

УДК 544.774.4:535.215.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИК-ФОТОДЕТЕКТОРА НА ОСНОВЕ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК HgTe

© 2022 г. В. Ю. Гак^{a, *}, А. В. Гадомская^a, М. Г. Спирин^a, Д. Н. Певцов^{a, b},
А. В. Кацаба^{b, c}, С. Б. Бричкин^a, В. Ф. Разумов^{a, b}

^aИнститут проблем химической физики Российской академии наук,
просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

^cФизический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
Ленинский просп., 53, Москва, 119991 Россия

*E-mail: gак@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 03.11.2021 г.

После доработки 05.11.2021 г.

Принята к публикации 05.11.2021 г.

Измерены интегральная токовая чувствительность и обнаружительная способность лабораторных образцов ИК-фотодетекторов на коллоидных квантовых точках HgTe в зависимости от толщины светочувствительного слоя. Слои получали путем последовательного нанесения монослоев квантовых точек методом *dip-coating* с заменой исходных длинноцепочечных молекул лигандной оболочки квантовых точек на молекулы 1,2-этандитиола.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки HgTe, тонкие слои, *dip-coating* метод, замена лигандов, ближний ИК-диапазон, средний ИК-диапазон, фотоэлектрофизические характеристики слоев, фотодетекторы ИК-диапазона

DOI: 10.31857/S0023119322020036

ВВЕДЕНИЕ

Высокочувствительное фотодетектирование является основой для различных оптоэлектронных приложений, включая спектроскопию, визуализацию, дистанционное зондирование, медицинскую диагностику и многое другое [1, 2].

Для современных средств ИК-визуализации большой интерес представляют ближневолновой (NIR, 0.8–2 мкм), средневолновой (MIR, 3–5 мкм) и длинноволновой (FIR, 8–12 мкм) диапазоны, которые являются областями прозрачности атмосферы. На сегодняшний день устройства формирования ИК-изображения, основанные на объемных и квантово-размерных эпитаксиальных материалах, доминируют на рынке. Такие полупроводниковые детекторы обеспечивают высокую чувствительность и быстродействие, но требуют охлаждения до низких температур, довольно громоздки и дороги.

В работе [3] представлены результаты по созданию ИК-фотодетекторов (ИКФД) на основе полупроводниковых коллоидных квантовых точек (ККТ) для NIR и MIR диапазонов, работаю-

щих при комнатной температуре, характеристики которых приближаются к характеристикам традиционных ИКФД. Потенциальными преимуществами ККТ являются широкий выбор материала полупроводника и подложки, в том числе гибкой, низкая стоимость, относительная простота изготовления, высокая плотность упаковки и возможность спектральной перестройки. ККТ халькогенидов металлов позволяют перекрыть широкий диапазон спектра. Одним из таких типов ИКФД являются устройства на ККТ HgTe.

Нанокристаллы HgTe, полученные с помощью различных схем синтеза, первоначально были разработаны для использования в NIR диапазоне [4, 5]. В работах [6, 7] были получены и исследованы фотоприемники на основе ККТ HgTe в MIR диапазоне. В [6] фотодетекторы были получены из коллоидных растворов ККТ, которые наносились в виде тонких слоев методом *drop-casting*. Замена молекул исходного лиганда — додекантиола — после синтеза не производилась. Электрические измерения были выполнены на стеклянных подложках с платиновыми гребенчатыми электродами (AVTech IME 1050: длина 4.9 мм,

расстояние между электродами и ширина – по 10 мкм, 50 периодов). Была продемонстрирована работоспособность полученного детектора при комнатной температуре в важном атмосферном средневолновом инфракрасном окне прозрачности 3–5 мкм. Были измерены токовая чувствительность (*responsivity*) и обнаружительная способность (*detectivity*), последняя составила около 5×10^7 джонс. Чувствительность устройств имела почти линейную зависимость от приложенного напряжения смещения и при 10 В составила 0.15 и 0.25 А/Вт, для детекторов на спектральные диапазоны 3 и 5 мкм соответственно.

Целью данной работы было исследование фотоэлектродиффузионных характеристик лабораторных образцов фотодетектора (фотоспротивления) для ближнего и среднего ИК-диапазонов на основе ККТ HgTe, и изучению изменений этих характеристик при последовательном увеличении количества нанесенных рабочих слоев ККТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза ККТ HgTe, приготовления их рабочих растворов и нанесения слоев использовали следующие реактивы: хлорид ртути(II) ($\geq 99.5\%$, “Honeywell”), теллур (99.997%, “Aldrich”), триоктилфосфин (TOP, 90%, “Aldrich”), олеиламин (ОАм, 80–90%, “Acros”), 1-додекантиол (ДДТ, 98%, “Aldrich”), 1,2-этандитиол (ЭДТ, 98%, Fluka), метанол (“Химмед”, марки “ХЧ”), тетрачлорэтилен (ТХЭ, 99%, “Acros”), гексан ($\geq 95\%$, “Sigma-Aldrich”), октан (98%, “Aldrich”), изопропиловый спирт (“Химреактив”, марки “ОСЧ 13-5”). Реактивы использовались без дополнительной очистки.

В качестве источника теллура использовался комплекс TOPTe, который готовился согласно [8]. Для этого в круглодонную колбу помещали 2.54 г порошка теллура и 20 мл TOP. Полученную смесь сушили в течение 1 ч при комнатной температуре при постоянном перемешивании с откачкой водоструйным насосом, затем в токе аргона нагревали до 275°C и после образования прозрачного оранжевого раствора охлаждали до комнатной температуры, при этом по мере понижения температуры цвет раствора изменялся на желтый.

Синтез коллоидных квантовых точек HgTe осуществляли на основе методики [9]. В реакционный сосуд помещали 0.2 ммоль HgCl₂ и 8 мл ОАм. Смесь нагревали до 100°C и дегазировали в течение 1 ч, после чего в течение 15 мин продували аргоном и впрыскивали 0.2 мл TOPTe (1 М). Синтез проводили при 100°C в течение 20 мин. Через несколько секунд после добавления прекурсора теллура реакционная смесь изменяла цвет на темно коричневый. Полученные ККТ диспергировали в смеси ДДТ/TOP/ТХЭ (2.5 : 1 : 25 объемн.), добавляли осаждающий растворитель – мета-

нол (не менее 1 : 1 объемн.) и центрифугировали (3000 мин⁻¹) до полного осаждения ККТ. Согласно [9], полученный осадок необходимо отмыть от избыточных компонентов и продуктов реакции три раза, однако даже вторая промывка приводила к коллоидной нестабильности дисперсий. Наши исследования показали, что ККТ достаточно отмыть один раз в метаноле с использованием ультразвуковой ванны и осадить на центрифуге. Образовавшийся осадок диспергировали в 10 мл ТХЭ, в который для повышения стабильности дисперсии и предотвращения агрегации частиц добавляли 50 мкл ДДТ.

Микрофотографии ККТ были получены на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM–2100. Для этого капля дисперсии ККТ наносилась на медную сеточку, покрытую тонким слоем углерода, и высушивалась при нормальных условиях.

Спектры поглощения исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV–3101PC. Измерения проводились в стандартной кварцевой кювете с длиной оптического пути 10 мм. Из спектров растворов ККТ вычитался спектр чистого растворителя – ТХЭ.

Образцы фотодетектора на основе ККТ HgTe были изготовлены с использованием золотого гребенчатого электрода при последовательном нанесении слоев ККТ и замене исходных длинноцепочечных лигандов на ЭДТ при нанесении каждого слоя.

Электроды (Interdigitated Gold Electrode Drop-Sens DRP-G-IDEAU 10, Metrohm AG, Switzerland) представляют собой нанесенную на стеклянную подложку систему из 125 пар взаимоперпендикулярных золотых полосок шириной по 10 мкм, на расстоянии 10 мкм друг от друга, высота контактных полосок 150 нм. Общая рабочая площадь электродов $4.99 \times 6.76 = 33.73$ мм², полезная площадь $A = 16.87$ мм².

Для измерения фотоэлектродиффузионных характеристик лабораторных образцов ИКФД нами была создана установка (рис. 1), которая включает в себя источник питания АКПП–1142/3G, универсальный вольтметр АКПП В7–78/1, цифровой осциллограф Hantek DSO4254C (рис. 1а) и модуль, объединяющий в себе трансимпедансный усилитель (ТИУ) и селективный перестраиваемый LC-фильтр (рис. 1б). Установка управляется с компьютера с использованием разработанного нами программного обеспечения.

Установка позволяет измерять вольтамперные характеристики (ВАХ) образцов по постоянному и переменному току, их токовую чувствительность, обнаружительную способность и кинетические параметры фототока.

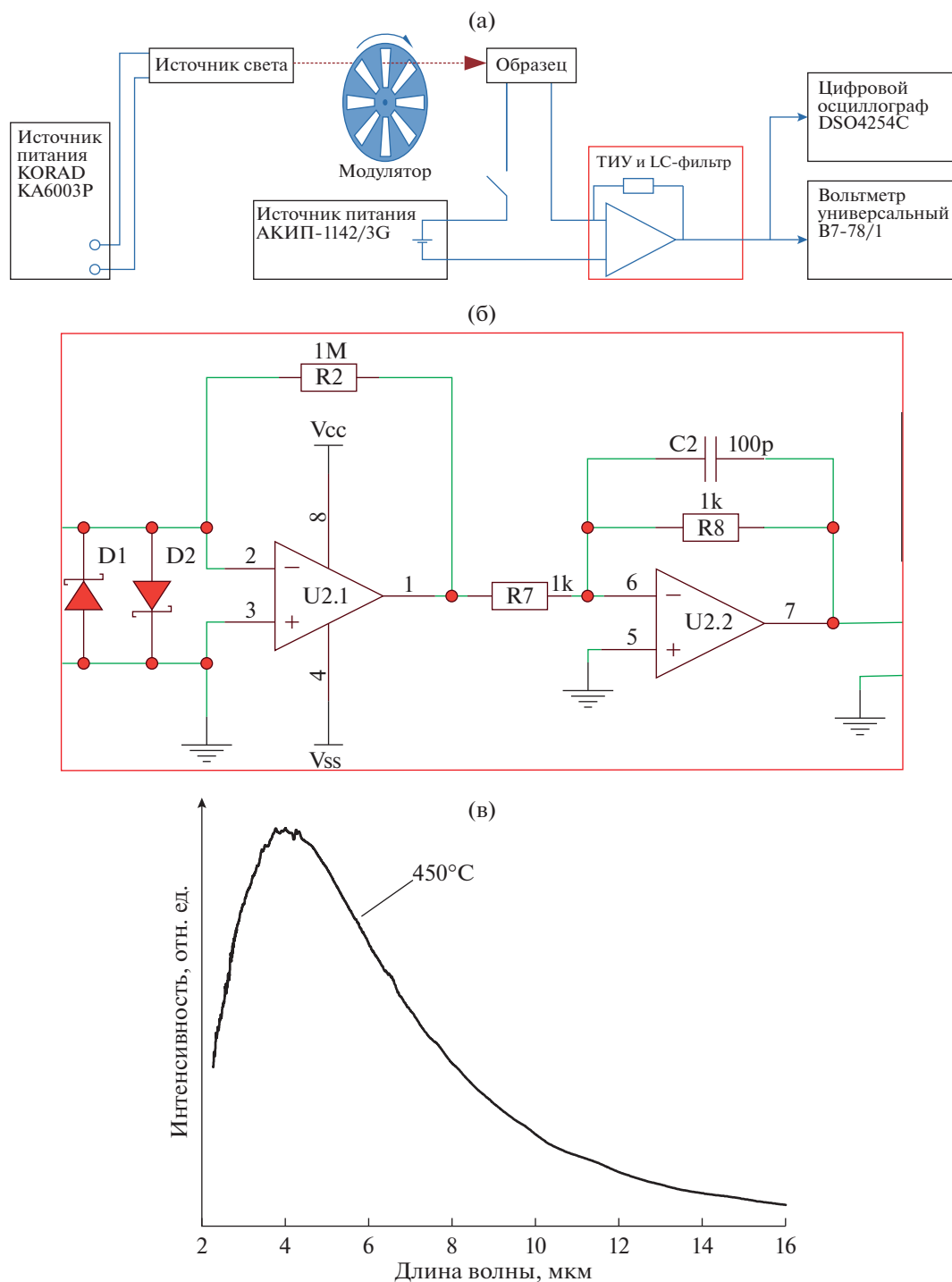


Рис. 1. Схема установки для измерения фотоэлектрофизических характеристик: (а) – общая, (б) – модуля ТИУ и LC-фильтра; (в) – спектр имитатора АЧТ Heilmann EMIRS200.

В качестве источника света использовались полупроводниковый лазер ($\lambda = 0.98$ мкм) с электронной TTL-модуляцией (меандр) от генератора импульсов цифрового осциллографа, и имитатор абсолютно черного тела (АЧТ) Heilmann EMIRS200

($T_M = 450^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} \approx 4.0$ мкм; спектр приведен на рис. 1в) с механооптическим модулятором, работающим на частоте 500 Гц.

Измеренный, при помощи измерителя мощности оптического излучения “ИМО-3”, поток излу-

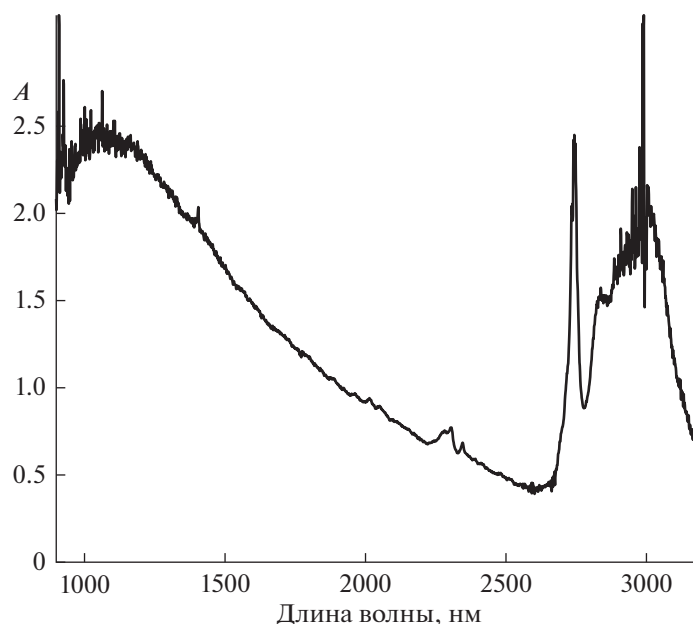


Рис. 2. Спектр поглощения раствора ККТ HgTe в ТХЭ.

чения лазера составляет $\Phi = 12$ мВт на полезной площади A образца в полосе излучения лазера; после модуляции – $\Phi_1 = 6$ мВт.

Исходя из паспортных данных, поток излучения источника АЧТ составляет: $\Phi = 16.5 \text{ мм}^2 \times \times 0.55 \text{ мВт/мм}^2 \approx 9.3$ мВт во всем диапазоне длин волн; после модуляции $\Phi_1 \approx 4.6$ мВт на полезной площади A образца.

Эффективная полоса частот LC-фильтра равнялась $\Delta f_{\text{eff}} = 87.6$ Гц (по ГОСТ 17772–88).

Нанесение слоев ККТ на электрод проводилось с использованием метода *dip-coating*. Метод, основанный на равномерном извлечении с заданной скоростью вертикально расположенного электрода из раствора ККТ, позволяет получать однородный тонкий слой наночастиц и достаточно быстрое испарение растворителя [10]. Исходные длинноцепочечные лиганды были заменены в твердых слоях ККТ по методике, проверенной в [11].

Слои наносились из раствора ККТ HgTe в смеси гексан–октан (9 : 1), скорость движения подложки составляла 1 мм/с. После нанесения слой сушили потоком горячего воздуха. Высушенный образец погружали в раствор 1% ЭДТ в изопропиловом спирте на 60 с для замены исходных длинноцепочечных лигандов на ЭДТ. Затем образец промывали изопропанолом в течение 30 с и сушили. Таким образом последовательно было нанесено 36 слоев ККТ с заменой лигандов. Контроль при помощи оптической микроскопии показал, что полученные слои достаточно равномерные, без явных пустот и трещин. Толщина каждого нанесенного слоя составляет 10 ± 1 нм, т.е. соответ-

ствует ≈ 1 слою плотноупакованных ККТ. Измерения фотоэлектрофизических характеристик были проведены на образцах с количеством нанесенных слоев: 3, 6, 9, 12, 16, 20, 25, 30 и 36. Контрольные образцы для измерения спектров поглощения нанесенных слоев ККТ были изготовлены на аналогичных электродах стеклянных подложках.

Все эксперименты проводились при комнатной температуре ($24 \pm 1^\circ\text{C}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данном разделе представлены экспериментальные результаты по изучению формирования фотоэлектрофизических свойств лабораторного образца фотодетектора по мере постепенного увеличения толщины активного слоя при последовательном нанесении слоев ККТ. Спектр поглощения используемых ККТ HgTe в ТХЭ приведен на рис. 2. Из рисунка видно, что в спектре присутствует хорошо выраженный экситонный пик на длине волны 2960 нм.

Микрофотография ККТ, полученная на просвечивающем электронном микроскопе, представлена на рис. 3а. Распределение наночастиц бимодальное (рис. 3б): присутствуют как сферические частицы (средний размер 10 ± 2.7 нм), так и тетраподы (16 ± 3.8 нм), их агрегация, как видно на фотографии, незначительна. Частицы в форме тетраподов позволяют сформировать более эффективную проводящую структуру.

На рис. 4 представлены спектры поглощения слоев на контрольном образце в процессе нанесения. Как видно из этого рисунка, оптическая плот-

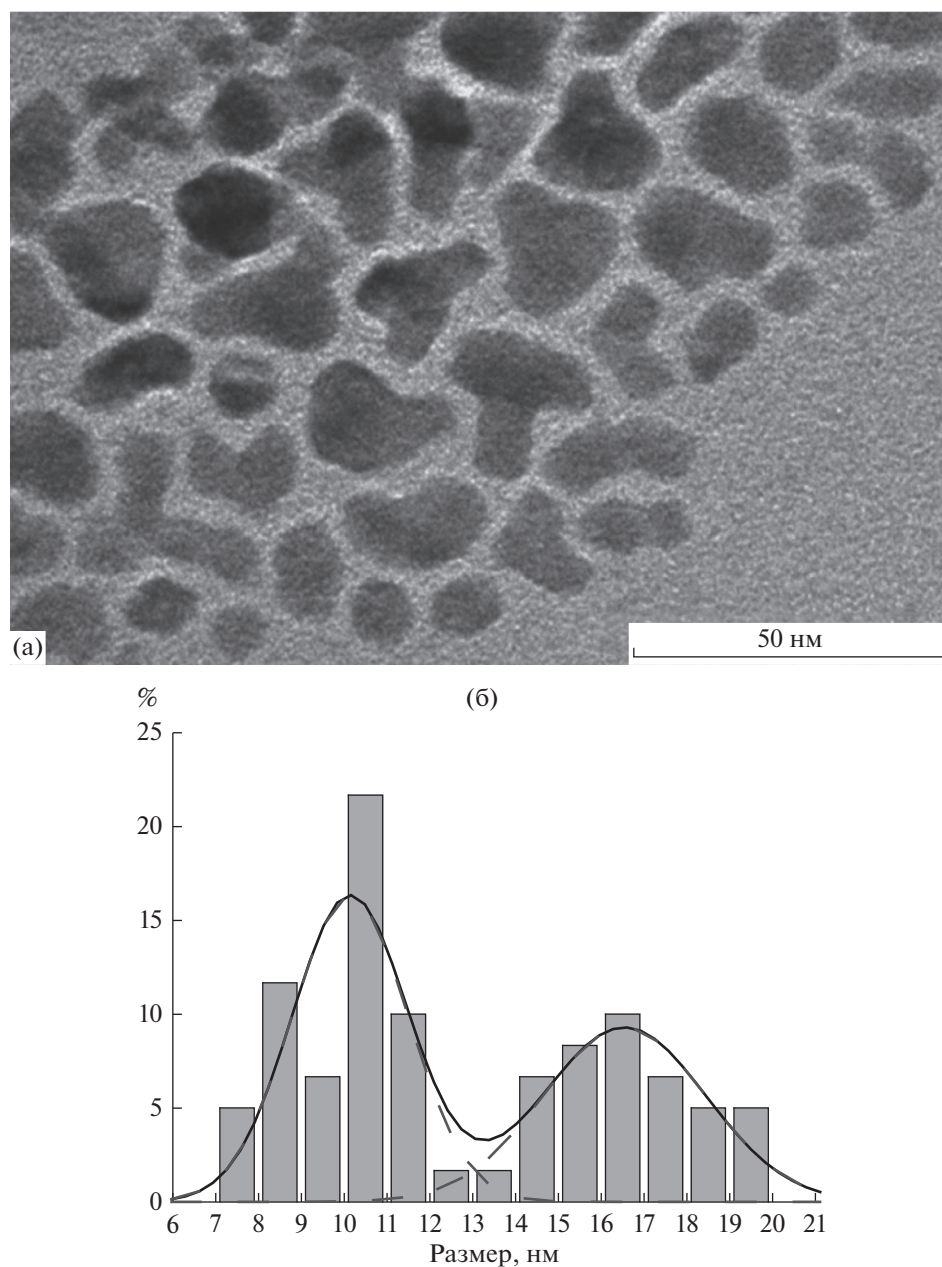


Рис. 3. (а) – Микрофотография, (б) – распределение ККТ HgTe по размерам.

ность на длине волны 980 нм линейно возрастает с числом нанесенных слоев.

Фотоэлектрофизические измерения с лазерным источником света 980 нм

Световые и темновые ВАХ $I_{dc}(U)$ для образца фотодетектора на постоянном токе (без модуляции света), в зависимости от количества слоев ККТ, приведены на рис. 5а.

Также были измерены ВАХ $I_{ac}(U)$ образца на переменном токе с использованием трансимпе-

дансного усилителя (ГИУ) и LC-фильтра с частотой модуляции света 500 Гц TTL-затвором лазера, в зависимости от количества слоев ККТ.

По этим данным из соотношения:

$$S_I = \frac{I_{ac}(U)}{\Phi_1}, \quad (1)$$

где Φ_1 – поток падающего излучения (после модуляции), была определена интегральная токовая чувствительность S_I . Ее графики, как функции приложенного напряжения, приведены на рис. 5б.

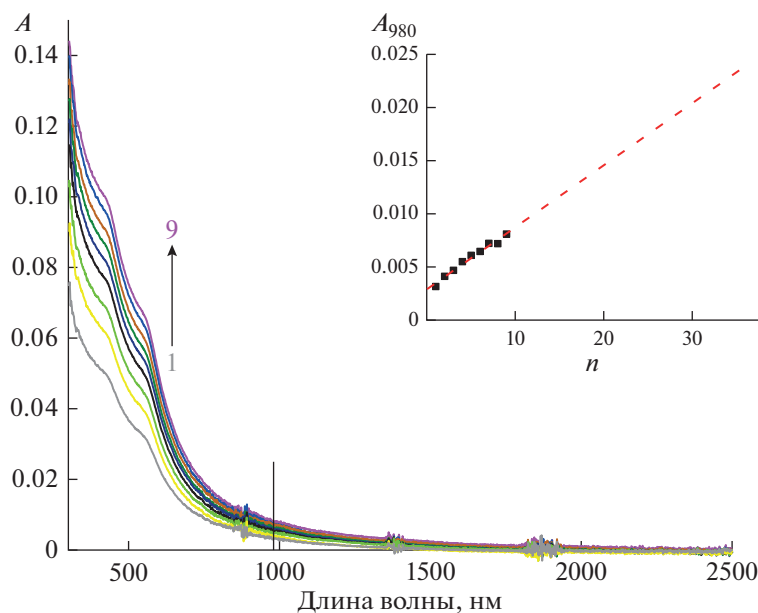


Рис. 4. Спектры поглощения слоев ККТ HgTe на стеклянной подложке по мере увеличения количества n нанесенных слоев ККТ: от 1 до 9. На вставке оптическая плотность слоев на длине волны лазера 980 нм.

Измерения с источником-имитатором АЧТ 4 мкм

Аналогично для образца фотодетектора были измерены световые и темновые ВАХ $I_{dc}(U)$ на постоянном токе (без модуляции света; рис. 6а) и ВАХ $I_{ac}(U)$ на переменном токе через трансимпедансный усилитель и LC-фильтр с модуляцией света механооптическим модулятором на частоте 500 Гц, в зависимости от количества слоев ККТ. Соответствующие графики интегральной токовой чувствительности S_I , как функции приложенного напряжения, приведены на рис. 6б.

Из полученных ВАХ $I_{dc}(U)$ можно видеть, что омическое сопротивление R образцов, равное, по определению:

$$R(U) = \frac{U}{I_{dc}(U)}, \quad (2)$$

по мере увеличения количества нанесенных слоев ККТ плавно уменьшается от сотен до единиц кОм. Это закономерно обусловлено увеличением сечения проводящего слоя ККТ по мере увеличения общей толщины рабочего слоя ККТ.

Зависимость интегральной токовой чувствительности S_I от приложенного напряжения имеет характер, близкий к линейному с небольшим пороговым участком.

Обнаружительная способность D^* [джонс] полученных фотосопровитлений определяется как:

$$D^* = \frac{\sqrt{A \cdot \Delta f_{eff}}}{\Phi_1} \frac{I_{ac}^C}{I_{ac}^{шум}} \equiv S_I \frac{\sqrt{A \cdot \Delta f_{eff}}}{I_{ac}^{шум}} \quad (3)$$

или

$$D^* = S_I \frac{\sqrt{A}}{I_n}, \quad (4)$$

где A — полезная площадь образца; Δf_{eff} — эффективная полоса частот; Φ_1 — поток падающего излучения (после модуляции); I_{ac}^C и $I_{ac}^{шум}$ — токи сигнала и шума соответственно; I_n — спектральная плотность шума.

Осциллограммы светового и темнового токов (сигнала и шума соответственно; рис. 7), были измерены на цифровом осциллографе на переменном токе через ТИУ с включенным LC-фильтром, при $U_0 = 10$ В. Спектральная плотность шумов I_n на частоте LC-фильтра в данной установке определена путем преобразования Фурье осциллограммы шума:

$$I_n = F[I_{ac}^{шум}]. \quad (5)$$

Все основные измеренные фотоэлектродетекторные характеристики экспериментальных образцов при последовательном нанесении слоев ККТ сведены в табл. 1 и на рис. 8.

Следует заметить, что, поскольку толщина каждого нанесенного слоя соответствует приблизительно монослою ККТ, только малая часть света поглощается на фотодетекторе: образец из 36 слоев поглощает не более 6% падающего излучения даже

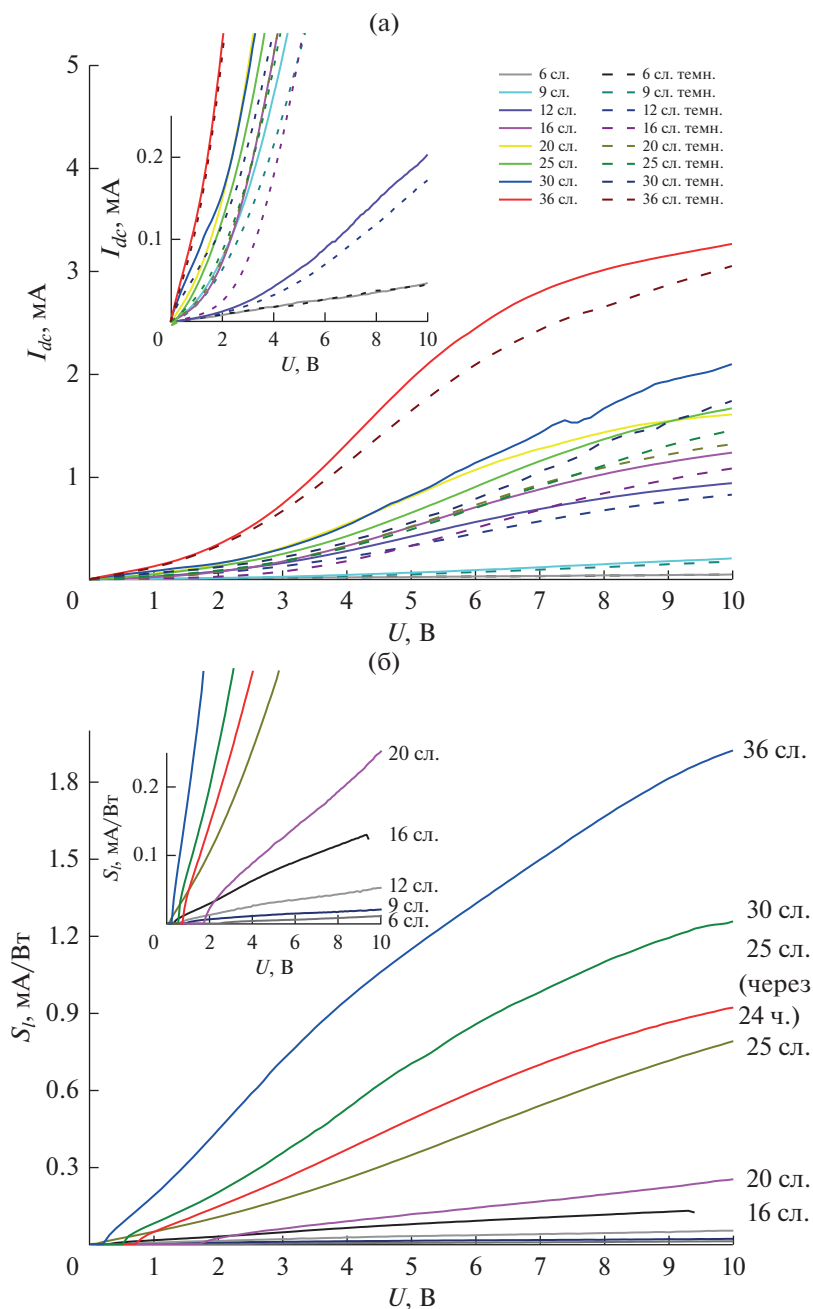


Рис. 5. (а) – Световые (сплошные линии) и темновые (штриховые линии) ВАХ $I_{dc}(U)$ без модуляции излучения лазера в зависимости от количества слоев ККТ; (б) – интегральная токовая чувствительность к модулированному излучению лазера как функция приложенного напряжения $S_I(U)$, в зависимости от количества слоев ККТ. На вставках – те же кривые на начальных участках.

на длине волны 980 нм. Поэтому более информативными могут быть величины нормированных на поглощенную энергию Φ_{1A} интегральной токовой чувствительности S_{IA} и обнаружительной способности D_A^* образцов ККТ HgTe, в формулах

(2) и (3) соответственно. При условии полного поглощения излучения, падающего от источника, они достигают максимально 30 мА/Вт и 1.5×10^6 джонс соответственно (рис. 9).

Рисунки 5а, 6а, 8, 9 и табл. 1 наглядно демонстрируют, что по мере наращивания толщины

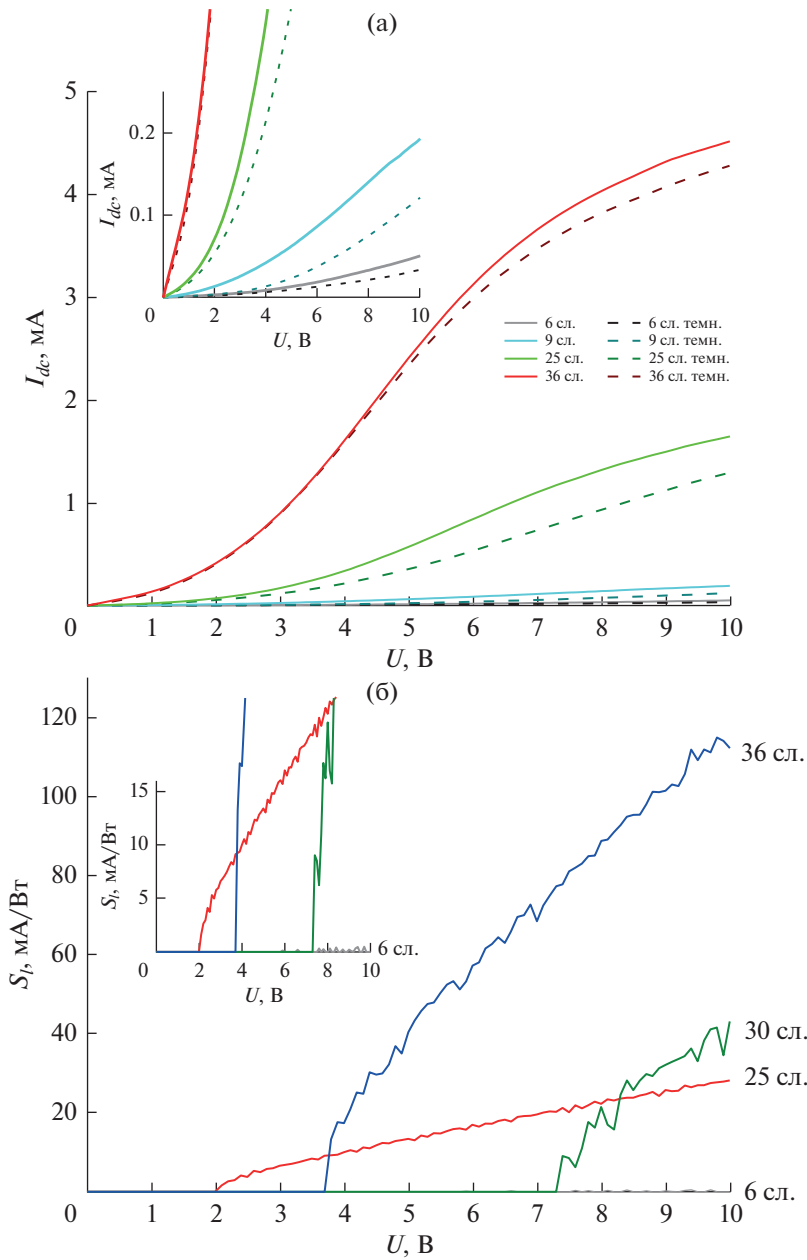


Рис. 6. (а) – Световые (сплошные линии) и темновые (штриховые линии) ВАХ $I_{dc}(U)$ без модуляции излучения АЧТ в зависимости от количества слоев ККТ; (б) – интегральная токовая чувствительность к модулированному излучению АЧТ, как функция приложенного напряжения $S_I(U)$, в зависимости от количества слоев ККТ. На вставках – те же кривые на начальных участках.

фоточувствительного слоя фотодетектора токовая чувствительность монотонно растет. Между тем, зависимость обнаружительной способности имеет экстремальный характер, а ее максимум достигается на образце с 25 нанесенными слоями. Это может быть объяснено ростом джоулева тепловыделения U_0^2/R в цепи с уменьшением омиче-

ского сопротивления рабочего слоя, вследствие чего тепловые шумы ($I^{шум}$) в системе возрастают быстрее, чем ток сигнала (I^C) – см. формулу (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования лабораторных образцов фотодетекторов (фотосопротивления) на

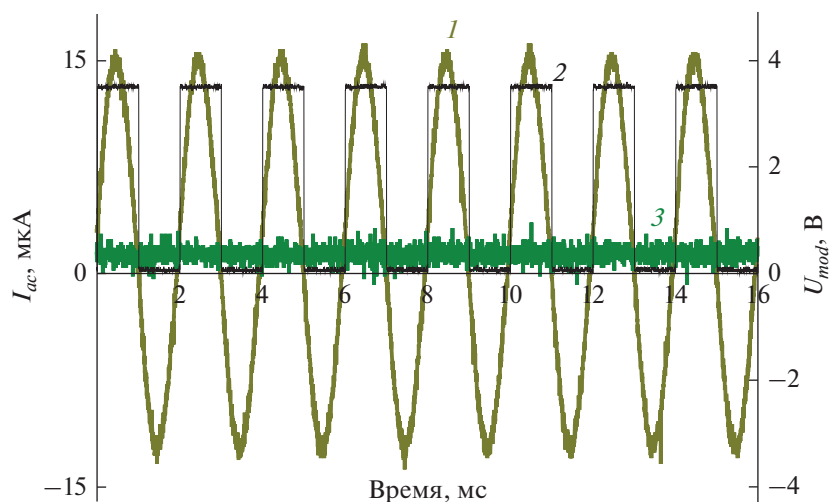


Рис. 7. Осциллограммы светового I_{ac}^C (1) и темного $I_{ac}^{шум}$ (2) токов с LC-фильтром, и напряжения модуляции U_{mod} на TTL-затворе лазера (3), для образца из 36 слоев ККТ HgTe при $U_0 = 10$ В.

ККТ HgTe с длинноволновой границей поглощения 3 мкм, в которых фотоактивный слой изготовлен путем последовательного нанесения 36 слоев ККТ методом *dip-coating* с заменой исход-

ных длинноцепочечных лигандов на молекулы 1,2-этандитиола после каждого наноса. Исследованы их электрофизические характеристики на разных этапах изготовления по мере увеличения

Таблица 1. Интегральная токовая чувствительность S_I , и обнаружительная способность D^* образцов ККТ HgTe при напряжении $U_0 = 10$ В, в зависимости от числа слоев n

№	Число слоев n	Лазер, $\lambda = 980$ нм		АЧТ, $T_M = 450^\circ\text{C}$	
		S_I , А/Вт	D^* , джонс	S_I , А/Вт	D^* , джонс
1	3	6.95×10^{-7}	1.34×10^2		
2	6	1.37×10^{-5}	4.70×10^3		
3	9	1.65×10^{-5}	2.24×10^3		
4	12	5.08×10^{-5}	1.06×10^4		
5	16	1.29×10^{-4}	4.73×10^3	7.79×10^{-6}	1.82×10^3
6	20	3.05×10^{-4}	1.66×10^4		
7	25	5.75×10^{-4}	6.10×10^4	2.38×10^{-5}	4.90×10^3
8*	25	8.43×10^{-4}	3.21×10^4		
9	30	1.21×10^{-3}	4.37×10^4	7.16×10^{-5}	2.59×10^3
10	36	1.61×10^{-3}	3.04×10^4	1.26×10^{-4}	3.32×10^3

* Повторное измерение через 24 ч.

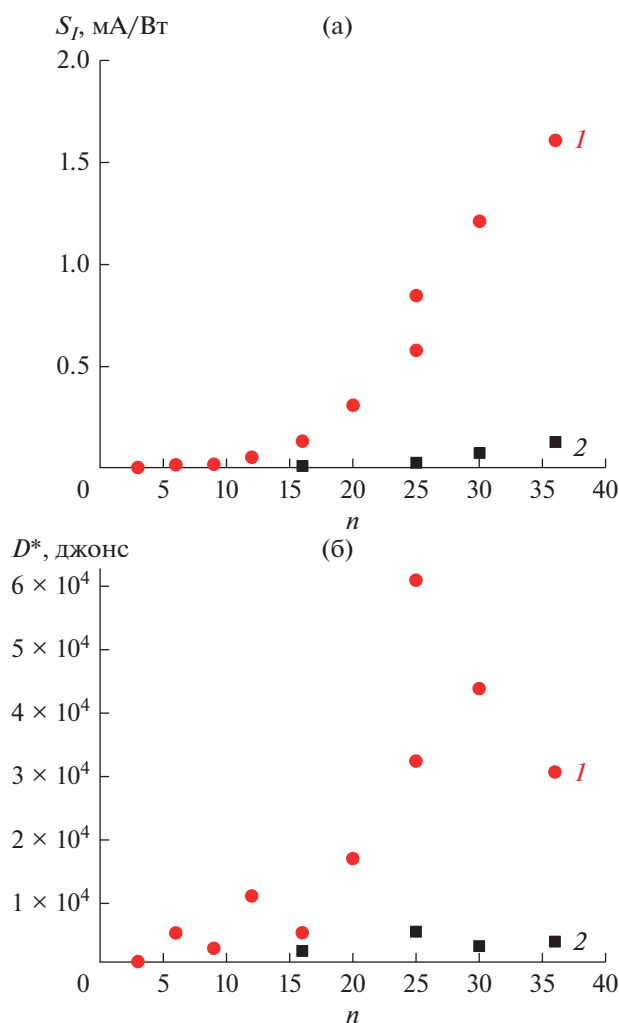


Рис. 8. (а) – Интегральная токовая чувствительность S_J образцов ККТ HgTe при напряжении $U_0 = 10$ В, в зависимости от числа слоев n : (1) – для лазера; (2) – для АЧТ; (б) – обнаружительная способность D^* образцов ККТ HgTe при напряжении $U_0 = 10$ В, в зависимости от числа слоев n : (1) – для лазера; (2) – для АЧТ.

количества нанесенных слоев ККТ. Установлено, что полученный фотодетектор обладает чувствительностью как к свету лазера с длиной волны 980 нм, так и к излучению имитатора абсолютно черного тела ($T_M = 450^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} \approx 4.0$ мкм), то есть и в NIR, и в MIR диапазонах. Обнаружено, что с ростом количества нанесенных слоев, вплоть до 36, токовая фоточувствительность фотодетектора монотонно растет, а максимум обнаружительной способности достигается на образце с 25 нанесенными слоями, что объясняется превалирующим ростом тока тепловых шумов над ростом тока сигнала в цепи по мере уменьшения омического сопротивления фотодетектора.

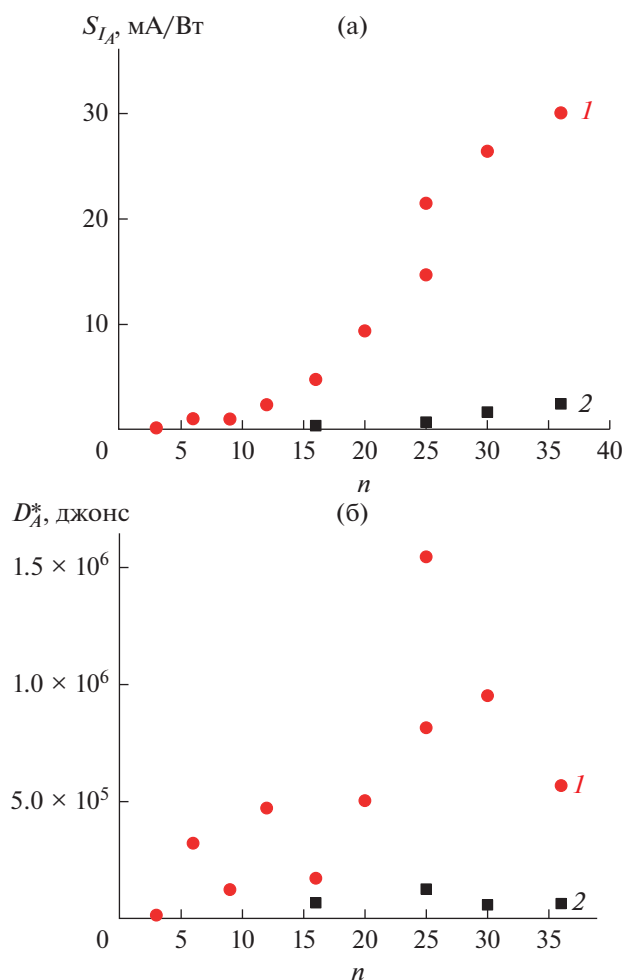


Рис. 9. Нормированные на поглощенную энергию: (а) – интегральная токовая чувствительность S_{I_A} образцов ККТ HgTe при напряжении $U_0 = 10$ В, в зависимости от числа слоев n : (1) – для лазера; (2) – для АЧТ; и (б) – обнаружительная способность D_A^* образцов ККТ HgTe при напряжении $U_0 = 10$ В, в зависимости от числа слоев n : (1) – для лазера; (2) – для АЧТ.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, проект “Фундаментальные основы спиновых технологий и направленного конструирования “умных” полифункциональных материалов для спинтроники и молекулярной электроники”, грант № 075-15-2020-779.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Z., Allen J., Allen M. et al. // Materials. 2020. V. 13. № 6. P. 1400.
2. Teng F., Hu K., Ouyang W. et al. // Adv. Mat. 2018. V. 30. № 1706262. P. 1.

3. *Hafiz S.B., Scimeca M., Sahu A. et al.* // Nano Convergence. 2019. V. 6. № 7. P. 1.
4. *Rogach A., Kershaw S.V., Burt M. et al.* // Adv. Mater. 1999. V. 11. № 7. P. 552.
5. *Kim S., Kim T., Im S.H. et al.* // J. Mat. Chem. 2011. V. 21. № 39. P. 15232.
6. *Keuleyan S., Lhuillier E., Brajuskovic V. et al.* // Nat. Photonics. 2011. V. 5. № 8. P. 489.
7. *Guyot-Sionnest P., Roberts J.A.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 107. № 253104. P. 1.
8. *Goubet N., Thomas M., Greboval C. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 15. P. 8423.
9. *Keuleyan S., Lhuillier E., Guyot-Sionnest P.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 41. P. 16422.
10. *Shen T., Yuan J., Zhong X. et al.* // J. Mat. Chem. 2019. V. 7. № 21. P. 6266.
11. *Martinez B., Livache C., Goubet N. et al.* // J. Phys. Chem. 2018. V. 122. № 1. P. 859.