

## Влияние лигандов на фотопроводимость нанопластин HgTe

© П.С. Парфенов<sup>1</sup>, Я.В. Гриневич<sup>1</sup>, А.В. Соколова<sup>1</sup>, А.А. Бабаев<sup>1</sup>, И.Д. Скурлов<sup>1</sup>, С.А. Черевков<sup>1</sup>,  
И.Е. Колесников<sup>2</sup>, А.П. Литвин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО, Центр „Информационные оптические технологии“,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Ресурсный центр „Оптические и лазерные методы исследования вещества“,  
198504 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: qrspeter@gmail.com

Поступила в редакцию 18.07.2022 г.

В окончательной редакции 17.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Полупроводниковые коллоидные нанопластины, способные эффективно поглощать видимое и инфракрасное оптическое излучения, являются новым и перспективным классом материалов для создания фотоприемных устройств. В настоящей работе исследуется фотопроводимость полупроводниковых нанопластин HgTe с лигандами 1,2-этандитиола и тетрабутиламмония йодида. Показано, что выбор лигандов является ключевым фактором для достижения высокой чувствительности. Так, при использовании в качестве лигандов молекул 1,2-этандитиола чувствительность фотопроводимости достигает значения 0.995, а удельная обнаружительная способность —  $1.2 \cdot 10^9$  J.

**Ключевые слова:** ИК, фотодетекторы, обнаружительная способность, EDT, TBAI.

DOI: 10.21883/OS.2022.11.53785.3871-22

### Введение

Лучшие инфракрасные фотодетекторы, спектрометры и матрицы изображений в настоящее время производятся на монокристаллах InGaAs, InSb, InAsSb и HgCdTe, а также на эпитаксиальных сверхрешетках. Эти материалы используются для всех областей ИК спектра: ближний ИК (SWIR, 1–2.5 μm), средний (MWIR, 3–5 μm) и дальний ИК (LWIR, 8–12 μm) и применяются в SWIT тепловизорах для дальнего обнаружения, в MWIR тепловизорах для обнаружения людей и животных и в MWIR спектроскопии для обнаружения парниковых газов, загрязнителей, а также мониторинга сельскохозяйственных культур [1,2].

Примерами новых материалов ИК диапазона являются коллоидные нанокристаллы (НК) InAs, PbS и PbSe. Они привлекли широкое внимание благодаря превосходным оптическим свойствам, простоте в обращении, механической гибкости и регулируемым размерами диапазоном оптического поглощения. В последние годы большое внимание уделяется коллоидным НК на основе теллурида ртути (HgTe), поглощение которых в зависимости от диаметра может простирается от двух до десятков мкм [1,3], а также нанопластинам (НП) на основе теллурида ртути. Основными отличиями в оптических свойствах НП от НК являются меньшая длина волны поглощения (вследствие более сильного конфайнмента), в разы более узкая полоса фотолуминесценции, поскольку у НП отсутствует неоднородное уширение, вызванное разбросом по размерам, а также значительно меньшая постоянная времени затухания фотолуминесценции, вы-

званная большой силой осциллятора [4] — что является преимуществом при создании светодиодов. Для сдвига поглощения в ИК диапазон используется, например, наращивание слоев CdS [5] или легирование. С другой стороны, область поглощения НП HgTe находится в более освоенном ближнем ИК диапазоне, где возможна работа детекторов без охлаждения. Кроме того, размеры НП могут достигать нескольких микрометров, что востребовано при изготовлении фотодетекторов на базе полевых транзисторов [5].

НП HgTe могут использоваться как фотоспротивления, фототранзисторы и фотодиоды [1,6]. Устройство фотодетектора на основе фотоспротивления — простейшее по реализации и по описанию процесса работы. Кроме этого, свойство фотопроводимости лежит и в основе работы фототранзисторов. По этой причине был проведен анализ именно фотопроводимости НП HgTe как базовое исследование их электрооптических свойств. Помимо прочего, анализ фотоспротивления может предоставить информацию о поведении носителей зарядов в слое НП. Выбор лигандов — самый важный шаг при создании устройств на основе НП и НК [1], однако на сегодняшний день влияние лигандов на оптические и электрические свойства НП ИК диапазона практически не исследовано. Поэтому в работе мы рассмотрели влияние двух типов лигандов, 1,2-этандитиола (EDT) и тетрабутиламмония йодида (TBAI). Эти лиганды широко применяются в солнечных элементах на основе нанокристаллов PbS/PbSe [7], благодаря чему накоплен большой опыт их применения. Они короткие и обеспечивают транспорт заряда через слой кристаллов [8],

а также они являются одними из основных лигандов для фотодетекторов на основе нанокристаллов для ИК диапазона [9]. EDT известен тем, что обеспечивает лучшую проводимость и является фактически стандартным лигандом для нанокристаллов, а ТВАИ, являясь атомным лигандом, обеспечивает наименьшее расстояние между нанокристаллами и образует на поверхности защитный слой йодидов. При этом EDT хорошо показал себя в опытах с НК HgTe [10].

## Описание исследуемых веществ

НП HgTe были получены методом полного катионного обмена из НП CdTe. Исходные НП CdTe были синтезированы по методу, приведенному в работе [11]. Для проведения катионного обмена безводный ацетат ртути растворялся в триоктиламине, а в качестве солибилизатора использовалась олеиновая кислота. Для проведения катионного обмена 150  $\mu$ l исходного раствора нанопластинок CdTe помещаются в центрифужную пробирку с дальнейшим разбавлением растворов толуолом до 15 ml. После этого добавляется 350  $\mu$ l ацетата ртути в триоктиламине (концентрация 8 mg/ml) и раствор перемешивается 18 min. После окончания замещения в пробирку добавляются 300  $\mu$ l олеиновой кислоты, затем раствор дополнительно перемешивается еще 5 min, после чего центрифугируется и НП перерастворяются в толуоле. Спектры поглощения и люминесценции, полученные на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 и спектрофлуориметре Cary Eclipse, соответственно приведены на рис. 1. На спектре поглощения НП HgTe видны два локальных максимума, соответствующих двум экситонным состояниям: „легкая дырка–электрон“ (на длине волны 700 nm) и „тяжелая дырка–электрон“ (на длине волны 820 nm). Максимум люминесценции приходится на длину волны 830 nm, ширина полосы 35 nm, намного меньше ширины полосы люминесценции нанокристаллов ИК диапазона, таких как PbS. Кинетика затухания фотолюминесценции (рис. 2) измерена в режиме время-коррелированного счета единичных фотонов на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) с использованием светоизлучающего диода длиной волны 625 nm и длительностью импульса  $\sim$  1 ns. При аппроксимации триэкспоненциальной функцией усредненное время затухания, рассчитанное по формуле  $\tau_{avg} = \sum_i A_i \tau_i^2 / \sum_i A_i \tau_i$ , где  $A$  — амплитуда  $i$ -й компоненты распада,  $\tau$  — время затухания  $i$ -й компоненты распада [12], составило 30 ns, что согласуется с данными, приведенными в работе [13] и значительно меньше времен порядка сотни наносекунд, характерных для НК HgTe [14].

Размеры НП HgTe по данным исследования на электронном микроскопе составили от 100 до 250 nm в длину и 50–120 nm в ширину, пример изображения НП приведен на рис. 3. Толщина НП HgTe, исходя из оптических свойств исходных НП CdTe, составляет около 2 nm, поскольку длина волны максимума по-

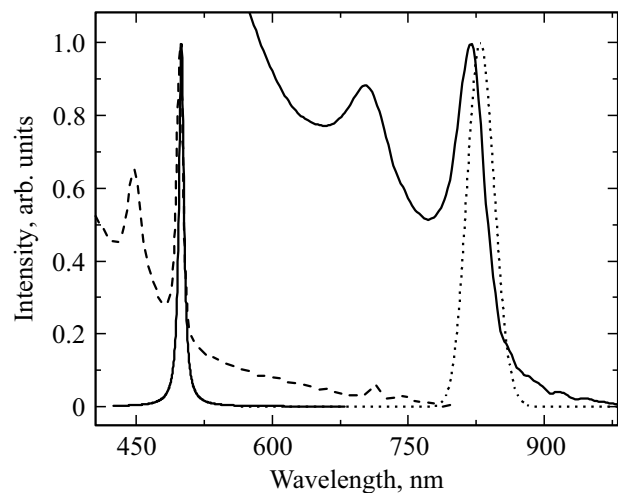


Рис. 1. Спектры поглощения (сплошные линии) и фотолюминесценции (штриховые линии) растворов НП CdTe (слева) и НП HgTe (справа).

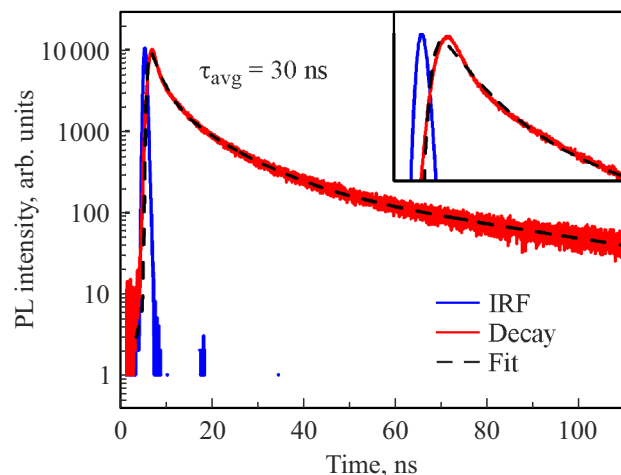
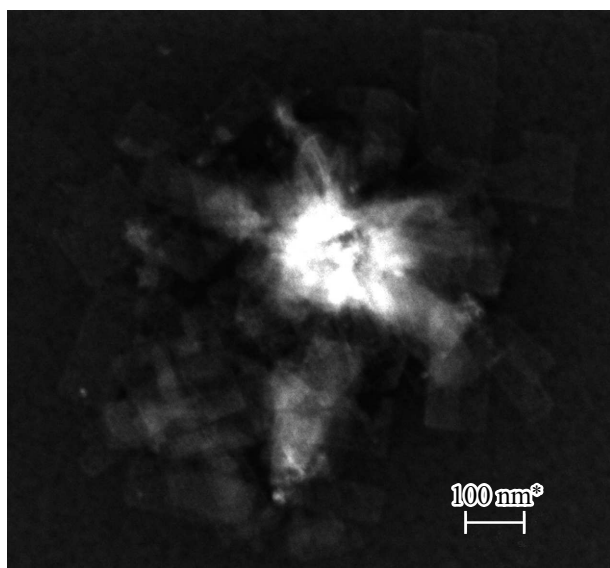


Рис. 2. Кривые затухания фотолюминесценции НП HgTe и аппроксимация триэкспоненциально-затухающей функцией (штриховая линия).

глошения перехода „тяжелая дырка–электрон“ для НП CdTe составляет 500 nm или 2.5 eV, что и соответствует 6 монослоям CdTe или 1.94 nm [11].

## Используемое оборудование

Исследование фотопроводимости проведено с помощью источника-измерителя Keithley 2636B, стеклянных подложек Ossila с предварительно нанесенным на них проводящим слоем ИТО, образующим каналы шириной 30 nm и длиной 50  $\mu$ m, и симулятором солнечного света на базе ксеноновой лампы с фильтром AM1.5, обеспечивающим равномерное освещение с интенсивностью 1000 W/m<sup>2</sup>. Толщина слоев оценивалась с помощью атомно-силового микроскопа Solver PRO-M (NT-



**Рис. 3.** Изображение НП HgTe, полученное в сканирующем электронном микроскопе Zeiss Merlin. Длина метки 100 nm. Низкий контраст объясняется малой толщиной пластин.

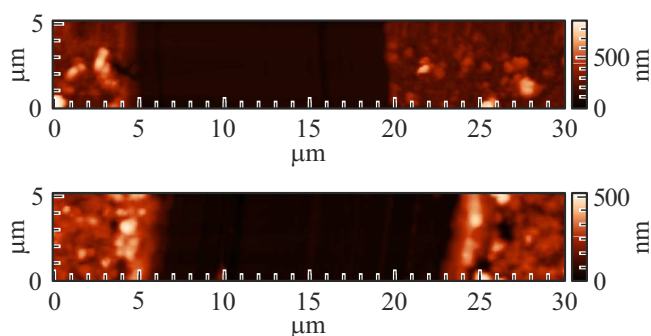
MDT). В качестве источника монохроматического излучения использовался гелий-неоновый лазер ГН-15-1, определение мощности лазера проводилось с помощью измерителя мощности Thorlabs PM100D/S130C.

### Процедура изготовления образцов

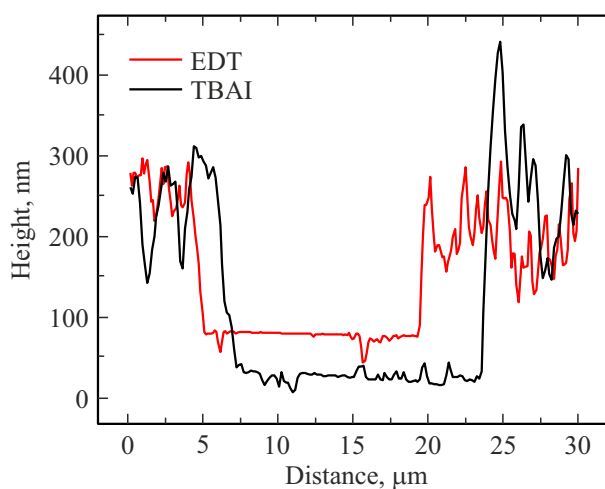
Пленки НП HgTe наносились методом нанесения на вращающуюся подложку (spin-coating) с последующей заменой исходных лигандов олеиновой кислоты на EDT и TBAI. Для этого полученный раствор НП в толуоле наносился на вращающуюся подложку в объеме 30  $\mu\text{l}$  при скорости вращения  $2000 \text{ min}^{-1}$ . После этого на 30 s на сформированный слой НП наносился раствор соответствующих лигандов (раствор 0.2 vol.% в ацетонитриле), после чего образец раскручивался до скорости  $2000 \text{ min}^{-1}$ . Далее образец промывался ацетонитрилом — он также наносился на 30 s, и затем подложка раскручивалась опять. Производилось по 5 нанесений для получения толщины слоя  $\sim 150 \text{ nm}$ , после чего с помощью бритвы наносились царапины, необходимой для оценки толщины слоя. Изображения, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, приведены на рис. 4. Типичные профили рельефа царапины на поверхности образцов приведены на рис. 5, толщина образцов НП HgTe с лигандами EDT составила 100–150 nm, а толщина образцов НП HgTe с лигандами TBAI составила 150–200 nm.

### Исследование фотопроводимости

Для исследования реакции на свет исследовано по пять образцов с обоими типами лигандов. Усредненные



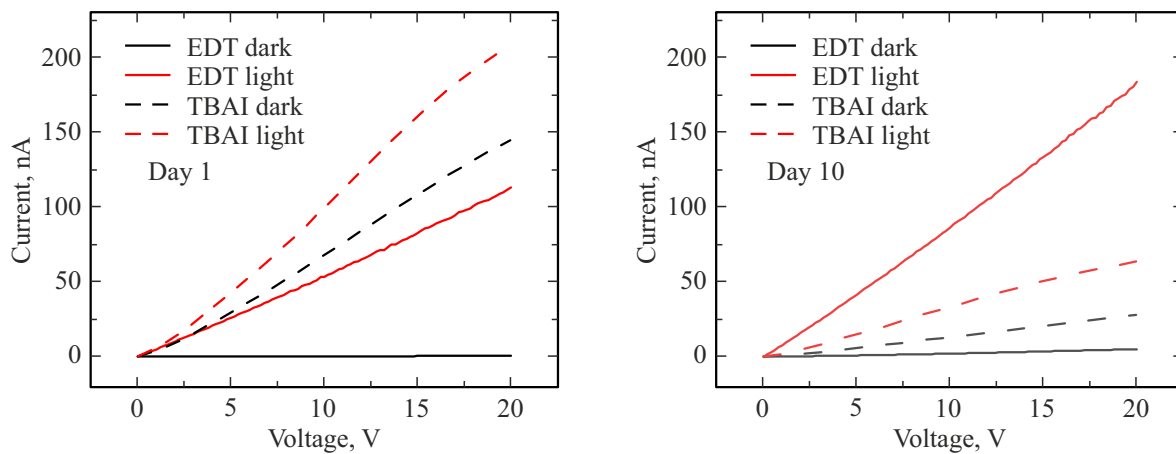
**Рис. 4.** Изображения топографии рельефа поверхности образцов НП HgTe с лигандами EDT (вверху) и TBAI (внизу), полученные с помощью атомно-силового микроскопа.



**Рис. 5.** Типичный профиль поверхности образцов НП HgTe с лигандами EDT и TBAI, полученные с помощью атомно-силового микроскопа.

вольтамперные характеристики (ВАХ) образцов с лигандами обоих типов в темноте и на свету (при освещении симулятором солнечного света) приведены на рис. 6 (слева). ВАХ близки к линейным, что говорит об отсутствии контактного сопротивления или насыщения. Среднее значение силы тока для образцов с лигандами EDT в темноте и на свету составило 0.6 nA и 113 nA при напряжении 20 V соответственно. Эта реакция на свет выражена сильнее, чем у образцов с лигандами TBAI — у них средний ток при напряжении 20 V составил 146 nA и 208 nA в темноте и на свету соответственно.

При сопоставлении характеристик детекторов в первую очередь сравнивается чувствительность (эффективность преобразования оптической мощности в электрический сигнал), поскольку её значение непосредственно влияет на величину эквивалентной мощности шума NEP. Но сигнал должен учитываться за вычетом темнового тока, не связанного с оптической мощностью. Поэтому для сравнения образцов, отличающихся толщиной, мы рассчитали удельную фотопроводимость  $\Delta\sigma$ ,



**Рис. 6.** Усредненные ВАХ образцов с лигандами EDT и TBAI в темноте и при освещении в первый день (слева) и на десятый (справа).

Характеристики образцов НП HgTe с лигандами EDT и TBAI

Тип лигандов	Удельная темновая проводимость		Удельная фотопроводимость		Чувствительность фотопроводимости	
	$\sigma_0, \mu\text{S/cm}$		$\Delta\sigma, \mu\text{S/cm}$		$S$	
	День 1	День 10	День 1	День 10	День 1	День 10
EDT	0.004	0.34	0.75	0.86	0.995	0.972
TBAI	0.69	0.13	0.3	0.17	0.393	0.560

определяемую как разность световой и темновой удельных проводимостей  $\sigma_L$  и  $\sigma_D$ :

$$\Delta\sigma = \sigma_L - \sigma_D = \Delta G l / (dh),$$

где  $\Delta G$  — разность проводимости на свету и в темноте. При расчете удельной проводимости толщина слоя  $d$  определялась при помощи атомно-силового микроскопа и составила 125 nm для образцов с лигандами EDT и 175 nm для образцов с лигандами TBAI, длина слоя  $l$  соответствует расстоянию между электродами и равна 50  $\mu\text{m}$ , ширина слоя определяется шириной канала на подложке и равна 30 mm. Также рассчитана чувствительность фотопроводимости, определяемая формулой  $S = (I_L - I_D) / I_L$ . Результаты расчета приведены в таблице.

Расчеты показывают высокую фоточувствительность в случае EDT и низкую в случае TBAI как по абсолютному изменению удельной проводимости, так и по относительному изменению тока. Причина видится в том, что в случае пассивации НП молекулами EDT возможно формирование значительного числа дефектных состояний на поверхности НП, вызванного окислением самого EDT и последующим окислением атомов металлов [15]. Эти дефектные состояния снижают проводимость, но под действием света высвобождение захваченных носителей заряда ускоряется и проводимость существенно увеличивается. В случае с TBAI проводимость выше, число

дефектов меньше, и поэтому число активируемых светом состояний и общая реакция на свет хуже (подобное явление наблюдалось в случае НК PbS в работе [16]).

Для исследования стабильности образцов измерения были проведены через 9 дней хранения в инертной среде (сами измерения проводились на открытом воздухе). Результаты приведены на рис. 6 (справа) и в таблице. Для образцов HgTe-EDT темновой ток вырос на два порядка, а световой ток — в полтора раза, в результате относительный параметр, чувствительность фотопроводимости, немного уменьшился, но абсолютный — фотопроводимость — даже вырос. У образцов HgTe-TBAI световой и темновой токи уменьшились в  $\sim 4$  раза, в итоге чувствительность фотопроводимости немного выросла. Но более важный параметр — прирост проводимости — стал меньше почти вдвое. Поэтому ограниченная экспозиция на воздухе может улучшать чувствительность подобных детекторов с использованием лигандов EDT.

### Измерение спектральной чувствительности и удельной обнаружительной способности

Поскольку образец с лигандами EDT обладает лучшей фотопроводимостью и чувствительностью фотопроводимости, мы оценили его спектральную чувствительность

с помощью He-Ne-лазера (ЛГН-15-1 с длиной волны 633 nm и мощностью 15 mW). Лазерное излучение имеет преимущество перед обычными источниками (лампы накаливания, газоразрядные лампы и светодиоды), поскольку почти не требует фокусировки (мы воспользовались только расширением пучка) и позволяет избежать ошибок, связанных с расширителем, нужной части спектра и с неверной оценкой геометрии хода лучей. Поглощение на длине волны 633 nm отличается от такового в локальном максимуме на длине волны 820 nm всего на 15%, что позволяет при соответствующей коррекции получить достоверные результаты. При средней мощности  $1.9 \mu\text{W}$ , попадающей на активную поверхность пиксела (площадью  $1.5 \text{ mm}^2$ ), и при напряжении 20 V средний ток составил 23.7 nA.

Спектральная чувствительность  $R_\lambda = I/W$  на длине волны 633 nm составила 11 mA/W (при 20 V), а удельная обнаружительная способность  $D^* = R_\lambda \sqrt{S/(2qI_D)}$  (где  $q$  — заряд электрона,  $S$  — площадь детектора,  $I_D$  — измеренный выше темновой ток [13]), применяемая для сравнения чувствительности устройств безотносительно к их площади, составила  $1.1 \cdot 10^9 \text{ J}$ , или, с учетом разницы в спектральной чувствительности на длине волны 633 nm и пике поглощения, 12 mA/W и  $1.2 \cdot 10^9 \text{ J}$ .

Эти значения сопоставимы с ИК детекторами на основе НК PbS, приведенными в [17], где они составляют  $R = 7 \text{ mA/W}$  при 10 V и  $D^* \sim 1.7 \cdot 10^9 \text{ J}$ . В сравнении с аналогичными фоторезистивными датчиками на основе НП HgTe, параметры которых приведены в [1], видно, что спектральная чувствительность меньше, но за счет малого темнового тока удельная обнаружительная способность находится примерно на том же уровне. Дальнейшее улучшение параметров фотодетектирования возможно в первую очередь за счет оптимизации технологии формирования тонкой пленки из НП, поскольку именно качество слоя во многом определяет качество детектора на основе коллоидных КТ/НП. Кроме того, подобные типы приемников еще находятся на начальной стадии разработки, и преодолеть разрыв в параметрах с фотоприемниками других типов (например, приведенных в работе [18]) еще предстоит.

## Заключение

В работе исследована фотопроводимость образцов НП HgTe, полученных катионным обменом из НП CdTe, с лигандами EDT и TBAI. Показано, что фоточувствительность слоев НП с лигандами EDT значительно выше, что объясняется большим количеством дефектных состояний и высвобождением захваченных носителей зарядов под действием света. Рассчитаны спектральная чувствительность и удельная обнаружительная способность, полученные результаты демонстрируют значительный потенциал применения НП HgTe для фотодетектирования.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00332-П). И.Д. Скурлов благодарит за поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 20-32-90208). Кинетика затухания фотолуминесценции измерена в ресурсном центре „Оптические и лазерные методы исследования вещества“ при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект № 93021679).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] S. Zhang, Y. Hu, Q. Hao. *Coatings*, **10** (8), 760 (2020). DOI: 10.3390/coatings10080760
- [2] P. Guyot-Sionnest, M.M. Ackerman, X. Tang. *J. Chemical Physics*, **151** (6), 060901 (2019). DOI: 10.1063/1.5115501
- [3] N. Goubet, A. Jagtap, C. Livache, B. Martinez, H. Portalés, X.Z. Xu, R. Lobo, B. Dubertret, E. Lhuillier. *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (15), 5033 (2018). DOI: 10.1021/jacs.8b02039
- [4] A. C. Berends, C. de M. Donega. *J. Physical Chemistry Letters*, **8** (17), 4077 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b01640
- [5] C. Gréboval, E. Izquierdo, C. Livache, B. Martinez, M. Dufour, N. Goubet, N. Moghaddam, J. Qu, A. Chu, J. Ramade, H. Aubin, H. Cruguel, M. Silly, E. Lhuillier, S. Ithurria. *Nanoscale*, **11** (9), 3905 (2019). DOI: 10.1039/C8NR09644A
- [6] C. Livache, E. Izquierdo, B. Martinez, M. Dufour, D. Pierucci, S. Keuleyan, H. Cruguel, L. Becerra, J.L. Fave, H. Aubin, A. Ouerghi, E. Lacaze, M.G. Silly, B. Dubertret, S. Ithurria, E. Lhuillier. *Nano Letters*, **17** (7), 4067 (2017). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b00683
- [7] A. Babaev, P. Parfenov, D. Onishchuk, A. Dubavik, S. Cherevnikov, A. Rybin, M. Baranov, A. Baranov, A. Litvin, A. Fedorov. *Materials*, **12** (24), 4221 (2019). DOI: 10.3390/ma12244221
- [8] S. Ahn, C. Ingrosso, A. Panniello, M. Striccoli, G.V. Bianco, A. Agostiano, G. Bruno, M. L. Curri, O. Vazquez-Mena. *Adv. Electron. Mater.*, **8**, 2100672 (2022). DOI: 10.1002/aelm.202100672
- [9] S.B. Hafiz, M.M. Al Mahfuz, M.R. Scimeca, S. Lee, S.J. Oh, A. Sahu, D.-K. Ko. *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostruct.*, **124**, 114223 (2020). DOI: 10.1016/j.physe.2020.114223.
- [10] M. Chen, X. Lan, X. Tang, Y. Wang, M.H. Hudson, D.V. Talapin, P. Guyot-Sionnest. *ACS Photonics*, **6** (9), 2358 (2019). DOI: 10.1021/acsphotonics.9b01050
- [11] S. Ithurria, M.D. Tessier, B. Mahler, R.P.S.M. Lobo, B. Dubertret, A.L. Efros. *Nature Materials*, **10** (12), 936 (2011). DOI: 10.1038/nmat3145
- [12] J.R. Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy* (Springer, Boston, MA, 1999), ch. 4. DOI: 10.1007/978-1-4757-3061-6\_4
- [13] P. Geiregat, A.J. Houtepen, L.K. Sagar, I. Infante, F. Zapata, V. Grigel, G. Allan, C. Delerue, D.V. Thourhout, Z. Hens. *Nature Materials*, **17** (1), 35 (2018). DOI: 10.1038/nmat5000

- [14] E. Izquierdo, A. Robin, S. Keuleyan, N. Lequeux, E. Lhuillier, S. Ithurria. *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (33), 10496 (2016). DOI: 10.1021/jacs.6b04429
- [15] J.M. Luther, M. Law, Q. Song, C.L. Perkins, M.C. Beard, A.J. Nozik. *ACS Nano*, **2** (2), 271 (2008). DOI: 10.1021/nn7003348
- [16] П.С. Парфенов, Н.В. Бухряков, Д.А. Онищук, А.А. Бабаев, А.В. Соколова, А.П. Литвин. *ФТП*, **56** (2), 236 (2022). DOI: 10.21883/FTP.2022.02.51968.9734
- [17] A. Maulu, J. Navarro-Arenas, P.J. Rodríguez-Cantó, J.F. Sánchez-Royo, R. Abargues, I. Suárez, J.P. Martínez-Pastor. *Nanomaterials*, **8** (9), 677 (2018). DOI: 10.3390/nano8090677
- [18] D. Yang, D. Ma. *Advanced Optical Materials*, **7** (1), 1800522 (2019). DOI: 10.1002/adom.201800522