

УДК 544.774.4:535.215.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФОТОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИК-ФОТОДЕТЕКТОРОВ НА ОСНОВЕ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS

© 2020 г. С. Б. Бричкин^{a, b, *}, В. Ю. Гак^{a, b}, М. Г. Спирин^{a, b}, А. В. Гадомская^{a, b},
С. И. Бочарова^b, В. Ф. Разумов^{a, b, c}

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Ленинские горы, 1, стр. 51, Москва, 119991 Россия

*E-mail: brichkin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 26.08.2019 г.

После доработки 26.08.2019 г.

Принята к публикации 02.09.2019 г.

Проведены исследования электрофотофизических характеристик лабораторных образцов ИК-фотодетекторов, получаемых путем послойного нанесения методом “dip-coating” коллоидных квантовых точек PbS с последующей заменой молекул олеиновой кислоты, составляющих их лигандную оболочку, на ионы S^{2-} .

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки PbS, тонкие слои, dip-coating метод, замена лигандов, ближний ИК-диапазон, спектрально-люминесцентные свойства, электрофизические характеристики слоев, фотодетекторы ИК-диапазона

DOI: 10.31857/S0023119320010039

ВВЕДЕНИЕ

Фотодетекторы инфракрасного диапазона (ИКФД) в настоящее время имеют очень широкий спектр применения. Они используются для приборов ночного видения, систем связи, медицинской визуализации, зондирования атмосферы, контроля окружающей среды, в спектральных научных приборах, в космических исследованиях и астрономических наблюдениях [1–5]. Диапазон применения ИК-фотодетекторов постоянно расширяется вместе с развитием технологий и созданием все более совершенных, компактных, простых в обращении и дешевых ИКФД. Существует два основных типа ИКФД: тепловые, на основе термоэлектрического эффекта Зеебека, и квантовые — на основе внутреннего фотоэффекта. Среди квантовых детекторов сформировались две доминирующие ИК-системы — на основе InSb и HgCdTe, которые достаточно хорошо разработаны и доступны в коммерческих масштабах. Но для достижения их высоких эксплуатационных характеристик требуются низкие рабочие температуры. Между тем, одной из важнейших задач разработчиков ИКФД ново-

го поколения, является повышение их рабочей температуры. За последние два десятилетия появилось много новых наноструктур и технологий, способных снизить стоимость ИК-детекторов и улучшить характеристики, особенно для работы при высоких температурах. К таким новым перспективным наноструктурам относятся ИКФД на основе квантовых точек (КТ). Большинство существующих ИКФД на КТ (ИКФДКТ) получают методом молекулярно-лучевой эпитаксии и перед другими ИКФД-системами, благодаря трехмерному ограничению носителей зарядов, они имеют ряд преимуществ, среди которых можно отметить следующие:

— КТ по своей природе чувствительны к ИК-излучению при его нормальном падении из-за нарушения правила отбора для поляризации [6];

— ИКФДКТ имеют более низкий темновой ток, из-за слабой термоэлектронной эмиссии в КТ [7];

— дискретные энергетические уровни в КТ не имеют дисперсии. Это уменьшает рассеяние фононов и может привести к увеличению времени

жизни носителей (>100 пс) и к увеличению рабочей температуры [8, 9].

Однако существенным недостатком ИКФДКТ, создаваемых по технологии молекулярно-лучевой эпитаксии, является их дороговизна и сложность изготовления. Кроме того, ИКФДКТ имеют сравнительно низкую квантовую эффективность поглощения из-за малого коэффициента заполнения и неоднородного уширения КТ [10].

В последние годы внимание исследователей привлекают коллоидные квантовые точки (ККТ), как перспективный материал для широкого круга практических применений [11], в том числе и для ИКФД [12]. ККТ обладают всеми, отмеченными выше достоинствами КТ, они также демонстрируют ярко выраженный квантово-размерный эффект, но, при этом, изготавливаются с использованием недорогих легко масштабируемых методов мокрого химического синтеза [13] и могут быть нанесены на самые различные, в том числе гибкие подложки большой площади и низкой стоимости.

Фотодетектирование в ИКФД на ККТ основано на фотопроводимости твердых пленок, состоящих из наночастиц [14]. Фотогенерация пары электрон–дырка сопровождается захватом одного типа носителей (электронов или дырок), в то время как другой остается, по существу, свободным для перемещения. Большинство ИКФДККТ основано на нанокристаллах халькогенидов свинца [15] и предназначены для ближнего и коротковолнового ИК-диапазонов. Использование ККТ на основе халькогенидов ртути позволяет продвинуться в средневолновый [16] и даже в длинноволновый ИК-диапазоны [17]. Для ИКФДККТ может быть достигнут очень большой коэффициент токовой чувствительности в диапазоне 10^3 – 10^6 [18]. В таких ФД используется относительно простая настройка края полосы для подходящей заданной энергии отсечки спектра, что позволяет минимизировать темновой ток для желаемого спектрального отклика. Быстродействие этих устройств на ККТ зависит от времени жизни носителей заряда, а им можно управлять с помощью химической пассивации поверхности ККТ [15]. Разработка эффективных ИКФДККТ активно проводится во многих зарубежных лабораториях и, особенно в последнее время, стали появляться очень интересные результаты. Например, в работе [14] были получены лабораторные образцы ИКФДККТ на основе ККТ PbS с экситонным максимумом спектра поглощения 1.3 мкм с характеристиками, превосходящими лучшие из известных ИК-фотоприемников, работающих при комнатной температуре. Эти устройства, созданные методом “drop-casting” (примитивным капельным поливом на пластинку), продемонстрировали токовую чувствительность, превышающую

10^3 А/Вт и удельную обнаружительную способность 1.8×10^{13} джонсов при комнатной температуре. В то же время, в аналогичных условиях лучшие ИК-фотоприемники, изготовленные на эпитаксиально выращенных КТ InGaAs, имеют обнаружительную способность порядка 10^{12} джонсов.

Целью данной работы было исследование электрофотометрических характеристик лабораторных образцов ИКФД на основе коллоидных квантовых точек PbS, при этом фоточувствительные слои получали методом “dip-coating”, потенциально способным обеспечить более высокую однородность покрытия с требуемой эффективностью поглощения излучения в ближнем спектральном ИК-диапазоне. При этом особое внимание уделено исследованию изменения фотоэлектрических характеристик фотодетектора в процессе послойного нанесения ККТ и замены их лигандной оболочки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целенаправленные исследования по синтезу ККТ халькогенидов свинца с заданными спектральными характеристиками проводятся давно [19–23]. Водорастворимые ККТ могут быть получены при сравнительно низкой температуре в водных растворах [24, 25], однако синтез в высококипящих органических растворителях при повышенной температуре позволяет получать более стабильные монодисперсные наночастицы с широко варьируемым диапазоном размеров, высокими спектрально-люминесцентными свойствами [26–28] и улучшенными электрофизическими характеристиками [29]. Поэтому в данной работе мы использовали гидрофобные ККТ PbS, получаемые при высокой температуре. Причем была использована относительно простая методика, позволяющая получать, в том числе, ККТ малого размера с поглощением в области 900–1100 нм [30]. В процессе работы эта методика была нами существенно модифицирована.

Для синтеза ККТ PbS использовали следующие реактивы: хлорид свинца(II) (98%, “Aldrich”), N,N’-дифенилтиомочевина (ДФТМ, х. ч.), 1-октадецен (90%, “Aldrich”), олеиламин (ОА, 80–90%, “Acros”), олеиновая кислота (ОК, 90%, “Aldrich”), этанол (х. ч.), толуол (99.99%, “Fisher Scientific”), тетрахлорэтилен (ТХЭ, 99%, “Acros”), формамид (ФА, $>99.5\%$, “Acros”), ацетон (“Химмед”, ч. д. а.), изопропиловый спирт (“Экос-1”, ос. ч.), сульфид натрия ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, “Купавнареактив”, ч. д. а.), золотые гребенчатые электроды (Interdigitated Gold Electrode DropSens DRP-G-IDEAU 10, BATCH: 180323 D37, Metrohm AG, Switzerland).

В реакционный сосуд помещали 0.404 г (1.45 ммоль) PbCl_2 и 4.1 мл ОА нагревали до 100°C

и сушили в течение 60 мин с использованием водоструйного насоса, после чего температуру повышали до 125°C и продували аргоном в течение 30 мин. В другой колбе аналогичным образом готовили смесь 0.083 г (0.36 ммоль) ДФТМ в 1.8 мл 1-октадеcene, только температура при продувке аргоном была 120°C. Далее реакционные сосуды охлаждались до температуры, необходимой для формирования ККТ определенного размера, и их содержимое смешивалось. Для получения частиц со средним диаметром 3–3.5 нм синтез проводили при 40°C в течение 40 с, а синтез частиц с размером около 5 нм проходил при 105°C в течение 2 мин. После образования частиц нужного размера в реактор заливали охлажденную смесь этанола с толуолом (7 мл толуола и 17.5 мл этанола), затем в рубашку реакционного сосуда заливалась ледяная вода. Полученную дисперсию осаждали на центрифуге (3000 мин⁻¹, 5 мин) и удаляли надосадочную жидкость. Затем осадок растворяли в растворе ОК в толуоле (1.5 : 10 об.), добавляли осаждающий растворитель (этанол) (1 : 1.5 об.) и снова осаждали на центрифуге (3000 мин⁻¹, 5–10 мин). Процедуру повторяли три раза, после чего полученный осадок растворяли в ТХЭ. Таким образом, промывка ККТ была совмещена с заменой лигандов, и в результате получались ККТ, стабилизированные лигандной оболочкой, состоящей из молекул ОК.

Спектры поглощения исследуемых растворов (суспензий) ККТ PbS измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC. Спектры люминесценции для ККТ PbS размером 3 нм регистрировали на оптоволоконном спектрофлуориметре Ocean Optics USB-2000 FLG при возбуждении светом с длиной волны 627 нм.

ИК-спектры слоев ККТ, нанесенных на ZnSe-подложки, измерялись на ИК-Фурье спектрометре Perkin-Elmer Spectrum 100.

Микрофотографии наночастиц PbS были получены на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Образцы готовили помещением капли дисперсии, содержащей ККТ в ТХЭ, на медную сеточку, покрытую тонким слоем углерода.

Оптические изображения образцов на гребенчатых золотых электродах получены с использованием оптического микроскопа БИОМЕД-6 (Биомед, Россия), оснащенного цифровой фотокамерой Microscope Color Digital Camera Levenhuk C800 NG (Levenhuk, США). Для изучения поверхности образцов использовался атомно-силовой микроскоп Solver PRO M (НТ-МДТ, Россия).

Образцы для регистрации спектров поглощения и люминесценции слоев ККТ на стандартных стеклянных предметных стеклах были изготовлены методом “dip-coating” — погружением предварительно тщательно промытых подложек в рас-

твор ККТ в ТХЭ и медленным извлечением пластинок из раствора. При этом подложка была закреплена в пружинном зажиме на металлическом стержне, стержень — зафиксирован на штативе, а стаканчик с раствором ККТ, стоящий на плавающем поршне в цилиндрическом сосуде с водой, плавно опускался вниз за счет откачки воды из сосуда. Контроль за движением стаканчика осуществлялся с помощью инфузионного насоса, работающего в режиме “откачки” воды из стеклянного цилиндра с заданной скоростью. Скорость движения стаканчика варьировалась в пределах 20–90 мм/мин. Оптимальной оказалась скорость 80–90 мм/мин. Концентрация ККТ в поливном растворе варьировалась от 1 до 10 мкМ. В одной из двух серий экспериментов, для ККТ со средним размером 3 нм, концентрация была равна 1 мкМ. В другой серии экспериментов с размером ККТ 4.4 нм, она составила 7.3 мкМ. После полного извлечения подложки из раствора нанесенный слой ККТ высушивался при нормальных условиях и регистрировался спектр поглощения и, если было возможно, — спектр люминесценции. Возможность регистрации спектра люминесценции была ограничена спектральным диапазоном имеющегося в наличии спектрофлуориметра — предельная длина волны регистрации спектрофлуориметра Ocean Optics USB-2000FLG составляет 1050 нм. Таким образом, спектры люминесценции ККТ в растворе и в сухом слое были зарегистрированы только для ККТ PbS со средним размером 3 нм (поглощение первого экситонного пика 920 нм, положение пика люминесценции около 950 нм). Люминесценция ККТ с размером 4.4 нм (первый экситонный пик поглощения — 1140 нм) выходила за пределы возможностей прибора. Слой, нанесенный на пластинку, состоит из ККТ, поверхность которых покрыта стабилизирующим лигандом — молекулярным слоем ОК. Молекулы ОК (C₁₈H₃₄O₂), имеющие длину около 2.3 нм, являются хорошими изоляторами, а слой, состоящий из таких ККТ, обладает крайне низкой проводимостью. Поэтому на следующем этапе молекулы ОК заменялись на ион S²⁻. Эта замена происходила при погружении на 1 мин пластинки со слоем ККТ в раствор сульфида натрия в формамиде с концентрацией 10 мг/мл. После замены лигандов без промежуточной сушки пластинка промывалась последовательно в двух ваннах с формамидом, в двух ваннах с ацетоном и в одной ванне с изопропиловым спиртом. Время обработки в каждой ванне составляла 1 мин. Аналогичная процедура изготовления светочувствительных слоев описана в работе [31]. ИК-спектры, приведенные на рис. 1, показывают, что в спектре слоя ККТ после описанной выше обработки полностью отсутствуют полосы всех C–H колебаний, относящихся к ОК (3010, 2923 и 2852 см⁻¹), то есть замена лигандов проходит полно-

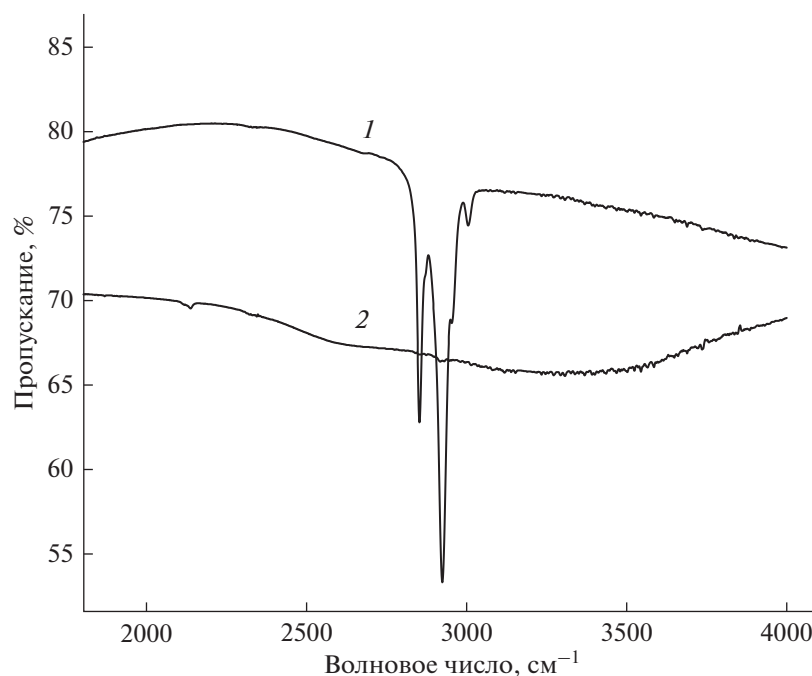


Рис. 1. ИК-Фурье спектры поглощения слоя ККТ-I на ZnSe-подложке: 1 — до; 2 — после замены ОК на S_2^{2-} -ионы.

стью. Кроме того, обработанный слой хорошо смачивается в формамиде и изопропанол, показывая, что он стал гидрофильным. Это позволяет наносить следующий слой ККТ из раствора в ТХЭ без опасения, что предыдущий будет смыт или поврежден.

Лабораторные образцы ИКФДККТ на золотых гребенчатых электродах были приготовлены аналогичным методом. Малый размер электродов не позволяет регистрировать спектры слоев непосредственно на них, поэтому параллельно с последовательным нанесом слоев и заменой лигандов в каждом слое на электроды такие же слои наносились и на контрольную стеклянную пластинку.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) экспериментальных образцов измерялись на установке, схема которой приведена на рис. 2. Ее основой является фотоизмерительное устройство производства ООО «Оптотехника», Россия, Санкт-Петербург, представляющее собой селективный усилитель с фурье-преобразованием регистрируемого сигнала, настроенный на частоту 500 Гц. Устройство измеряет величину падения напряжения на переменном резисторе R , в качестве которого используется магазин сопротивлений ИТС-8 (SEW Co., Ltd), и в цифровом виде результат измерения обрабатывается компьютерной программой. Пилообразное напряжение для регистрации вольт-амперных характеристик задавалось источником питания QJ3005T (QJE Co., Ltd.) и параллельно контролировалось мультиметром APPA 208 (APPA Technology Corp). В качестве ис-

точника света использовались галогенная лампа Uniel постоянного тока 12 В, мощностью 10 Вт или полупроводниковые лазеры с длиной волны 520 и 980 нм, мощностью 30 мВт (Lilly Electronics Co., Ltd). Возбуждающий свет модулировался механическим обтюратором с частотой 500 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения исследований были приготовлены ККТ PbS с двумя различными средними размерами наночастиц (ККТ-I и ККТ-II соответственно). Спектральные характеристики их коллоидных растворов в ТХЭ представлены на рис. 3.

Используя соотношения, приведенные в [32], из положения первого экситонного пика были определены ширины запрещенных зон E_0 для ККТ-I — 1.15 эВ и для ККТ-II — 0.99 эВ. Из соотношения

$$E_0 = 0.41 + \frac{1}{0.0252d^2 + 0.283d},$$

используя эти значения, были вычислены средние размеры синтезированных ККТ. Они составили 3 ± 0.2 и 4.4 ± 0.2 нм соответственно. На рис. 4 представлены микрофотографии образцов ККТ-I и ККТ-II, полученные на просвечивающем электронном микроскопе. Данные электронной микроскопии показали высокую моносферность полученных наночастиц (рис. 4а, в), и хорошее совпадение с соответствующими средними размерами (рис. 4б, г), определенными по краю спектров поглощения.

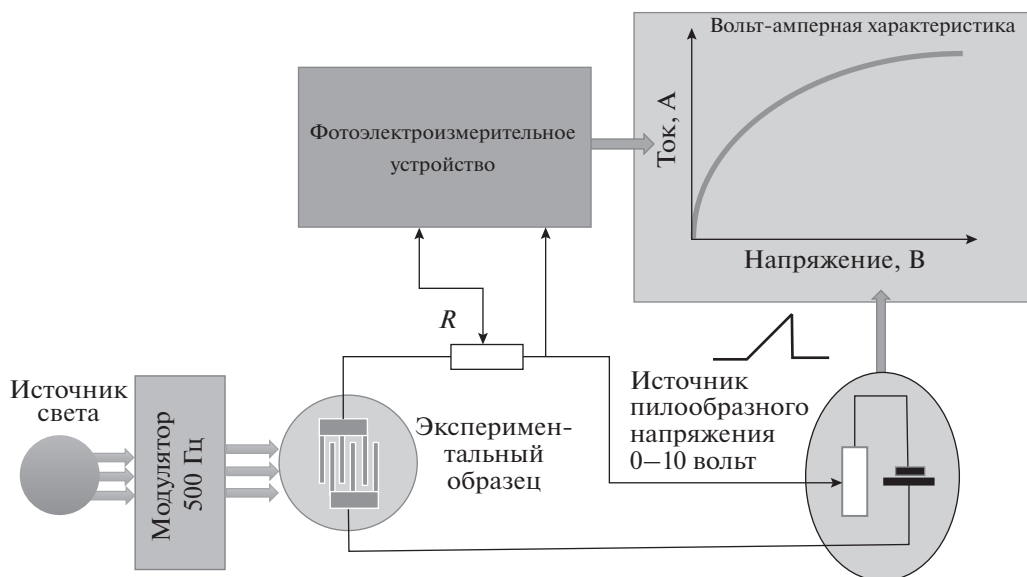


Рис. 2. Блок-схема установки для измерения вольтамперных характеристик экспериментальных образцов.

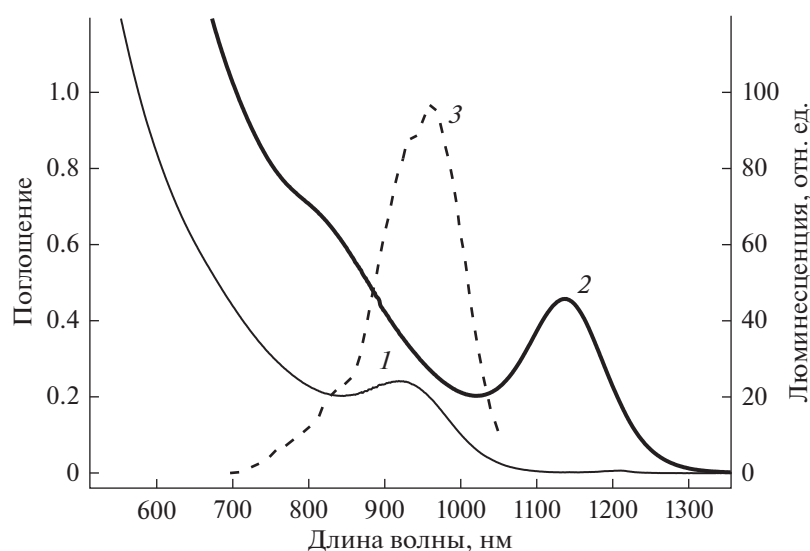


Рис. 3. Спектры поглощения ККТ-I и ККТ-II и люминесценции ККТ-I в ТХЭ: 1 – ККТ-I, концентрация 1 мкМ; 2 – ККТ-II, концентрация 3.1 мкМ; 3 – люминесценция ККТ-I, λ_{возб} = 627 нм.

Учитывая, что вдали от края поглощения для длины волны 400 нм коэффициент экстинкции зависит от диаметра наночастиц в соответствии со следующей эмпирической формулой [32]:

$$\epsilon_{400} = (0.0233 \pm 0.0001) d^3 \left[\text{л мкмоль}^{-1} \text{ см}^{-1} \right],$$

были вычислены коэффициенты экстинкции для ККТ-I и ККТ-II, а далее, в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера, определялись концентрации растворов ККТ в ТХЭ. Из полученных концентрированных растворов были приготовлены рабочие растворы для нанесения ККТ на стеклянную подложку методом “dip-coating”. После

высыхания слоя регистрировались его спектры поглощения и люминесценции. Таким образом, был получен слой гидрофобных ККТ, стабилизированных ОК. Толщина полученного одинарного слоя, оцененная из спектра поглощения, составила около 7.5 нм. Затем проводилась замена лигандов в оболочках ККТ. Циклы нанесения слоя методом погружения и последующая замена лигандов проводились несколько раз. Параллельно с поливом на гребенчатую подложку проводился полив на гребенчатые золотые электроды (рис. 5), представляющие собой систему из 125 пар взаимопроникающих полосок шириной по 10 мкм, на расстоянии 10 мкм друг от друга; вы-

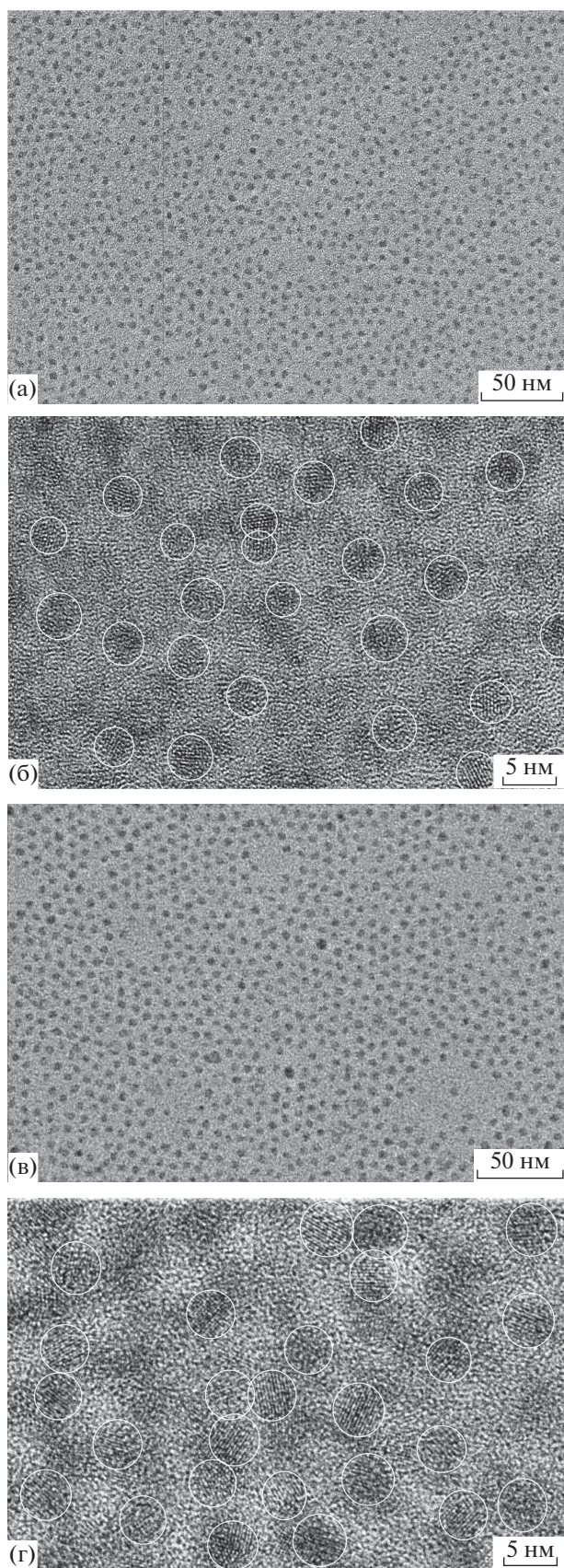


Рис. 4. ПЭМ-микрофотографии образцов а, б – ККТ-I; в, г – ККТ-II.

сота полосок 150 нм. Общая рабочая площадь электродов $4.99 \times 6.76 \text{ мм}^2$.

На рис. 6 и 7 представлены данные АСМ-исследований. Из рис. 6 следует, что слой ККТ формируется как на поверхности электродов, так и в межэлектродном пространстве, и систематически увеличивается с увеличением количества нанесенных слоев (рис. 6а, б, в). При большом количестве наносов толщина слоя практически выравнивается по всей поверхности образца (рис. 6г). Из рис. 7 видно, что сформировавшийся слой достаточно равномерный – не содержит пустот и трещин, которые заполнились при нанесении и замене лигандов при каждом из последующих покрытий.

На рис. 8а представлены спектры поглощения образца при последовательном нанесении 6 слоев ККТ-I и замен лигандов в каждом слое. После замены лигандов люминесценция ККТ в слое полностью исчезает, поэтому на рисунке приведен только один спектр люминесценции слоя ККТ после первого нанесения до замены лигандов. Из рис. 8а следует, что оптическая плотность образца возрастает с увеличением количества нанесенных слоев в полном соответствии с приведенными выше данными АСМ. Также систематически увеличивается фотоотклик образца, освещение которого проводилось модулированным светом галогенной лампы.

Для проверки чувствительности к ИК-свету был приготовлен образец со слоями из ККТ-II, обладающих более длинноволновым поглощением (рис. 3, кривая 2). Спектры поглощения образца с последовательным нанесением слоев и заменой лигандов приведены на рис. 9а. При измерении ВАХ этого образца освещение проводилось полупроводниковыми лазерами. После нанесения первого слоя ККТ образец не проявлял светочувствительности. Это, вероятно, связано с возможными дефектами (трещинами и разрывами) слоя, которые нередко формируются на первых этапах и нарушают его целостность. После нанесения последующих слоев фоточувствительность появилась, и на рис. 9б представлены ВАХ для образца со слоями ККТ, начиная со второго и до десятого. Образец с двумя и тремя слоями облучался лазером с длиной волны 520 нм. Начиная с трех и далее, использовался ИК-лазер с длиной волны излучения 980 нм.

Рис. 9а демонстрирует повышение оптической плотности рабочего слоя при последовательном покрытии электрода, что соответствует постепенному увеличению толщины слоя. Стрелкой указано положение излучения возбуждающего ИК-лазера. Из рис. 9б видно, что полученный образец обладает более эффективным фотооткликом к излучению ИК-лазера 980 нм по сравнению со светом лазера 520 нм (кривые 3' и 3). Следует заметить, что поглощение образца на длине волны

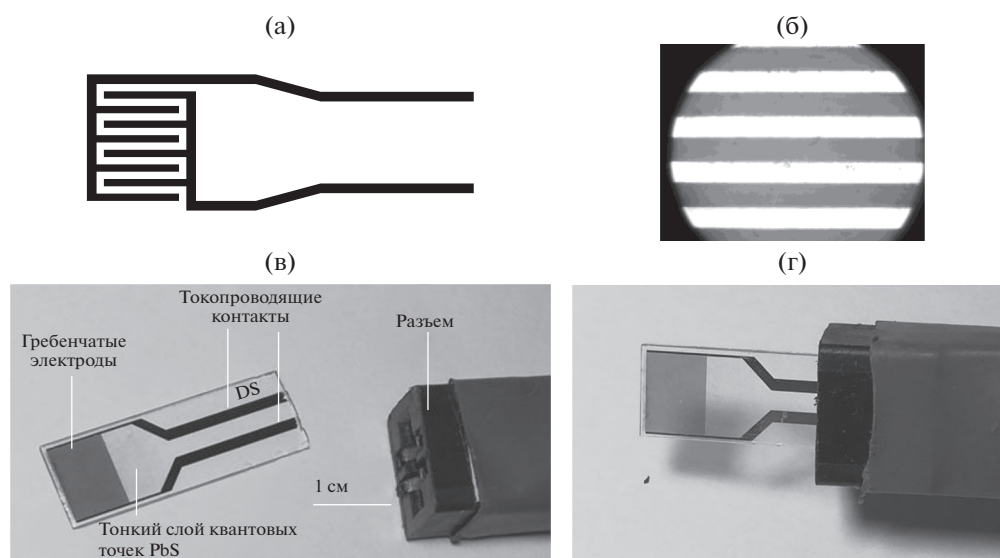


Рис. 5. Золотые гребенчатые электроды – система 125 + 125 встречных электродов, каждый из которых имеет ширину 10 мкм, длину 0.5 см, межэлектродное расстояние 10 мкм. Схематическое изображение устройства гребенчатых электродов (а); изображение фрагмента рабочей площадки электродов в оптическом микроскопе (б); фото экспериментального образца: стеклянная подложка с гребенчатыми электродами и разъем (в); подложка с электродами в разъеме в рабочем состоянии для измерения электрофизических характеристик (г).

520 нм почти на порядок выше поглощения на 980 нм. Учитывая, что мощность излучения обоих лазеров одинакова, такой эффект может быть обусловлен увеличенным количеством квантов и, соответственно, большим числом генерирован-

ных ИК-светом носителей заряда. Неравномерное проникновение излучения 520 нм по глубине слоя и, как следствие – возрастание потерь от поверхностной рекомбинации и уменьшение эффективного времени жизни фотогенерированных

Таблица 1. Электрофизические характеристики фотодетектора: темновое сопротивление R_m , световое сопротивление R_c , коэффициент изменения сопротивления K_R , проводимость G , оптическая плотность на длине волны облучения D

Образец	Источник света	Число слоев	R_m , Ом	R_c , Ом	K_R	G , См	D	G/D
ККТ-I	Галогенная лампа	1	3.20×10^6	2.40×10^6	1.33	1.17×10^{-8}	—	—
		2	1.09×10^6	0.91×10^6	1.20	2.94×10^{-8}	—	—
		4	1.30×10^5	1.17×10^5	1.11	3.30×10^{-8}	—	—
ККТ-II	Лазер 520 нм	2	3.80×10^6	2.85×10^6	1.33	1.65×10^{-8}	0.053	0.3113×10^{-6}
		3	4.70×10^5	4.10×10^5	1.15	9.20×10^{-8}	0.1036	0.888×10^{-6}
	Лазер 980 нм	3	2.56×10^5	1.91×10^5	1.34	3.00×10^{-7}	0.0095	0.316×10^{-4}
		4	2.02×10^5	1.52×10^5	1.33	6.92×10^{-7}	0.0129	0.536×10^{-4}
		5	1.26×10^5	0.92×10^5	1.38	1.36×10^{-6}	0.0186	0.731×10^{-4}
		6	1.72×10^5	1.07×10^5	1.60	1.85×10^{-6}	0.0265	0.698×10^{-4}
		7	7.50×10^4	4.90×10^4	1.53	2.53×10^{-6}	0.0285	0.888×10^{-4}
		8	4.60×10^4	3.00×10^4	1.53	3.49×10^{-6}	0.0394	0.886×10^{-4}
		9	3.20×10^4	1.85×10^4	1.73	5.54×10^{-6}	0.03	1.85×10^{-4}
		10	6.90×10^3	5.05×10^3	1.37	7.95×10^{-6}	0.0372	2.14×10^{-4}

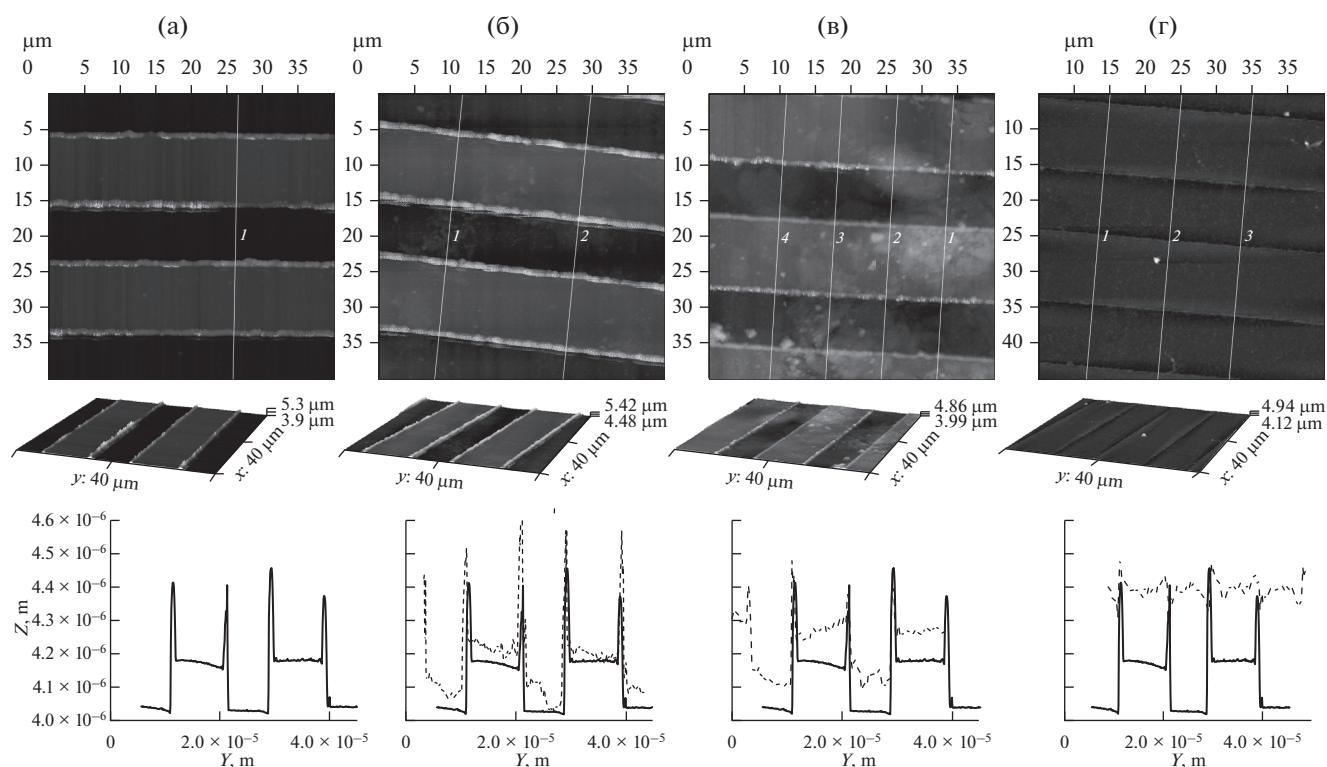


Рис. 6. АСМ-изображения участка 40×40 мкм экспериментальных образцов со слоями ККТ на гребенчатых электродах (вверху 2D, ниже 3D): а — без ККТ; б — образец после однократного нанесения слоя ККТ-I; в — образец после 4-кратного нанесения слоя ККТ-I; г — образец после 10-кратного нанесения слоя ККТ-II. Внизу показаны профили поперечного сканирования образцов (направления сканирования изображены белыми линиями на верхних изображениях).

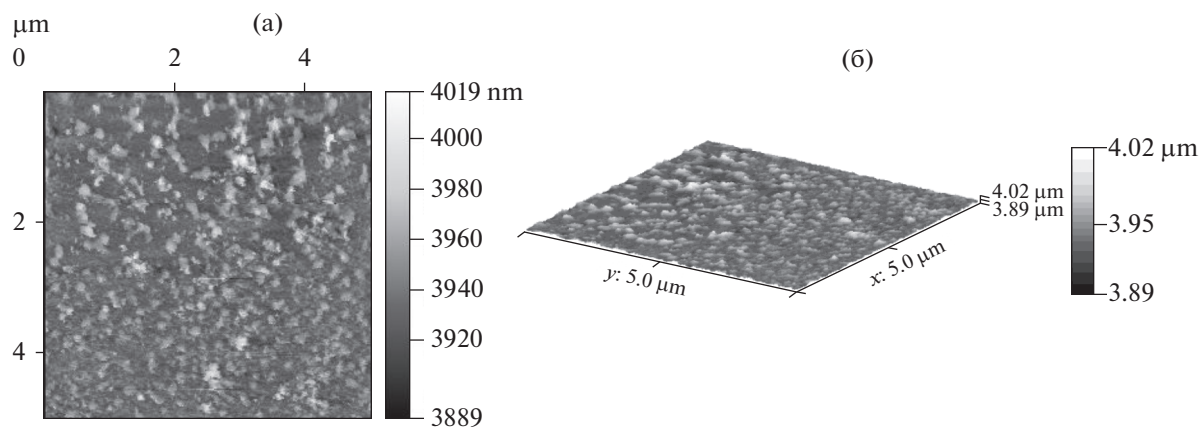


Рис. 7. АСМ-изображения межэлектродного пространства образца после 10-кратного нанесения слоя ККТ-II. а — 2D; б — 3D.

носителей заряда, можно исключить, так как оптическая плотность на этой длине волны менее 0.1, то есть образец можно считать оптически прозрачным. Поэтому снижение токовой чувствительности на длине волны 520 нм по сравнению с 980 нм может также быть связано с умень-

шением эффективности генерации зарядов при увеличении энергии квантов света.

В табл. 1 представлены основные электрофизические характеристики экспериментальных образцов при последовательном нанесении слоев ККТ и замене их лигандной оболочки. По прове-

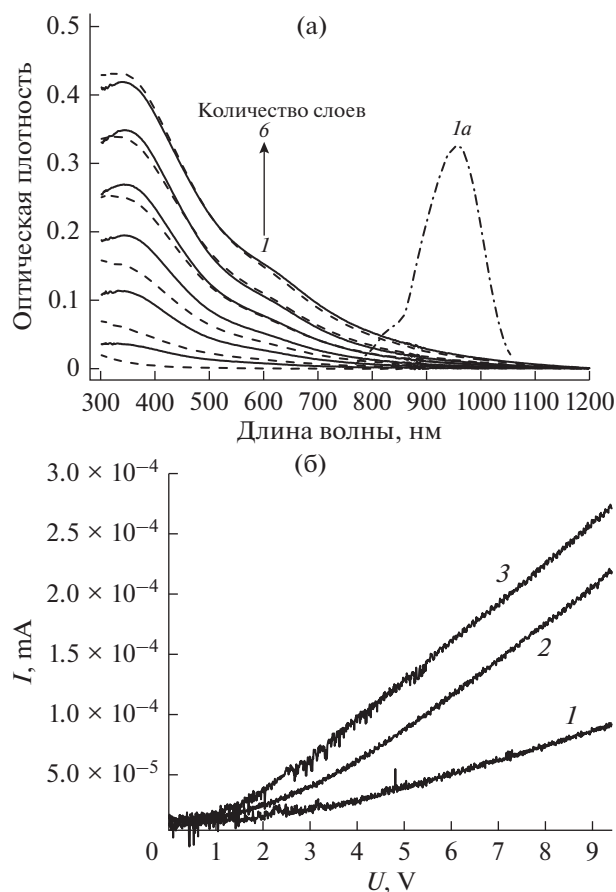


Рис. 8. (а) 1–6 – спектры поглощения 6 слоев ККТ-I, последовательно нанесенных на контрольную стеклянную подложку параллельно с нанесением слоев пластинку с гребенчатыми электродами; штриховые линии соответствуют спектрам слоев до замены, сплошные линии – после замены лигандов; Ia – спектр люминесценции первого слоя ККТ до замены лигандов; длина волны возбуждения люминесценции 627 нм; б – ВАХ экспериментального образца с нанесенными фотопроводящими слоями ККТ-I: 1 – 1 слой; 2 – 2 слоя, 3 – 4 слоя. Образец освещался модулированным светом галогенной лампы.

денной оценке, толщина каждого наносимого слоя, получаемого методом “dip-coating”, соответствует примерно 10 нм, то есть 2–3 слоям плотно упакованных наночастиц ККТ с лигандной оболочкой. После замены лигандов происходит уплотнение слоя и, благодаря малой его толщине, проработка с точки зрения замены лигандов происходит равномерно. Это подтверждают измерения морфологии поверхности образцов, проведенные с помощью АСМ (рис. 7). Следует отметить, что замена лигандов в более толстых слоях, получаемых методом “drop-casting”, приводит к нарушению структуры и даже разрушению слоя. Кроме того, метод “drop-casting” дает

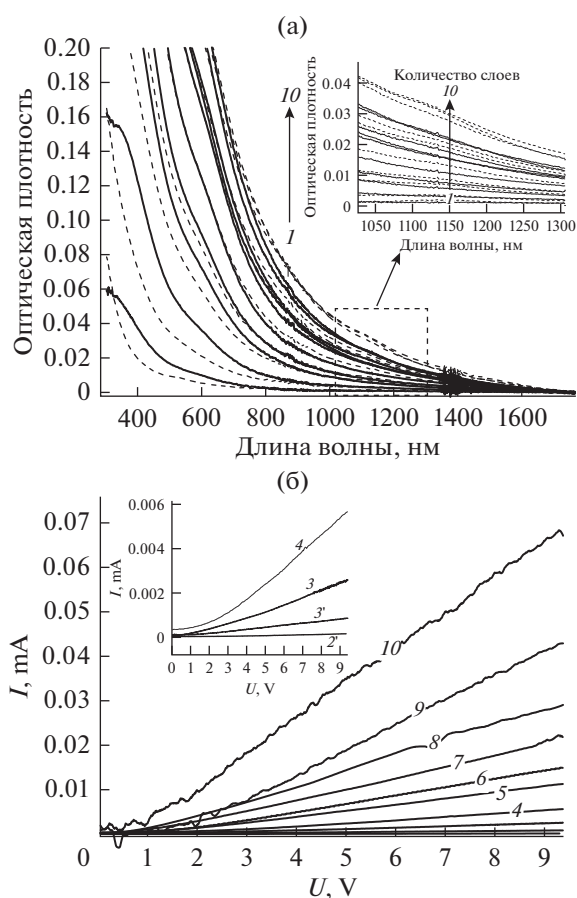


Рис. 9. а – спектры поглощения 10 слоев ККТ-II, последовательно нанесенных на контрольную стеклянную подложку параллельно с нанесением слоев на пластинку с гребенчатыми электродами. Штриховые линии соответствуют спектрам слоев до замены, сплошные линии – после замены лигандов; на врезке – увеличенная область в диапазоне длин волн от 1050 до 1320 нм; б – ВАХ экспериментального образца с нанесенными фотопроводящими слоями ККТ: 2' и 3' – 2 и 3 слоя при освещении модулированным светом лазера 520 нм; 3–10 – от 3 до 10 слоев при освещении ИК-лазером 980 нм. На врезке – ВАХ для образца с нанесенными 2 и 3 слоями ККТ.

существенно более неоднородное по толщине покрытие.

Рис. 10 наглядно демонстрирует, как по мере наращивания фоточувствительного слоя фотодетектора величина приведенной фотопроводимости G/D существенно возрастает с увеличением толщины рабочего слоя ККТ. Это является показателем улучшения качества слоя при последовательном его наращивании методом “dip-coating”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведены исследования лабораторных образцов фотодетекторов на основе ККТ PbS, нанесенных на гребенчатые золотые

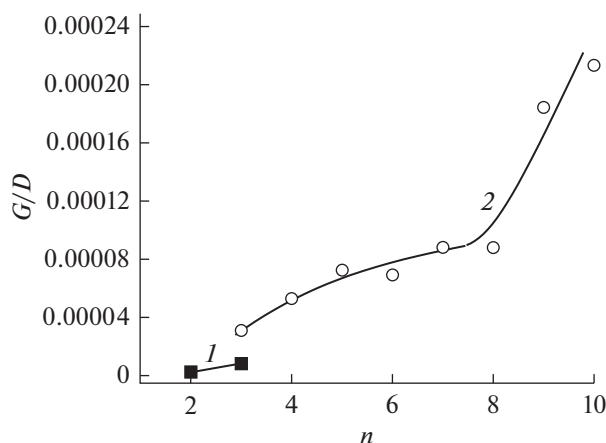


Рис. 10. Зависимость G/D от количества слоев ККТ-II, n при освещении: 1 – лазером 520 нм, 2 – лазером 980 нм.

электроды методом “dip-coating”. Молекулы олеиновой кислоты, образующие лигандные оболочки ККТ, заменены на ионы S^{2-} в процессе обработки нанесенного слоя в растворе Na_2S . В результате обработки проводимость слоя резко возрастает. Измерены вольт-амперные характеристики образцов в процессе последовательного нанесения ККТ с последующей заменой лигандов для каждого из слоев, при действии света галогенной лампы или полупроводниковых лазеров с длинами волн 520 и 980 нм. Получены значения фотопроводимости образцов, продемонстрирована возможность создания фотодетекторов на основе коллоидных квантовых точек PbS, обладающих высокой чувствительностью к ИК-свету.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 18-29-20062, по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7, а также при поддержке правительства Российской федерации (номер соглашения 074-02-2018-286).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ettenberg M. // Adv. Imag., 2005. V. 20. P. 29.
2. Kovalenko M.V., Kaufmann E., Pachinger D., Roither J., Huber M., Stangl J., Hesser G., Schaffler F., Heiss W. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 11. P. 3516.
3. Ураков А.Л., Фишер Е.Л. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 6–5. С. 884.
4. Актаев Е.К., Абдула Ж., Касым А., Мустафаева А., Тайшыбеков А. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2017. № 5–2. С. 201.
5. Schödel R., Ott T., Genzel R., Hofmann R. et al. // Nature. 2002. V. 419. P. 694.
6. Kim S., Mohseni H., Erdtmann M., Michel E., Jelen C., Razeghi M. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 963.
7. Ryzhii V. // Semicond. Sci. Technol., 1996. V. 11. P. 759.
8. Urayama J., Norris T.B., Singh J., Bhattacharya P. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 49303.
9. Kim E., Madhukar A., Zhengmao Y., Campbell J.C. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 3277.
10. Chakrabarti S., Stiff-Roberts A., Su X., Bhattacharya P., Ariyawansa G., Perera A. // J. Phys. D: Appl. Phys., 2005. V. 38. P. 2135.
11. Zhu J., Hersam M.C. // Adv. Mater., 2017. V. 29. P. 1603895.
12. Zhuge F., Zheng Z., Luo P., Lv L., Huang Y., Li H., Zhai T. // Adv. Mater. Technol. 2017. V. 2. 1700005.
13. Talapin D.V., Lee J.S., Kovalenko M.V., Shevchenko E.V. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 389.
14. Konstantatos G. // Nature. 2006. V. 442. P. 180.
15. Konstantatos G., Levina L., Fischer A., Sargent E.H. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 1446.
16. Keuleyan S., Lhuillier E., Guyot-Sionnest P. // JACS. 2011. V. 133. P. 16422.
17. Keuleyan S., Guyot-Sionnest P., Delerue C., Allan G. // ACS Nano. 2014. V. 8. № 8. P. 8676.
18. Sukhovatkin V., Hinds S., Brzozowski L., Sargent E.H. // Science. 2009. V. 324. P. 1542.
19. Wang Y., Nedeljkovic J.M., Nenadovic M.I., Micic O.I. // J. Phys. Chem., 1986. V. 90. P. 12.
20. Chang A.C., Pfeiffer W.F., Guillaume B., Baral S., Fendler J.H. // J. Chem. Phys. 1990. V. 94. P. 4284.
21. Gorer S., Albu-Yaron A., Hodes G. // J. Phys. Chem., 1995. V. 99. P. 16442.
22. Wise F.W. // Acc. Chem. Res., 2000. V. 33. P. 773.
23. Hines M.A., Scholes G.D. // Adv. Mater. 2003. V. 15. № 21. P. 1844.
24. Yu Y., Zhang K., Sun S. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 7181.

25. Jiao Y., Gao X., Lu J., Chen Y., Zhou J., Li X. // *Mat. Lett.* 2012. V. 72. P. 116.
26. Cademartiri L., Montanari E., Calestani G., Migliori A., Guagliardi A., Ozin G.A. // *JACS*, 2006. V. 128. № 31. P. 10337.
27. Moreels I., Justo Y., De Geyter B., Haestraete K., Martins J.C., Hens Z. // *ACS Nano*, 2011. V. 5. № 3. P. 2004.
28. Cheng Y., Arinze E.S., Palmquist N., Thon S.M. // *Nanophotonics*. 2016. V. 5. № 1. P. 31.
29. Balazs D.M., Bijlsma K.I., Fang H.H., Dirin D.N., Döbeli M., Kovalenko M.V., Loi M.A. // *Sci. Adv.*, 2017. V. 3. № 9. P. eaao1558.
30. Chan S., Liu M., Latham K., Haruta M., Kurata H., Teranishic T., Tachibana Y. // *J. Mater. Chem. C*. 2017. V. 5. P. 2182.
31. Hu C., Gassenq A., Justo Y., Yakunin S., Heiss W., Hens Z., Roelkens G. // *Proc. of SPIE*, 2013. V. 8631. P. 863127.
32. Moreels I., Lambert K., Smeets D., De Muynck D., Nollet T., Martins J. C., Vanhaecke F., Vantomme A., Delerue C., Allan G., Hens Z. // *ACS Nano*. 2009. V. 3. P. 3023.