзисторов с использованием коллоидных квантовых точек на основе соеди-

нений элементов IV и VI групп Периодической системы Д.И. Менделеева [99–117]. Наличие механизма усиления фототока в транзисторных структурах способно существенно повысить ампер-ваттную чувствительность и обнаружительную способность.

Таблица 2

Основные характеристики фоторезистивных и фотовольтаических структур на основе коллоидных квантовых точек PbS и PbSe

Материал погл. слоя, структура энергетического барьера	Тип ФЧЭ РС, PV	Активная пл. ФЧЭ	Гранич. дл. погл. $\lambda_{гр}$, область чувствит. (мкм)	Значение чувствит. R (А/Вт) на длине волны λ или квант. эффективность	Обнаружительная способность D^* (см Гц ^{1/2} Вт ⁻¹)	Полоса частот (Гц)	Температура (К)	Литература, год публикации
PbS	PC	8×10^{-3} мм ²	2,4 ($\lambda_{гр}$)	50	$3,4 \times 10^8$ ($\lambda = 1,55$ мкм)	40	230	[51], 2014
PbS:Ag	PC	0,015 мм ²	0,4–1,7	5	5×10^{11} ($\lambda = 1,55$ мкм) $1,2 \times 10^{12}$ ($\lambda = 0,6$ мкм)	200	300	[52], 2015
PbS	PC	–	> 3,0 ($\lambda_{гр}$)	0,14 ($\lambda = 2,7$ мкм)	$\geq 1 \times 10^{10}$	3×10^3	300	[53], 2019
PbS(As ₂ S ₃)	PC	0,08 мм ²	0,9–1,5	200	$1,2 \times 10^{13}$ ($\lambda = 1,6$ мкм)	–	300	[54], 2014
PbS	PC	0,015 мм ²	0,8–1,5	2700	$1,8 \times 10^{13}$ ($\lambda = 1,3$ мкм)	18	300	[55], 2006
PbS	PC	0,015 мм ²	0,4–0,9	113	$5,0 \times 10^{12}$ ($\lambda = 0,6$ мкм)	8	300	[56], 2007
PbS:Au	PC	–	0,85–1,0	0,0016	$1,1 \times 10^{10}$ ($\lambda = 0,65$ мкм)	61	300	[57], 2014
PbSe	PC	–	2,8 ($\lambda_{гр}$)	0,96	$8,0 \times 10^9$ ($\lambda = 0,9$ мкм)	–	300	[58], 2017
PbS-C ₆₀ плюс Si-ROIC (пл. гетеро.)	PV	15×15 мкм ²	0,3–2,1	0,10 ($\lambda = 1,9$ мкм) 0,17 ($\lambda = 0,6$ мкм)	$1,0 \times 10^{12}$ ($\lambda = 1,9$ мкм) $1,2 \times 10^{12}$ ($\lambda = 0,6$ мкм) матрицы форматов: 1920×1080, 640×512, 1280×1024	–	303	[78], 2020 начато произ- водство
Al+ZnO+PbS/CdS +P3HT+PEDOT: PSS+ITO (пл. гетеро.)	PV	9 мм ²	1,45 ($\lambda_{гр}$)	600 ($\lambda = 1,4$ мкм, $V_{см} = -1,0$ В)	$7,4 \times 10^{12}$ ($\lambda = 1,4$ мкм, $V_{см} = -1,0$ В)	–	300	[88], 2020
Al+(PBDB-T:PBI-Por)+(PbS-TBAI) пл. гетеро	PV	–	0,4–1,0	6,32 ($\lambda = 0,63$ мкм)	$1,12 \times 10^{13}$ ($\lambda = 0,63$ мкм) $4,0 \times 10^{12}$ ($\lambda = 0,9$ мкм)	–	300	[89], 2018
PbS+PCBM+P3HT+ZnO (об. гетеро.)	PV	6,25 мм ²	0,3–1,1	4,6 ($\lambda = 0,35$ мкм) 5,6 ($\lambda = 0,50$ мкм) 1,2 ($\lambda = 0,93$ мкм)	$8,3 \times 10^{11}$ $1,0 \times 10^{12}$ $2,3 \times 10^{11}$	–	300	[87], 2014

Окончание табл. 2

Материал погл. слоя, структура энергетического барьера	Тип ФЧЭ РС, PV	Активная пл. ФЧЭ	Гранич. дл. погл. $\lambda_{\text{гр}}$, область чувствит. (мкм)	Значение чув- ствит. R (А/Вт) на длине волны λ или квант. эффективность	Обнаружительная способность D^* (см Гц ^{1/2} Вт ⁻¹)	Полоса частот (Гц)	Температура (К)	Литература, год публикации
Al+PbS+ITO (Шоттки)	PV	3,14 мм ²	0,4–1,8	17 %	$1,5 \times 10^{12}$ ($\lambda = 1,12$ мкм) $0,7 \times 10^{12}$ ($\lambda = 1,12$ мкм)	3×10^6	250 300	[90], 2009
Al+PbS+ITO+ +ROIC (3×2) (Шоттки)	PV	5×5 мкм ²	0,6–1,6	5,73	$1,4 \times 10^{12}$	–	300	[92], 2013
Al+n-ZnO+p- -PbS+PEDOT: PSS+ITO (p-n)	PV	9 мм ²	0,3–1,1	70 %	$1,5 \times 10^{12}$ ($\lambda = 0,6$ мкм) $1,0 \times 10^{12}$ ($\lambda = 1,0$ мкм)	–	300	[93], 2012
Au+p-PbS+n- -TiO ₂ -ITO (p-n)	PV	9 мм ²	0,3–1,1	80 %	$1,3 \times 10^{12}$ ($\lambda = 0,4$ мкм) $0,5 \times 10^{12}$ ($\lambda = 1,0$ мкм)	–	300	[93], 2012
Ag+MoO ₃ + (p-TAPC)+ (i-KKTPbS)+ (n-ZnO)+ITO	PV	–	0,7–1,6	–	$7,0 \times 10^{13}$ ($\lambda = 0,7$ мкм) $1,0 \times 10^{13}$ ($\lambda = 1,0$ мкм) $4,0 \times 10^{13}$ ($\lambda = 1,0$ мкм) $2,0 \times 10^{10}$ ($\lambda = 1,6$ мкм)	3 мс	295	[98], 2015

Примечания: РС – фоторезистор; PV – фотовольтаический; C₆₀ – молекула фуллерена, состоящая из 60 атомов углерода; ROIC – readout integral circuit; ITO – оксид индия-олова (In₂O₃)₀₉-(SnO₂)₀₁; P3HT – poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl); PEDOT:PSS – poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate; PBDB-T – Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzol[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzol[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione)]; PBI-Por – polybenzimidazole porphyrin; PCBM – phenyl-C61-butyric acid methyl ester; TAPC – (1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane).

В исследованных к настоящему времени полевых фототранзисторах (FET) на основе коллоидных квантовых точек PbS обычно используются гибридные структуры в виде комбинаций, состоящих из слоев ККТ PbS (квазиульмерная структура) и слоев 2D-материалов. К последним относятся графен (Gr), фосфорен и черный фосфор, MoS₂, WS₂, WSe₂, TiO₂ и некоторые другие двумерные и квазидвумерные материалы.

Полевые фототранзисторы со структурой (затвор-подложка) Si-SiO₂-Gr-KKT PbS и (затвор-подложка) Si-SiO₂-Gr-KKT PbSe описаны в работах [99–104], а их параметры сведены в таблице 3. Архитектура полевого фототранзистора из работы [99] показана на рисунке 32, а. Излучение из области длин волн 0,6–1,6 мкм поглощается в слое коллоидных квантовых точек

сульфида свинца, генерируя электронно-дырочные пары. Фотогенерированные дырки переходят в слой графена и дрейфуют к стоку транзистора под действием напряжения смещения V_{DS}, приложенного между стоком и истоком, в то время как фотоэлектроны остаются в пределах слоя коллоидных квантовых точек. Высокая подвижность носителей в графеновом канале ($\sim 10^3$ см² В⁻¹ с⁻¹) обеспечивает сравнительно высокий уровень усиления фототока. Перенос фотогенерированных дырок в графеновый канал транзистора происходит под действием внутреннего электрического поля. Время дрейфа фотогенерированных дырок τ_{transit} под действием поля, приложенного между стоком и истоком транзистора обратно пропорционально их подвижности в графеновом канале. Время,

в течение которого электроны остаются захваченными в слое коллоидных квантовых точек, по порядку величины соответствует времени жизни τ_{lifetime} носителей в ККТ PbS. Коэффициент усиления, который можно описать соотношением $G = \tau_{\text{lifetime}} / \tau_{\text{transit}}$, тем больше, чем больше τ_{lifetime} и чем меньше τ_{transit} . В исследованных транзисторных фотодетекторах были

реализованы значения коэффициента усиления $G \sim 1 \times 10^8$. Спектральные зависимости ампер-ваттной чувствительности показаны на рисунках 32, б, в. Обнаружительная способность образцов детекторов находится на уровне $(6-7) \times 10^{13}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹). Произведение коэффициента G на ширину полосы пропускания 10 Гц составляет величину порядка 10^9 Гц.

Рис. 32. Полевой фототранзистор со структурой Si-SiO₂-Gr-KKT PbS [99]: а) – архитектура фототранзистора; б, в) – спектральные зависимости ампер-ваттной чувствительности транзистора с ККТ малого и большого диаметров.

В работе [100] исследовались полевые фототранзисторы со структурой, аналогичной вышеописанной. Монослой графена был изготовлен методом CVD. Сверхтонкие слои PbS толщиной от 2 до 5 нм осаждались поверх монослоя графена методом электронно-лучевого испарения. При толщине пленки сульфида свинца порядка 2 нм формировались нанокристаллы (квантовые точки), разделенные промежутком ~ 1 нм, диаметром около 5 нм. В изготовленных таким способом наблюдался транзисторный эффект, но высоких фотоэлектрических параметров достичь не удалось (табл. 3). Лучшие результаты описаны в работе [101], где при изготовлении слоя коллоидных квантовых точек PbS в качестве лиганда был применен пиридин (C₅H₅N) и получено значение ампер-ваттной чувствительности $\sim 10^7$ А/Вт. Наиболее высокое значение ампер-ваттной чувствительности было реализовано в фототранзисторной структуре Si-SiO₂-Gr-KKT PbS при использовании в качестве лиганда на основе смеси тиоглицерол/2,3-димеркапто-1-пропанол (TGL/DTG)

с длиной $l = 0,5$ нм [102]. Обнаружительная способность порядка 1×10^{13} (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) и ампер-ваттная чувствительность 2×10^6 А/Вт были реализованы в фототранзисторной структуре Si-SiO₂-Gr-KKT PbS-ITO с фронтальной засветкой через электропроводящий слой ITO, расположенный поверх слоя коллоидных квантовых точек PbS толщиной 300 нм. Квантовая эффективность составила 70 %, а коэффициент усиления фототока 10^5 [103].

Как было установлено в начале 2000-х годов, бинарные соединения на основе дихалькогенидов переходных металлов MX₂ (где М – один из металлов IV-VIII групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, X – S, Se, или Te), имеющие слоистую структуру, способны служить основой нового поколения приборных 2D-структур. С обзором их основных свойств можно ознакомиться в работе [105]. Среди халькогенидов переходных металлов наиболее изучены MoS₂, WS₂ и WSe₂. 2H-фазы объемных или многослойных дихалькогенидов MoS₂, WS₂ и WSe₂ –

непрямозонные полупроводники, тогда как их монослойные 2D-формы – прямозонные полупроводники с шириной прямой энергетической щели 1.9, 2.1 и 1.6 эВ, соответственно. Подвижности электронов

при комнатной температуре для двумерных монослоев MoS₂, WS₂ и WSe₂ могут достигать значений 2×10^2 (см² В⁻¹ с⁻¹), $1,1 \times 10^3$ (см² В⁻¹ с⁻¹) и $7,1 \times 10^2$ (см² В⁻¹ с⁻¹), соответственно [106].

Таблица 3

Свойства полевых фототранзисторов на основе структур с коллоидными квантовыми точками из PbS, PbSe при комнатной температуре

Структура полевых транзистора	Материал контактов сток-исток	Лиганд	Область чувствит. (мкм)	Значение чувствит. (А/Вт) квантовая эффективность	Обнаружительная способность D* (см Гц ^{1/2} Вт ⁻¹)	Литература, год публикации
Si-SiO ₂ -Gr-KKT PbS	Au-Au	EDT	0,6–1,6	10 ⁷	7×10 ¹³	[99], 2012
Si-SiO ₂ -Gr-KT PbS	–	–	0,4–0,75	3×10 ³	–	[100], 2012
Si-SiO ₂ -Gr-KKT PbS	Au-Au	Пиридин	NIR	10 ⁷	–	[101], 2012
Si-SiO ₂ -Gr-KKT PbS	-	TGL/DTG	0,7–1,25	10 ⁹	–	[102], 2015
Si-SiO ₂ -Gr-KKT PbS	Pd-Pd	EDT	0,6–1,7	2×10 ⁶ , 70 %	1×10 ¹³	[103], 2016
Si-SiO ₂ -MoS ₂ -KKT - PbS	Ti/Au-Ti-/Au	EDT	0,55–1,75	6×10 ⁵	5×10 ¹¹	[107], 2015
Si-SiO ₂ -MoS ₂ -TiO ₂ -KKT -PbS	Ti/Au-Ti-/Au	EDT	0,64–1,1	10 ³ -10 ⁵	5×10 ¹² (0,64 мкм) 2×10 ¹² (1,0 мкм)	[108], 2016
Si-SiO ₂ -WSe ₂ -KKT - PbS	Au-Au	TBAI	0,4–1,2	2×10 ⁵	7×10 ¹³	[110], 2016
Si-SiO ₂ -SnS ₂ -KKT - PbS	Au-Au	EDT	0,3–1,0	10 ⁶	2,2×10 ¹²	[111], 2016
Si-SiO ₂ -BP-KKT - PbS	Ti/Au-Ti-/Au	EDT	0,4–1,0	5,36×10 ⁸	1,89×10 ¹⁶	[112], 2018
Si-SiO ₂ -BP-KKT – PbS(EDT)-KKT PbS(CTAB)	Ti/Au-Ti-/Au	EDT/CTAB	0,6–1,7	1,1×10 ⁷	1,75×10 ¹⁵	[113], 2018
Glass-KKT PbS-MoO ₃	Ag-Ag	TBAI	0,4–1,1	4	2×10 ¹⁰	[115], 2015
Si-SiO ₂ -KKT PbSe-Gr	Au-Au	EDT	0,6–1,8	10 ⁶	–	[104], 2015

Примечания: EDT – 1,2-Ethanedithiol; Пиридин – C₅H₅N; TGL/DTG – смесь Thioglycerol/2,3-dimercapto-1-propanol; TBAI – tetrabutylammonium iodide (C₁₆H₃₆IN); CTAB – Hexadecyltrimethylammonium bromide;

В работе [107] описан полевой фототранзистор со структурой Si-SiO₂-MoS₂-ККТ PbS, где использован слой коллоидных квантовых точек ККТ PbS *p*-типа проводимости и многослойный MoS₂ *n*-типа (число слоев больше 2). Электроды стока и истока изготовлены из Au с подслоем Ti. Архитектура фототранзистора и энергетическая диаграмма контакта *n*-MoS₂/*p*-PbS показаны на рисунках 33 *а*, *б*. Электронно-дырочные пары, фотогенерированные в слое ККТ PbS, разделяются барьером *p*-*n*-перехода. Электроны переходят в слой *n*-MoS₂, а дырки остаются в пределах слоя коллоидных квантовых точек. Однако, в отличие от вышеописанных структур с использованием графена, ток в канале фототранзистора на основе MoS₂ может регулироваться путем изменения потенциала затвора. При подаче отрицательного напряжения V_g на затвор происходит сильное обеднение электронами слоя MoS₂ и рост сопротивления канала, что обеспечивает малый темновой ток и увеличение

отношения сигнал/шум. Были реализованы амперваттная чувствительность 6×10^5 А/Вт (рис. 32, *в*) и обнаружительная способность 5×10^{11} (см Гц^{1/2} Вт⁻¹). В работе [108] в структуру полевого фототранзистора на основе коллоидных квантовых точек *p*-PbS введен дополнительный слой TiO₂ (рис. 33, *з*), который практически не образует энергетического барьера на контакте с *n*-MoS₂. Наличие высокой плотности локализованных состояний на границе раздела *n*-MoS₂/*p*-PbS фиксируют положение уровня Ферми в запрещенной зоне ККТ PbS, ухудшая модуляционные характеристики фототранзистора. Введение буферного слоя TiO₂ приводит к пассивации этих состояний и облегчает переход фотоэлектронов из слоя ККТ PbS в слой MoS₂ (рис. 33, *д*). В описанном фотодетекторе при комнатной температуре были реализованы значения ампер-ваттной чувствительности и обнаружительной способности $\sim 10^3$ – 10^5 А/Вт и $(2\text{--}5) \times 10^{12}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹), соответственно.

Рис. 33. Полевые фототранзисторы со структурами Si-SiO₂-MoS₂-ККТ PbS [107] и Si-SiO₂-MoS₂-TiO₂-ККТ PbS [108]: *а*, *з*) – архитектуры FETs; *б*, *д*) – энергетические диаграммы структур FETs; *в*, *е*) – спектральные зависимости ампер-ваттной чувствительности и обнаружительной способности FETs.

Полевые фототранзисторы со структурами Si-SiO₂-WS₂-KKT PbS и Si-SiO₂-WSe₂-KKT PbS использованием дисульфида и диселенида вольфрама исследовались в работах [109, 110]. Более высокая подвижность носителей тока в этих соединениях по сравнению с MoS₂ выдвигает их в число перспективных при создании полевых фототранзисторов. Наиболее высокие значения чувствительности и обнаружительной способности реализованы в структуре Si-SiO₂-WSe₂-KKT PbS. Изолиру-

ющий слой SiO₂ имел толщину 300 нм. Слой WSe₂ толщиной $\approx 0,8$ нм, что соответствует толщине монослоя, был получен методом CVD-осаждения. Удельная емкость изолирующего слоя составляла величину $1,15 \times 10^{-8}$ Ф/см² (длина канала транзистора $L = 10$ мкм, ширина канала $W = 30$ мкм). Энергетическая диаграмма структуры n -PbS/ p -WSe₂, спектральные и полевые зависимости характеристик фототранзисторной структуры приведены на рисунке 34.

Рис. 34. Свойства фототранзисторной структуры Si-SiO₂-WSe₂-KKT PbS [110]: а) – энергетическая диаграмма контакта n -PbS/ p -WSe₂; б) – спектральная зависимость чувствительности при $V_{DS} = 1$ В, $V_{GS} = 0$; в) – зависимость D^* от напряжения V_{GS} ($V_{DS} = 1$ В, $\lambda = 0,97$ мкм); г) – зависимости обнаружительной способности D^* и чувствительности от V_{DS} ($V_{GS} = 0$).

Кроме вышеописанных, гибридные (2D/0D) фототранзисторные структуры изготавливались с применением двумерных слоев SnS₂ [111] и BP (black phosphorus – черный фосфор) [112, 113]. Архитектура полевого фототранзистора со структурой Si-SiO₂-SnS₂-KKT PbS и энергетическая диаграмма контакта n -SnS₂/ p -PbS показаны на рисунках 35, а, б. Были реализованы значения ампер-ваттной чувствительности и обнаружительной способности 10^6 А/Вт и $2,2 \times 10^{12}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) (300 К), соответственно. Архитектура полевого фототранзистора со структурой Si-SiO₂-BP-KKT PbS и энергетическая диаграмма контакта p -BP/ p -KKT PbS показаны на рис. 35 в, г.

Черный фосфор (BP) или α -фаза фосфора является одной из наиболее термодинамически устойчивых форм среди известных аллотропных модификаций фосфора. Черный фосфор – слоистый полупроводник с шириной прямой энергетической щели,

равной 0,33 эВ. 2D-монослой черного фосфора, названный фосфореном, также является прямозонным полупроводником с шириной прямой энергетической щели, равной 1,67 эВ. С увеличением числа монослоев ширина энергетической щели уменьшается, стремясь к значению 0,33 эВ. Квазидвумерные слои фосфорена могут изготавливаться микромеханическим, жидкофазным, электрохимическим расщеплением, CVD-осаждением, травлением слоя черного фосфора в кислородной или аргонной плазме. Фосфорен обладает p -типом проводимости, высокой подвижностью дырок при комнатной температуре, которая для монослоя может достигать значения 600 (см² В⁻¹ с⁻¹), увеличиваясь до 4×10^3 (см² В⁻¹ с⁻¹) для структуры, состоящей из пяти монослоев ($E_g = 0,59$ эВ) [114]. Полупроводниковые свойства и высокая подвижность дырок делают фосфорен материалом, перспективным для создания фото-FET. Образцы

фототранзисторов со структурой Si-SiO₂-BP-KKT PbS, исследованные в работе [112], продемонстрировали значения ампер-ваттной чувствительности и обнаружительной способности более 5×10^8 А/Вт и более $1,8 \times 10^{16}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) (300 К) при обратном смещении $V_{gs} = -90$ В, соответственно. В работе [113] предложена архитектура полевого фототранзистора со структурой BP/KKTPbS(EDT)/KKTPbS(CTAB), названная авторами каскадной, с энергетическими диаграммами, показанными на рисунках 35, е, ж. Мультиослой BP получен мик-

ромеханическим расщепление черного фосфора и установлен на поверхности Si/SiO₂. Два слоя ККТ PbS со слоями стабилизаторов-лигандов EDT и СТАВ (гексадецилтриметиламмоний бромид) размещены поверх мультиослой BP (рис. 35, д). По сравнению со структурой Si-SiO₂-BP-KKT PbS с единственным слоем коллоидных квантовых точек для рассматриваемой структуры реализуются ампер-ваттная чувствительность и обнаружительная способность $1,1 \times 10^7$ А/Вт и $1,75 \times 10^{15}$ (см Гц^{1/2} Вт⁻¹) (300 К) при $V_{ds} = 1$ В ($V_{gs} = 0$, $P = 6,49$ мВт).

Рис. 35. Полевые фототранзисторы со структурами Si-SiO₂-SnS₂-KKT PbS [111] и Si-SiO₂-BP-KKT PbS [112]: а, в) – архитектуры фототранзисторов; б, г) – энергетические диаграммы контактов p-PbS/n-SnS₂ и p-BP/p-PbS; д) – архитектура фототранзистора со структурой Si-SiO₂-BP-KKTPbS(EDT)-KKTPbS(CTAB) [113]; е, ж) – энергетические диаграммы контактов BP/KKTPbS(EDT)/KKTPbS(CTAB) без освещения (е) и при его наличии (ж) [113]; з) – спектральная зависимость чувствительности фототранзистора при освещении ($P = 6,49$ мВт, $V_{ds} = 1$ В).

3. Заключение

Последнее десятилетие развития фотоэлектроники, особенно инфракрасной, связано с разработкой технологий, направленных на уменьшение весовых, габаритных и стоимостных характеристик современных фотосенсорных устройств,

введения в электронику обрамления новых функций обработки фотосигналов, в том числе цифровых, уменьшения энергопотребления за счет повышения рабочих температур, без снижения основных фотоэлектрических и эксплуатационных характеристик. Широкие перспективы для поиска новых технологических решений в

этих направлениях открывают методы коллоидной химии синтеза фоточувствительных материалов, способы объединения массивов фоточувствительных элементов на основе коллоидных квантовых точек с кремниевой микроэлектроникой предварительной обработки фотосигналов и т. п. Уже можно констатировать заметный прогресс, достигнутый при создании промышленной технологии неохлаждаемых матричных фотоприемных устройств SWIR-диапазона спектра с форматом 1920×1080 и шагом 15 мкм на основе коллоидных квантовых точек (ККТ) в гибридных структурах ККТ/ C_{60} – фуллерен с высокими фотоэлектрическими характеристиками и низкой стоимостью, создавших реальную альтернативу твердотельным матрицам из InGaAs [77–79]. Существенные результаты достигнуты в развитии нового направления фотоники – люминофоров на основе коллоидных квантовых точек, демонстрирующих заметные преимущества по сравнению с традиционными люминофорами (см. V. F. Razumov. Fundamental and applied aspects of luminescence of colloidal quantum dots // Uspekhi Fizicheskikh Nayk, **186**(12), 1368–1376, **2016**). Развиваются лазеры с активной лазерной средой на основе коллоидных квантовых точек, новые биомедицинские приложения, включая мультиспектральную визуализацию тканей и органов и др. [2, 82]. Число публикаций в мировой научной литературе в этих областях за последнее время превысило десятки тысяч. Для более детального знакомства с проблемами квантовой фотосенсористики на основе коллоидных квантовых точек читатель может обратиться к обзорным работам [19, 29, 35, 48, 116, 117].

В заключение укажем на некоторые ближайшие задачи развития фотосенсористики на основе коллоидных квантовых точек, обозначившиеся в последнее время.

Несмотря на ощутимый прогресс в освоении многоэлементных (число пиксе-

лей около 2 млн) и малоразмерных (шаг 15 мкм) матриц SWIR-диапазона, недостаточно активно развиваются технологии коллоидной химии, направленные на продвижение в MWIR- и LWIR-области электромагнитного излучения. Создание современной фотосенсористики SWIR-диапазона требует разработки технологий, обеспечивающих создание крупноформатных матричных фотоприемных устройств с шагом не более 3 мкм. Необходим поиск новых коллоидных квазиульмерных фоточувствительных материалов, способных обеспечить создание многоспектральных фотосенсорных устройств, в том числе на основе тройных твердых растворов, с повышенной рабочей температурой и высоким быстродействием. Более пристального внимания требуют гибридные технологии на основе комбинаций 0D-, 2D- и 3D-структур и материалов.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Reed M. A., Randall J. N., Aggarwal R. J., Matyi R. J., Moore T. M., Wetsel A. E. Observation of Discrete Electronic States in a Zero-Dimensional Semiconductor Nanostructure // Phys. Rev. Lett. **60** (6), 535–537 (1988).
2. Brichkin S. B., Razumov V. F. Colloidal quantum dots: synthesis, properties and applications // Russ. Chem. Rev. **85** (12), 1297–1312 (2016).
3. Brus L. Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory // J. Phys. Chem. **90**, 2555–2560 (1986).
4. Ekimov A. I., Onushchenko A. A. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals // JETP Letters **34** (6), 345 (1981).
5. Ekimov A. I., Onushchenko A. A., Cekhovsky V. A. Exciton absorption by CuCl crystals in a glassy matrix // Glass Physics and Chemistry **6** (4), 511–512 (1980).

6. Ekimov A. I., Efros A. I., Onushchenko A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals // *Sol. St. Communications* **56** (11), 921–924 (1985).
7. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Thin-film condensation processes // *Physics-Uspekhi* **41** (10), 983–1041 (1998).
8. Aleshkin V. Ya., Baidus N. V., Dubinov A. A., Kudryavtsev K. E., Nekorkin S. M., Kruglov A. V., Reunov D. G. Submonolayer InGaAs/GaAs quantum dots grown by MOCVD // *FTP*, 2019, doi: 10.21883/FTP.2019.08.48011.9124.
9. Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites // *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706–8715 (1993).
10. Sliz R., Lejay M., Fan J. Z., Choi M.-J., Kinge S., Hoogland S., Fabritius T., F. Pelayo García de Arquer, Sargent E. H. Stable Colloidal Quantum Dot Inks Enable Inkjet-Printed High-Sensitivity Infrared Photodetectors // *ACS Nano* **13**, 11988–11995 (2019), doi: 10.1021/acsnano.9b06125.
11. Fritz K. P., Perovic A., Nair P. S., Petrov S., Perovic D. D., Scholes G. D. Structural characterization of CdSe nanorods // *Journal of Crystal Growth* **293**, 203–208 (2006).
12. Vitukhnovskii A. G., Vashchenko A. A., Lebedev V. S., Vasiliev R. B., Brunkov P. N., Bychkovskii D. N. The mechanism of electronic excitation transfer in organic light emitting devices based on semiconductor quantum dots // *Semiconductors* **47** (7), 962–969 (2013).
13. Tovstun S. A., Razumov V. F. Theoretical analysis of methods for the colloidal synthesis of monodisperse nanoparticles // *High Energy Chemistry* **44**, 196–203 (2010), doi: 10.1134/S0018143910030070.
14. Murray C. B., Sun S., Gaschler W., Doyle H., Betley T. A., Kagan C. R. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices // *IBM J. RES. & DEV* **45** (1), 47–56 (2001).
15. Evans C. M., Cass L. C., Knowles K. E., Tice D. B., Chang R. P. H., Weiss E. A. Review of the synthesis and properties of colloidal quantum dots: the evolving role of coordinating surface ligands // *Journal of Coordination Chemistry* **65** (13), 2391–2414 (2012).
16. Razumov V. F., *Colloidal quantum dots photonics* (Ivanovo University, Ivanovo, 2017. – 269 p.) [in Russian].
17. Fedorov A. V., Rukhlenko I. D., Baranov A. V., Kruchinin S. Yu., *Optical properties of semiconductor quantum dots* (Nauka, St. Petersburg, 2011. – 188 p.) [in Russian].
18. Litvin A. P., Martynenko I. V., Purcell-Milton F., Baranov A. V., Fedorov A. V., Gun'ko Y. K. Colloidal quantum dots for optoelectronics // *J. Mater. Chem. A* **5**, 13252–13275 (2017), doi: 10.1039/c7ta02076g.
19. Saran R., Curry R. J. Lead sulphide nanocrystal photodetector technologies // *Nature Photonics* **10**, 81–92 (2016), doi: 10.1038/NPHOTON.2015.280.
20. Gusarova N. I., Koshchavtsev N. F., Popov S. V. Advantages of solid-state photodetectors for a spectral interval of 1.4–1.7 μm in night-vision devices // *Journal of Communications Technology and Electronics* **61** (10), 1211–1214 (2016).
21. Xin Tang, Xiaobing Tang, King Wai Chiu Lai. Scalable Fabrication of Infrared Detectors with Multispectral Photoresponse Based on Patterned Colloidal Quantum Dot Films // *ACS Photonics*, 2016, doi: 10.1021/acsp Photonics.6b00620.
22. Keuleyan S. E., Guyot-Sionnest P., Delerue C., Allan G. Mercury Telluride Colloidal Quantum Dots: Electronic Structure, Size-Dependent Spectra, and Photocurrent Detection up to 12 μm // *ACS Nano*, 2014, doi: 10.1021/nn503805h.
23. Keuleyan S., Lhuillier E., Guyot-Sionnest P. Synthesis of Colloidal HgTe Quantum Dots for Narrow Mid-IR Emission and Detection // *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 16422–16424 (2011), doi: 10.1021/ja2079509.
24. Xin Tang, Guangfu Wu, King Wai Chiu Lai. Plasmon resonance enhanced colloidal HgSe quantum dot filterless narrowband photodetectors for mid-wave infrared // *J. Mater. Chem. C* **5**, 362–369 (2017).
25. Lhuillier E., Keuleyan S., Zolotavin P., Guyot-Sionnest P. Mid-Infrared HgTe/As₂S₃ Field Effect Transistors and Photodetectors // *Adv. Mater.* **25**, 137–141 (2013), doi: 10.1002/adma.201203012.
26. Yifat Y., Ackerman M., Guyot-Sionnest P. Mid-IR colloidal quantum dot detectors enhanced by optical nano-antennas // *Appl. Phys. Lett.* **110**, 041106 (2017); doi: 10.1063/1.4975058.
27. Cryer M. E., Halp J. E. 300 nm Spectral Resolution in the Mid-Infrared with Robust, High Responsivity Flexible Colloidal Quantum Dot Devices at Room Temperature // *ACS Photonics*, 2018, doi: 10.1021/acsp Photonics.8b00738.
28. Deng Z., Jeong K. S., Guyot-Sionnest P. Colloidal Quantum Dots Intraband Photodetectors // *ACS Nano*, 2014, doi: 10.1021/nn505092a.
29. Tang X., Ackerman M. M., Guyot-Sionnest P. Thermal Imaging with Plasmon Resonance Enhanced HgTe Colloidal Quantum Dot Photovoltaic Devices // *ACS Nano* **12**, 7362–737 (2018), doi: 10.1021/acsnano.8b03871.
30. Jagtap A., Goubet N., Livache C., Chu A., Martinez B., Greboval C., Qu J., Dandeu E., Becerra L., Witkowski N., Ithurria S., Mathevet F., Silly M. G., Dubertret B., Lhuillier E. Short Wave Infrared Devices Based on HgTe Nanocrystals with Air Stable Per-

formances // J. Phys. Chem. C **122**, 14979 (2018), doi: 10.1021/acs.jpcc.8b03276.

31. Weixin Ouyang, Feng Teng, Jr-Hau He, Xiaosheng Fang. Enhancing the Photoelectric Performance of Photodetectors Based on Metal Oxide Semiconductors by Charge-Carrier Engineering // Adv. Funct. Mater. 2019, 1807672, doi: 10.1002/adfm.201807672.

32. Martyniuk P., Kopytko M., Rogalski A. Barrier infrared detectors // Opto-Electron. Rev. **22** (2), 2014, doi: 10.2478/s11772-014-0187-x

33. Ponomarenko V. P., *Quantum Photosensors* (Orion R&P Association, Moscow, 2018. – 648 p.) [in Russian].

34. Jagtap A. M., Martinez B., Goubet N., Chu A., Livache C., Greboval C., Ramade J., Amelot D., Troussat P., Triboulin A., Ithurria S., Silly M. G., Dubertret B., Lhuillier E. Design of Unipolar Barrier for Nanocrystal Based Short Wave Infrared Photodiode // ACS Photonics, 2018, doi: 10.1021/acsphotonics.8b01032.

35. Martinez B., Livache C., Chu A., Gréboval C., Cruguel H., Goubet N., Lhuillier E. Designing Photovoltaic Devices Using HgTe Nanocrystals for Short and Mid-Wave Infrared Detection // Phys. Status Solidi A, 2019, 1900449, doi: 10.1002/pssa.201900449.

36. Livache C., Martinez B., Goubet N., Gréboval C., Qu J., Chu A., Royer S., Ithurria S., Silly M. G., Dubertret B., Lhuillier E. A colloidal quantum dot infrared photodetector and its use for intraband detection // Nature Communications, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-10170-8.

37. Tang X., Ackerman M. M., Chen M., Guyot-Sionnest P. Dual-band infrared imaging using stacked colloidal quantum dot photodiodes // Nature Photonics **13** (4), 277–282 (2019), doi: /10.1038/s41566-019-0362-1.

38. Ackerman M. M., Chen M., Guyot-Sionnest P. HgTe colloidal quantum dot photodiodes for extended short-wave infrared detection // Appl. Phys. Lett. **116**, 083502 (2020), doi: 10.1063/1.5143252.

39. Lan X., Chen M., Hudson M. H., Kamysbayev V., Wang Y., Guyot-Sionnest P., Talapin D. V. Quantum dot solids showing state-resolved band-like transport // Nat. Mater., 2020, doi: 10.1038/s41563-019-0582-2.

40. Chen M., Lu H., Abdelazim N. M., Zhu Y., Wang Z., Ren W., Kershaw S. V., Rogach A. L., Zhao N. Mercury Telluride Quantum Dot Based Phototransistor Enabling High-Sensitivity Room-Temperature Photodetection at 2000 nm // ACS Nano **11**, 5614–5622 (2017), doi: 10.1021/acsnano.7b00972

41. Huo N., Gupta S., Konstantatos G. MoS₂–HgTe Quantum Dot Hybrid Photodetectors beyond 2 μ m // Adv. Mater. **29** (17), 1606576 (2017), doi: 10.1002/adma.201606576.

42. Ponomarenko V. P., Popov V. S., Popov S. V. Photo- and nanoelectronics based on two-dimensional 2D-materials (a review). Part II. 2D-nanotransistors // Usp. Prikl. Fiz. **8** (1), 33–67 (2020).

43. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science **306**, 666–669 (2004).

44. Lawson W. D., Smith F. A., Young A. S. Influence of Crystal Size on the Spectral Response of Evaporated PbTe and PbSe // J. Electrochem. Soc. **107**, 206–210 (1960).

45. Borrelli N. F., Smith D. W. Quantum confinement of PbS microcrystals in glass // Journal of Non-Crystalline Solids **180**, 25–31 (1994).

46. Murray C. B., Sun S., Gaschler W., Doyle H., Betley T. A., Kagan C. R. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal Superlattices // IBM J. Res. & Dev. **45** (1), 47–56 (2001).

47. Hines M. A., Scholes G. D. Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution // Adv. Mater. **15** (21), 1844–1849 (2003).

48. Guyot-Sionnest P., Ackerman M. M., Tang X. Colloidal quantum dots for infrared detection beyond silicon // J. Chem. Phys. **151**, 060901 (2019), doi: 10.1063/1.5115501.

49. Ermolaev V. L. The effect of ligands and solvents on nonradiative transitions in semiconductor quantum dots (a review) // Optics and Spectroscopy **125** (2), 256–274 (2018).

50. Wise F. W. Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement // Acc. Chem. Res. **33**, 773–780 (2000).

51. Hu C., Gassenq A., Justo Y., Devloo-Casier K., Chen H., Detavernier C., Hens Z., Roelkens R. Air-stable short-wave infrared PbS colloidal quantum dot photoconductors passivated with Al₂O₃ atomic layer deposition // Appl. Phys. Lett. **105**, 171110 (2014), doi: 10.1063/1.4900930.

52. de Arquer F. P. G., Lasanta T., Bernechea M., Konstantatos G. Tailoring the Electronic Properties of Colloidal Quantum Dots in Metal–Semiconductor Nanocomposites for High Performance Photodetectors // Small **11** (22), 2636–41 (2015), doi: 10.1002/smll.201403359.

53. Killilea N., Wu M., Sytnyk M., Amin A. A. Y., Mashkov O., Spiecker E., Heiss W. Pushing PbS/Metal-Halide-Perovskite Core/Epitaxial-Ligand-Shell Nanocrystal Photodetectors beyond 3 μ m Wavelength // Adv. Funct. Mater., 1807964 (2019), doi: 10.1002/adfm.201807964.

54. Yakunin S., Dirin D. N., Protesescu L., Sytnyk M., Tollabimazraehno S., Humer M., Hackl F., Fromherz T., Bodnarchuk M. I., Kovalenko M. V., Heiss W. High Infrared Photoconductivity in Films of Arsenic-Sulfide-Encapsulated Lead-Sulfide Nanocrystals // *ACS Nano* **3**, 12883–12894 (2014).
55. Konstantatos G., Howard I., Fischer A., Hoogland S., Clifford J., Klem E., Levina L., Sargent E. H. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors // *Nature* **442**, 180–183 (2006).
56. Konstantatos G., Clifford J., Levina L., Sargent E. H. Sensitive solution-processed visible-wavelength photodetectors // *Nature Photonics* **1**, 531–534 (2007).
57. He J., Luo M., Hu L., Zhou Y., Jiang S., Song H., Ye R., Chen J., Gao L., Tang J. Flexible lead sulfide colloidal quantum dot photodetector using pencil graphite electrodes on paper substrates // *Journal of Alloys and Compounds* **596**, 73–78 (2014).
58. Li C., Bai T., Li F., Wang L., Wu X., Yuan L., Shi Z., Feng S. Growth orientation, shape evolution of monodisperse PbSe nanocrystals and their use in optoelectronic devices // *CrystEngComm* **15**, 597–603 (2013).
59. Sashchiuk A., Yanover D., Rubin-Brusilovski A., Maikov G. I., Capek R. K., Vaxenburg R., Tilchin J., Zaiats G., Lifshitz E. Tuning of electronic properties in IV–VI colloidal nanostructures by alloy composition and architecture // *Nanoscale*, 2013, doi: 10.1039/c3nr02141f.
60. Xiao G., Wang Y., Ning J., Wei Y., Liu B., Yu W. W., Zou G., Zou B. Recent advances in IV–VI semiconductor nanocrystals: synthesis, mechanism, and applications // *RSC Advances*, 2013, doi: 10.1039/c3ra23209c.
61. Shapiro A., Jang Y., Rubin-Brusilovski A., Budniak A. K., Horani F., Sashchiuk A., Lifshitz E. Tuning optical activity of IV–VI colloidal quantum dots in the short-wave infrared (SWIR) spectral regime // *Chem. Mater.* **28** (17), 6409–6416 (2016).
62. Thambidurai M., Jang Y., Shapiro A., Yuan G., Hu X., Uechao Y., Wang O., Lifshitz E., Demir H. V., Ang C. High performance infrared photodetectors up to 2.8 μm wavelength based on lead selenide colloidal quantum dots // *Opt. Mater. Express* **7**, 2326–2335 (2017).
63. Weon-kyu Koh, Kuposov A. Y., Stewart J. T., Pal B. N., Robel I., Pietryga J. M., Klimov V. I. Heavily doped n-type PbSe and PbS nanocrystals using ground-state charge transfer from cobaltocene // *Scientific Reports*, 2013, doi: 10.1038/srep02004.
64. Kroupa D. M., Hughes B. K., Miller E. M., Moore D. T., Anderson N. C., Chernomordik B. D., Nozik A. J., Beard M. C. Synthesis and Spectroscopy of Silver-Doped PbSe Quantum Dots // *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 10382–10394 (2017), doi: 10.1021/jacs.7b04551.
65. Araujo J. J., Brozek C. K., Kroupa D., Gamelin D. R. Degenerately n-Doped Colloidal PbSe Quantum Dots: Band Assignments and Electrostatic Effects // *Nano Letters*, 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b01235.
66. Kim J., Choi D., Jeong K. S. Self-doped colloidal semiconductor nanocrystals with intraband transitions in steady state // *Chem. Commun.* **54**, 8435–8445 (2018), doi: 10.1039/c8cc02488j.
67. McDonald S. A., Konstantatos G., Zhang S., Cyr P. W., Klem E. J. D., Levina L., Sargent E. H. Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics // *Nature Mater.* **4** (2), 138–141 (2005), doi: 10.1038/nmat1299.
68. Klem E. J. D., Gregory C. W., Cunningham G. B., Hall S., Temple D. S., Lewis J. S. Planar PbS quantum dot/C 60 heterojunction photovoltaic devices with 5.2 % power conversion efficiency // *Appl. Phys. Lett.* **100**, 173109 (2012), doi: 10.1063/1.4707377.
69. Byung-Ryool Hyun, Zhong Yu-Wu., Bartnik A. C., Sun L., Abruna H. D., Wise F. W., Goodreau J. D., Matthews J. R., Leslie T. M., Borrelli N. F. Electron Injection from Colloidal PbS Quantum Dots into Titanium Dioxide Nanoparticles // *ACS Nano* **2** (11), 2206–2211 (2008).
70. Peumans P., Yakimov A., Forrest S. R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells // *J. Appl. Phys.* **93**, 3693 (2003); doi: 10.1063/1.1534621.
71. Li N., Lassiter B. E., Lunt R. R., Wei G., Forrest S. R. Open circuit voltage enhancement due to reduced dark current in small molecule photovoltaic cells // *Appl. Phys. Lett.* **94**, 023307 (2009); doi: 10.1063/1.3072807.
72. O'Brien D. F., Baldo M. A., Thompson M. E., Forrest S. R. Improved energy transfer in electrophosphorescent devices // *Appl. Phys. Lett.* **74**, 442 (1999); doi: 10.1063/1.123055.
73. Baldo M. A., Lamansky S., Burrows P. E., Thompson M. E., Forrest S. R. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence // *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4 (1999); doi: 10.1063/1.124258.
74. Klem E., Lewis J., Gregory C., Cunningham G., Temple D., D'Souza A., Robinson E., Wijewarnasuriya P. S., Dhar N. High-performance SWIR sensing from colloidal quantum dot // *Proc. of SPIE* **8868**, 886806-1 (2013).
75. Klem E. J. D., Gregory C., Temple D., Lewis J. PbS Colloidal Quantum Dot Photodiodes for Low-

cost SWIR Sensing // Proc. of SPIE **9451**, 945104-2 (2015).

76. Bakulin A., D'Souza A. I., Masterjohn C., Mei E., Li C., Klem E., Temple D. ROIC for 3 μm pixel pitch colloidal quantum dot detectors // Proc. of SPIE **10656**, 1065614-1 (2018).

77. Klem E. J. D., Gregory C. W., Temple D. S., Lewis J. S. Colloidal quantum dot Vis-SWIR imaging: demonstration of a focal plane array and camera prototype (Presentation Recording) // Proc. of SPIE **9555**, (2015); View presentation video on SPIE's Digital Library: <http://dx.doi.org/10.1117/12.2190372.4519371145001>.

78. Hinds S., Klem E., Gregory C., Hilton A., Hames G., Violette K. Extended SWIR high performance and high definition colloidal quantum dot imagers // Proc. of SPIE **11407**, 1140707-1 (2020).

79. Palomaki P., Keuleyan S. Snapshots by Quantum Dots // Spectrum. IEEE. Org. 25–29 (2020).

80. Advertising of the company SWIR Vision Systems. // info@swirvisionsystems.com

81. Aleshin A. N. Organic optoelectronics based on polymer-inorganic nanoparticle composite materials // Phys. Usp. **56** (6), 627–632 (2013).

82. Vitukhnovsky A. G. Organic photonics: achievements and disappointments // Phys. Usp. **56** (6), 623–627 (2013).

83. Sariciftci N. S., Smilowitz L., Heeger A. J., Wudl F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene // Science **258**, 1474–1476 (1992).

84. Bazanova A. A., Petrov V. N., Aleshin A. N. Conductivity of Composite Films Based on Conductive Polymer PEDOT:PSS, Graphene Oxide and Nanoparticles TiO_2 for Contact Layers of Perovskite Photovoltaic Structure // Physics of the Solid State **61** (4), 659–664 (2019).

85. Lan Z., Lei Y., Chan W. K. E., Chen S., Luo D., Zhu F. Near-infrared and visible light dual-mode organic photodetectors // Sci. Adv., 2020, doi: 10.1126/sciadv.aaw8065.

86. Darwis D., Sesa E., Farhamza D., Iqbal. The Fabrication of Bulk Heterojunction P3HT: PCBM Organic Photovoltaics // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **367**, 012029 (2018), doi:10.1088/1757-899X/367/1/012029.

87. Dong R., Bi C., Dong Q., Guo F., Yuan Y., Fang Y., Xiao Z., Huang J. An Ultraviolet-to-NIR Broad Spectral Nanocomposite Photodetector with Gain // Adv. Optical Mater., 2014, doi: 10.1002/adom.201400023

88. Kwon J.-B., Kim S.-W., Kang B.-H., Yeom S.-H., Lee W.-H., Kwon D.-H., Lee J.-S., Kang S.W. Air-stable and ultrasensitive solution-cast SWIR photodetectors utilizing modified core/shell colloidal

quantum dots // Nano Convergence, 7, 2020, doi: 10.1086/s40580-020-00238-3.

89. Wei Y., Ren Z., Zhang A., Mao P., Li H., Zhong X., Li W., Yang S., Wang J. Hybrid Organic/PbS Quantum Dot Bilayer Photodetector with Low Dark Current and High Detectivity // Adv. Funct. Mater. **2018**, 1706690, doi: 10.1002/adfm.201706690.

90. Sargent E. H., Johnston K. W., Pattantyus-Abraham A. G., Clifford J. P. Schottky-quantum dot photodetectors and photovoltaics. Patent US20120180856A1 2007-04-18.

91. Clifford J. P., Johnston K. W., Levina L., Sargent E. H. Schottky barriers to colloidal quantum dot films. Appl. Phys. Lett. **91**, 2531171–2531173 (2007).

92. Clifford J. P. *Colloidal Quantum Dot Schottky Barrier Photodiodes*. – 2008, University Toronto.

93. Clifford J. P., Konstantatos G., Johnston K. W., Hoogland S., Levina L., Sargent E. H. Fast, sensitive and spectrally tuneable colloidal quantum-dot photodetectors // Nature Nanotechnology **9**, 40–44 (2008), doi: 10.1038/NNANO.2008.313.

94. Heves E., Ozturk C., Ozguz V., Gurbuz Y. Solution based PbS photodiodes, integrable on ROIC, for SWIR detector applications // IEEE Electron. Dev. Lett. **34** (5), 662–664 (2013).

95. Pal B. N., Robel I., Mohite A., Laocharoen-suk R., Werder D. J., Klimov V. I. High-Sensitivity p–n Junction Photodiodes Based on PbS Nanocrystal Quantum Dots // Adv. Funct. Mater. **22**, 1741–1748 (2012), doi: 10.1002/adfm.201102532.

96. Liu Y., Gibbs M., Puthussery J., Gaik S., Ihly R., Hillhouse H. W., Law M. Dependence of Carrier Mobility on Nanocrystal Size and Ligand Length in PbSe Nanocrystal Solids // Nano Lett. **10** (5), 1960–1969 (2010), doi: 10.1021/nl101284k.

97. Brown P. R., Kim D., Lunt R. R., Zhao N., Bawendi M. G., Grossman J. C., Bulovi V. Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange // ACS Nano **8** (6), 5863–5872 (2014).

98. Lee J. W., Kim D. Y., So F. Unraveling the gain mechanism in high performance solution-processed PbS infrared PIN photodiodes // Adv. Funct. Mater. **25**, 1233–1238 (2015).

99. Konstantatos G., Badioli M., Gaudreau L., Osmond J., Bernechea M., de Arquer F. P. G., Gatti F., Koppens F. H. L. Hybrid graphene–quantum dot phototransistors with ultrahigh gain // Nature Nanotechnology 2012, doi: 10.1038/NNANO.2012.60.

100. Zhang D., Gan L., Cao Y., Wang Q., Qi L., Guo X. Understanding Charge Transfer at PbS-Decorated Graphene Surfaces toward a Tunable Photosensor // Adv. Mater. **24**, 2715–2720 (2012), doi: 10.1002/adma.201104597.

101. Sun Z., Liu Z., Li J., Tai G., Lau S.-P., Yan F. Infrared Photodetectors Based on CVD-Grown Graphene and PbS Quantum Dots with Ultrahigh Responsivity // *Adv. Mater.* 2012, doi: 10.1002/adma.201202220.
102. Turyanska L., Makarovskiy O., Svatek S. A., Beton P. H., Mellor C. J., Patanè A., Eaves L., Thomas N. R., Fay M. W., Marsden A. J., Wilson N. R. Ligand-Induced Control of Photoconductive Gain and Doping in a Hybrid Graphene–Quantum Dot Transistor // *Adv. Electron. Mater.* **1**, 1500062 (2015), doi: 10.1002/aelm.201500062.
103. Nikitskiy I., Goossens S., Kufer D., Lasanta T., Navickaite G., Koppens F. H. L., Konstantatos G. Integrating an electrically active colloidal quantum dot photodiode with a graphene phototransistor // *Nature Communications* **7**, 11954 (2016), doi: 10.1038/ncomms11954.
104. Zhang Y., Cao M., Song X., Wang J., Che Y., Dai H., Xin Ding X., Zhang G., Yao J. Multi-Heterojunction Phototransistors Based on Graphene-PbSe Quantum Dot Hybrids // *J. Phys. Chem. C*, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b07318.
105. Ponomarenko V. P., Popov V. S., Popov S. V., Chepurinov E. L. Photo- and nanoelectronics based on two-dimensional 2D-materials (a review). Part I. 2D-materials: properties and synthesis // *Usp. Prikl. Fiz.* **7** (1), 10 (2019).
106. Zhang W., Huang Z., Zhang W., Li Y. Two-dimensional semiconductors with possible high room temperature mobility // *Nano Research* **7**(12), 1731–1737 (2014), doi: 10.1007/s12274-014-0532-x.
107. Kufer D., Nikitskiy I., Lasanta T., Navickaite G., Koppens F. H. L., Konstantatos G. Hybrid 2D–0D MoS₂–PbS Quantum Dot Photodetectors // *Adv. Mater.* **27**, 176–180 (2015), doi: 10.1002/adma.201402471.
108. Kufer D., Lasanta T., Bernechea M., Koppens F. H. L., Konstantatos G. Interface Engineering in Hybrid Quantum Dot–2D Phototransistors // *ACS Photonics* **3**, 1324–1330 (2016), doi: 10.1021/acsphotonics.6b00299.
109. Yu Y., Zhang Y., Song X., Zhang H., Cao M., Che Y., Dai H., Yang J., Zhang H., Yao J. PbS-Deco-rated WS₂ Phototransistors with Fast Response // *ACS Photonics* **4**, 950–956 (2017), doi: 10.1021/acsphotonics.6b01049.
110. Hu C., Dong D., Yang X., Qiao K., Yang D., Deng H., Yuan S., Khan J., Lan Y., Song H., Tang J. Synergistic Effect of Hybrid PbS Quantum Dots/2D-WSe₂ Toward High Performance and Broadband Phototransistors // *Adv. Funct. Mater.*, 2016, doi: 10.1002/adfm.201603605.
111. Gao L., Chen C., Zeng K., Ge C., Yang D., Song H., Tang J. Broadband, sensitive and spectrally distinctive SnS₂ nanosheet / PbS colloidal quantum dot hybrid photodetector // *Light: Science & Applications* **5**, e16126, (2016) doi:10.1038/lsa.2016.126.
112. Lee A.-Y., Ra H.-S., Kwak D. H., Jeong M.-H., Park J.-H., Kang Y.-S., Chae W.-S., Lee J.-S. Hybrid Black Phosphorus-0D Quantum Dots Phototransistors; Tunable photodoping and Enhanced photoresponsivity // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b03285.
113. You C., Zhang G., Deng W., Zhao C., An B., Liu B., Wang B., Yan H., Liu D., Zhang Y. Cascade-type energy band design of a black phosphorus photodetector with high performance // *J. Mater. Chem. C*, 2018, doi: 10.1039/c8tc05735d.
114. Qiao J., Kong X., Hu Z.-X., Yang F., Ji W. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus // *Nat. Communications* **5** (1), 2014, doi: 10.1038/ncomms5475.
115. Adinolfi V., Kramer I. J., Labelle A. J., Sutherland B. R., Hoogland S., Sargent E. H. Photojunction Field-Effect Transistor based on a Colloidal Quantum Dot Absorber Channel Layer // *ACS Nano*, 2015, doi: 10.1021/nn5053537.
116. Nakotte T., Luo H., Pietryga J. PbE (E = S, Se) Colloidal Quantum Dot-Layered 2D Material Hybrid Photodetectors // *Nanomaterials* **10**, 172 (2020), doi:10.3390/nano10010172.
117. Malinowski P. E., Georgitzikis E., Maes J., Vamvaka I., Frazzica F., Van Olmen J., De Moor P., Heremans P., Hens Z., Cheyns D. Thin-Film Quantum Dot Photodiode for Monolithic Infrared Image Sensors // *Sensors* **17**, 2867 (2017), doi: 10.3390/s17122867.

Quasi-zero-dimensional structure based photoelectronics (a review)

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

¹ Orion R&P Association, JSC
9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia

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 January 26, 2021

The architecture and main parameters of photosensor structures and devices based on colloidal quantum dots (CQDs) of II, IV and VI group elements of the Periodic Table of D. Mendeleev are considered. Hybrid structural schemes of photoresistor, photodiode and phototransistor with absorbing layers based on HgTe, HgSe, PbS, PbSe CQDs and 2D materials for operation in various spectral ranges are comprehensively discussed.

Keywords: 2D material, nanocrystal, quantum dot, heterostructure, ligand, photodiode, photoresistor, phototransistor, lead and mercury sulfides and selenides.