

УДК 621.383
EDN: KYSANL

PACS: 85.60.–g

Чувствительность фоторезисторов на основе коллоидных квантовых точек HgTe в коротковолновом и средневолновом диапазонах инфракрасного спектра при комнатной температуре

В. С. Попов, Т. Миленкович, К. Т. Хакимов, Т. В. Королева, А. Д. Деомидов,
Р. В. Давлетшин, К. А. Хамидуллин, О. А. Сапцова, В. О. Яковлев, И. А. Шуклов,
А. А. Короннов, А. В. Егоров, В. П. Пономаренко

Исследование способов создания фотосенсоров на средневолновый ИК-диапазона на основе коллоидных квантовых точек (ККТ) для создания недорогих фотоприемных матриц является одной из наиболее актуальных задач в современной фотосенсорике. Проведен синтез ККТ HgTe, изготовлены фоторезисторы и исследованы фотосенсорные характеристики. Экспериментально показано, что изготовленные на основе синтезированных ККТ HgTe фоторезисторы имеют чувствительность в коротковолновом и средневолновом ИК-диапазоне при комнатной температуре.

Ключевые слова: фотосенсор; средневолновый ИК-диапазон; коллоидные квантовые точки; ККТ.

DOI: 10.51368/1996-0948-2024-6-47-53

Введение

В последние годы к ключевыми направлениями совершенствования инфракрасных матричных фотоприемников относят создание многоспектральных приборов, повышение рабочих температур, вплоть до комнатной; снижение шага и увеличение форматов фотоприемных матриц, снижение массогабаритных

характеристик; снижение потребляемой мощности и снижение стоимости, в том числе за счёт использования новых материалов и структур [1–3]. Создание фотоприемников на основе гибридно-монокристаллической технологии с использованием коллоидных квантовых точек (ККТ) позволит существенно снизить стоимость, повысить рабочие температуры, снять ограничение на шаг фоточувствительных эле-

Попов Виктор Сергеевич^{1,2}, зав. лаб., нач. центра, доцент, к.х.н.

E-mail: popov.vs@mipt.ru

Миленкович Теодора¹, м.н.с.

Хакимов Карим Тимурович¹, м.н.с.

Королева Таисия Викторовна¹, м.н.с.

Деомидов Александр Дмитриевич², вед. инженер.

Давлетшин Ренат Валиевич², инженер 1 кат.

Хамидуллин Камиль Алиевич², нач. отдела.

Сапцова Ольга Александровна¹, м.н.с.

Яковлев Виктор Олегович¹, м.н.с.

Шуклов Иван Алексеевич¹, в.н.с., доцент, Dg.fer.nat.

Короннов Алексей Алексеевич¹, с.н.с., ассистент, к.т.н.

Егоров Александр Васильевич¹, ученый секретарь, доцент, к.т.н.

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

¹ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет). Россия, 141701, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

² АО «НПО «Орион».

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

Статья поступила в редакцию 12.11.2024

После доработки 27.11.2024

Принята к публикации 12.12.2024

Шифр научной специальности: 1.3.11

© Попов В. С., Миленкович Т., Хакимов К. Т., Королева Т. В., Деомидов А. Д., Давлетшин Р. В., Хамидуллин К. А., Сапцова О. А., Яковлев В. О., Шуклов И. А., Короннов А. А., Егоров А. В., Пономаренко В. П., 2024

ментов [4, 5]. В работе [6] показана возможность создания матрицы коротковолнового ИК-диапазона (SWIR) формата 640×512 на основе ККТ со стоимостью в 10–15 раз ниже стоимости матриц аналогичного формата выполненных по классической гибридной технологии [5]. А недавно опубликованные данные о создании камеры на основе матрицы 3064×2040 с минимальным шагом фоточувствительных элементов 7 мкм на ККТ свидетельствуют о возможности создания по данной технологии дешёвых матриц большого формата [7].

Основным материалом ККТ применяемым для создания фотоприемников SWIR-диапазона по гибридно-монокристаллической технологии как за рубежом [7–11], так и в РФ [12] является сульфид свинца. Однако, поскольку сульфид свинца имеет в массивном полупроводнике ширину запрещенной зоны 0,41 эВ [13], применение данного материала ограничивается видимым и SWIR-диапазоном. Теллурид ртути в массивном полупроводнике имеет ширину запрещенной зоны – 0,15 эВ и эффективный радиус экситона Бора 40 нм [14], поэтому данный материал за счёт использования квантово-размерного эффекта путем варьирования размеров нанокристаллов может позволить синтезировать ККТ, обладающие поглощением как в видимом и коротковолновом, так и в среднем и даже длинноволновом ИК-диапазонах. В последние несколько лет представлены прототипы матричных фотоприемников на основе ККТ HgTe для видимой и SWIR области спектра от 0,4 до 2,0 мкм [6, 15]. На средневолновый ИК (MWIR) диапазон (3–5 мкм) продемонстрирован прототип матричной структуры на основе ККТ HgTe формата 328×256 с шагом 30 мкм и удельной обнаружительной способностью 10^{10} Джонс при 220 К [16]. Однако, о прототипах фотоприемников на основе ККТ HgTe на средневолновый ИК-диапазон, работающих без охлаждения, в литературе не сообщалось.

В данной работе описаны результаты получения фоторезисторов на основе ККТ HgTe, обладающих чувствительностью в средневолновом ИК-диапазоне при комнатной температуре.

1. Синтез и исследование ККТ на основе HgTe

Синтез квантовых точек халькогенидов ртути осуществлялся по методикам, разрабо-

танным на основе подходов, описанных в литературе для ККТ теллурида ртути [17–20].

ККТ HgTe синтезировали по следующей методике. К 60 мг HgCl₂ в круглодонной трехгорлой колбе добавляли 8 мл олеиламина и нагревали при температуре плюс 100 °С в течение 1 часа в атмосфере аргона до образования гомогенного раствора прекурсора ртути. 0,2 мл триоктилфосфин теллурида в триоктилфосфине (1 М) был быстро добавлен с помощью шприца к раствору прекурсора ртути в инертной атмосфере при температуре плюс 100 °С, эта же температура удерживалась в течение последующих 15 мин. Реакцию останавливали добавлением следующей смеси, состоящей из 16 мл тетрахлорэтилена (ТСЕ), 1 мл 1-октантиола и 1,5 мл триоктилфосфина (ТОФ) к исходной реакционной смеси и одновременным охлаждением до комнатной температуры посредством ледяной бани.

Исследование спектральных характеристик ККТ проводили с помощью ИК-Фурье спектрометра (Spectrum 100, Perkin Elmer) с приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), для этого суспензию синтезированных ККТ наносили на поверхность германиевого кристалла приставки МНПВО и после испарения растворителя записывали спектр.

По данным ИК-спектроскопии максимум поглощения синтезированных ККТ HgTe приходился на длину волны 3,1 мкм (рис. 1).

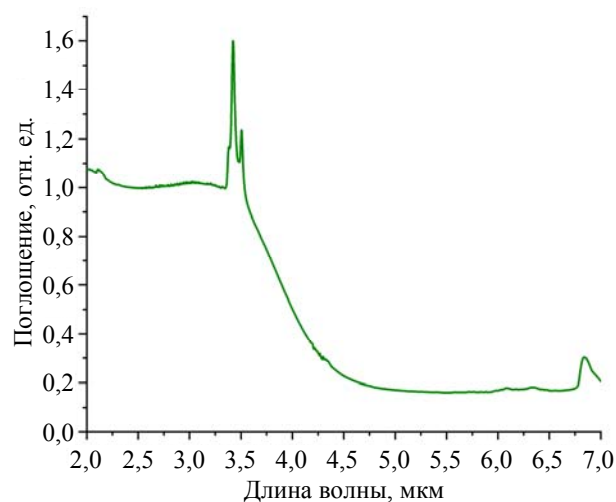


Рис. 1. ИК-Фурье спектр синтезированных ККТ HgTe с экситонным пиком около 3,1 мкм

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) средний размер ККТ HgTe составляет около 10 нм, при этом как

видно из типичного изображения ПЭМ приведенного на рисунке 2, полученные ККТ имеют достаточно узкое распределение по размерам, что коррелирует с формой пика поглощения.

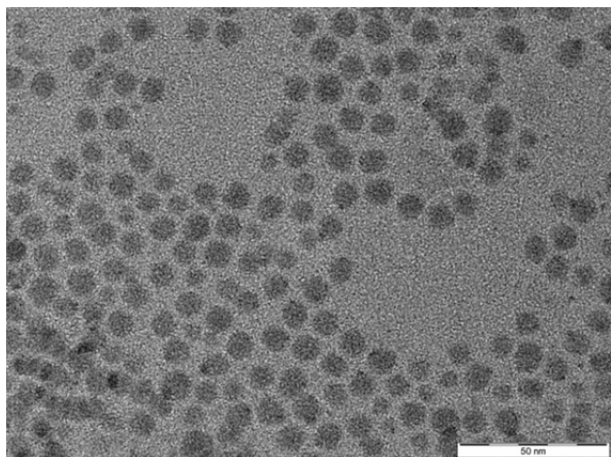


Рис. 2. Изображение, синтезированных ККТ HgTe (экситонный пик поглощения 3,1 мкм), полученное методом ПЭМ

Свежесинтезированный раствор коллоидных квантовых точек в объеме 2 мл помещали в стеклянную пробирку, разбавляли осадителем (метанол) в отношении 2:3 по объёму, и затем центрифугировали при 3500 об/мин в течение 15 минут после декантации растворителя и осадителя в пробирке оставался осадок квантовых точек, который затем растворялся в 0,5 мл нового растворителя (тетрахлорэтилен). Данная процедура повторялась ещё раз, при необходимости, с использованием другого осадителя (ацетонитрил).

При проведении выделения ККТ HgTe было обнаружено, что после первого переосаждения в атмосфере аргона ККТ не диспергируются в ТХЭ без применения вспомогательных средств (ультразвуковое воздействие или высокоинтенсивное перемешивание). Проведение выделения на воздухе ККТ HgT, напротив не требовало дополнительных воздействий и в дальнейшем УЗ-обработка использовалась в целях повышения однородности суспензии.

2. Изготовление фоторезисторов на основе ККТ HgTe

Резисторные площадки представляют собой структуру из проводящих встречно-штыревых металлических контактов с шириной гребенок 10 мкм, расположенных на расстоянии 10 мкм друг от друга, выполненных из золота толщиной 100 ± 10 нм с адгезионным

подслоем титана с толщиной 20 ± 2 нм. Рисунок металлизации создается термическим напылением на поверхность оксидированной (SiO_2 толщиной 330 ± 15 нм, метод PECVD) кремниевой пластины. На одном модуле располагается 4 резисторных площадки. Габаритные размеры одиночного модуля составляют 10×10 мм. Модули изготавливались групповым способом на пластине кремния диаметром 100 мм, после чего разрезались на одиночные модули и отмывались согласно вышеприведенной методике.

Фоточувствительные слои наносились на область гребенчатых электродов, при этом периферийные области фотосенсорных модулей (2,5–3 мм по периметру) маскировались при помощи клейкой ленты, таким образом, чтобы защитить области контактных площадок и неокисленные торцы кремниевой подложки от попадания ККТ. После формирования фотосенсорной структуры клейкую ленту удаляли с поверхности фотосенсорных модулей.

Для изготовления образцов использовался метод центрифугирования суспензий ККТ на подложки (спинкоутинга), каждый слой был получен при одном и том же режиме: вращение на скорости 2500 об/мин в течение 35 секунд. Все процессы нанесения слоёв ККТ и их химической обработки проводились в перчаточном боксе в атмосфере аргона (аргон высокой чистоты не хуже категории качества «ВЧ 5.5», допустимое содержание кислорода и влаги не более 10 ppm).

Поскольку подвижность носителей заряда в слоях HgTe, модифицированных различными лигандами, возрастает в ряду $\text{SCN}^- < 1\text{-октантиол} < \text{Cl}^- < 1\text{-бутантиол} < 1,4\text{-бензедитиол} < 1,2\text{-этандитиол} < \text{As}_2\text{S}_3 < \text{S}^2$ [21], нами был выбран 1,2-этандитиол для создания фото-резисторов.

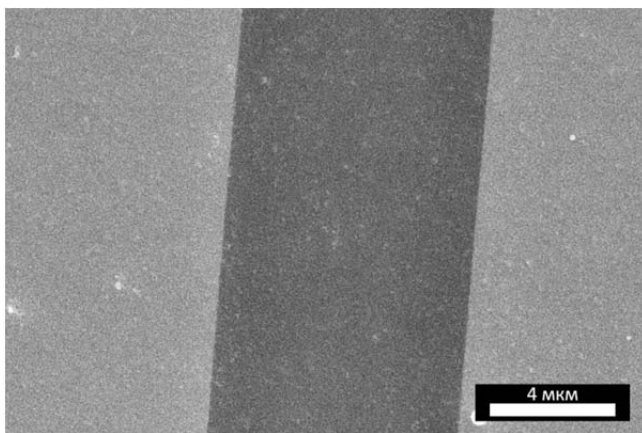
Для модификации поверхности слоёв ККТ путём замещения исходных длинноцепочечных лигандов на 1,2-этандитиол использовали следующую методику:

– Перед процедурой нанесения слоёв и обмена лигандов проводилась подготовка раствора, содержащего этандитиол-1,2 (EDT), HCl и изопропанол в отношении объемов 1:1:100.

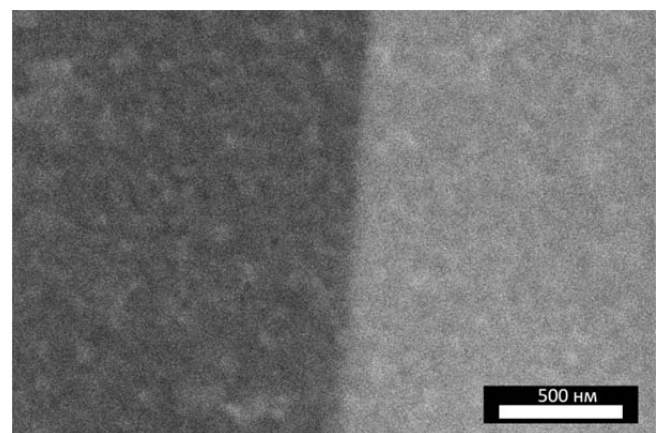
– Образец помещался в специализированную центрифугу для формирования покрытий, запускалась программа центрифугирования, после чего сверху сплошным

потоком наносилось 50 мкл коллоидного раствора квантовых точек. При завершении первого цикла центрифугирования запускался следующий и таким же образом наносился раствор EDT/HCl/изопропанол. Затем для удаления остатков лигандов от предыдущего этапа запускался очередной цикл центрифугирования с нанесением на образец 50 мкл чистого изопропанола. Данная последовательность повторялась вплоть до достижения необходимой толщины слоя ККТ.

– Изготовленные образцы сушились в течение не менее 10 часов под вакуумом (0,1 МПа).



а)



б)

Рис. 3. СЭМ изображение области между встречно-штыревыми контактами (а), темная область не покрыта золотом; Область на границе электрода (б) слоя ККТ HgTe

Скол фоторезистивной структуры поперёк встречно-штыревых электродов приведен на рисунке 4. Можно заключить, что на поверхности подложки сформирован конформный слой сплошной слой ККТ толщиной от 130 до 160 нм.

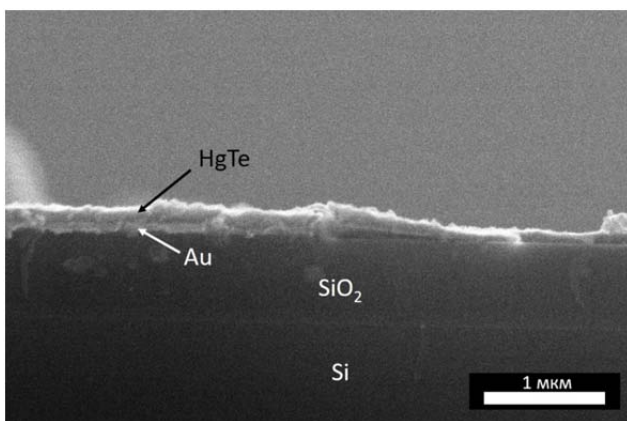


Рис. 4. СЭМ изображение поперечного скола области между встречно-штыревыми контактами с нанесённым слоем ККТ HgTe

3. Исследование слоёв ККТ HgTe и фотосенсорных свойств фоторезисторов на их основе

Анализ изображений сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для поверхности слоя ККТ теллурида ртути, полученного по методике слоя ККТ HgTe на поверхности фотосенсорного модуля показывает, что в области формирования фоторезистора (между встречно-штыревыми электродами) сформирован сплошной однородный слой (рис. 3а), разрывы на границе металл контакта/подложка отсутствуют (рис. 3б).

По результатам энергодисперсионного EDX анализа соотношение Hg : Te в изготовленных пленках ККТ теллурида ртути составляет 1,3 : 1, что в целом характерно для ККТ полученных таким способом.

Исследование зависимости относительной спектральной чувствительности проводили на специализированной установке на базе ИК-Фурье спектрометра Bruker Vertex 80, аналогично [22]. В качестве источника засветки в данной установке используется глобар, который в комбинации с оптической системой обеспечивает измерение спектральной характеристики фотоприемников в диапазоне от 1,2 до 25,0 мкм. По результатам исследования фоторезистор на основе ККТ HgTe продемонстрировал фоточувствительность в диапазоне от 1,4 до 4,2 мкм (рис. 5). При этом на графике относительной спектральной зависимости чувствительности наблюдаются два локальных максимума 1,95 мкм и 3,04 мкм.

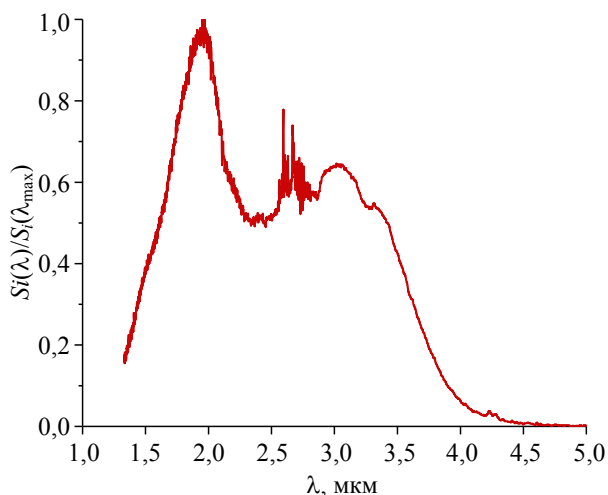


Рис. 5. График относительной спектральной чувствительности изготовленного фоторезистора на основе ККТ HgTe

Заключение

Синтезированы ККТ на основе HgTe, имеющие оптическое поглощение в диапазоне от 3 до 5 мкм. Полученные ККТ охарактеризованы методами ИК-Фурье спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Разработаны методики изготовления слоёв ККТ и фоторезисторов на их основе. Изготовлены слои ККТ на тестовых подложках и фоторезисторы на разработанных специализированных фотосенсорных модулях.

Полученные слои ККТ исследованы методами атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной, энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Фазовый состав ККТ изучался с применением дифракционных методов.

Экспериментально показано, что изготовленные на основе синтезированных ККТ HgTe фоторезисторы имеют чувствительность в коротковолновом и средневолновом ИК-диапазоне при комнатной температуре.

Работа выполнена при поддержке
Министерства науки и высшего образования
Российской Федерации в рамках соглашения
№ 075-03-2024-117 от 17.01.2024 г.
(проект № FSMG-2022-0034).

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов В. С., Пономаренко В. П., Попов С. В. / Успехи прикладной физики. 2022. Т. 10. № 2. С. 144–169. <https://doi.org/10.51368/2307-4469-2022-10-2-144-169>
<https://doi.org/10.3390/s23177564>

2. Rogalski A. Infrared and Terahertz Detectors, Third Edition. – CRC Press, 2019.
3. Rogalski A., Kopytko M., Hu W., Martyniuk P. / Sensors. 2023. Vol. 23. P. 7564.
4. Пономаренко В. П., Попов В. С., Шуклов И. А. и др. / Успехи химии. 2024. Т. 93. С. RCR5113. <https://doi.org/10.59761/RCR5113>
5. Попов В. С., Пономаренко В. П., Попов С. В. / Прикладная физика. 2023. № 6. С. 45–53. <https://doi.org/10.51368/1996-0948-2023-6-45-53>
6. Gréboval C., Darson D., Parahyba V. et al. / Nanoscale. 2022. Vol. 14. P. 9359–9368. <https://doi.org/10.1039/D2NR01313D>
7. SWIR VISION Acuros® GO. 2024. <https://www.swirvisionsystems.com/acuros-go-camera/>
8. Emberion VS20 Vis-SWIR Camera Series. 2023. <https://www.emberion.com/products/vs20-vis-swir-camera/>
9. Malinowski P., Pejovic V., Bentell J., et al. Augmented Vision Enabled by Imagers Based on PbS Quantum Dots. In: Lectures. AMA Service GmbH. – Wunstorf, Germany. 2023. P. 121–122.
10. Steckel J. S., Josse E., Pattantyus-Abraham A. G. et al. / IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). – San Francisco. 2021. P. 23.4.1–23.4.4.
11. Liu J., Liu P., Chen D., et al. / Nat Electron. 2022. Vol. 5. P. 443–451. <https://doi.org/10.1038/s41928-022-00779-x>
12. Попов В. С., Пономаренков В. П., Демкин Д. В. и др. / Доклады РАН. Сер. Физика. Технические науки. 2023. Т. 511. С. 78–82. <https://doi.org/10.31857/S2686740023040120>
13. Zemel J. N., Jensen J. D., Schoolar R. B. / Phys. Rev. 1965. Vol. 140. P. A330–A342. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A330>
14. Rath S., Sahu S. N. / J. Metastable Nanocrystalline Mater. 2005. Vol. 23. P. 125–128. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMNM.23.125>
15. Luo Y., Tan Y., Bi C., et al. / APL Photonics. 2023. Vol. 8. <https://doi.org/10.1063/5.0145374>
16. Tang X., Ackerman M. M., Guyot-Sionnest P. / ACS Nano. 2018. Vol. 12. P. 7362–7370. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b03871>
17. Goubet N., Jagtap A., Livache C. et al. / J. Am Chem. Soc. Vol. 140. P. 5033–5036. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02039>
18. Livache C., Martinez B., Goubet N. et al. / Nat Commun. (2019). Vol. 10. P. 2125. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10170-8>
19. Keuleyan S., Kohler J., Guyot-Sionnest P. / J. Phys. Chem. C. 2014. Vol. 118. P. 2749–2753. <https://doi.org/10.1021/jp409061g>
20. Milenkovich T., Shuklov I. A., Mardini A. A., Popov V. S. Study of Photoresistor Fabrication Based on Mercury Chalcogenides Applying Various Ligand Exchanges. In: IOCN 2023. – MDPI, Basel Switzerland. 2023. P. 21.
21. Martinez B., Livache C., Goubet N. et al. / J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122. P. 859–865. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09972>
22. Chen M., Hao Q., Luo Y., Tang X. / ACS Nano. 2022. Vol. 16. P. 11027–11035. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c03631>

Room temperature SWIR and MWIR photosensitivity of HgTe based CQDs photoresistor

V. S. Popov^{1,2}, T. Milenkovich¹, K. T. Khakimov¹, T. V. Koroleva¹, A. D. Deomidov², R. V. Davletshin², K. A. Khamidullin², O. A. Saptsova¹, V. O. Yakovlev¹, I. A. Shuklov¹, A. A. Koronov¹, A. V. Egorov² and V. P. Ponomarenko^{1,2}

¹ Moscow Institute of Physical and Technical
9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia

² Orion R&P Association, JSC
9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia
E-mail: popov.vs@mipt.ru

Received 12.11.2024; revised 27.11.2024; accepted 12.12.2024

The study of colloidal quantum dots (CQD) based mid-wave IR photosensors (MWIR) fabrication methods for creating inexpensive photodetector arrays is one of the most pressing problems in modern photosensorics. HgTe CQDs were synthesized, photoresistors were manufactured, and photosensor characteristics were studied, including the spectral dependence of short-wave and mid-wave IR sensitivity at room temperature.

Keywords: photosensor; MWIR; IR array; colloidal quantum dots; CQD.

REFERENCES

1. Popov V. S., Ponomarenko V. P. and Popov S. V., J Commun. Technol. Electron. **67**, 1152–1174 (2022). doi: 10.1134/S1064226922090133
2. Rogalski A., Infrared and Terahertz Detectors, Third Edition. CRC Press, 2019.
3. Rogalski A., Kopytko M., Hu W. and Martyniuk P., Infrared HOT Photodetectors: Status and Outlook. Sensors **23**, 7564 (2023). <https://doi.org/10.3390/s23177564>
4. Ponomarenko V. P., Popov V. S., Shuklov I. A. et al., Russ. Chem. Rev. **93**, RCR5113 (2024). doi: 10.59761/RCR5113
5. Popov V. S., Ponomarenko V. P. and Popov S. V., Applied Physics, № 6, 45–53 (2023). <https://doi.org/10.51368/1996-0948-2023-6-45-53>
6. Gréboval C., Darson D., Parahyba V. et al., Nanoscale **14**, 9359–9368 (2022). <https://doi.org/10.1039/D2NR01313D>
7. (2024) SWIR VISION Acuros® GO. <https://www.swirvisionsystems.com/acuros-go-camera/>
8. (2023) Emberion VS20 Vis-SWIR Camera Series. <https://www.emberion.com/products/vs20-vis-swir-camera/>
9. Malinowski P., Pejovic V, Bentell J, et al., Augmented Vision Enabled by Imagers Based on PbS Quantum Dots. In: Lectures. AMA Service GmbH, Wunstorf, Germany, pp 121–122 (2023).
10. Steckel J. S., Josse E., Pattantyus-Abraham A. G. et al., 1.62 μm Global Shutter Quantum Dot Image Sensor Optimized for Near and Shortwave Infrared. In: 2021 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). IEEE, pp. 23.4.1–23.4.4 (2021)
11. Liu J., Liu P., Chen D., et al. Nat Electron **5**, 443–451 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41928-022-00779-x>
12. Popov V. S., Ponomarenko V. P., Dymkin D. V. et al. Dokl. Phys. **68**, 233–236 (2023). doi: 10.1134/S1028335823070066
13. Zemel J. N., Jensen J. D. and Schoolar R. B., Phys. Rev. **140**, A330–A342 (1965). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A330>

14. Rath S. and Sahu S. N., *J Metastable Nanocrystalline Mater* **23**, 125–128 (2005).
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMNM.23.125>
15. Luo Y., Tan Y., Bi C. et al., *APL Photonics* **8** (2023). <https://doi.org/10.1063/5.0145374>
16. Tang X., Ackerman M. M. and Guyot-Sionnest P., *ACS Nano* **12**, 7362–7370 (2018).
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b03871>
17. Goubet N., Jagtap A., Livache C. et al., *J Am Chem Soc.* **140**, 5033–5036 (2018).
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b02039>
18. Livache C., Martinez B., Goubet N. et al. *Nat. Commun.* **10**, 2125 (2019).
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-10170-8>
19. Keuleyan S., Kohler J. and Guyot-Sionnest P., *J. Phys. Chem. C* **118**, 2749–2753 (2014).
<https://doi.org/10.1021/jp409061g>
20. Milenkovich T., Shuklov I. A., Mardin A. A. and Popov V. S. Study of Photoresistor Fabrication Based on Mercury Chalcogenides Applying Various Ligand Exchanges. In: *IOC/N 2023*. MDPI, Basel Switzerland, pp. 21.
21. Martinez B., Livache C., Goubet N., et al., *J. Phys. Chem. C* **122**, 859–865 (2018).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09972>
22. Chen M., Hao Q., Luo Y. and Tang X., *ACS Nano* **16**, 11027–11035 (2022).
<https://doi.org/10.1021/acsnano.2c03631>