

# Фотосенсоры на основе коллоидных квантовых точек

В.П.Пономаренко,<sup>a,b</sup> В.С.Попов,<sup>a,b,\*</sup> И.А.Шуклов,<sup>b</sup> В.В.Иванов,<sup>b</sup> В.Ф.Разумов<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Государственный научный центр РФ АО «НПО «Орион»,  
Россия, 111538 Москва, Косинская ул., д. 9

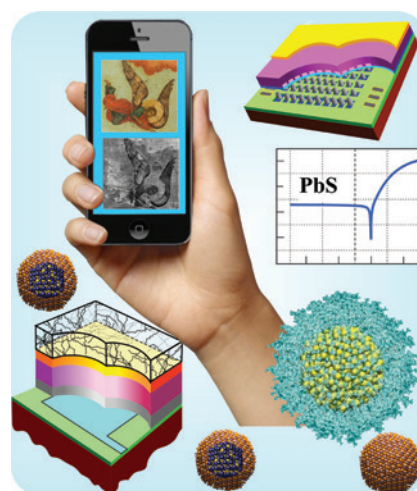
<sup>b</sup> Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),  
Россия, 141701 г. Долгопрудный, Московская область, Институтский пер., д. 9

<sup>c</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук,  
Россия, 142432 г. Черноголовка, Московская область, просп. Академика Семенова, д. 1

Фотосенсорика на основе коллоидных квантовых точек (ККТ) является одним из наиболее динамично развивающихся направлений фотоэлектроники инфракрасного диапазона. Использование коллоидных квантовых точек существенно упрощает изготовление, снижает ограничения на шаг фоточувствительных элементов матриц и удешевляет технологию производства, что способствует широкому внедрению таких ИК-матриц в различные технические системы. Впервые представлен полный обзор архитектур, методов получения и основных свойств фотонных сенсоров на основе коллоидных квантовых точек соединений элементов II, IV и VI групп Периодической таблицы Д.И.Менделеева. Подробно рассмотрены особенности синтеза, роль лигандов и морфологии ККТ при создании фотосенсоров. Рассмотрены структурные схемы фоторезистивных, фотодиодных и фототранзисторных элементов на основе ККТ из HgTe, HgSe, PbS, PbSe, обладающих фоточувствительностью в различных спектральных диапазонах. Приведены основные параметры лучших образцов оптоэлектронных приборов на основе структур из ККТ. Проанализированы ключевые тенденции развития данного направления.

Библиография — 361 ссылка.

**Ключевые слова:** коллоидные квантовые точки, лиганд, Оствальдово созревание, спектральный диапазон, фотодиод, обнаружительная способность.



## Оглавление

1. Введение	1	5.2. Фоторезисторы	17
2. Фотосенсорика на основе полупроводниковых 3D-структур	4	5.3. Фотосенсоры с энергетическими барьерами	19
2.1. Матричные фотосенсоры на основе полупроводниковых 3D-структур. Современный уровень, достоинства и недостатки	4	5.4. Фототранзисторы	28
2.2. Фотосенсорика ближней и коротковолновой части спектра: проблемы и пути их решения	5	6. Методы синтеза и постсинтетической обработки ККТ	34
3. Матричные фотонные сенсоры для ближней и коротковолновой областей спектра на основе коллоидных квантовых точек	7	6.1. Синтетические подходы к получению ККТ	34
4. Электрофизические свойства ККТ и слоев на их основе	11	6.1.1. Прекурсоры халькогенов	35
4.1. Электронное строение ККТ	11	6.1.2. Прекурсоры металлов	36
4.2. Зарядовый транспорт в массивах ККТ	14	6.2. Морфология наночастиц халькогенидов свинца и ртути	36
5. Одно- и малоэлементные фотосенсоры на основе ККТ	16	6.3. Гибридные методики	40
5.1. Материалы ККТ для фотосенсоров	16	6.4. Формирование слоёв ККТ и влияние лигандов	40
		7. Оптоэлектроника на основе матриц из ККТ PbS	42
		8. Заключение	42
		9. Список сокращений и обозначений	43
		10. Литература	44

## 1. Введение

Окружающая среда воспринимается человеком в основном при помощи органов зрения и слуха, при этом 70% информации приходится на зрение. Несмотря на уникальные характеристики человеческого глаза как оптического фотосенсора<sup>1</sup> он способен воспринимать только предме-

ты, изображение которых лежит в сравнительно узком интервале длин волн электромагнитного излучения — от ~0.38 мкм до ~0.72 мкм (видимая область), оставляя за пределами видимости объекты из рентгеновской ( $10^{-6}$ – $10^{-2}$  мкм), ультрафиолетовой (0.1–0.4 мкм) и инфракрасной (0.8–100 мкм) областей электромагнитных колебаний.

Попытки создания устройств, позволяющих обнаруживать и визуализировать источники ультрафиолетового и инфракрасного излучений, особенно активно начавшиеся после второй Мировой войны, привели к становлению нового научного направления, названного оптоэлектроникой, основные этапы развития которого описаны в работах<sup>2–6</sup>. Устройства оптоэлектроники составляют основу приборов ночного видения, систем тепловидения, теплопеленгации, лазерной локации, оптических средств передачи информации и др. Особый интерес представляют исследования и разработки элементной базы современной оптоэлектроники — фотосенсорных устройств, чувствительных в ближней инфракрасной (NIR, 0.8–1.0 мкм), коротковолновой инфракрасной (SWIR, 1.0–3.0 мкм), средневолновой инфракрасной (MWIR, 3–5 мкм), длинноволновой инфракрасной (LWIR, 8–14 мкм), дальней инфракрасной (VLWIR, 14–30 мкм) и сверхдальней инфракрасной (30–100 мкм) областях электромагнитного излучения.

Подходы к созданию фотосенсорных устройств различных. Разработка и выпуск фотосенсоров для интервала длин волн 0.4–0.9 мкм, захватывающего видимый диапазон и ближний инфракрасный диапазон спектра, в подавляющем большинстве ориентированы на вакуумные электронно-оптические преобразователи (ЭОП; в англо-язычной литературе — Image Intensifiers — усилители яркости) с использованием внешней эмиссии электронов, возбуждаемых при поглощении фотонов, сфокусированных ИК-объективом на фотокатоде электронно-оптического преобразователя.<sup>6</sup>

Для областей спектра с длинами волн  $\lambda > 0.9$  мкм разработка фотосенсоров базируется в основном на твердотельной полупроводниковой фотозлектронике, основанной на внутреннем фотоэффекте. В фотонных сенсорах наблюдаемый сигнал является мерой возбуждения падающими фотонами электронной системы полупроводникового материала, из которого состоит фоточувствительная структура. Существует ряд архитектур фотонных чувствительных элементов, на основе которых строятся практически все виды фотосенсоров, используемых как в инфракрасной, так и в ультрафиолетовой и видимой областях электромагнитного излучения. На основе фоторезисторов, как правило, конструируются одноплощадочные и линейчатые фотоприемники с числом элементов не более 200. Известны также примеры матриц фоторезисторов. Например, матричный фоторезистор последнего поколения представляет из себя двумерную матрицу на основе квантовых ям GaAs/AlGaAs (QWIP — Quantum Well Infrared Photodetector), использующую фоторезистивный эффект.<sup>4</sup> Фотодиоды с энергетиче-

ским барьером могут строиться как на гомо- (p-n), так и на гетеропереходах различного типа (P-n, N-p, P-p, n-N), барьерах Шоттки, гомо- и гетеропереходах со структурой p-i-n, структурах с лавинным усилением, бариодных гетеросистемах, инжекционных диодах и т.п. На основе фотодиодов построена большая часть современных двумерных фотонных матричных фотоприемников. В зависимости от требуемой полосы чувствительности, рабочей температуры, быстродействия и др. для изготовления фотонных приемников используются такие материалы, как Ge и Si (в том числе легированные ионами Hg, Au, Zn, B, As, P, Al, In, S, Mg и др.), PbS, PbSe, PbTe, CdS, CdSe, InSb, InP, GaAs, InAs, InGaAs, CdHgTe и др.<sup>7–9</sup> В длинноволновой и дальней ИК-областях кроме фотонных распространены неселективные тепловые (микроболометрические) приемники излучения.<sup>4</sup>

Современный этап развития твердотельной ИК-фотосенсорике связывается с технологиями создания двумерных (матричных) фотоприемных устройств. Их разработка происходит сейчас практически для всех полупроводниковых соединений, проявляющих достаточную фоточувствительность в ультрафиолетовом, ближнем, среднем и дальнем ИК-диапазонах спектра и в терагерцовой (ТГц) области. Такие «смотрящие» матрицы (формата  $N \times N$  для систем без сканирования изображения) и ВЗН-субматрицы (формата  $M \times N$ , где  $M = 2, 4, 8, 12$ , для режима *временной задержки и накопления (ВЗН)* в системах с оптико-механическим сканированием изображения) принято называть вторым поколением приборов твердотельной фотосенсорике.<sup>4</sup>

Успехи, достигнутые в развитии твердотельных полупроводниковых фотосенсоров второго поколения, весьма значительны. Для основных спектральных областей инфракрасного диапазона 0.9–1.7, 3–5, 8–12 мкм, соответствующих «окнам» прозрачности земной атмосферы, к настоящему времени созданы матричные фотосенсоры с числом элементов, превышающим несколько миллионов, форматов  $1280 \times 1024$ ,  $1920 \times 1080$ ,  $2048 \times 2048$ ,  $4096 \times 4096$  (рис. 1).<sup>10, 11</sup> В последнее время особое внимание уделяется развитию многодиапазонных приборов с чувствительностью в нескольких спектральных областях. Исследуются возможности повышения рабочей температуры. Ведутся поиски путей сокращения размеров, веса и энергопотребления фотосенсорных устройств (SWaP-концепция развития: Size-Weight-and-Power).

Вместе с тем, последнее время все яснее стал проявляться ряд недостатков разработанных на сегодня технологий инфракрасной и ультрафиолетовой фотосенсорике, базирующихся на материалах, структурах и подходах твердотель-

**В.П.Пономаренко (V.P.Ponomarenko).** Доктор физико-математических наук, профессор, главный конструктор по программному и перспективному развитию АО «НПО «Орион», заведующий кафедрой физической электроники Московского физико-технического института (МФТИ). E-mail: ogion@ogion-ir.ru  
Области научных интересов: физика твердого тела, фотосенсорика, квантовые точки.

**В.С.Попов (V.S.Popov).** Кандидат химических наук, начальник центра АО «НПО «Орион», заведующий лабораторией Московского физико-технического института (МФТИ).  
E-mail: popov.vs@mipt.ru

Области научных интересов: полупроводниковые 0D-, 1D-, 2D-наноматериалы, фотосенсорика, физико-химия поверхности наноматериалов.

**И.А.Шуклов (I.A.Shuklov).** Dr. rer. nat., ведущий научный сотрудник и доцент Московского физико-технического института (МФТИ).

E-mail: Shuklov.ia@mipt.ru

Области научных интересов: нанохимия, квантовые точки, эффект растворителей, катализ.

**В.В.Иванов (V.V.Ivanov).** Профессор, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, директор Института квантовых технологий МФТИ.

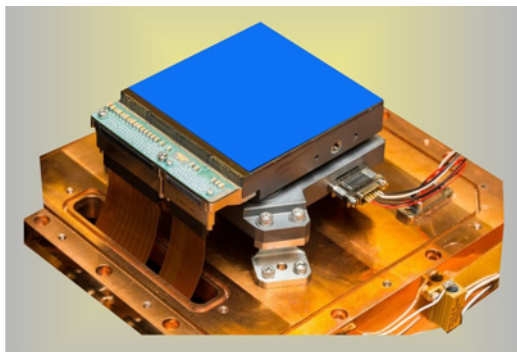
E-mail: ivanov.vv@mipt.ru

Области научных интересов: наноматериалы, химическая физика, печатная электроника, оптоэлектроника, коллоидная фотоника.

**В.Ф.Разумов (V.F.Razumov).** Профессор, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораториями ФИЦ ПХФимХ РАН и МФТИ.

E-mail: razumovvf@list.ru

Область научных интересов: химическая физика.



**Рисунок 1.** Матричный фоточувствительный элемент на основе фотодиодов из  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  ( $\lambda_c = 2.5$  мкм) формата  $4096 \times 4096$  для космического телескопа ‘James Webb’;  $\lambda_c$  — граничная длина волны фоточувствительности.<sup>10</sup>

ной полупроводниковой электроники, которые в ряде задач начинают ограничивать практическое использование созданных фотосенсоров. Сюда в первую очередь относятся сложность технологии объединения матриц фоточувствительных элементов с микроэлектронными схемами считывания фотосигналов, ограничивающая формат и минимальные размеры фоточувствительных элементов, высокая цена исходных полупроводниковых материалов, необходимость использования криогенных рабочих температур, сложное и дорогостоящее технологическое оборудование, приводящие к высокой стоимости конечного изделия. Это стимулирует поиск альтернативных подходов к созданию элементной базы оптоэлектроники, новых фоточувствительных материалов и технологий создания многоэлементных и матричных фотосенсоров ультрафиолетового и инфракрасного диапазонов спектра.

Отличительной чертой последних десятилетий является стремительный рост исследований, направленных на создание фотосенсоров с применением материалов и структур ограниченной размерности. Таковыми могут быть структуры на основе графена, графеноподобных и родственных 2D наноматериалов, «неграфеновых» 2D материалов из элементов IV, V, VI, IIIa групп таблицы Д.И.Менделеева, наноразмерных слоев топологических изоляторов типа теллурида висмута и др.<sup>12–15</sup> Успешно развивается фотосенсорика на основе композиционных сверхрешеток II типа (T2SL — Type-II SuperLattice), представляющих собой чередующиеся наноразмерные слои полупроводников с разной шириной запрещенной зоны ( $\text{InAsSb/InSb}$ ,  $\text{InGaAs/GaAsSb}$ ,  $\text{InAs/GaSb}$ ,  $\text{PbTe/PbS}$ ,  $\text{PbTe/SnTe}$ ).<sup>16</sup> Свойства многих из T2SL структур позволяют избежать ряда недостатков, присущих твердотельной полупроводниковой фотосенсорике на основе объемных 3D-монокристаллов и эпитаксиальных слоев, например, повысить рабочую температуру сенсоров, благодаря существенно меньшим темновым токам.

В последние два десятилетия отчетливо проявилась новая тенденция в области создания фотосенсоров, связанная с применением так называемых коллоидных квантовых точек (ККТ, QD), спектральные свойства которых задаются средним размером наночастиц полупроводника, изменяемого в пределах 2–50 нм. При этом ширина спектра люминесценции отдельно взятой наночастицы при комнатной температуре составляет всего 20–30 нм. Таким образом, достаточно ограниченный набор люминесцентных квантовых точек на основе полупроводников типа  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ ,  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  или  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  легко перекрывают спектральный диапазон от 350 до 3500 нм за счет варьирования их размеров.<sup>17,18</sup>

Зависимость спектрально-люминесцентных свойств ультрадисперсных полупроводников от размера впервые была продемонстрирована в 1981 г. А.И.Екимовым и А.А.Онущенко из Государственного оптического института им. С.И.Вавилова на примере наночастиц  $\text{CuCl}$ , выращенных в многокомпонентных силикатных стеклах в процессе термически инициированного диффузионного фазового распада пересыщенного твердого раствора и теоретически обоснована Ал.Л.Эфросом и А.Л.Эфросом.<sup>19,20</sup> Независимо Луис Брюс получил такую же зависимость для дисперсии  $\text{CdS}$ .<sup>21,22</sup> В течение последующих нескольких лет этот эффект был экспериментально обнаружен и подтвержден на ультрадисперсных частицах целого ряда полупроводников  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ .<sup>23–28</sup> Термин «квантовая точка» (КТ) впервые появился в 1988 г. в работе Рида и соавт.<sup>29</sup> при исследовании электронного транспорта в квазиульмерных полупроводниковых нанокристаллах, где было показано, что электрон в нанокристалле ведет себя как в трехмерной потенциальной яме. Когда размер нанокристалла становится меньше радиуса экситона Бора, непрерывный спектр разрешенных значений энергии носителей зарядов (характерный для зоны проводимости и валентной зоны объемного кристалла) становится дискретным. Размер таких нанокристаллов, состоящих из  $10^3$ – $10^5$  атомов и названных квантовыми точками, оказался лежащим в диапазоне 2–50 нм. Аналогичное размерное квантование энергетического спектра наблюдалось и для нанокристаллов, изготовленных в виде дисперсий наночастиц в органических или водных растворах. Такие нанокристаллы называют коллоидными квантовыми точками.

В 1993 г. Мурей, Норрис и Бавенди предложили простой в исполнении и чрезвычайно эффективный химический метод синтеза квантовых точек, который получил название высокотемпературного коллоидного синтеза (ВТКС).<sup>30</sup> Благодаря этому методу не только открылись новые возможности для исследования ККТ, но стали более понятны и реальные перспективы для их практического использования.

Признанием значимости этого направления исследований и приоритета пионерских работ, положивших начало новой активно развивающейся в настоящее время области фотоники, явилось присуждение в 2006 г. Луису Брюсу, Алексею Екимову и Александру Эфросу премии Роберта Вуда, а в 2008 г. Луис Брюс был удостоен премии Фреда Кавли в номинации нанотехнологий. В 2023 г. Мунги Бавенди, Луис Брюс и Алексей Екимов стали лауреатами Нобелевской премии по химии.

Развиваемый активно в последнее время подход к созданию матричных фотоприемников ИК-диапазона с использованием коллоидных квантовых точек позволяет существенно упростить технологию, снизить ограничения предельного шага фоточувствительных элементов и значительно снизить стоимость матричных фотоприемников.<sup>31,32</sup> Бурное развитие этого направления в последние несколько лет привело к созданию первых серийных матриц и камер на их основе, работающих в спектральном диапазоне от 0.4 до 2.1 мкм.<sup>33–36</sup>

За последние несколько лет вышел ряд обзоров, в целом рассматривающих применение ККТ в широком спектре приложений.<sup>37,38</sup> В обзоре 2023 г. рассмотрены применения ККТ на основе  $\text{PbS}$  в различных областях.<sup>39</sup> Основные достижения в области синтеза ККТ  $\text{PbS}$  и изготовления тонких пленок на их основе рассмотрены в работе W.M.M. Lin с соавт.<sup>40</sup>

Кроме того, опубликован ряд специализированных обзоров, посвященных отдельным вопросам применения ККТ в фотосенсорике. Например, V. Pejovic с соавт. проведен анализ успехов в технологии матриц на ККТ по состоянию на июнь 2022 г.<sup>41</sup> Вопросы применения ККТ для фотосенсорике на основе ККТ PbSe и PbS рассмотрены М.С. Gupta с соавт.<sup>42</sup> и Н. Wu совместно с Z. Ning.<sup>43</sup>

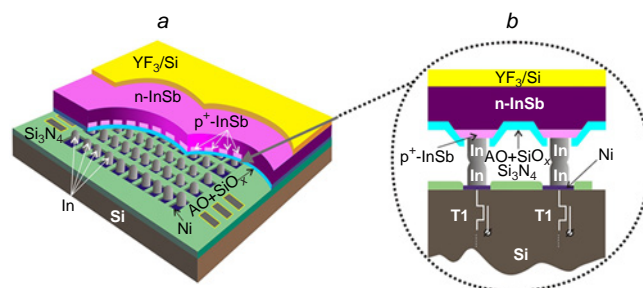
Анализ архитектур фоточувствительных элементов и успехи в фотоэлектронике на основе ККТ по состоянию на начало 2021 г. проведен Пономаренко с соавт.<sup>44</sup>

В настоящем обзоре впервые представлен полный детальный обзор архитектур, методов изготовления и свойств фотонных сенсоров на основе коллоидных квантовых точек из элементов II, IV и VI групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Описаны особенности синтетических подходов, влияние лигандов и морфология ККТ различного состава, применяемых в фотосенсорах. Рассмотрены структурные схемы фоторезистивных, фотодиодных и фототранзисторных элементов с поглощающими слоями на основе коллоидных квантовых точек из HgTe, HgSe, PbS, PbSe для работы в различных спектральных диапазонах, в том числе гибридные, с использованием функциональных слоев из 2D-материалов. Приведены параметры лучших оптоэлектронных приборов на основе структур из коллоидных квантовых точек по состоянию на начало 2024 г. На основе публикаций последних нескольких лет анализируются возможности и тенденции развития фотонных фотосенсоров, созданных с использованием фоточувствительных структур, построенных из коллоидных квантовых точек соединений II–IV–VI групп Периодической системы Д.И. Менделеева, как одного из наиболее новых перспективных направлений развития квантовой фотосенсорике.

## 2. Фотосенсорика на основе полупроводниковых 3D-структур

### 2.1. Матричные фотосенсоры на основе полупроводниковых 3D-структур. Современный уровень, достоинства и недостатки

Создание двумерных (матричных) фотоприемников второго поколения потребовало разработки способов электрического соединения (гибридизации) сотен тысяч и миллионов фоточувствительных элементов из полупроводниковых материалов (рис. 2) с таким же количеством микроэлектронных входных устройств, размещенных в кремниевой сверхбольшой интегральной схеме (СБИС) считывания и предварительной обработки фотосигналов. На рис. 2 в качестве примера приведена схема гибридизации фотодиодной матрицы из антимонида индия и кремниевой СБИС считывания фотосигналов. Разработки гибридной технологии матриц начались во второй половине 1970-х годов и потребовали создания метода выращивания индиевых микроконтактов с дисперсией по размерам и высоте порядка долей микрометра, разработки специального прецизионного оборудования для проведения операции термокомпрессии при соединении матричного массива микроконтактов, расположенного на кремниевой СБИС, с массивом таких же микроконтактов, расположенным на матрице фоточувствительных элементов.<sup>45</sup> Описанные операции гибридизации являются ключевыми для всей матричной фотосенсорике второго поколения. С их использованием реализованы матричные фотонные приемники, в том числе мегапиксельных

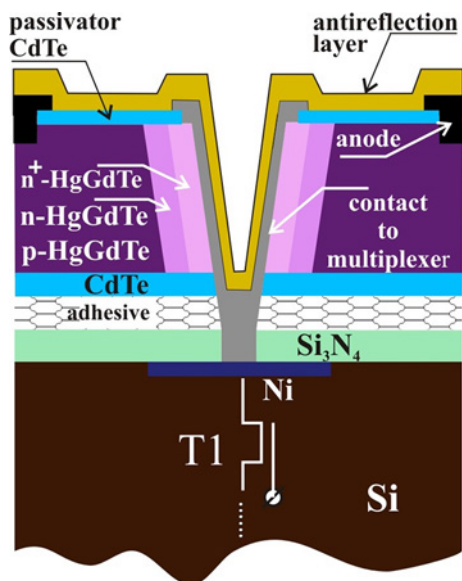


**Рисунок 2.** Гибридизация матрицы фоточувствительных элементов на основе фотодиодов из InSb и матричной СБИС считывания и предварительной обработки фотосигналов из Si с помощью индиевых микроконтактов: (а) гибридизированные матрицы фоточувствительных элементов и Si СБИС; (б) два матричных элемента, электрически соединенные при помощи столбчатых индиевых микроконтактов со входными устройствами СБИС (источники транзисторов T1).

форматов, на основе фотодиодов из InSb (1280×1024, 1920×1536), InGaAs (1280×1024), CdHgTe (2048×2048, 4096×4096), а также многоэлементные матрицы из AlGaN (320×256, 640×512).<sup>11, 12, 46–51</sup> Технология гибридизации существенно влияет на качество фотосенсора, так как дефекты стыковки (нарушение соединения между отдельными столбчатыми контактами матрицы фотодиодов и СБИС из-за их разной высоты, высокое сопротивление в контактном слое и др.) приводят к появлению неработающих фоточувствительных элементов.

Операции гибридизации, проводимые с использованием описанных индиевых микроконтактов, особенно заметно ограничивают характеристики матричных фотосенсоров для ближней и коротковолновой областей спектра 0.7–3.0 мкм. Диаметр столбчатых индиевых микроконтактов с малой дисперсией диаметра и высоты трудно сделать менее 3–5 мкм. Вместе с тем, максимальным шагом фоточувствительных элементов для матриц, работающих в диапазоне спектра 0.4–1.7 мкм, обеспечивающим наилучшее пространственное разрешение оптико-электронной системы, является шаг порядка 2 мкм. Для средневолнового спектрального диапазона 3–5 мкм (MWIR) он должен быть порядка 4 мкм. В начале 2000-х годов при создании лавинных фотодиодов (ЛФД) на основе CdHgTe был разработан способ гибридизации матрицы ЛФД и Si СБИС считывания без использования столбчатых или шаровидных индиевых микроконтактов; он получил название High Density Vertical Integrated Photodiodes (HDVIP).<sup>52</sup> Архитектура лавинного фоточувствительного элемента со структурой p-n-n<sup>+</sup> на основе гетеропары CdTe/HgCdTe, гибридизированного способом HDVIP с входным устройством кремниевой СБИС считывания, показана на рис. 3.<sup>52–54</sup> Диаметр вертикального сквозного отверстия, полученного ионным травлением в CdTe/HgCdTe, составляет около 6 мкм. Однако, вышеописанный способ гибридизации также не обеспечивал требуемого шага фоточувствительных элементов.

Таким образом, разработанная на сегодня гибридизация фотодиодных матриц и электроники считывания фотосигналов при помощи столбчатых микроконтактов или сквозных отверстий (HDVIP-метод) не только трудоемка, требует использования прецизионного и дорогостоящего технологического оборудования, снижает процент выхода годных матриц, увеличивает стоимость изделий, но и ограничивает шаг фоточувствительных элементов в матрицах величиной не менее 3–5 мкм, что отрицательно сказывается



**Рисунок 3.** Гибридизация лавинного фотодиода со структурой p-n-p<sup>+</sup> и входного устройства кремниевой СБИС считывания фотосигналов по методу HDVIP без использования столбчатых (или шаровидных) микроконтактов из индия (на примере матрицы из CdTe/HgCdTe). Авторский рисунок на основании данных работ<sup>52–54</sup>.

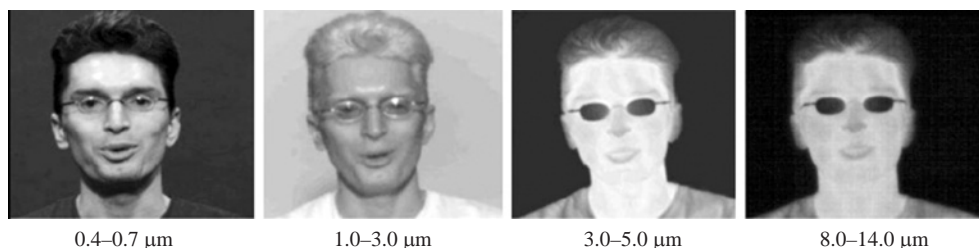
ся на пространственной разрешающей способности оптоэлектронных приборов и комплексов с использованием таких матриц.

## 2.2. Фотосенсорика ближней и коротковолновой части спектра: проблемы и пути их решения

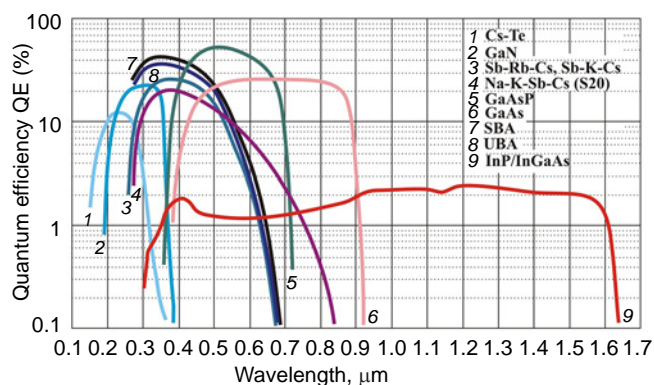
В отличие от тепловизионных приборов, работающих в среднем (3–5 мкм) и дальнем (8–12 мкм) диапазонах спектра, регистрирующих собственное излучение объектов, нагретых до температур (240–970 К), приборы диапазонов спектра 0.7–1.0 мкм и 1.0–3.0 мкм регистрируют собственное излучение объектов, нагретых до температур более 970 К, а также отраженное излучение, прежде всего, от естественных источников (Солнце, Луна, звезды, естественное излучение ночного неба). Изображения, полученные с помощью специальных приборов в этих спектральных диапазонах, путем регистрации излучения, отраженного от наблюдаемого объекта, содержат тени и полутона и позволяют с большей достоверностью проводить распознавание этих объектов или деталей одного объекта, не имеющих температурного контраста. Это наглядно демонстрирует рис. 4, по которому видно, что уверенно

распознать черты лица и, соответственно, идентифицировать человека возможно только по изображениям в видимом (0.38–0.72 мкм) и коротковолновом (1.0–3.0 мкм) ИК-диапазоне.<sup>55</sup> Вследствие неизбежных различий в отражательной способности различных тканей и красителей для них диапазон 1.0–3.0 мкм позволяет отличать друг от друга камуфляжные экипировки разных стран и тем самым проводить идентификацию «свой–чужой». Вышесказанное подчеркивает актуальность разработки совершенных фотосенсоров, позволяющих получать высококачественное изображение в NIR и SWIR диапазонах электромагнитного излучения. Большая часть видимого и ближнего ИК-диапазонов спектра в настоящее время обеспечивается с помощью приборов ночного видения (ПНВ), использующих в качестве фотосенсоров вакуумные электронно-оптические преобразователи (ЭОП) поколений III и III<sup>+</sup>, с фотокатодами на основе GaAs с отрицательным электронным средством, длинноволновая граница области спектральной чувствительности которых не превышает 0.93 мкм, а квантовая эффективность составляет величину порядка 30% (рис. 5, кривая 6).<sup>56</sup> Фотокатоды на основе бищелочных соединений Sb–Rb–Cs, Sb–K–Cs (например, K<sub>2</sub>CsSb и Rb<sub>2</sub>CsSb), тройного твердого раствора GaAsP, мультищелочных соединений Na–K–Sb–Cs (например, (Cs)Na<sub>3</sub>KSb) (рис. 5, кривые 3–5) имеют более высокую квантовую эффективность (30–55%), но длинноволновая граница их спектральной чувствительности ограничивается видимой и ближней инфракрасной областями спектра. То же относится к фотокатодам типов SBA (Super Bialkali) и UBA (Ultra Bialkali), на основе бищелочных соединений, изготовленных по особой технологии, приводящей к росту абсолютной чувствительности, но не к расширению спектрального диапазона.<sup>57</sup> Усилия последних десятилетий по поиску фотокатодов с границей фото-чувствительности, продвинутой в коротковолновую область ИК-спектра (SWIR), привели к созданию нового поколения фотокатодов на основе твердых растворов In-GaAs, InGaAsP и фотокатодов с энергетическим гетеропереходом на основе полупроводниковых пар InP/InGaAsP, InGaP/InGaAs с границей фото-чувствительности, расположенной вблизи 1.6 мкм. Наибольшие успехи были достигнуты для фотокатодов с гетеропереходом на основе полупроводниковой пары InP/InGaAs (рис. 5, кривая 9). Однако широкое внедрение таких приборов в технику ночного видения сдерживает их малая квантовая эффективность, не превышающая нескольких процентов и высокая стоимость.

Основные параметры ПНВ (дальность действия и вероятность обнаружения и опознавания, помехозащищенность и помехоустойчивость, энергопотребление и др.) зависят от внешних условий, в которых происходит применение ПНВ.



**Рисунок 4.** Изображения лица одного и того же человека в различных спектральных диапазонах: 0.4–0.7 мкм (видимый), 1.0–3.0 мкм (SWIR), 3.0–5.0 мкм (MWIR), 8.0–14.0 мкм (LWIR).<sup>55</sup>



**Рисунок 5.** Спектры фоточувствительности некоторых фотокатодов, используемых в современных ЭОП.<sup>56</sup>

К характеристикам внешних условий работы ПНВ (в пассивных системах без искусственных источников подсветки), прежде всего, относят:

- спектральный состав и уровень естественной ночной освещенности (ЕНО);
- параметры атмосферы на трассе наблюдения;
- параметры атмосферной дымки;
- коэффициенты яркости природных образований и объектов наблюдения.

Естественная ночная освещенность земной поверхности в разное время суток, в различных регионах, погодных условиях и т.п. изучалась и продолжает изучаться на протяжении многих лет. В среднем результаты этих исследований можно свести к следующему.<sup>58–60</sup>

Основным источником ЕНО является свет Луны, обеспечивающий вблизи земной поверхности спектральную плотность освещенности  $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{мкм}^{-1}$  на длине волны  $\lambda \approx 0.7 \text{ мкм}$ , которая для длины волны  $\lambda \approx 1.6 \text{ мкм}$  уменьшается примерно до  $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{мкм}^{-1}$  (рис. 6,а).<sup>58</sup> Спектральная плотность освещенности, создаваемая звездами в видимой области и в интервале длин волн 1.4–1.8 мкм намного меньше. В ясную безлунную ночь основными природными источниками освещения являются свечение атмосферы, свет звезд и зодиакальный свет. При этом, основной вклад в освещенность земной поверхности вносит свечение атмосферы (рис. 6,б).<sup>58</sup> Ночное свечение атмосферы вызывается различными процессами, происходящими в

её верхних слоях: рекомбинацией ионов, образовавшихся в процессе фотоионизации в дневное время под воздействием излучения Солнца; реакциями с испусканием фотонов между кислородом, азотом и гидроксидом  $\text{OH}^-$ ; люминесценцией, вызванной прохождением космических лучей в верхних слоях атмосферы; реакциями с участием лития и натрия; реакциями с испусканием фотонов при соединении атомов азота и кислорода.

Сопоставление этих характеристик в областях спектра 0.4–0.9 мкм и 1.4–1.8 мкм показывает, что:<sup>61</sup>

а) спектральная плотность ЕНО непрерывно возрастает при переходе из видимой (от  $\lambda \approx 0.38 \text{ мкм}$  (фиолетовый цвет) до 0.78 мкм (красный цвет) в ИК-область спектра ( $\lambda \geq 0.9 \text{ мкм}$ ); так, средняя величина ЕНО в отсутствие Луны в области длин волн  $\lambda = 0.6–0.8 \text{ мкм}$  составляет  $(1.5–3.0) \cdot 10^{-5} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{мкм}^{-1}$ , а в области длин волн 1.4–1.8 мкм она возрастает до  $(6.0–7.0) \cdot 10^{-4} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{мкм}^{-1}$ ;

б) прозрачность атмосферы в ближней ИК-области заметно выше, чем в видимой, так, при метеорологической видимости  $S_M = 10 \text{ км}$  пропускание слоя атмосферы толщиной 1 км на длине волны  $\lambda = 0.6 \text{ мкм}$  составляет величину 0.72, а в центре окна прозрачности 1.4–1.8 мкм она возрастает до 0.93;

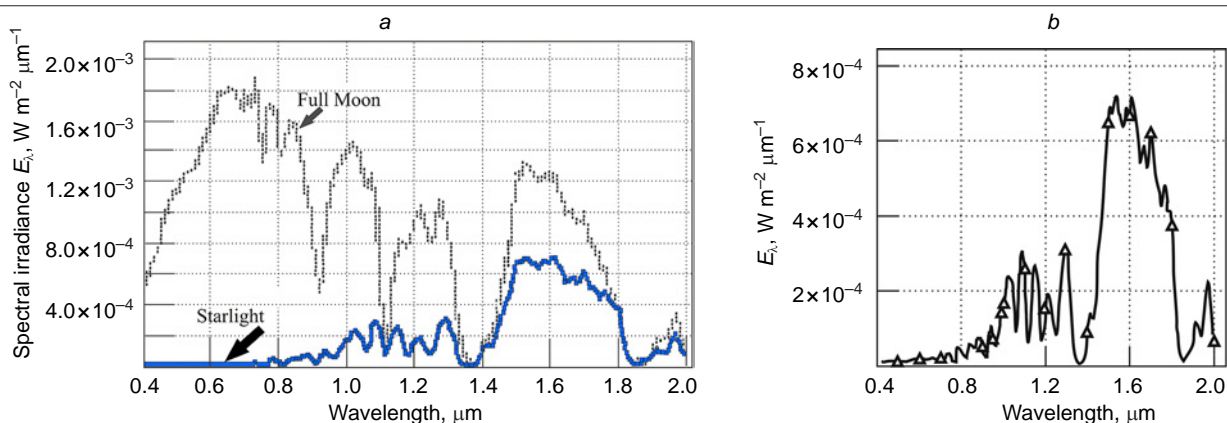
в) яркость атмосферной дымки уменьшается более, чем в 10 раз в области длин волн 1.4–1.8 мкм по сравнению с видимой областью;

г) уровень ЕНО в области спектра 0.4–0.9 мкм в течение ночи меняется от  $10^{-1} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$  до  $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$  (т.е. практически на 4 порядка), а в области спектра 1.4–1.8 мкм это изменение лежит в пределах от  $1.6 \cdot 10^{-1} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$  до  $(3–4) \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ ;

д) величина контраста (объект наблюдения/фон) в области длин волн 1.4–1.8 мкм в 1.4–1.5 раз выше, чем в области 0.4–0.9 мкм.

Сравнительная оценка дальностей видения  $L_1$  и  $L_2$  двух ПНВ, имеющих одинаковые оптические системы, но отличающиеся спектральными диапазонами чувствительности, проведена Гусаровой с соавт.<sup>61</sup> Отношение дальностей  $L_1/L_2$  вычислялось в соответствии с формулой:

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{K_1}{K_2} \left( \frac{2 + K_2}{2 + K_1} \right)^{1/2} \times \frac{\int_{0.4}^{1.8} E_\lambda \tau_{a\lambda} S_{1\lambda} d\lambda}{\int_{0.4}^{0.9} E_\lambda \tau_{a\lambda} S_{2\lambda} d\lambda} \quad (1)$$



**Рисунок 6.** Спектральная плотность ночной освещенности: (а) при наличии полной Луны, (б) в безлунную ночь вследствие свечения атмосферы.<sup>58</sup>

где  $L_1$  — дальность действия ПНВ, при котором обнаружение объекта обеспечивает его опознавание,  $K_1$  — контраст,  $\tau_{a\lambda}$  — спектральное пропускание атмосферы между объектом и наблюдателем,  $S_{1\lambda}$  — относительная спектральная чувствительность условного приемника, работающего в диапазоне 1.4–1.7 мкм, равная  $S_{1\lambda}/S_{1\lambda_{max}}$ ,  $E_\lambda$  — спектральная плотность освещенности на поверхности наблюдаемого объекта;  $L_2$ ,  $K_2$ ,  $S_{2\lambda}$  — те же параметры для ЭОП с интервалом чувствительности 0.4–0.9 мкм. Результаты оценки отношения  $L_1/L_2$  показали, что при низких уровнях освещенности на горизонтальной трассе  $E_H = 1.4 \cdot 10^{-3}$  лк для случая метеорологической видимости  $S_M = 2.5$  км отношение  $L_1/L_2$  составляет величину 13, а для  $S_M = 20$  км  $L_1/L_2 = 8$ .

Эта оценка убедительно демонстрирует существенное преимущество использования матричных фотонных фотосенсоров с длинноволновой границей фоточувствительности  $\lambda_c$  порядка 1.8–2.0 мкм в приборах ночного видения, мировая промышленность которых сейчас базируется на вакуумных электронно-оптических преобразователях, работающих в спектральном диапазоне 0.4–0.9 мкм.

Твердотельные фотонные фотосенсоры с длинноволновой границей фоточувствительности  $\lambda_c \approx 1.8$  мкм в настоящее время создаются в основном с использованием полупроводниковых твердых растворов  $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ , в виде эпитаксиальных слоев, выращенных на подложках InP, для которых разработана технология изготовления матричных фотодиодов с шагом фоточувствительных элементов 12–15 мкм и технология гибридной с кремниевыми СБИС считывания и предобработки фотосигналов с использованием индиевых микроконтактов.<sup>11, 12, 48, 49</sup> Подложка InP из-за активного оптического поглощения излучения из видимой части спектра ограничивает коротковолновую границу фоточувствительности значением порядка  $\lambda \approx 0.9$  мкм. Для расширения области фоточувствительности в видимую часть спектра применяются различные способы утоньшения или полного устранения подложки из InP.<sup>62–64</sup> В результате удается добиться значения квантовой эффективности фотосенсора порядка 60% на длине волны  $\lambda = 0.5$  мкм.<sup>64</sup> В последнее время существенных результатов удалось добиться и в разработке способов уменьшения шага фоточувствительных элементов в фотодиодных матрицах на основе InGaAs путем перехода от индиевых столбчатых микроконтактов к плоским микроконтактам на основе меди (Cu–Cu-микроконтакты), принципиальная схема которых показана на рис. 7.<sup>48, 64–68</sup> Однако, устранение вышеописанных недостатков матричных фотосенсоров на основе 3D-материалов, связанных с необходимостью ис-

пользования прецизионного и дорогостоящего оборудования, значительной трудоемкостью, приводящих к большой стоимости изделий, применение такого типа операций гибридизации не обеспечивает.

### 3. Матричные фотонные сенсоры для ближней и коротковолновой областей спектра на основе коллоидных квантовых точек

В последнее время значительное число публикаций посвящается созданию фоточувствительных элементов ближнего и коротковолнового ИК-диапазонов с использованием структур ограниченной размерности на основе ККТ.<sup>69–74</sup> Применение структур из ККТ в качестве элементной базы фотосенсорике позволяет реализовать целый ряд характеристик, имеющих принципиальное значение для ключевой технологии всего класса матричных приемников электромагнитного излучения, среди которых наиболее значимы следующие:

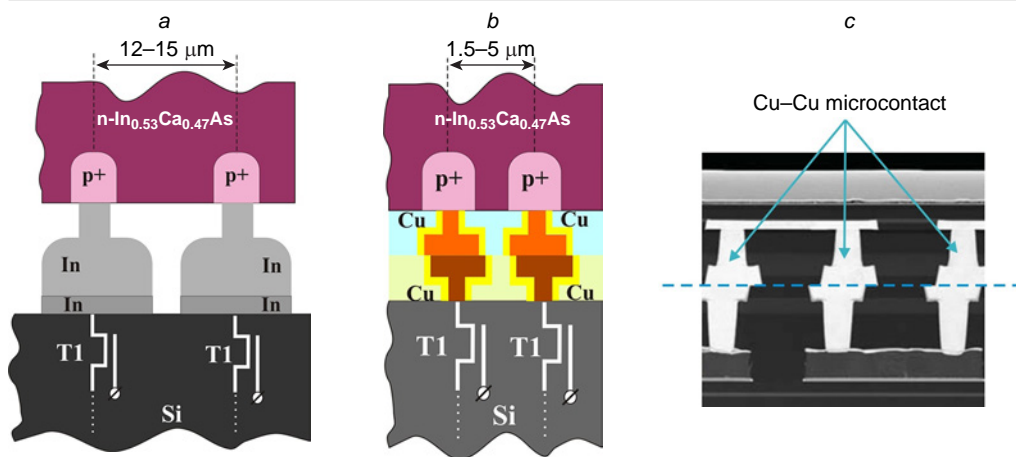
- в матрицах на основе ККТ полностью отсутствуют металлические микроконтакты из In или Cu, обычно применяемые для стыковки фотодиодных матриц с кремниевыми мультиплексорами; фоточувствительные слои из ККТ могут формироваться методами spin-coating, струйной или аэрозольной печати при сравнительно невысоких температурах непосредственно на поверхности входных устройств кремниевой СБИС считывания фотосигналов (рис. 8);<sup>75</sup>

- в настоящее время уже достигнут мегапиксельный (2.1 MP) формат матриц из ККТ PbS, составляющий  $1920 \times 1080$  при шаге 15 мкм;<sup>76</sup> однако, шаг и формат матриц при этом ограничиваются только форматом и шагом кремниевого мультиплексора, поэтому в дальнейшем возможно изготовление супермегапиксельных приборов;

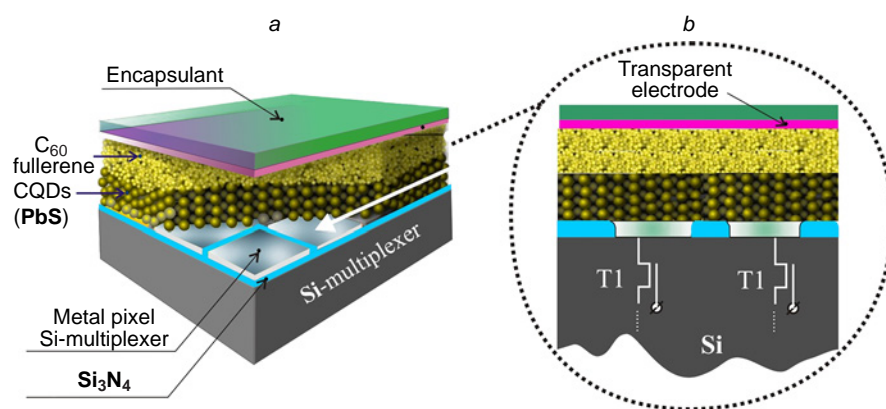
- в СБИС считывания для матриц на основе ККТ, где отсутствуют ограничения, связанные с минимальными размерами индиевых микроконтактов, реализованы два наименьших из известных для SWIR-матриц шага входных устройств, равных 1.62 и 1.82 мкм;<sup>77, 78</sup>

- стоимость матрицы формата  $640 \times 512$  на основе ККТ HgTe с шагом 15 мкм для области спектра SWIR существенно меньше стоимости такой же матрицы на основе эпитаксиальной гетероструктуры InGaAs;<sup>32</sup>

- широкая область спектральной чувствительности  $S_\lambda(\lambda)$  нанокристаллов PbS; при этом, правой границей зависимости  $S_\lambda(\lambda)$  можно управлять путем варьирования разме-



**Рисунок 7.** Гибридизация фотодиодной матрицы формата  $1280 \times 1024$  на основе полупроводникового твердого раствора InGaAs и СБИС считывания фотосигналов из Si: (a) с помощью индиевых столбчатых микроконтактов (шаг 17 мкм); (b) с помощью плоских микроконтактов Cu–Cu (шаг 5 мкм); (c) ПЭМ-фотография плоских микроконтактов Cu–Cu (шаг 3 мкм). Рисунок сделан авторами обзора на основании данных публикаций.<sup>48, 64, 66</sup>



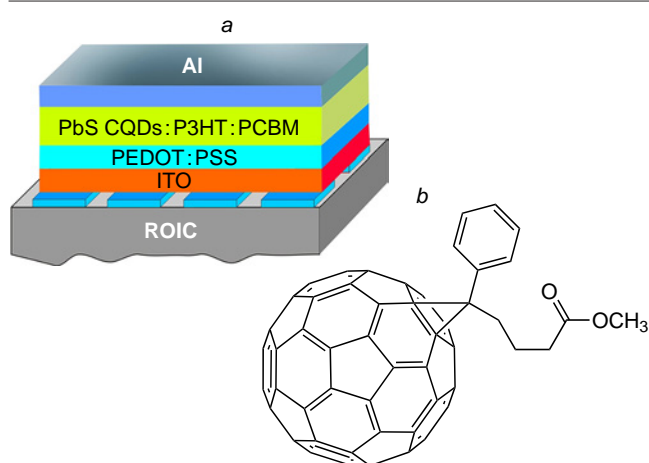
**Рисунок 8.** Схема гибридации матрицы фоточувствительных элементов на основе барьерной структуры из ККТ и матричной СБИС считывания и предварительной обработки фотосигналов из Si с архитектурой *верхний электрод/C<sub>60</sub>/KKT PbS/нижний электрод*: (a) гибридные матрица фоточувствительных элементов и Si-СБИС; (b) два матричных элемента со структурой *C<sub>60</sub>/KKT*, электрически соединенные со входными устройствами СБИС (источники транзисторов T1). Энергетический барьер образован на контакте *C<sub>60</sub>/KKT PbS*. Рисунок сделан авторами обзора на основании данных публикаций.<sup>75,88</sup>

ров квантовых точек при изменении режимов синтеза ККТ.<sup>69,79</sup>

Первые попытки использования нанокристаллов PbS в виде квантовых точек для регистрации электромагнитного излучения в диапазоне длин волн 0.975–1.3 мкм описаны в работах<sup>80,81</sup>.

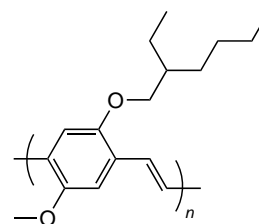
В работе<sup>80</sup> был описан фоторезистор, в котором фотоувствительной средой служила наноконпозиция из нанокристаллов PbS, распределенных в полимере МЕН-PPV. В спектрах фотопроводимости наноконпозиции *МЕН-PPV:ККТ PbS* при изменениях размера ККТ PbS обнаруживались максимумы на длинах волн 0.98, 1.2 и 1.355 мкм. Фотоувствительный слой осаждался на электрод, покрытый слоем смешанного оксида индия-олова (ITO). В работе<sup>81</sup> впервые был представлен фотодиод с архитектурой *ITO/PPV/KKT PbS:МЕН-PPV/Mg*. В 2009 г. была описана архитектура фотоувствительного элемента, полученного осаждением из раствора на кремниевую схему считывания матричного типа формата 256×256.<sup>82</sup> Фотоувствительный элемент состоял из фотодиодов на основе объемных гетеропереходов, получаемых при смешивании коллоидных квантовых точек PbS с двумя органическими материалами поли(3-гексилтиофен-2,5-диилом) (P3HT) и метиловым эфиром фенил-С<sub>61</sub>-масляной кислоты (PCBM) (рис. 9).<sup>82</sup> Для лучшего контакта фотоувствительного слоя с электродом из ITO использовался интерслой на основе

композиата поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT):поли(стиролсульфоновая кислота) (PSS). С этого времени коллоидные квантовые точки на основе сульфида свинца были признаны в качестве одного из наиболее перспективных материалов ИК-фотосенсорике.

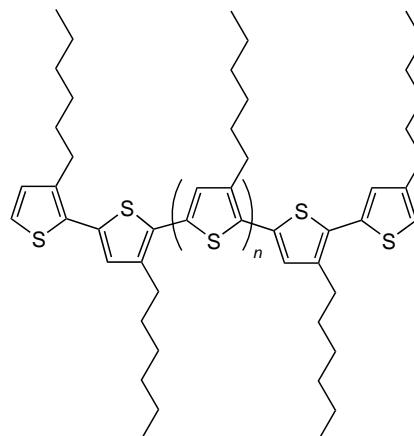


**Рисунок 9.** (a) Архитектура фотоувствительного элемента на основе объемных гетеропереходов *ККТ PbS:P3HT:PCBM*; (b) строение PCBM (метиловый эфир фенил-С<sub>61</sub>-масляной кислоты).<sup>82</sup>

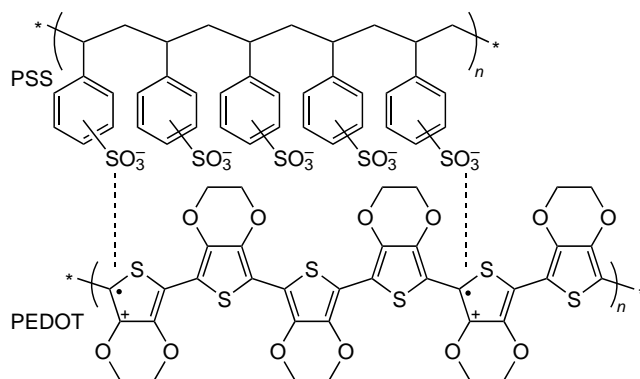
**Структура МЕН-PPV**

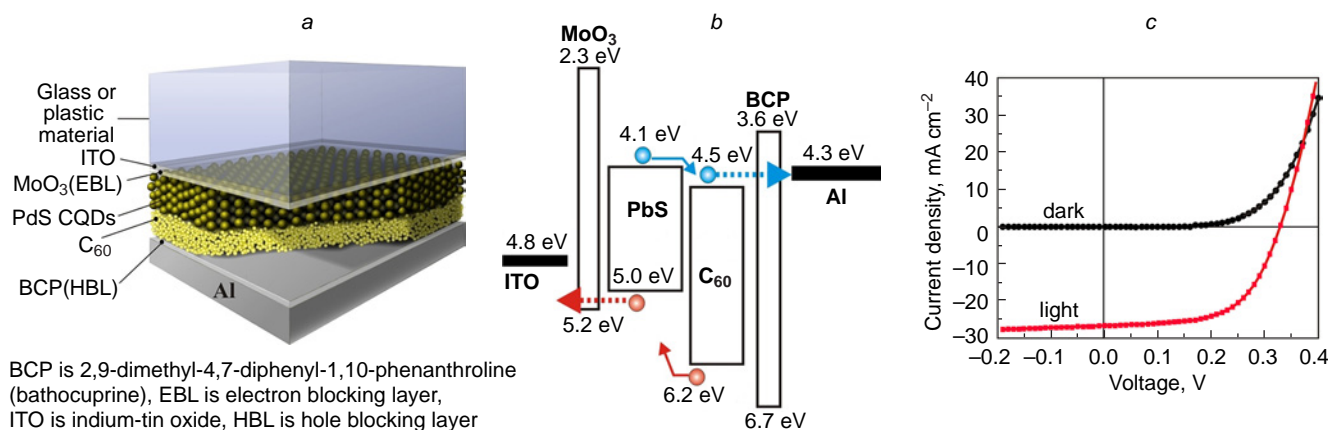


**Структура P3HT**

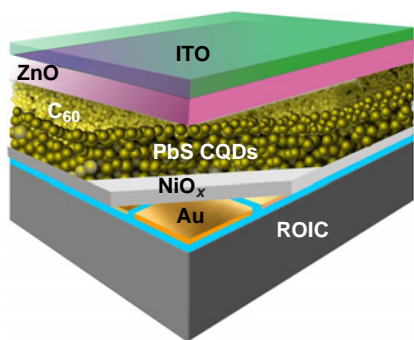


**Структура PEDOT:PSS**



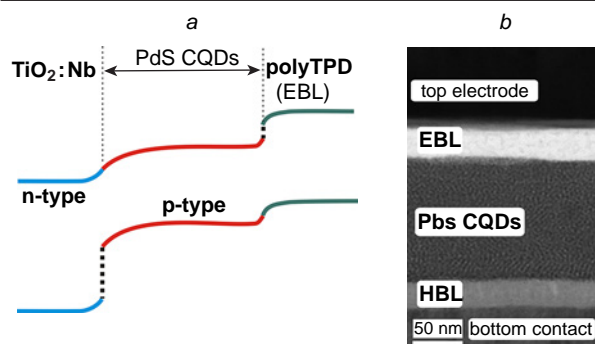


**Рисунок 10.** Фоточувствительный элемент с энергетическим барьером на контакте ККТ PbS/фуллерен C<sub>60</sub>: (a) архитектура фоточувствительного элемента диаметром 1 мм; (b) энергетическая диаграмма; (c) вольт-амперные характеристики (ВАХ) структуры: темновая (dark) и при освещении (light) от источника со спектральным составом, соответствующим солнечному излучению, и мощностью 100 мВт · см<sup>-2</sup>.<sup>75,83–89</sup>



**Рисунок 11.** Архитектура матричного фотосенсора формата 640 × 512 (шаг 15 мкм) на основе ККТ PbS.

В последнее время при разработках и изготовлении матричных фотоприемных устройств на основе коллоидных квантовых точек PbS наибольшее распространение получили две архитектуры — с использованием энергетического барьера гетероперехода ККТ PbS/C<sub>60</sub> (рис. 10, 11)<sup>75,83–89</sup> и энергетического барьера на контакте p-ККТ PbS/n-TiO<sub>2</sub> (рис. 12).<sup>90–93</sup> На основе первой архитектуры создана группа матричных фотосенсоров с расширенным диапазоном чувствительности от 0.35 до 2.1 мкм с форматами 640 × 512, 1280 × 1024, 1920 × 1080 и шагом фоточувствительных элементов 15 мкм, получившая коммерческое распростране-



polyTPD is poly(4-butyl-N,N-diphenylaniline)

**Рисунок 12.** Энергетическая диаграмма (a) и STEM-фотография архитектуры (b) фотосенсора ITO (верхний электрод)/polyTPD(EBL)/ККТ PbS/TiO<sub>2</sub>:Nb (HBL)/нижний электрод.<sup>93</sup>

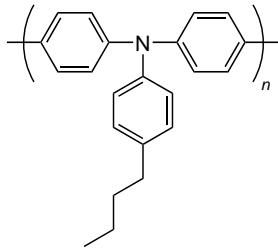
ние.<sup>76,83–89</sup> На основе второй архитектуры созданы матричные фотосенсоры с форматами 640 × 480, 640 × 512, 768 × 512 с уменьшенным шагом фоточувствительных элементов 5 мкм.<sup>90</sup> С использованием этой архитектуры исследовались матричные фотосенсоры с предельно малым шагом 2.1 и 1.82 мкм.<sup>34,91–93</sup> Исследовались также фоточувствительные элементы на основе ККТ PbS с микролинзами и отражающими покрытиями из Cu, для которых была достигнута величина шага 1.62 мкм.<sup>78</sup>

Архитектура одиночного фоточувствительного элемента с энергетическим барьером гетероперехода ККТ PbS/фуллерен C<sub>60</sub> показана на рис. 10, a. Она представляет собой последовательность нанослоев ITO (верхний электрод)/MoO<sub>3</sub>(EBL)/ККТ PbS/C<sub>60</sub>/BCP(HBL)/нижний электрод, где слой из MoO<sub>3</sub> служит для блокировки потока электронов (EBL — electron blocking layer). В слоях коллоидных квантовых точек и фуллерена C<sub>60</sub> происходит поглощение фотонов электромагнитного излучения, образование экситонов, их распад с образованием электронно-дырочных пар, которые разделяются на границе между ККТ PbS и C<sub>60</sub>. Электроны транспортируются сквозь слой C<sub>60</sub>, проходят через слой, блокирующий поток дырок (HBL — hole blocking layer) и собираются нижним алюминиевым электродом. В качестве слоя HBL, блокирующего дырочный поток, выступает 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин (батокуприн, англ. bathocuprine (BCP)). Аналогично, дырки транспортируются сквозь слой ККТ PbS, проходят через слой EBL и собираются на верхнем электроде из оксида индия-олова (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,9</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>0,1</sub> (ITO). Энергетическая диаграмма такой структуры и вольт-амперные характеристики (ВАХ) (темновая в отсутствие освещения, а также при освещении от источника излучения со спектральным составом, соответствующим солнечному излучению) показаны на рис. 10, b, c. Перспективность описанной архитектуры при создании матричных фотосенсоров для ближней и коротковолновой областей ИК-спектра отмечалась в 2012 г.<sup>75</sup> В 2022 г. было описано матричное фотосенсорное устройство формата 640 × 512 (шаг 15 мкм) и аналогичной архитектурой.<sup>35</sup> В качестве функционального слоя HBL здесь использовался нанослой NiO<sub>x</sub> толщиной 60 нм, а слоем EBL служил слой ZnO толщиной 150 нм (см. рис. 11).<sup>35</sup>

Энергетическая диаграмма фоточувствительного элемента с энергетическим барьером на контакте ККТ p-PbS и

p-TiO<sub>2</sub> показана на рис. 12. Она представляет собой последовательность нанослоев ИТО (верхний электрод)/polyTPD(EBL)/KKT PbS/TiO<sub>2</sub>:Nb(HBL)/нижний электрод, где polyTPD-слой из поли(4-бутил-N,N-дифениланилина) служит для блокировки потока электронов, а слой TiO<sub>2</sub> для блокировки дырок. В качестве верхнего (прозрачного) и нижнего (непрозрачного) электродов допускается использование нанослоев Ag и TiN.<sup>93</sup> Изготовление слоя HBL с электронной проводимостью проводится путем легирования TiO<sub>2</sub> ниобием.

Структура PolyTPD



Одной из основных характеристик фотосенсорных устройств является удельная обнаружительная способность  $D^*$  (табл. 1).<sup>94</sup> В матричных фотосенсорах с архитектурой  $B/BCP/C_{60}/KKT PbS/MoO_3/ITO$  (B — нижний непрозрачный электрод, Bottom contact) реализована удельная обнаружительная способность  $D^*$ , равная  $1.0 \cdot 10^{12} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 1.4 \text{ мкм}$ ), которая при охлаждении сенсора до температуры  $-20^\circ\text{C}$  увеличивается до значения  $4.0 \cdot 10^{12} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$ . На рис. 13 представлены спектральные зависимости амперваттной чувствительности и обнаружительной способности матричного фотосенсора из KKT PbS мегапиксельного формата  $1920 \times 1080$  из KKT PbS с длиноволновой границей фоточувствительности  $\lambda_c = 1.9 \text{ мкм}$ .<sup>33,76</sup>

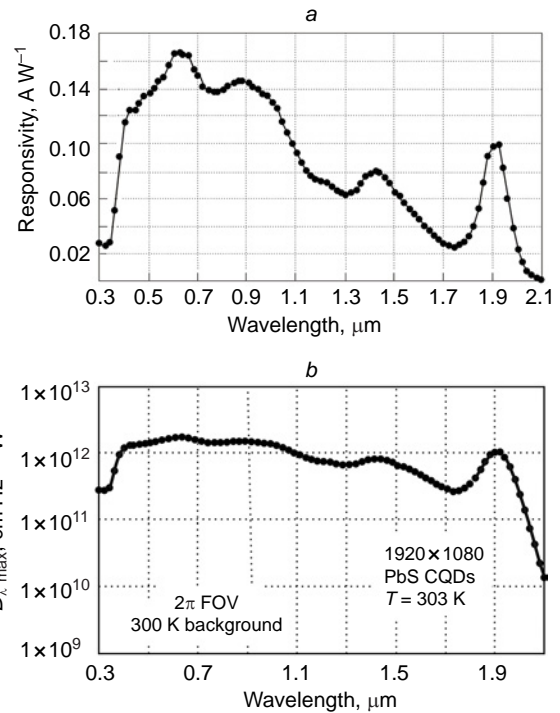


Рисунок 13. Спектральные зависимости амперваттной чувствительности (a) и удельной обнаружительной способности (b) матричного фотосенсора формата  $1920 \times 1080$  (шаг  $15 \text{ мкм}$ ).<sup>76</sup>

Основные характеристики описанных фотосенсоров на основе коллоидных квантовых точек PbS представлены в табл. 1.<sup>35,76,77,83–90</sup>

Таблица 1. Архитектуры и основные свойства матричных фотоприемных устройств на основе фотодиодов из коллоидных квантовых точек из сульфида свинца (KKT PbS).<sup>35,76,77,83–90</sup>

Формат M × N	Шаг, мкм	Архитектура	Толщина слоев, нм				$I_{\text{dark}}$ , A · см <sup>-2</sup>	$D^*$ , см · Гц <sup>1/2</sup> · Вт <sup>-1</sup>	Диапазон чувстви- тельности, мкм	Квантовая эффektiv- ность, %	Положение 1-го экс- тонного пика, мкм	Ссыл- ки
			$d_{\text{EBL}}$	$d_{\text{C}_{60}}$	$d_{\text{HTL}}$	$d_{\text{PbS}}$						
1920 × 1080 1280 × 1024 640 × 512	15	B/BCP/C <sub>60</sub> / KKT PbS/ MoO <sub>3</sub> /ITO	—	—	—	~100	$1.3 \cdot 10^{-7}$ (293 K) (V = -25 мВ)	$1 \cdot 10^{12}$ (20°C, 1.4 мкм) $4 \cdot 10^{12}$ (-20°C, 1.4 мкм)	0.35–2.1 0.4–1.65	~15 (1.5 мкм) ~60 (0.54 мкм)	1.9	76, 83–89
768 × 512	5	B/TiO <sub>2</sub> /KKT PbS/ PolyTPD/T	—	—	—	~100	$3.3 \cdot 10^{-6}$	—	0.4–1.6	~70 (vis) ~40 (1 мкм)	1.45	90
640 × 512	15	B/NiOx/KKT PbS/ C <sub>60</sub> /ZnO/T	150	15	60	~600	$17.8 \cdot 10^{-9}$	$2.1 \cdot 10^{12}$ (1.1 мкм)	0.4–1.3	~90 (0.46 мкм) ~63 (0.96 мкм)	0.97	35
640 × 480 128 × 128 128 × 128	5 2.1 1.82	B/HBL//KKT PbS/ EBL/T	—	—	—	600	$3 \cdot 10^{-7}$ $1.5 \cdot 10^{-7}$ $2.0 \cdot 10^{-7}$	—	0.4–1.4	~35 (0.43 мкм) ~13 (1.4 мкм)	1.4	77

Примечания: B — Bottom contact (нижний непрозрачный электрод), T — Top contact (верхний прозрачный электрод), HBL — Hole Blocking Layer (слой, блокирующий поток дырок), EBL — Electron Blocking Layer (слой, блокирующий поток электронов), C<sub>60</sub> — фуллерен, ИТО — оксид индия-олова (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.9</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>0.1</sub>, PolyTPD — поли(4-бутил-N,N-дифениланилин), BCP — 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин, EQD — квантовая эффективность;  $D^*$  — удельная обнаружительная способность,  $I_{\text{dark}}$  — темновой ток;

$D^* = \frac{S_i}{i_n} (A \Delta f)^{1/2}$ , где  $S_i = \frac{dI}{dP}$  — амперваттная чувствительность (I — ток в цепи фотоприемника, возникающий под воздействием излучения мощностью P),  $i_n$  — среднеквадратичное значение шума, A — площадь приемника,  $\Delta f$  — полоса пропускания усилителя.<sup>94</sup>

В 2022 г. был описан результат разработки матричного фотосенсора на основе ККТ HgTe, в котором использовалась фоторезистивная архитектура фоточувствительных элементов.<sup>32</sup> Для матрицы формата  $640 \times 512$  с шагом фоточувствительных элементов 15 мкм на основе ККТ HgTe получена длинноволновая граница чувствительности  $\lambda = 1.8$  мкм и квантовая эффективность  $\sim 15\%$ .<sup>32</sup>

В 2023 г. было описано мегапиксельное фотоприемное устройство на основе фоторезисторов из ККТ HgTe формата  $1280 \times 1024$  (шаг 15 мкм) с длинноволновой границей фоточувствительности 2.0 мкм, амперваттной чувствительностью  $0.23 \text{ A} \cdot \text{Вт}^{-1}$  и квантовой эффективностью  $\sim 14\%$  при комнатной температуре.<sup>95</sup> Поиск новой элементной базы для матриц на основе структур с ограниченной размерностью и путей её совершенствования интенсивно проводится и в последние годы.<sup>96–103</sup>

Матрица формата  $388 \times 288$  с фоточувствительным слоем на основе ККТ PbS и интегральной схемой считывания сигналов исследовалась S.Goossens с соавт.<sup>104</sup> Диапазон чувствительности и обнаружительная способность матрицы составляют  $0.3–1.0$  мкм и  $10^{12} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  соответственно.

## 4. Электрофизические свойства ККТ и слоев на их основе

### 4.1. Электронное строение ККТ

Коллоидными квантовыми точками принято считать кристаллические неорганические частицы с формой, близкой к сферической с радиусом R от 1 до примерно 25 нанометров, содержащие сотни-тысячи атомов. Квантовая точка по размерам больше, чем молекулярный кластер, обычно содержащий от 10 до 100 атомов при размере  $\sim 1$  нм.

Объемные (3D) бинарные соединения PbS, PbSe, PbTe кристаллизуются в гранцентрированной кубической решетке каменной соли (rocksalt) NaCl (пространственная группа симметрии  $O_h^5-Fm3m$ ) с четырьмя атомами в элементарной ячейке кристаллической решетки.<sup>105</sup> При высоких давлениях происходит политипный переход в кристаллическую решетку с пространственной группой симметрии  $D_{2h}^{16}-Pnma$ . По строению энергетических зон соли свинца PbS, PbSe, PbTe очень близки. Зона Бриллюэна у них такая же, как у элементарных полупроводников группы  $A^{IV}$ . В халькогенидах свинца PbS, PbSe, PbTe с кубической симметрией (точечная группа симметрии  $O_h$ ) в первой зоне Бриллюэна имеется система из 8-ми полуэллипсоидов равной энергии, оси симметрии которых совпадают с направлениями [111]. Центры эллипсоидов лежат на гексагональных гранях зоны Бриллюэна. Поэтому полная изоэнергетическая поверхность в первой зоне Бриллюэна образуется из 4-х эллипсоидов ( $N=4$ ), каждый из которых состоит из 2-х полуэллипсоидов на противоположных гранях зоны Бриллюэна. Химическая связь в соединениях  $A^{IV}B^{VI}$  весьма сложна и включает три составляющие — ковалентную, ионную и металлическую. Рассматриваемые соли свинца — прямозонные полупроводники (ширины запрещенных зон для объемных полупроводников PbS, PbSe, PbTe соответственно равны 0.42, 0.278 и 0.311 эВ). Но в отличие от бинарных полупроводников группы  $A^{III}B^{V}$  (типа InAs, GaAs и др.) экстремумы зоны проводимости и валентной зоны в PbS, PbSe, PbTe расположены не в  $\Gamma$ -, а в L-точке зоны Бриллюэна. В солях свинца зона проводимости и валентная зона сильно непараболичны. Ширина запрещенной зоны характеризуется положительным температурным ко-

эффициентом. Эффективные массы электронов и дырок весьма близки. Избыточные атомы Pb ведут себя как мелкие доноры, в то время как Te, S, Se — акцепторы с очень малой энергией активации. Это создает определенные трудности при получении стехиометрических составов в этих кристаллах.

В условиях термодинамического равновесия объемные (3D) бинарные соединения  $A^{III}B^{VI}$  кристаллизуются в кубической структуре сфалерита (пространственная группа  $T_d^2-F43m$ ) и гексагональной структуре вюрцита (пространственная группа  $C_{6v}^4-P6_3mc$ ). Исключение составляет сульфид ртути HgS, который помимо кубической  $\beta$ -модификации может также существовать в виде  $\alpha$ -модификации (пространственная группа  $P3_121$ ).<sup>106</sup>

Теллурид ртути HgTe — полуметалл с «нулевой» запрещенной зоной и инверсной зонной структурой. Зона Бриллюэна теллурида ртути HgTe имеет такое же строение, как и у теллурида кадмия CdTe. Но у HgTe состояние  $\Gamma_6$  оказывается расположенным гораздо ниже, чем у CdTe. В результате, после спин-орбитального взаимодействия состояние  $\Gamma_6$  располагается ниже состояния  $\Gamma_8$ . При этом происходит инверсия зон: кривизна зон  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_8$  в HgTe по сравнению с CdTe изменяет знак на противоположный и теперь состояние  $\Gamma_6$  образует зону легких дырок  $E_{v2}$ , а состояние  $\Gamma_8$  образует зону проводимости  $E_c$ . Состояние  $\Gamma_8$  по-прежнему вырожденное, но теперь в нём смыкается зона тяжелых дырок  $E_{v1}$  и зона проводимости  $E_c$ . В результате образуется полупроводник с «нулевой» запрещенной зоной. Величина  $E_{\Gamma_8} = E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}$ , имеющая по сравнению с CdTe отрицательный знак, называется отрицательной запрещенной зоной. Она не является шириной запрещенной зоны в общепринятом в физике полупроводников смысле, а лишь подчеркивает взаимодействие между  $E_c$  и  $E_{v2}$ . У HgTe в точке  $\mathbf{k} = 0$  зона тяжелых дырок и зона проводимости вырождены. Из-за сравнительно большой величины эффективной массы тяжелых дырок происходит расщепление и смещение максимума зоны тяжелых дырок из точки  $\mathbf{k} = 0$ . Это смещение приводит к появлению некоторого перекрытия  $\Delta E$  между  $E_c$  и  $E_{v1}$ . Величина этого перекрытия невелика и составляет порядка 1.0–1.5 мэВ.<sup>106</sup> Она максимальна вдоль направлений [111]. Наличие перекрытия, хотя и небольшое, позволяет отнести теллурид ртути к полуметаллам. Из-за «нулевой» запрещенной зоны температурная зависимость собственной концентрации носителей зарядов у HgTe носит степенной ( $n_i \sim T^{3/2}$ ), а не активационный ( $n_i \sim \exp(-E_g/kT)$ ) характер. Аналогичное зонное строение имеет селенид ртути. Бинарное соединение  $\beta$ -HgS имеет небольшой энергетический зазор вблизи точки  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, равный примерно  $-0.15$  эВ, обусловленный спин-орбитальным взаимодействием, что позволяет относить сульфид ртути скорее к полупроводникам, чем к полуметаллам. Теория Кюйна, развитая для описания непараболических зон в антимониде индия InSb, полностью пригодна для HgSe и HgTe. Вблизи дна зоны проводимости зависимости  $E_c(\mathbf{k}=0)$  без учета влияния более удаленных зон в HgSe и HgTe параболичны, то есть  $E \sim |\mathbf{k}|^2$ . С ростом величины  $\mathbf{k}$  зоны проводимости становятся непараболическими — их кривизна уменьшается, а эффективная масса электронов возрастает. Для описания зоны тяжелых дырок в HgTe обычно полагают, что она имеет тот же вид, что и для InSb. В этом случае изоэнергетические поверхности представляют собой эллипсоиды, ориентированные вдоль осей  $\langle 111 \rangle$ . В 2016 г. HgSe и HgTe начали рассматриваться как полуметаллы Вейля.<sup>107</sup>

С точки зрения физических характеристик квантовая точка может рассматриваться и как квазинульмерный нанокристалл, и как довольно крупная неорганическая молекула. Это определяет разные теоретические подходы к построению физических моделей и расчетам энергетических структур ККТ.<sup>20–23</sup>

В соответствии с первым подходом, который условно стали называть «снизу-вверх» («bottom-up»), квантовую точку представляют в виде многоатомной молекулы, у которой возникает набор электронных орбиталей (дискретных уровней). Энергетическая структура квантовой точки строится в результате последовательного добавления отдельных атомов к основной частице. По мере роста мощности вычислительных средств этот подход, первоначально применимый к квантовым точкам из малого количества атомов, стал приобретать все возрастающее значение и обеспечивать проведение расчетов энергетической структуры точек, состоящих из сотен атомов.

В соответствии со вторым подходом, условно называемым «сверху-вниз» («top-down»), квантовая точка рассматривается как полупроводниковый нанокристалл с характерным радиусом  $R$ , удовлетворяющим условию  $a_0 < R < \lambda_{\text{ДВ}}$ , где  $a_0$  — постоянная кристаллической решетки,  $\lambda_{\text{ДВ}}$  — де-Бройлевская длина волны частицы в объемном полупроводниковом кристалле. Такой подход позволяет воспользоваться хорошо разработанной в квантовой механике моделью, описывающей волновые функции частицы в потенциальной яме сферической формы с бесконечно высоким потенциальным барьером на границе. Для электрон-дырочной пары, движение которой ограничено сферической квантовой точкой (это состояние ограничения носит название конфайнмента — «confinement»), эффект размерного квантования характеризуется эффективным боровским радиусом  $a_B^*$  экситона, равным  $a_B^* = \hbar^2 \epsilon / m^* e^2$  ( $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость материала нанокристалла,  $(m^*)^{-1} = (m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}$  — приведенная эффективная масса экситона,  $m_e^*$  — эффективные массы электрона и дырки соответственно). Если  $R/a_B^* > 4$ , то имеет место слабый, или экситонный конфайнментный режим, при котором электрон-дырочная пара ведет себя, как экситон, у которого движение центра массы квантуется вследствие конфайнмента. Если же  $R/a_B^* > 2$ , то говорят о сильном, или индивидуальном режиме конфайнмента. В этом случае кинетическое движение электрона и дырки квантуется индивидуально и наблюдается хорошо проявляемая дискретизация уровней энергии с одной стороны, а с другой — смещение уровней линий оптического поглощения в зависимости от радиуса квантовой точки. Взаимодействие электрона и дырки с пространственно ограниченным нанокристаллом существенно превышает их кулоновское взаимодействие, которое в этом случае можно рассматривать как малое возмущение.

Первоначально в основу теории, впервые предложенной Ал.А.Эфросом и А.Л.Эфросом и объясняющей наблюдаемые особенности поглощения в ККТ из CuCl, была предложена стандартная зонная схема прямозонного полупроводника с параболическим законом дисперсии валентной и зоны проводимости вблизи  $\mathbf{k} = 0$  в предположении, что все остальные линейные размеры полупроводника больше постоянной решетки.<sup>20</sup> На этой теории, основанной на модели эффективной массы и признанной в настоящее время основной, базируются все дальнейшие исследования оптических переходов в полупроводниковых нанокристаллах.<sup>21, 108–112</sup> Сдвиг энергии запрещенной зоны  $\Delta E_g$  из-за

удержания экситона в квантовой точке с радиусом  $R$  на основе прямозонного полупроводника с законом дисперсии  $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$  в рамках указанной теории можно описать выражением

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786 e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{\text{Ry}}^* \quad (2)$$

где  $E_{\text{Ry}}^* = e^4 / 2\epsilon^2 \hbar^2 [(m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}]$  — эффективная постоянная Ридберга, выраженная в единицах энергии, первое слагаемое представляет собой энергию квантовой локализации (энергию конфайнмента, пропорциональную  $R^{-2}$ ), второе слагаемое показывает энергию кулоновского взаимодействия ( $\sim R^{-1}$ ), последнее слагаемое не зависит от  $R$  и обычно пренебрежимо мало за исключением полупроводников с малой диэлектрической проницаемостью.<sup>20, 21, 108, 109</sup> Из выражения (2) видно, что энергия первого оптического экситонного перехода (то есть ширина запрещенной зоны) растет с уменьшением радиуса квантовой точки. Значения разрешенных уровней энергии электронов  $E_{n_e \ell_e}$  и дырок  $E_{n_h \ell_h}$  получаются из решения стационарного уравнения Шредингера:<sup>20</sup>

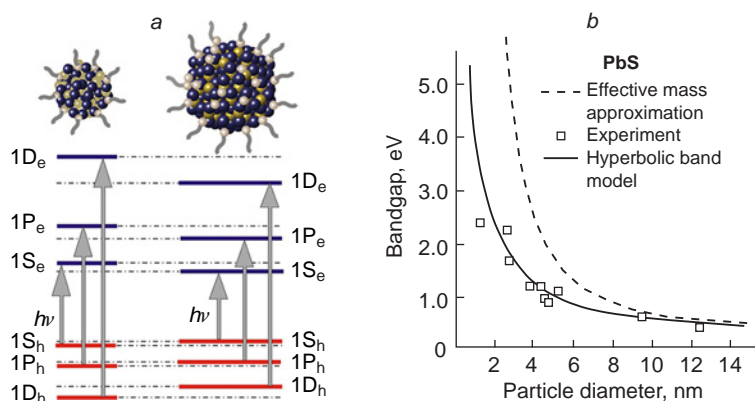
$$E_{n_e \ell_e} = \frac{\hbar^2 \rho_{n_e \ell_e}}{2m_e^* R^2} \quad (3)$$

$$E_{n_h \ell_h} = \frac{\hbar^2 \rho_{n_h \ell_h}}{2m_h^* R^2}$$

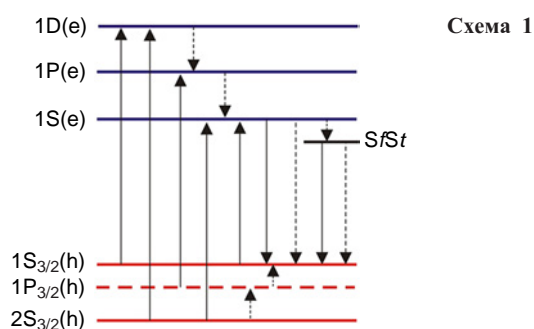
где  $n_e, n_h$  — главные квантовые числа электрона и дырки;  $\ell_e, \ell_h$  — орбитальные квантовые числа электрона и дырки;  $\rho_{n_e \ell_e}$  и  $\rho_{n_h \ell_h}$  — наборы чисел, определяемые корнями сферических функций Бесселя, которые возникают при решении уравнения Шредингера.

Исследования оптического поглощения, люминесценции и др. в различных структурах с квантовыми точками, проведенные в 1998–2016 гг., подтвердили теоретические представления об энергетической структуре квантовых точек, описывающие слабый и сильный конфайнмент на основе модели эффективной массы и параболического закона дисперсии валентной и зоны проводимости.<sup>112–117</sup> Исследовалась и случай промежуточного конфайнмента ( $2a_B^* < R < 4a_B^*$ ) в квантовых точках.<sup>108, 109, 114</sup> В этом случае, как было показано в 1982 г., дипольно разрешенными оптическими переходами, относительная интенсивность которых определяется квадратом интеграла перекрывания волновых функций электрона  $\psi_e(\mathbf{r})$  и дырки  $\psi_h(\mathbf{r})$  ( $\mathbf{r}$  — радиус-вектор), равным  $|\int \psi_e(\mathbf{r}) \psi_h(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}|^2$ , являются переходы  $1S_h \rightarrow 1S_e, 1P_h \rightarrow 1P_e, 1D_h \rightarrow 1D_e$  и т.п. (рис. 14,а).<sup>20</sup> Однако, в 1987 г. были отмечены заметные расхождения между теоретическими и экспериментально полученными значениями ширины запрещенной зоны и размерами ККТ PbS (рис. 14,б),<sup>110, 118</sup> получившие объяснение с учетом влияния особенностей зонного строения материала, включая анизотропию зон, отклонения от параболического закона дисперсии, влияние вырождения, сложное строение валентных зон и др., что позволило построить подтвержденную экспериментально картину оптических явлений в структурах на основе квантовых точек из прямозонных бинарных полупроводников II, IV и VI групп таблицы Д.И.Менделеева.<sup>118–126</sup>

Так, для случая сильного конфайнмента в нанокристаллах CdSe, учет влияния кейновской формы зоны проводимости, вырождения валентной зоны, состоящей из зон «легких» и «тяжелых» дырок, спин-отщепленной зоны (схема 1),



**Рисунок 14.** (a) Разрешенные оптические переходы, следующие из теории, основанной на модели эффективной массы и параболического закона дисперсии зон для ККТ разного диаметра из PbS; (b) зависимость ширины запрещенной зоны массива ККТ PbS от диаметра ККТ (сплошная линия — расчет с учетом гиперболичности валентной и зоны проводимости). Рисунок создан авторами обзора на основании данных публикации<sup>20,110,118</sup>.

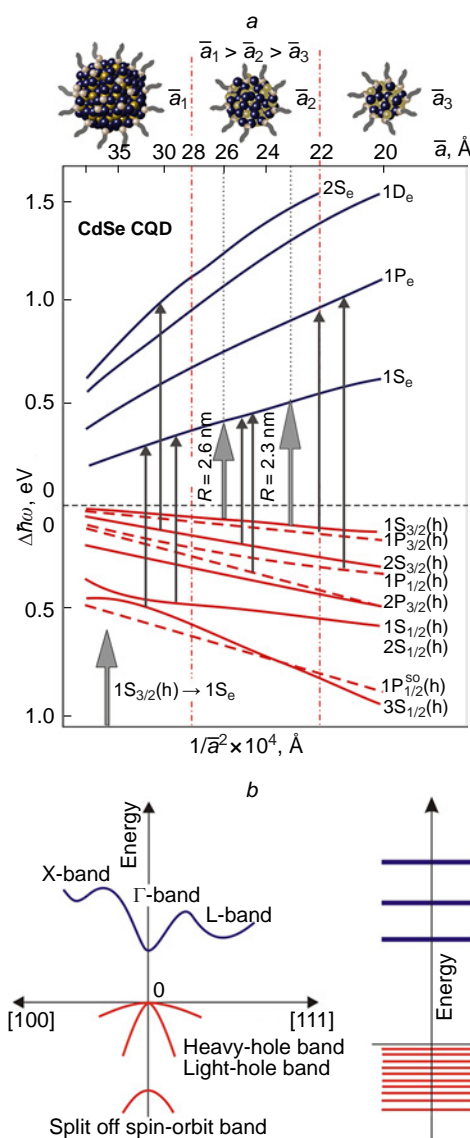


привел к картине строения энергетической структуры, показанной на рис. 15,а.<sup>111,127</sup> Разрешенными оптическими переходами заметной интенсивности в последнем случае оказались переходы  $1S_{3/2}(h) \rightarrow 1S_e$ ,  $2S_{3/2}(h) \rightarrow 1S_e$ ,  $1S_{1/2}(h) \rightarrow 1S_e$ ,  $2S_{1/2}(h) \rightarrow 1S_e$ ,  $1P_{1/2}(h) \rightarrow 1P_e$ ,  $3S_{1/2}(h) \rightarrow 1S_e$ ,  $2S_{3/2}(h) \rightarrow 2S_e$ ,  $1P_{3/2}(h) \rightarrow 1P_e$ ,  $4S_{3/2}(h) \rightarrow 2S_e$ . Схема энергетических уровней в полупроводниковых квантовых точках на основе прямозонных полупроводников показана на схеме 1, где символом *SfSt* обозначен поверхностный уровень-ловушка.<sup>127</sup>

В последнее время всё больше внимания уделяется структурам на основе квантовых точек из непрямозонных полупроводников, состоящих из таких элементов как кремний, германий, кислород, водород, углерод в связи с их малой токсичностью по сравнению с тяжелыми элементами Pb, Hg, Cd и др., что делает их пригодными для применений в медицине. Окончательной ясности в понимании энергетической структуры и механизмах излучательных и безизлучательных переходов в квантовых точках пока нет.

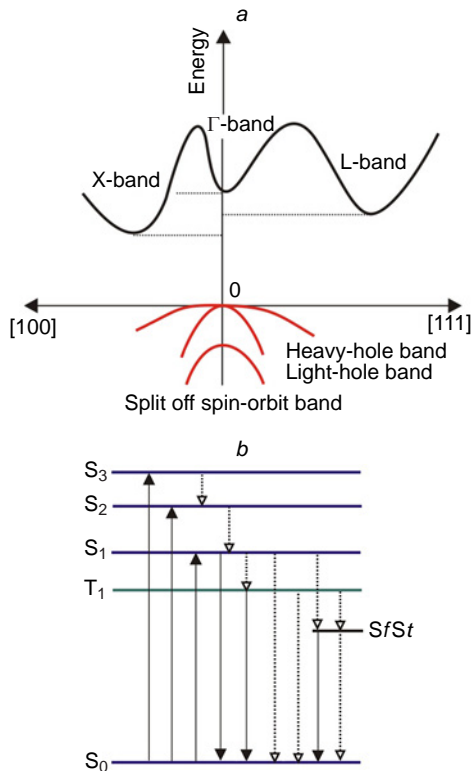
Тем не менее, основываясь на определенной аналогии между люминесцентными свойствами сложных органических молекул в конденсированной фазе и свойствами люминофоров на основе квантовых точек, в литературе предложена схема энергетических уровней в ККТ на основе непрямозонных полупроводников, показанная на рис. 16 и состоящая из основного синглетного ( $S_0$ ), первого возбужденного синглетного ( $S_1$ ) и метастабильного триплетного ( $T_1$ ) уровней.<sup>104,127</sup> Переход между уровнями  $T_1$  и  $S_1$  запрещен правилами отбора по спиновому числу. Имеются также высокие возбужденные синглетные  $S_n$  ( $n > 1$ ) и триплетные  $T_n$  ( $n > 1$ ) уровни. Такая схема достаточно хорошо описывает фотофизические свойства структур на основе квантовых точек из непрямозонных полупроводников.<sup>127</sup>

Следует отметить, что в отличие от 2D-структур для фотоприемников (например, QWIP, т.е. множественных квантовых ям, выращенных методами эпитаксии), где из-за запрета на оптические переходы с поляризацией в плоскости



**Рисунок 15.** Схема энергетических уровней в нанокристаллах на основе прямозонных полупроводников: (a) спектр энергий электронов и дырок в зависимости от квадрата среднего радиуса ( $\bar{a}$ ) ККТ CdSe;<sup>111</sup> (b) схема разрешенных энергетических переходов. Пунктирные вертикальные линии — безизлучательные переходы.<sup>127</sup>

фоточувствительного элемента (ФЧЭ) приходится использовать дополнительные дифракционные решетки, гофрирование поверхности, островковые сетки и др., в квазиуль-



**Рисунок 16.** Схема энергетических уровней в нанокристаллах на основе непрямозонных полупроводников: (а) упрощенная энергетическая диаграмма; (б) схема<sup>127</sup> разрешенных энергетических переходов. Пунктирные вертикальные линии — безизлучательные переходы.

мерных структурах на основе квантовых точек обеспечивается возможность поглощения фотонов при нормальном падении излучения на поверхность ФЧЭ из-за снятия указанного выше запрета.<sup>128</sup> Это заметно снижает сложность фоточувствительной структуры и упрощает технологию её изготовления.

## 4.2. Зарядовый транспорт в массивах ККТ

Достижение высокой квантовой эффективности фотосенсоров на основе квантовых точек требует большой концентрации носителей зарядов, локализованных в ККТ. Для этого необходимы не одиночные квантовые точки, а ансамбли (массивы) ККТ со слоевой плотностью порядка  $10^{11}$ – $10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Вышеприведенное описание оптических свойств в целом справедливо как для одиночных квантовых точек, так и для их массивов. Наличие как органических (например, кислотные остатки олеиновой или меркаптопропионовой кислот и т.п.), так и неорганических лигандов (например, Г, СГ и т.д.) приводит лишь к появлению дополнительных пиков (полос) в спектре поглощения массива ККТ. Однако, при анализе транспортных свойств и явлений переноса зарядов требуется рассмотрение всей совокупности нанокристаллов, составляющих массив. Хотя свойства массива по-прежнему задаются свойствами составляющих его наночастиц, физические характеристики массива могут сильно отличаться от характеристик одиночных ККТ. Например, для массива ККТ характерно наличие определенного беспорядка, связанного в простейшем случае с дисперсией размеров частиц и расстояния между ними, различием в числе доноров в каждой ККТ и др. В результате положение уровня Ферми, диэлектриче-

ская проницаемость, плотность состояний и т.п. для одиночных квантовых точек, разреженных и плотных массивов ККТ могут существенно отличаться.

В теоретических работах рассматриваются два варианта строения упорядоченных в кубическую решетку массивов ККТ:<sup>129–131</sup>

а) массив, в котором квантовые точки благодаря лигандам находятся на некотором расстоянии друг от друга;

б) квантовые точки того же размера, но без лигандов, соприкасающиеся между собой гранями.

В зависимости от соотношения между величинами диэлектрических проницаемостей одиночных коллоидных квантовых точек  $\epsilon_{\text{CQD}}$  и среды  $\epsilon_s$ , в которую погружен массив ККТ, объемной доли  $f$  квантовых точек в массиве, диэлектрическая проницаемость массива  $\epsilon$  вычисляется в соответствии с формулами, приведенными в табл. 2,<sup>130–131</sup> которые существенно отличаются от выражений Максвелла–Гарнетта и Бруггемана, полученных в рамках теории среднего поля.<sup>129</sup>

Особенности транспорта носителей зарядов через одиночные квантовые точки связаны с ограниченным числом электронов, находящихся на энергетических уровнях ККТ. Когда квантовая точка, находящаяся под воздействием электрического поля, расположена между двумя тонкими потенциальными барьерами, то в туннельном токе через неё могут участвовать лишь носители с определенной энергией. Если туннельная проницаемость барьеров различна, электроны начинают накапливаться в квантовой точке и блокируют своим кулоновским потенциалом прохождение носителей через ККТ («кулоновская блокада»). Следовательно, дополнительный электрон может быть добавлен в ККТ только при условии, если его энергия достаточна для преодоления кулоновской блокады. В полупроводниковых ККТ за счет эффекта квантового конфайнмента кинетическая энергия электронов квантуется, причем энергия квантования может существенно превышать энергию кулоновской блокады.

Теоретическое описание механизмов электропроводности в массивах квантовых точек дано в работе<sup>131</sup>. Из-за отмеченного выше влияния кулоновской блокады проводимость в массиве даже металлических квантовых точек экспоненциально уменьшается с температурой, то есть такой массив, как правило, является диэлектриком. Аналогично этому, массивы полупроводниковых квантовых точек, в том числе легированных, представляют собой диэлектрики, проводимость которых описывается нижеприведенной формулой:<sup>131</sup>

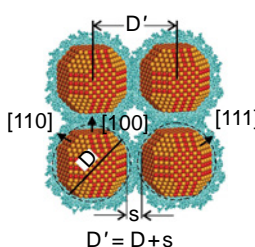
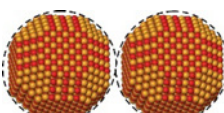
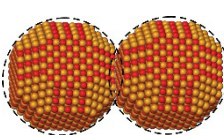
$$G \propto \exp\left[-\left(\frac{E_0}{kT}\right)^p\right] \quad (4)$$

в которой коэффициенты  $E_0$  и  $p$  зависят от механизма проводимости и интервала температур.

В массиве легированных квантовых точек при низких температурах механизм проводимости обычно соответствует модели Эфроса–Шкловского ( $\ln G \propto T^{-1/2}$ ), для интервала высоких температур характерен активационный механизм проводимости ( $\ln G \propto T^{-1}$ ), в области промежуточных температур проводимость определяется моттовским механизмом ( $\ln G \propto T^{-1/4}$ ).<sup>132</sup> Например, для ККТ CdSe в интервале температур 40–230 К отчетливо проявляется моттовский механизм проводимости (рис. 17,а).<sup>133</sup>

На рис. 17,б,с представлены температурные зависимости проводимости в массивах ККТ PbS.<sup>134</sup> В интервале температур 25–220 К наблюдаются два хорошо выраженных участка проводимости с активационным механизмом (рис. 17,б).

**Таблица 2.** Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  массива квантовых точек при различных соотношениях между диэлектрической проницаемостью одиночной ККТ ( $\epsilon_{\text{CQD}}$ ), диэлектрической проницаемостью среды, в которую погружены ККТ ( $\epsilon_i$ ), объемной доли ККТ в массиве ( $f$ ). Таблица сделана авторами обзора на основании данных публикаций<sup>130,131</sup>.

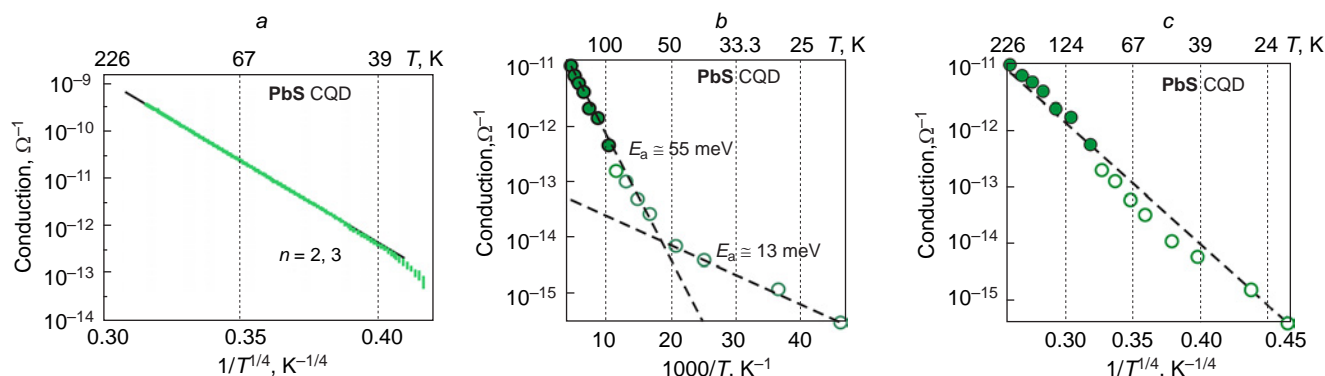
Вариант строения массива ККТ	Соотношение между $\epsilon_{\text{CQD}}$ , $\epsilon_i, f$	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$ массива ККТ
Для точек с размерами $D' \cong D \gg s$ , разделенных лигандами		
	если $\epsilon_{\text{CQD}}/\epsilon_i \cong 1$ , $f$ – любое	$\epsilon_{1/3} = (1-f)\epsilon_i^{1/3} + f\epsilon_{\text{CQD}}^{1/3}$
	если $f \ll 1$ , $\epsilon_{\text{CQD}}/\epsilon_i$ – любое	$\epsilon = \epsilon_i + 3f\epsilon_i(\epsilon_{\text{CQD}} - \epsilon_i)/(\epsilon_{\text{CQD}} + 2\epsilon_i)$
Для точек без лигандов, соприкасающихся друг с другом ( $f \cong \pi/6$ ), $s > 0$		
	если $\epsilon_{\text{CQD}}/\epsilon_i \gg 1$	$\epsilon = \frac{\pi}{2}\epsilon_i[D/(2s + 2\delta)]^{1/3}$ где $\delta = 0.8D(\epsilon_i/\epsilon_{\text{CQD}})^{6/5}$
	Для точек без лигандов, соприкасающихся друг с другом по граням ( $f \cong \pi/6$ ), $s < 0$ )	
	если $\epsilon_{\text{CQD}}/\epsilon_i \gg 1$	$\epsilon = \epsilon_{\text{CQD}}[2( d  + \delta)/D]^{1/2}$ где $\delta = 0.8D(\epsilon_i/\epsilon_{\text{CQD}})^{6/5}$

Для координат ( $G, T^{-0.25}$ ) температурная зависимость выражена не так отчетливо (рис. 17,с) и не позволяет сделать вывод о моттовском механизме электропроводности. Изучению явлений переноса носителей зарядов в массивах коллоидных квантовых точек посвящен ряд обзорных работ.<sup>131,135–137</sup> В отличие от металлических наночастиц в полупроводниковых ККТ заметное влияние оказывает квантовый конфайнмент, что существенно отличает массивы металлических наночастиц от полупроводниковых ККТ.<sup>135</sup> В массивах полупроводниковых ККТ из-за беспорядка по количеству доноров число электронов от точки к точке может существенно различаться. Влияние беспорядка по размерам, расстояниям, количеству доноров на проводимость массивов ККТ рассмотрено в обзоре<sup>131</sup>.

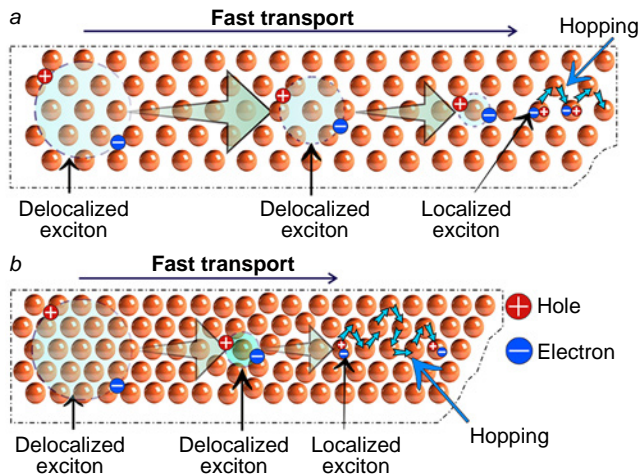
Для органических полупроводников характерен сильный беспорядок и слабое взаимодействие между молекулами, что обуславливает «прыжковый» механизм транспорта носителей зарядов.<sup>138</sup> Те же черты беспорядка, связанные с

разбросом по размерам, количеству доноров, расстояниям между центрами нанокристаллов, характерны и для массивов ККТ.<sup>131</sup> Благодаря этому транспорт носителей зарядов в массивах ККТ также может осуществляться «прыжками» между локализованными энергетическими состояниями различных нанокристаллов массива.<sup>137</sup>

Динамика внутренней экситонной диффузии в ККТ PbS исследовалась Zhang с соавт.<sup>139</sup> В работе наблюдалась высокая скорость диффузии экситонов ( $\sim 10^2 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) в слоях ККТ PbS в течение первых нескольких сотен фемтосекунд после фотовозбуждения с последующим переходом к сравнительно медленному процессу переноса ( $\sim 10^{-1} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ). Такой быстрый перенос авторы исследования связывают с большим боровским радиусом экситона, существенно превышающим диаметр ККТ. При этом слои с большим расстоянием между ККТ характеризуются более высокой начальной скоростью диффузии и более поздним переходом к медленному режиму переноса (рис. 18).<sup>139</sup>



**Рисунок 17.** Температурные зависимости проводимости  $G$  массивов коллоидных квантовых точек: (а) ККТ CdSe в координатах  $G-1/T^{1/4}$ ,<sup>131,133</sup> и ККТ PbS в координатах (b)  $G-1000/T$  и (c)  $G-1/T^{1/4}$ .<sup>134</sup>



**Рисунок 18.** Экситонный транспорт в слоях ККТ: (а) с относительно большим расстоянием между квантовыми точками; (б) с относительно малым расстоянием между ККТ.<sup>139</sup>

## 5. Одно- и малоэлементные фотосенсоры на основе ККТ

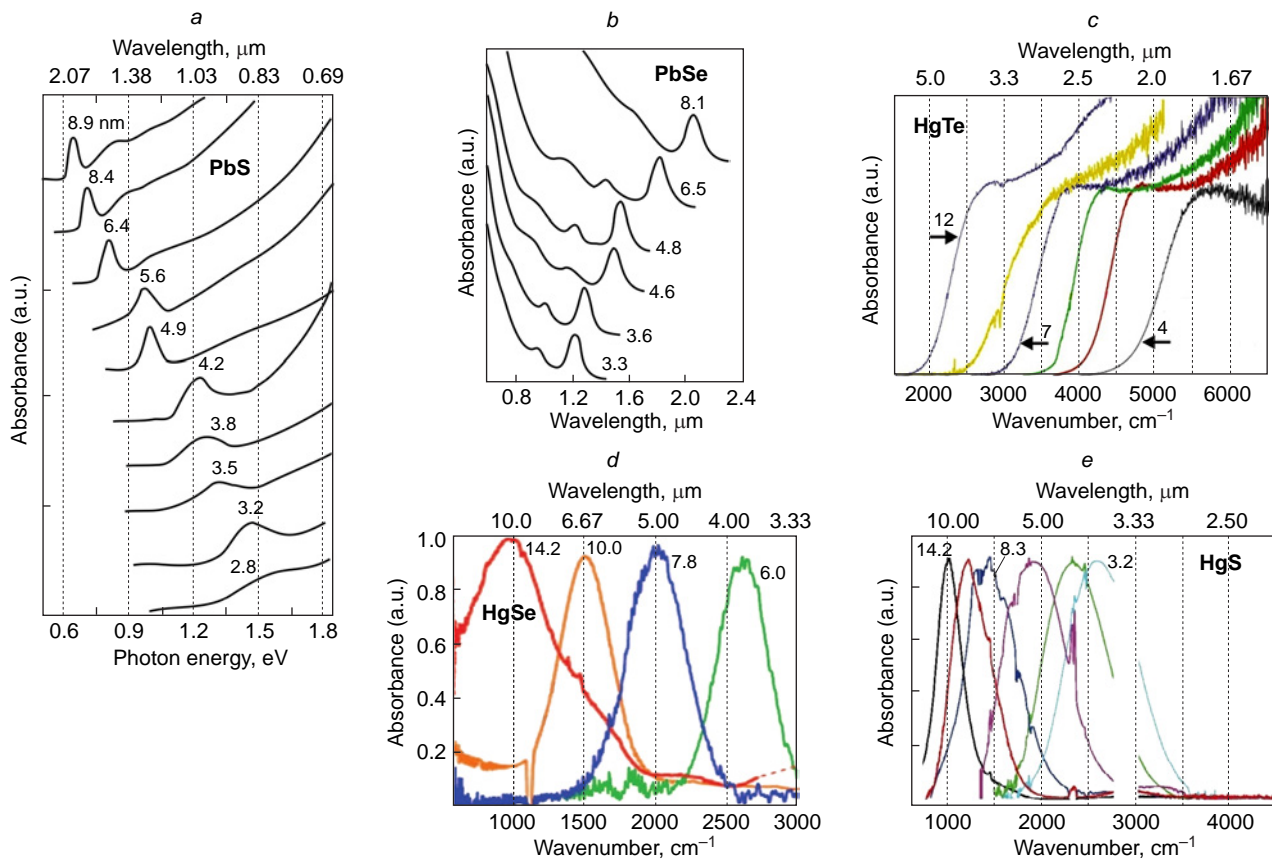
### 5.1. Материалы ККТ для фотосенсоров

В настоящее время коллоидные квантовые точки синтезируются на основе целого ряда полупроводниковых материалов, таких как Si, графит, графен, ZnO, CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe, PbTe, ZnSe, ZnS, ZnTe, Ag<sub>2</sub>Se, Ag<sub>2</sub>S, HgTe, HgS,

HgSe, TiO<sub>2</sub>, InAs, InP, InSb, GaAs, GaN, GaP, GaInP<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, Cd<sub>2</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te, Zn(Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>) и др.

Разработка в 1993 г. метода высокотемпературного коллоидного синтеза квантовых точек открыла перспективы промышленного производства целого ряда квазиуменьренных материалов с необычными и многообещающими физическими свойствами.<sup>30</sup>

К настоящему времени исследован ряд архитектур фоточувствительных элементов на основе, как фоторезисторов, так и структур с энергетическим барьером в виде гетероперехода или перехода на основе слоев коллоидных квантовых точек с электронным и дырочным типами проводимости.<sup>69,140,141</sup> Наибольших успехов в создании приборных структур, получивших практическую реализацию на коммерческом рынке оптоэлектроники, к настоящему времени удалось достичь с использованием коллоидных квантовых точек на основе PbS. Помимо мегапиксельного формата (2.1 МП) матриц, показанных в 2020 г. на выставке в США, в 2022 г. был описан широкополосный прибор на основе ККТ PbS с импульсным быстродействием <3 нс.<sup>36</sup> Активно исследуются ККТ на основе других соединений элементов A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> и A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>. Эффективные боровские радиусы экситонов в PbS, PbSe, PbTe, HgSe, HgTe, HgS по литературным данным составляют величины 18, 46, 150, 17, 40 нм, 50 нм, соответственно.<sup>142–145</sup> Сравнительно большой боровский радиус вместе с наблюдаемым оптическим поглощением (рис. 19)<sup>146–151</sup> делает эти соединения перспективными для создания фотосенсорных устройств ближнего и средневолнового ИК-диапазонов спектра. Основное внимание при нижеследующем анализе архитектур фоточувствительных



**Рисунок 19.** Спектральные зависимости поглощения в коллоидных квантовых точках из элементов II, IV и VI групп таблицы Д.И.Менделеева: (а) PbS,<sup>146</sup> (б) PbSe,<sup>147,151</sup> (с) HgTe;<sup>148</sup> (д) HgSe;<sup>149</sup> (е) HgS,<sup>150</sup> рядом с кривыми указан диаметр ККТ в нанометрах.

элементов на основе ККТ будет уделено коллоидным квантовым точкам из халькогенидов свинца и ртути (PbS, PbSe, HgTe, HgSe, HgS), на основе которых были изготовлены элементы различных типов.

## 5.2. Фоторезисторы

Размерное квантование в бинарных соединениях из элементов IV–VI групп Периодической системы наблюдалось для ультратонких слоев ККТ PbSe и PbTe, полученных испарением в вакууме еще в 1960 г.<sup>152</sup> Квантовые точки PbS в виде нанокристаллов с размерами 8–30 нм, синтезированные внутри стеклянной матрицы при высокотемпературном нагреве силикатных стекол, были описаны в 1994 г. авторами работы<sup>153</sup>. В 2001 г. был осуществлен высокотемпературный коллоидный синтез квантовых точек из PbSe.<sup>154</sup> В 2003 г. был описан способ изготовления коллоидных квантовых точек на основе PbS.<sup>155</sup> ККТ из PbS и PbSe самоорганизуются в упорядоченные сверхрешетки с высоким структурным совершенством и минимальной дисперсией по размеру (<5%).<sup>69</sup>

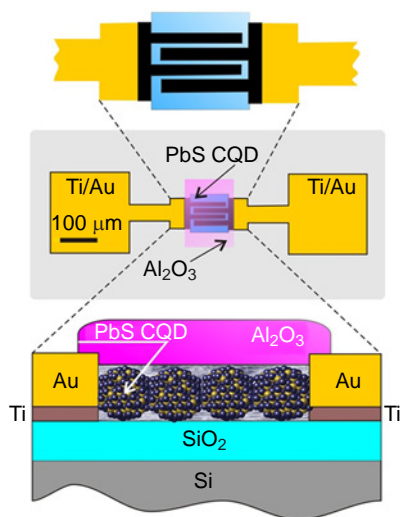
Фоторезистивная структура, исследованная в работе<sup>156</sup>, представляла собой слой ККТ PbS, нанесенный поверх гребенчатых электродов (рис. 20). Защита от воздействия атмосферы осуществлялась покрытием из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 30 нм, изготовленным методом атомно-слоевого осаждения (ALD). Была реализована фоточувствительность с граничной длиной волны 2.4 мкм, амперваттная чувствительность порядка 50 А·Вт<sup>-1</sup> ( $\lambda = 1.55$  мкм) и обнаружительная способность 3.4 · 10<sup>8</sup> см · Гц<sup>1/2</sup> · Вт<sup>-1</sup> при T = 230 К.

Наличие лигандов и оборванных связей на поверхности ККТ, а также поверхностных адсорбентов кислорода (таких как PbSO<sub>3</sub>, PbSO<sub>4</sub>), приводят к появлению акцепторных состояний в запрещенной зоне и, в конечном итоге, к переходу слоя ККТ PbS, который исходно был n-типа, в дырочный тип проводимости с концентрацией ~10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>.<sup>157</sup> Высокая концентрация основных носителей зарядов и наличие ловушек для неосновных носителей в запрещенной зоне приводят к высокой плотности темного тока и малому быстродействию фоторезисторов. Нанокристаллы серебра с малой работой выхода электронов, располагаясь в слоях квантовых точек вблизи нанокристаллов PbS, могут действовать в качестве подобия доноров, инжектируя электроны, компенсирующие акцепторные состояния и пассивируя поверхностные состояния ловушек. Это резко контрастирует со

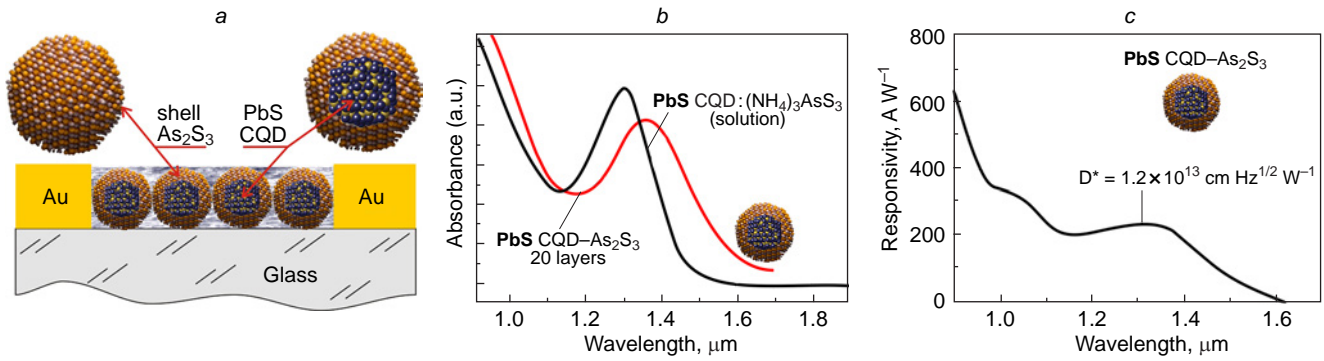
случаем ионного легирования, когда замена катионов свинца приводит к появлению более сильного p-типа в нанокристаллах PbS. При смешивании во время синтеза ККТ PbS и нанокристаллов Ag в различных соотношениях удалось добиться контролируемого легирования коллоидных квантовых точек с переходом слоев ККТ в электронный тип проводимости.<sup>157</sup> Оптимальным оказалось соотношение PbS : Ag = 1 : 0.05, при котором на длине волны  $\lambda = 1.55$  мкм наблюдалось значение  $D_{\lambda=1.55 \text{ мкм}}^* \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$ , а на длине волны  $\lambda = 0.6$  мкм значение  $D_{\lambda=0.6 \text{ мкм}}^* \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$ . Полоса частот составила 200 Гц. Этот метод также приводит к пассивации ловушек в запрещенной зоне. Пассивировать массив ККТ можно также покрытием из оксида алюминия.<sup>157</sup>

Оболочки из органических лигандов могут заметно поглощать излучение в ИК-диапазоне, ограничивая область спектральной чувствительности. Замена лиганда в виде кислотных остатков олеиновой кислоты в ККТ PbS на полностью неорганический позволила добиться в таких фоторезисторах рекордного значения границы длинноволновой чувствительности по уровню 0.2 равного 3050 нм.<sup>158</sup> Значение амперваттной чувствительности при этом составило 0.14 А·Вт<sup>-1</sup>, обнаружительная способность достигла величины 1.1 · 10<sup>10</sup> см · Гц<sup>1/2</sup> · Вт<sup>-1</sup>, а ширина полосы частот 3 кГц. Положительный результат от замены лиганда отмечался и в работах<sup>159,160</sup>, где постсинтетическая замена олеат-аниона на n-бутиламин позволила изготовить фоторезисторы, имевшие удельную обнаружительную способность D\* порядка 10<sup>13</sup> см · Гц<sup>1/2</sup> · Вт<sup>-1</sup> при комнатной температуре. Заметный результат в фоторезисторах из ККТ PbS принесло использование в качестве стабилизатора полностью неорганических оболочек As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.<sup>161</sup> В указанной работе после нанесения на подложку из стекла поглощающей пленки, состоящей из примерно 20 слоев ККТ PbS, покрытых тритиоарсенатом аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>, проводился нагрев при температуре 130°C, в результате чего лиганд трансформировался в тонкий слой, состоящий из As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, прозрачный для ИК-излучения. В фоторезисторе на основе ККТ PbS–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (активная площадь ≈ 0.08 мм<sup>2</sup>) с гребенчатыми электродами из Au (рис. 21)<sup>161</sup> значение удельной обнаружительной способности составило 1.2 · 10<sup>13</sup> см · Гц<sup>1/2</sup> · Вт<sup>-1</sup> ( $\lambda = 1.3$  мкм), а значение амперваттной чувствительности — 200 А·Вт<sup>-1</sup> ( $\lambda = 1.4$  мкм) при комнатной температуре. Средний размер коллоидных квантовых точек PbS составил 4.3–4.4 нм, что обеспечило сравнительно короткую границу фоточувствительности  $\lambda_c \approx 5$  мкм. В работе<sup>162</sup> авторами предложен способ формирования фоторезистивной структуры на гибкой подложке (бумагообразный материал на основе карбоната кальция и полиэтилена высокой плотности HDPE). В качестве фоточувствительной среды использовался слой ККТ PbS (диаметр квантовой точки 3.7 нм) с введенными в него во время синтеза нанокристаллами Au (диаметр 8 нм) для осуществления процесса легирования и пассивации ловушек, аналогичного описанному выше для фоторезисторов на основе ККТ PbS с добавлением нанокристаллов Ag. Для структуры с содержанием золота порядка 5% значение удельной обнаружительной способности составило 1.1 · 10<sup>10</sup> см · Гц<sup>1/2</sup> · Вт<sup>-1</sup>.

Исследованиям свойств фоторезистивных структур на основе ККТ PbSe посвящен ряд работ.<sup>121,163–168</sup> Гетерофазные наноструктуры ядро@оболочка PbSe@PbS описаны в работах<sup>164,166</sup>. Большой радиус экситона Бора в объемном селениде свинца (46 нм) способствует получению ККТ PbSe с радиусом более 10 нм. Полученные в 2001 г. мето-



**Рисунок 20.** Фоторезистивная структура на основе ККТ PbS. Рисунок сделан авторами обзора на основании данных публикации<sup>156</sup>.



**Рисунок 21.** Фоторезистор на основе ККТ PbS со слоем  $\text{As}_2\text{S}_3$ : (a) архитектура фоторезистора; (b) спектральные зависимости поглощения раствора ККТ PbS:  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$  и пленки ККТ PbS– $\text{As}_2\text{S}_3$ ; (c) спектральная зависимость амперваттной чувствительности и значение обнаружительной способности на длине волны  $\lambda = 1.3$  мкм. Рисунок сделан авторами обзора на основании данных публикации<sup>161</sup>.

дом высокотемпературного коллоидного синтеза при температурах 90–220°C коллоидные квантовые точки PbSe имели диаметры от 3.0 нм до 15.0 нм.<sup>121</sup> Это позволяет реализовывать в структурах на основе таких квантовых точек диапазон оптического поглощения от 1.1 до 3.2 мкм. Исследованные в работе<sup>167</sup> фоторезисторы (рис. 22) были изготовлены на основе ККТ PbSe с диаметром ~8 нм и имели длинноволновую границу фоточувствительности равную 2.8 мкм.

Значения амперваттной чувствительности, удельной обнаружительной способности и квантовой эффективности при толщине активного слоя 900 нм и комнатной температуре составили  $0.96 \text{ A} \cdot \text{Вт}^{-1}$ ,  $8.13 \cdot 10^9 \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  и 78%, соответственно.<sup>167</sup> С использованием прекурсоров стеарата свинца и раствора селена в олеиламине (OLA-Se) были синтезированы нанокристаллы PbSe различной формы, включая квазисферическую, кубическую, октаэдрическую, кубооктаэдрическую и звездообразную.<sup>163</sup> Размеры нанокристаллов варьировались от 18.5 нм (для квазисферических) до 46 нм (для звездообразных).

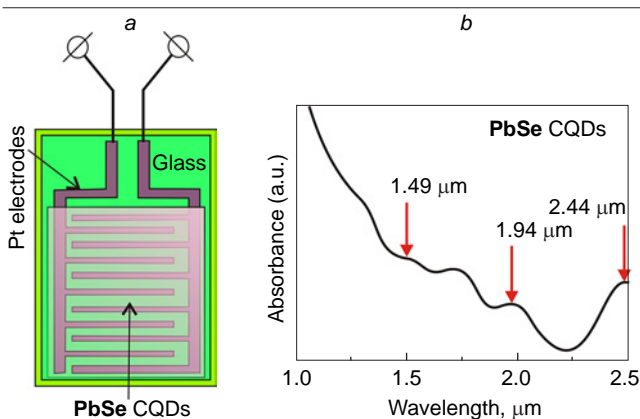
В структурах на основе ККТ PbSe было впервые обнаружено явление многоэкситонной генерации (МЭГ), когда при поглощении одного фотона с энергией  $h\nu \gg E_g$  может образовываться несколько экситонов.<sup>169–171</sup> Благодаря эффекту многоэкситонной генерации, в солнечных батареях был зафиксирован внешний квантовый выход, равный

300%.<sup>170</sup> В 2008 г. эффект МЭГ был обнаружен в ККТ PbS.<sup>172</sup> Обзор работ по МЭГ в 2018 г. опубликован Гудвином и соавт.<sup>173</sup> Исследованию МЭГ в структурах ядро@оболочка PbSe@CdSe, легированных марганцем, посвящена статья Джина и соавт.<sup>174</sup>

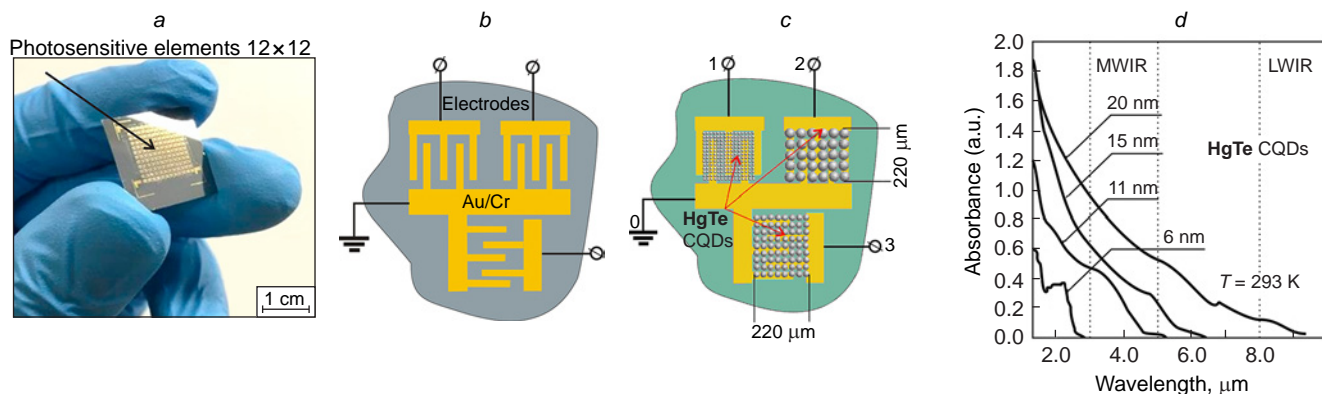
В ряде исследований отмечается высокая чувствительность поверхности ККТ PbSe к воздействию окружающей атмосферы, требующая ее стабилизации и защиты. Обычно отрицательное влияние атмосферы связывают с адсорбцией кислорода, увеличивающего плотность поверхностных ловушек, которые ухудшают характеристики фотосенсоров. В ряде работ описаны способы стабилизации при хлорировании в процессе синтеза ККТ и защиты путем использования гетероструктур типа ядро@оболочка.<sup>166</sup>

Фоторезистивные структуры на основе ККТ HgTe и HgSe описаны в работах<sup>117,175–181</sup>. В работах<sup>117,175,176</sup> описан способ изготовления мозаичного массива фоторезисторов формата  $12 \times 12$  элементов (рис. 23,a). Каждый фоторезистор в этом двумерном массиве состоит из трех фоточувствительных элементов с размерами порядка  $220 \times 220$  мкм, присоединенных к гребенчатым электродам (Au/Cr) для подачи напряжения питания и съема фотосигналов (рис. 23,b). Каждый из трех фоточувствительных элементов представляет собой слой ККТ HgTe малого, среднего или относительно большого диаметра с толщиной 410, 340 и 210 нм, нанесенного поверх гребенчатых электродов (рис. 23,c). На рис. 23,d показаны спектральные зависимости поглощения ККТ HgTe с различными диаметрами квантовых точек. Граничная длина волны фоточувствительности фоторезистора со слоем ККТ диаметра 20 нм составляет примерно 9.5 мкм. Подобранные размеры ККТ обеспечили граничную чувствительность трехэлементных фоторезисторов  $\lambda_{c1} \approx 4.8$  мкм,  $\lambda_{c2} \approx 6.0$  мкм и  $\lambda_{c3} \approx 9.9$  мкм.<sup>117</sup> Максимальная амперваттная чувствительность составила около  $0.1 \text{ A} \cdot \text{Вт}^{-1}$ , удельная обнаружительная способность порядка  $2 \cdot 10^7 \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$ . Эти исследования продемонстрировали возможность изготовления многоспектральных фотосенсоров на основе коллоидных квантовых точек, чувствительных в коротковолновом, среднем и дальнем ИК-диапазонах электромагнитного спектра.

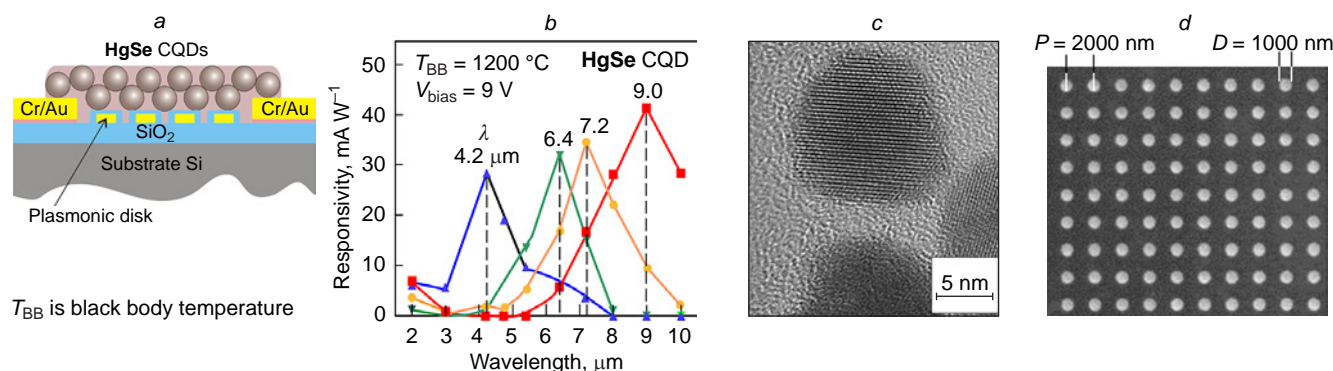
В работе<sup>177</sup> исследованы фотосенсоры на основе ККТ HgSe. Фотосенсоры со структурой, показанной на рис. 24,a, представляли собой фоторезисторы, изготовленные на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Фотопроводимость возникала в результате внутризонных переходов  $1S_c \rightarrow 1P_c$ . Размер коллоидных



**Рисунок 22.** Фоторезистор из ККТ PbSe с гребенчатыми электродами: (a) архитектура фоторезистора; (b) спектральная характеристика поглощения раствора ККТ.<sup>167</sup>



**Рисунок 23.** Трёхспектральный мозаичный массив фоторезисторов на основе ККТ HgTe: (a) внешний вид изделия (массив фоторезисторов  $12 \times 12$ ); (b) схема гребенчатых металлических электродов (Au/Cr) на подложке SiO<sub>2</sub>/Si; (c) трёхэлементный фоторезистор на основе коллоидных квантовых точек трех разных диаметров, нанесенных поверх металлических электродов; (d) спектральные зависимости поглощения ККТ HgTe диаметров 6 нм, 11 нм, 15 нм и 20 нм.<sup>117</sup>



**Рисунок 24.** Фоторезистор на основе ККТ HgSe с плазмонными концентраторами в форме нанодисков из Au: (a) архитектура фоторезистора; (b) спектральные зависимости амперватной чувствительности ККТ разного диаметра (от ~5 до ~16 нм); (c) ПЭМ-изображение ККТ; (d) СЭМ-изображение плазмонных дисков с диаметром 1000 нм и расстоянием между центрами 2000 нм на поверхности SiO<sub>2</sub>.<sup>177</sup>

квантовых точек, определяющий спектральную область чувствительности, лежал в интервале от ~5 нм до ~16 нм и задавался температурой и временем процесса синтеза. Была реализована фоточувствительность в широком интервале длин волн. Для четырех исследованных фоторезисторов максимальная длина волны фоточувствительности составила  $\lambda_{\max 1} = 4.2$  мкм,  $\lambda_{\max 2} = 6.4$  мкм,  $\lambda_{\max 3} = 7.2$  мкм и  $\lambda_{\max 4} = 9.0$  мкм (рис. 24, b). Изображение ККТ HgSe, полученное при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения, представлено на рис. 24, c. Для увеличения оптического поглощения в работе были использованы плазмонные концентраторы (плазмонные «антенны»), представляющие собой металлические нанодиски, размер и расстояние между которыми определялись с учетом размеров квантовых точек и длины волны поглощаемого излучения. Нанодиски изготавливались из золота толщиной 80 нм и покрывались слоем SiO<sub>2</sub> толщиной порядка 10 нм. Для излучения  $\lambda_{\max 1} = 4.2$  мкм диаметр плазмонного диска равен  $D = 1000$  нм, а расстояние  $P$  между центрами дисков на поверхности пленки SiO<sub>2</sub>, покрывающей подложку из Si, было выбрано равным  $P = 2D$  (рис. 24, d). Амперватная чувствительность для элементов, у которых длины волн соответствуют максимумам чувствительности, составила 145, 92.3, 88.6 и 86.0 мА · Вт<sup>-1</sup>.

Основные характеристики малоэлементных фоторезистивных структур на основе ККТ PbS, PbSe, HgTe и HgSe представлены в табл. 3.<sup>156–163, 177, 179–182</sup>

### 5.3. Фотосенсоры с энергетическими барьерами

В настоящем разделе рассматриваются гетеросистемы, состоящие из контактирующих между собой нескольких твердотельных фаз на основе массивов коллоидных квантовых точек с различной шириной запрещенной зоны, либо созданные из массивов одних и тех же ККТ, но с разным типом проводимости в различных частях гетеросистемы. Во всех случаях структура таких гетерофазных фотосенсоров содержит один или несколько энергетических барьеров, обеспечивающих эффективное разделение носителей зарядов, возникающих после распада экситонов, рожденных поглощенным излучением. Энергетические барьеры фотосенсоров могут строиться на гетеропереходах различного типа (P-n, N-p, P-p, n-N), барьерах Шоттки, гомо- и гетеропереходах со структурой p-i-n, бариодных гетеросистемах и т.п. На такой же основе построена большая часть современных матричных фотосенсоров из традиционных полупроводниковых 3D-материалов.

Фотовольтаические сенсоры для регистрации ИК-излучения, разрабатываемые или разработанные к настоящему времени с использованием ККТ, можно условно отнести к одному из следующих типов: фотодиоды Шоттки, структуры с p-n переходом, p-i-n структуры, транзисторные структуры, структуры с гетеропереходами различных типов. Анализ литературы, опубликованной по этим проблемам, указывает на широкое внедрение в эти разработки различ-

**Таблица 3.** Основные характеристики фоторезистивных структур на основе ККТ PbS, PbSe, HgTe, HgSe.<sup>156–163,177,179–182</sup>

Материал погл. слоя	Граничная длина волны поглощения $\lambda_c$ , или область чувствительности $\Delta\lambda$ (мкм)	Значение чувствительности $S_i$ , $A \cdot Vt^{-1}$ , при длине волны $\lambda$	Удельная обнаружительная способность $D^*$ , $cm \cdot Hz^{1/2} \cdot Vt^{-1}$	Температура, К	Ссылки
ККТ PbS	2.4 ( $\lambda_c$ )	50	$3.4 \times 10^8$ ( $\lambda = 1.55$ мкм)	230	156
ККТ PbS : НЧ Ag	0.4–1.7 ( $\Delta\lambda$ )	5	$5 \times 10^{11}$ ( $\lambda = 1.55$ мкм) $1.2 \times 10^{12}$ ( $\lambda = 0.6$ мкм)	300	157
ККТ PbS	>3.0 ( $\lambda_c$ )	0.14 ( $\lambda = 2.7$ мкм)	$\geq 1 \times 10^{10}$	300	158
ККТ PbS–As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0.9–1.5 ( $\Delta\lambda$ )	200	$1.2 \times 10^{13}$ ( $\lambda = 1.6$ мкм)	300	161
ККТ PbS	0.8–1.5 ( $\Delta\lambda$ )	2700	$1.8 \times 10^{13}$ ( $\lambda = 1.3$ мкм)	300	159
ККТ PbS	0.4–0.9 ( $\Delta\lambda$ )	113	$5.0 \times 10^{12}$ ( $\lambda = 0.6$ мкм)	300	160
ККТ PbS : НЧ Au	0.85–1.0 ( $\Delta\lambda$ )	0.0016	$1.1 \times 10^{10}$ ( $\lambda = 0.65$ мкм)	300	162
ККТ PbSe	2.8 ( $\lambda_c$ )	0.96	$8.0 \times 10^9$ ( $\lambda = 0.9$ мкм)	300	163
ККТ HgTe–As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	3.5 ( $\lambda_c$ )	0.1 ( $\lambda = 3.5$ мкм)	$3.5 \times 10^{10}$ ( $\lambda = 3.5$ мкм)	230	182
ККТ HgTe	2.3 ( $\lambda_c$ )	0.9	$8.0 \times 10^9$ ( $\lambda = 2.3$ мкм)	300	179
	3.7 ( $\lambda_c$ )	0.2			
	4.3 ( $\lambda_c$ )	0.4			
ККТ HgSe	3–5 ( $\Delta\lambda$ )	$(5–12) \times 10^{-3}$	$D_{\Delta\lambda T}^*$ 600°C (500 Гц) = $8.5 \times 10^8$	80	180
ККТ HgSe	4.2 ( $\lambda_{max}$ )	0.145 (исп. плазмон. диски)	–	300	177
	6.4 ( $\lambda_{max}$ )	0.092 (исп. плазмон. диски)	–	300	177
	7.2 ( $\lambda_{max}$ )	0.089 (исп. плазмон. диски)	–	300	177
	9.0 ( $\lambda_{max}$ )	0.086 (исп. плазмон. диски)	–	300	177
ККТ HgSe	3–5 ( $\Delta\lambda$ )	0.077	$1.2 \times 10^9$	80	181

Примечание:  $\lambda_{max}$  — длина волны, на которой чувствительность достигает максимального значения; НЧ — наночастица.

ных органических и нанокомпозитных материалов, состоящих из проводящего органического полимера и неорганических наночастиц (см., например, работу<sup>183</sup>). Номенклатура используемой органики чрезвычайно широка и во многом наследуется из технологий производства солнечных элементов и органических светоизлучающих диодов. В начале текущего столетия в оптоэлектронике сформировались научно-технические направления, получившие названия «Органическая фотоника» и «Органическая оптоэлектроника».<sup>184,185</sup>

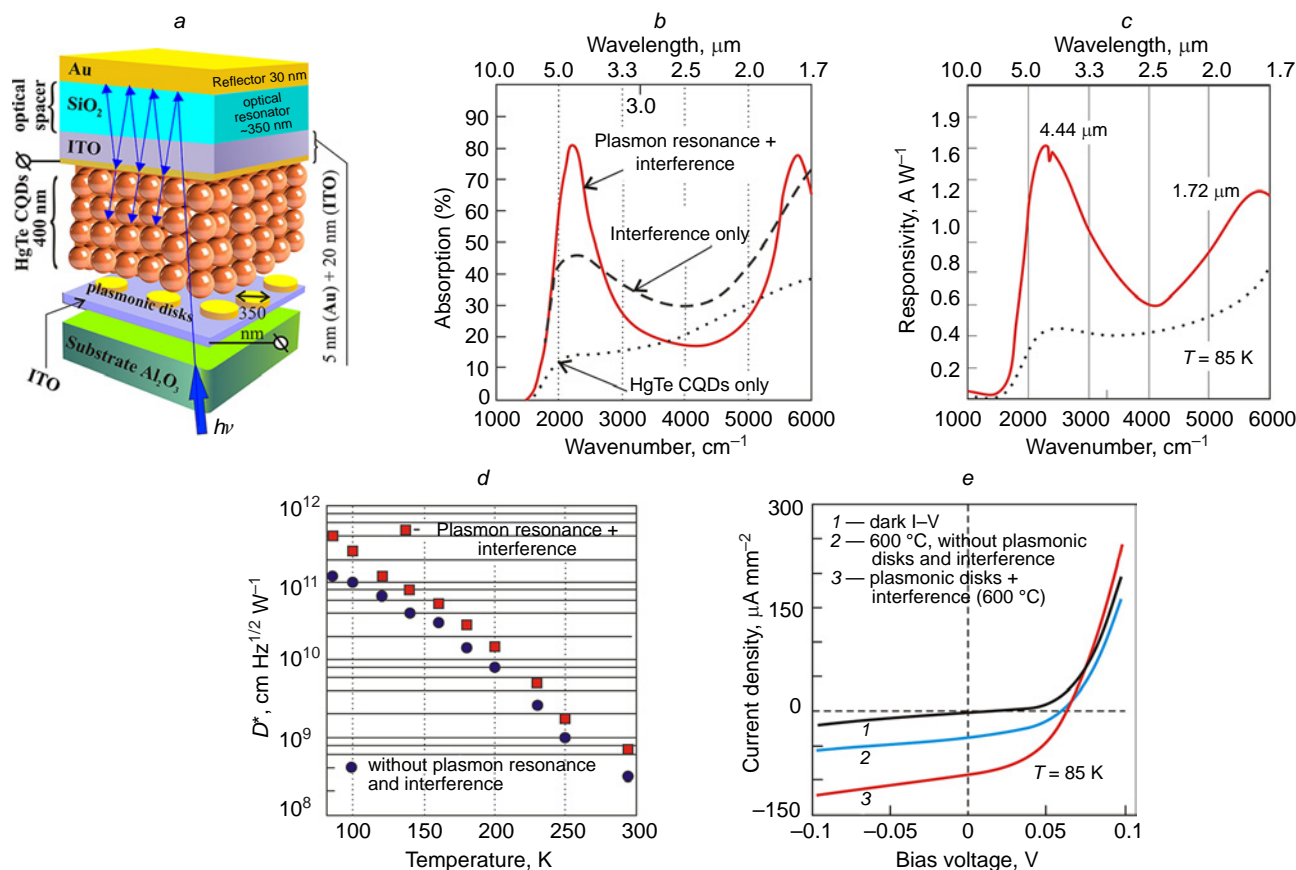
В работе<sup>70</sup> описана фотодиодная структура с барьером Шоттки на контакте ККТ HgTe/Au (где Au — играет роль верхнего электрода) (рис. 25,a). Нижний контакт изготовлен из ИТО толщиной ~30 нм, поверх которого нанесены металлические плазмонные диски из золота. Наибольший плазмонный резонанс в описываемой структуре имеет место при диаметре плазмонных дисков 350 нм и расстоянием между их центрами порядка 700 нм. Зависимости оптического поглощения в интервале длин волн 1.7–5 мкм показаны на рис. 25,b и демонстрируют влияние плазмонного резонанса и устройства оптической интерференции, расположенного в верхней части структуры, на величину поглощения. Максимальная амперваттная чувствительность достигает величины  $1.62 A \cdot Vt^{-1}$  (рис. 25,c), что соответствует квантовой эффективности 45%. Наличие плазмонных дисков увеличивает удельную обнаружительную способность структуры с  $1.2 \cdot 10^{11}$  до  $4 \cdot 10^{11} cm \cdot Hz^{1/2} \cdot Vt^{-1}$  при  $T = 85 K$ , и с  $3.1 \cdot 10^8$  до  $7.2 \cdot 10^8 cm \cdot Hz^{1/2} \cdot Vt^{-1}$  при  $T = 295 K$ .

При температуре  $T = 220 K$ , которая может быть обеспечена термоэлектрическим охладителем, реализуется значение удельной обнаружительной способности  $1 \cdot 10^{10} cm \cdot Hz^{1/2} \cdot Vt^{-1}$  (рис. 25,d). Влияние устройств плазмонного резонанса и интерференции на вольт-амперные

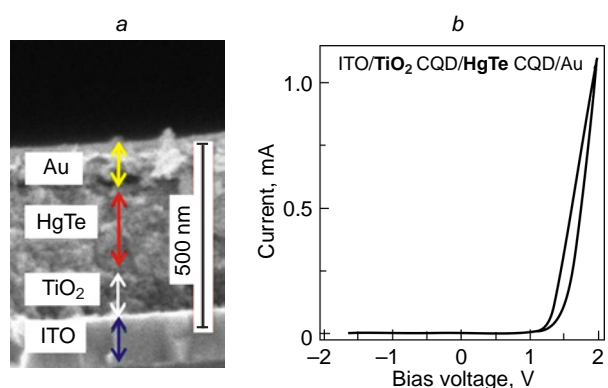
характеристики фотодиодной структуры демонстрирует рис. 25,e.

В дальнейшем было предложено и исследовано еще несколько структур фотовольтаических сенсоров на основе ККТ HgTe с барьером Шоттки. Например, в работе<sup>186</sup> описан фотодиод Шоттки со структурой *стекло/ИТО/ККТ TiO<sub>2</sub>/ККТ HgTe/Au* (рис. 26,a) с чувствительностью вплоть до  $\lambda_c \approx 2.5$  мкм ( $4000 cm^{-1}$ ). Благодаря электронному типу проводимости диоксида титана, барьер на границе *TiO<sub>2</sub>/ККТ HgTe* препятствует прохождению фотодырок, уменьшая темновой ток. Вольт-амперная характеристика фотодиодной структуры показана на рис. 26,b. Значение удельной обнаружительной способности при комнатной температуре составило  $1.5 \cdot 10^7 cm \cdot Hz^{1/2} \cdot Vt^{-1}$ .

Последующее развитие фотодиодов из ККТ HgTe связано с разработкой способов расширения области спектральной чувствительности и снижения темновых токов, заметно уменьшающих обнаружительную способность, путем встраивания энергетических барьеров, сходных с блокирующими барьерами в бариодных гетеросистемах ХВ<sub>n</sub>п и ХВ<sub>p</sub>р, способных подавлять темновую инжекцию электронов и дырок.<sup>187</sup> Такой фотосенсор для регистрации ИК-излучения с длиной волны  $\lambda > 2$  мкм имеет структуру *подложка/ИТО или FTO/ККТ TiO<sub>2</sub>/ККТ i-HgTe/ККТ p-HgTe/MoO<sub>3</sub>/Au* (рис. 27,a), где FTO — оксид олова допированный фтором.<sup>188,189</sup> Поглощение излучения происходит в слое ККТ HgTe с амбиполярной проводимостью ( $\lambda_c = 2.9$  мкм). ККТ с граничными длинами волн поглощения  $\lambda_c$  равными 6000 (1.67 мкм), 4000 (2.5 мкм) и 700  $cm^{-1}$  (14.3 мкм) имеют дырочный, амбиполярный и вырожденный электронный тип проводимости, соответственно.<sup>188</sup> Слой TiO<sub>2</sub> блокирует темновой поток фотодырок из слоя ИТО (или FTO), а слои ККТ HgTe p-типа и MoO<sub>3</sub> блокируют темновой поток электронов из золотого контакта (рис. 27,b). В структуре было



**Рисунок 25.** Фотодиодный сенсор с энергетическим барьером Шоттки на основе ККТ HgTe с плазмонными дисками и устройством интерференции: (a) архитектура фотосенсора; (b) зависимости поглощения при наличии (сплошная линия) и в отсутствии плазмонных концентраторов и устройства интерференции (пунктирная линия); (c) спектральная чувствительность фотосенсора при наличии плазмонных концентраторов и устройства интерференции; (d) температурная зависимость обнаружительной способности при освещении от абсолютно черного тела (АЧТ) с температурой  $T_{\text{АЧТ}} = 600^\circ\text{C}$  на частоте модуляции 500 Гц; (e) ВАХ фотодиодной структуры при освещении от АЧТ с температурой  $T_{\text{АЧТ}} = 600^\circ\text{C}$  (кривые 2 и 3) и без освещения (кривая 1) при наличии плазмонных дисков и устройства интерференции (кривая 3) и без них (2); пунктир на рис. b, c показывает зависимости поглощения и чувствительности от длины волны без плазмонных дисков и устройства интерференции.<sup>70</sup>

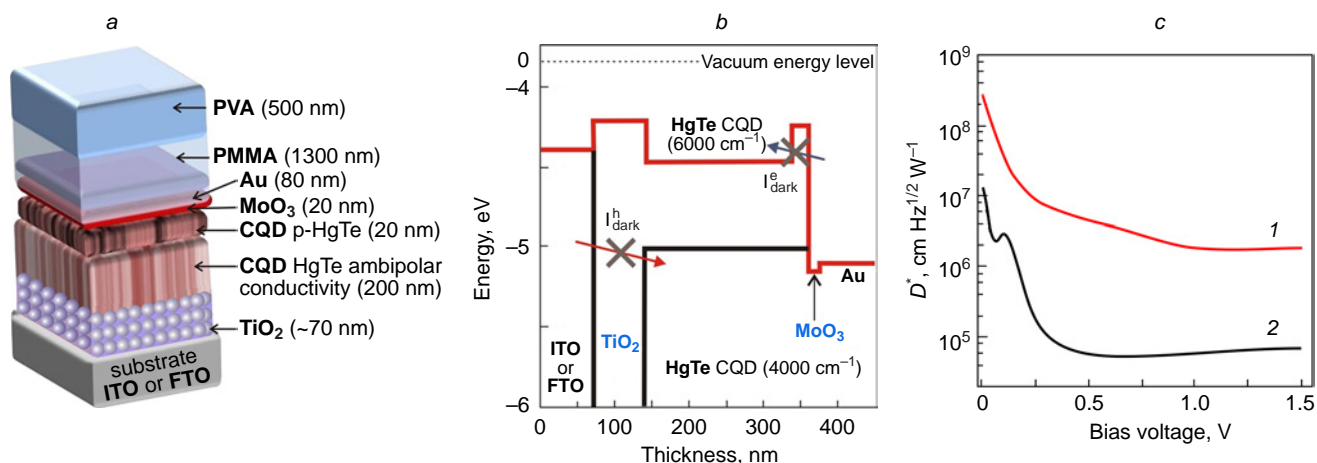


**Рисунок 26.** Фотодиод с барьером Шоттки со структурой стекло/ITO/ККТ TiO<sub>2</sub>/ККТ HgTe/Au (a) СЭМ-изображение поперечного сечения структуры; (b) ВАХ фотодиода.<sup>186</sup>

реализовано значение удельной обнаружительной способности  $3 \cdot 10^8 \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  (рис. 27,c) при  $T = 300 \text{ K}$ .

В 2019 г. предложен фотосенсор на основе смеси ККТ HgTe: KKT HgSe со случайным распределением последних в слое (рис. 28,a).<sup>190</sup> При этом в нанослое ККТ реализуется энергетическая структура (рис. 28,b), подобная структуре множественных квантовых ям в QWIP на основе

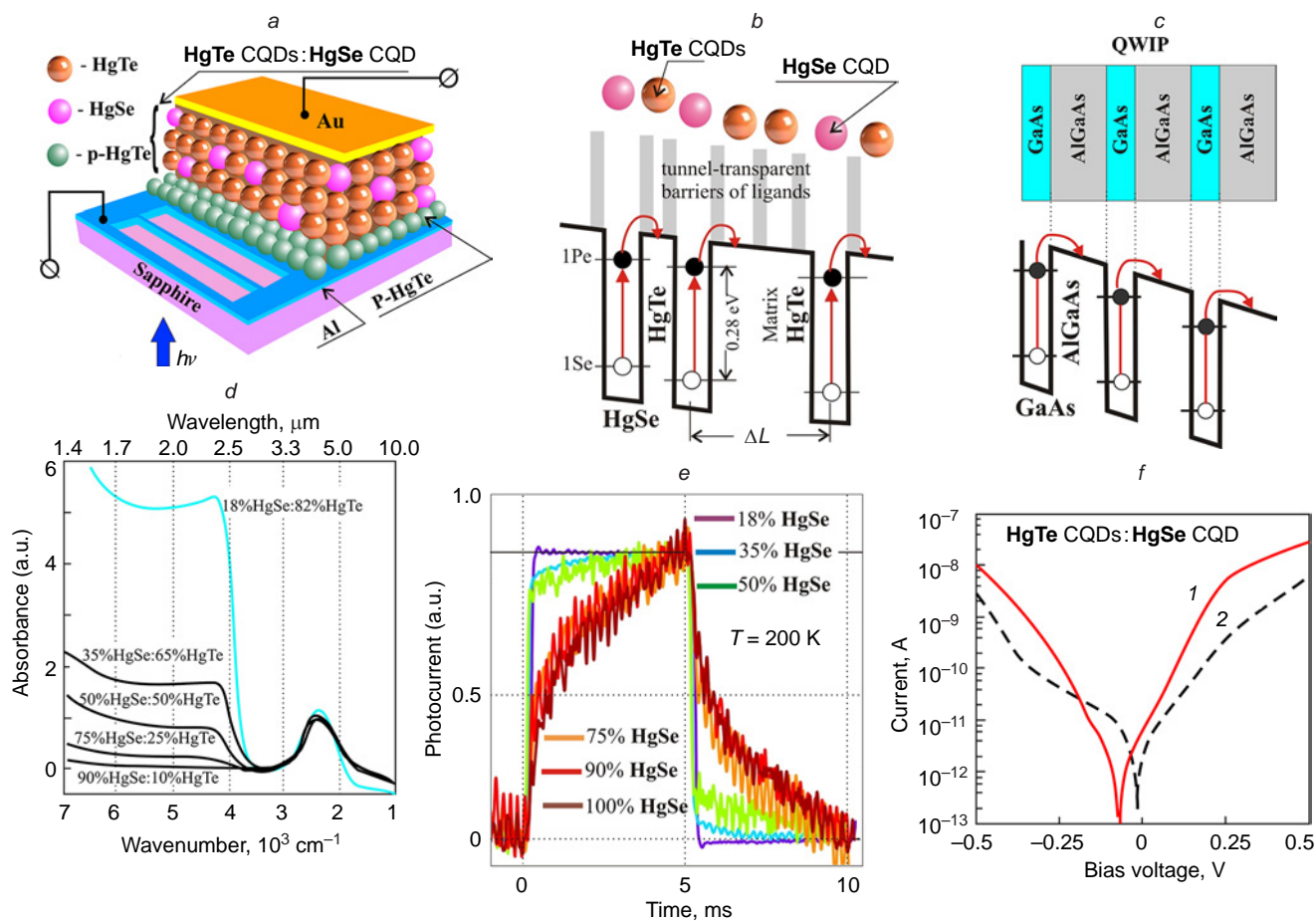
GaAs/AlGaAs (рис. 28,c). Фотосенсор представляет собой фотодиодную структуру, где освещение производилось через тонкий (80 нм) алюминиевый электрод с оптическим пропусканием в средней ИК-области, равным 70%. Нанокристаллы HgTe обеспечивают появление энергетического барьера (аналог AlGaAs в QWIP), а нанокристаллы HgSe ответственны за возникновение энергетических ям (аналог GaAs в QWIP). Таким образом, здесь сочетается эффект внутризонного поглощения на переходах  $1S_c \rightarrow 1P_c$  в ККТ HgSe и транспорт фотоносителей над барьерами, образованными ККТ HgTe (подвижность в HgTe выше, чем в HgSe). Оптические и транспортные свойства слоя квантовых точек, состоящего из смеси ККТ HgTe: KKT HgSe, зависят от размеров квантовых точек и относительного содержания фракции HgSe в матрице HgTe. На рис. 28,d показан спектр фоточувствительности нескольких смесей ККТ HgTe: KKT HgSe с различным содержанием фракции HgSe (матрица ККТ HgTe состоит из квантовых точек с диаметром, обеспечивающим пороговую длину волны оптического поглощения, равную  $\lambda_c \approx 2.5 \text{ мкм}$ ). Время релаксации фотоотклика, показанное на рис. 28,e (измерялось на образцах полевых транзисторов с каналами из соответствующей смеси ККТ HgTe: KKT HgSe), при большом содержании фракции HgSe составляет величину порядка 1 мс, а при увеличении доли HgTe



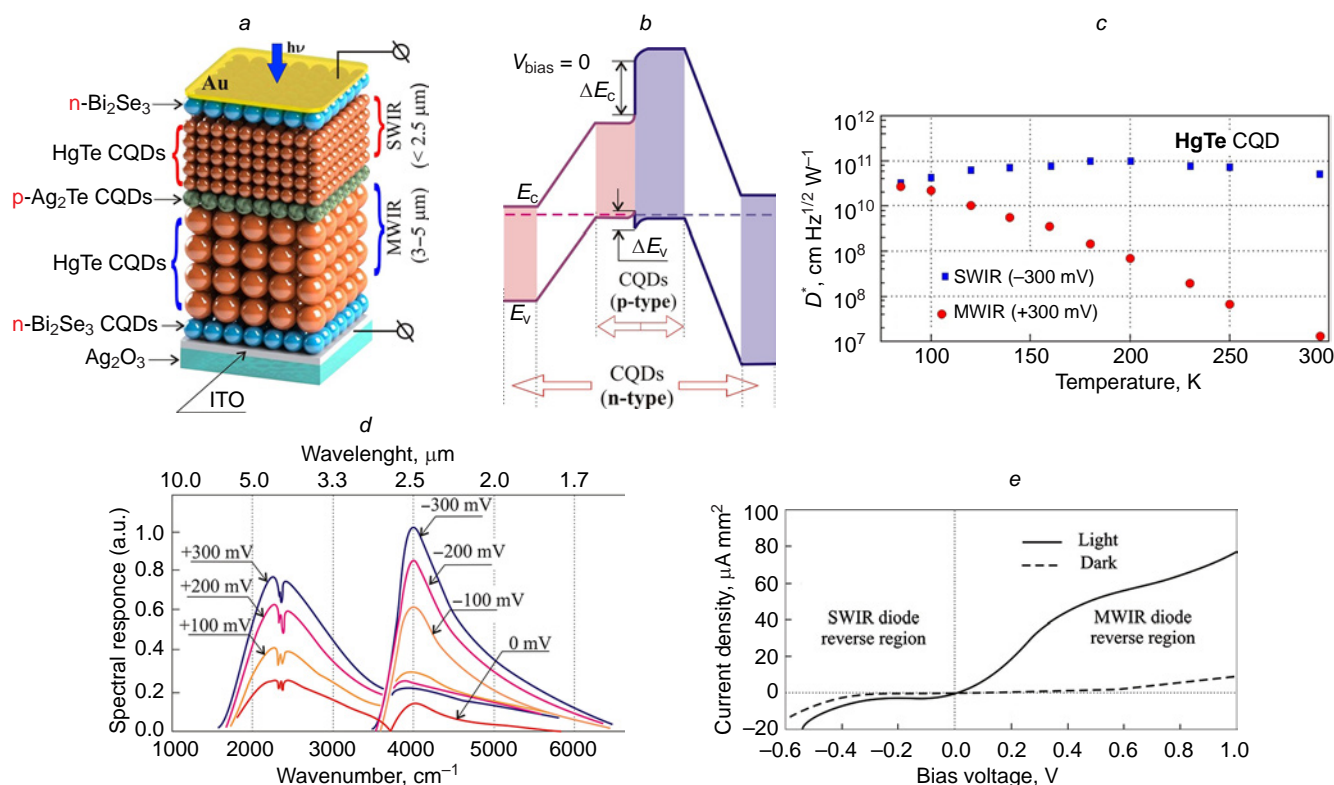
**Рисунок 27.** Фотодиод с униполярным энергетическим барьером на контакте  $TiO_2/KKT\ HgTe$  с униполярной проводимостью и дополнительным барьером на контакте  $MoO_3/Au$ : (a) структура фотодиода; (b) энергетическая диаграмма структуры; (c) удельная обнаружительная способность: 1 — для фотосенсора, показанного на рис. 27,а, 2 — для фотосенсора, показанного на рис. 26,а.<sup>188,189</sup> PVA — поливинилацетат, PMMA — полиметилметакрилат.

уменьшается до значений, меньших 100 мкс. Уменьшая долю фракции ККТ HgSe со 100% до 18%, можно увеличить эффективную ширину энергетического барьера (т.е.

среднее расстояние  $\Delta L$  (рис. 28,б) между нанокристаллами в слое HgSe:HgTe) с  $\sim 1$  нм до  $\sim 60$  нм. Амперваттная чувствительность фотодиодной структуры при освещении от



**Рисунок 28.** Структура и характеристики фотосенсора на основе смеси ККТ HgSe: ККТ HgTe: (a) структура фотосенсора; (b) энергетическая диаграмма фотосенсора на основе смеси ККТ HgSe: ККТ HgTe; (c) энергетическая диаграмма QWIP-фотосенсора на основе GaAs/AlGaAs; (d) спектр поглощения нанослоев, состоящих из смеси ККТ HgSe: ККТ HgTe с различным содержанием фракций HgSe и HgTe при диаметре ККТ HgTe, который обеспечивает пороговую длину волны поглощения 2.5 мкм; (e) время релаксации фотоотклика для различного содержания фракции HgSe при  $T = 200$  К; (f) вольт-амперные характеристики фотодиодной структуры при  $T = 80$  К, 1 — при освещении излучением с  $\lambda \cong 4.4$  мкм, 2 — без освещения.<sup>190</sup>



**Рисунок 29.** Двухдиапазонный фотосенсор на основе фотодиодных структур из ККТ, объединенных в единую структуру n-p-n: (a) структурная схема фотосенсора; (b) энергетическая диаграмма; (c) температурные зависимости удельной обнаружительной способности для SWIR- и MWIR-фотодиодов, составляющих двухдиапазонный фотосенсор; (d) спектральные зависимости фотоотклика при различных напряжениях смещения, подаваемых на фотосенсор; (e) ВАХ фотосенсора.<sup>191</sup>

АЧТ с отрезающим фильтром на 1.9 мкм составила несколько  $\text{mA} \cdot \text{Vt}^{-1}$ . Шум носит характер  $1/f$ . Удельная обнаружительная способность при  $T = 80 \text{ K}$  и частоте модуляции излучения АЧТ 1 кГц составила  $D_{\text{АЧТ}}^* \cong 1.5 \cdot 10^9 \text{ cm} \cdot \text{Гц}^{0.5} \cdot \text{Vt}^{-1}$ . Вольт-амперные характеристики фотодиодной структуры представлены на рис. 28, f.

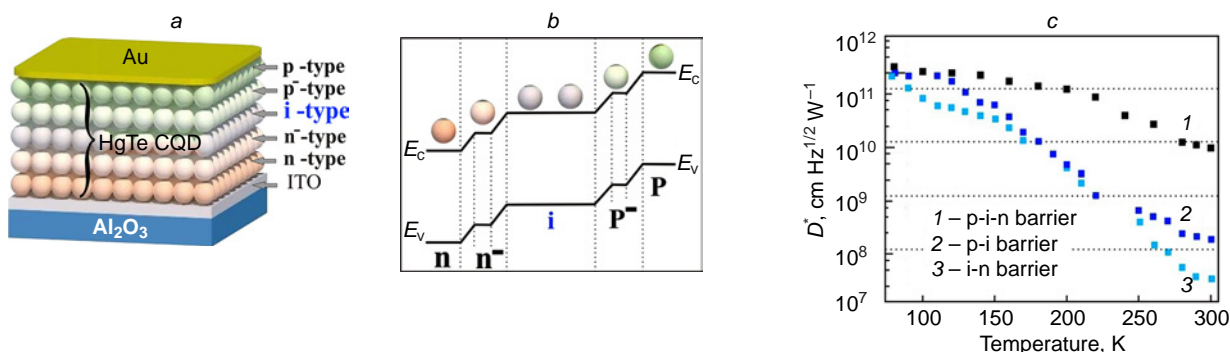
В 2019 г. X.Tang с соавт.<sup>191</sup> была разработана и исследована архитектура двухдиапазонного фотосенсора для областей спектра 1.5–2.5 мкм (SWIR) и 3–5 мкм (MWIR), состоящего из двух фотодиодов на основе коллоидных квантовых точек, объединенных в единую структуру n-p-n (рис. 29, a). SWIR-излучение поглощается фотодиодом, расположенным сверху и состоящим из ККТ HgTe с диаметром 6 нм. Поглощение MWIR-излучения происходит в слое, расположенном ниже и состоящем из ККТ HgTe с диаметром 9 нм. Верхний полупрозрачный Au-электрод толщиной 5 нм пропускает ~60% падающего ИК-излучения. Нижний электрод изготовлен из слоя ИТО, нанесенного на поверхность подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Переключение с одного диапазона на другой осуществляется при смене полярности напряжения, подаваемого на структуру. Для создания n- и p-областей фотодиодов используются легированные слои из ККТ  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и ККТ  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , которые служат источниками донорной и акцепторной примесей в слоях ККТ HgTe.

Диффузия ионов  $\text{Ag}^+$  создает акцепторный p-слой, тогда как n-слой образуется благодаря межфазному переносу зарядов от  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  к HgTe. Энергетическая диаграмма фотосенсорной структуры представлена на рис. 29, b. Удельная обнаружительная способность SWIR-фотодиода при наличии n-слоя  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  достигает значения  $6 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Vt}^{-1}$  при комнатной температуре и возрастает до

$1 \cdot 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Vt}^{-1}$  при охлаждении до 200 К (рис. 29, c). Спектральные зависимости фоточувствительности и ВАХ фотодиодов приведены на рис. 29, d, e.

К 2023 г. обнаружительная способность фотодиодных структур на основе ККТ HgTe при комнатной температуре достигла значения  $1 \cdot 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Vt}^{-1}$  ( $\lambda = 2.2 \text{ мкм}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ )<sup>192</sup> и при пониженной температуре значений порядка  $1 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Vt}^{-1}$  ( $\lambda = 4\text{--}5 \text{ мкм}$ ,  $T = 200 \text{ K}$ ).<sup>193</sup> Значения амперваттной чувствительности  $S_i$  и подвижностей носителей зарядов  $\mu_e$ ,  $\mu_h$  при комнатной температуре в случае правильного подбора лигандов составили  $S_i = 0.23 \text{ A} \cdot \text{Vt}^{-1}$ ,  $\mu_e = 3.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ,  $\mu_h = 0.45 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ .<sup>194</sup> Использование плазмонных концентраторов для усиления оптического поглощения обеспечили увеличение значения  $S_i$  до величины порядка  $1.6 \text{ A} \cdot \text{Vt}^{-1}$ .<sup>70</sup>

Наиболее высокие из опубликованных параметры фотосенсоров на основе фотодиодов из ККТ HgTe с градиентной структурой энергетических барьеров были описаны в работе.<sup>195</sup> На длине волны  $\lambda = 4.2 \text{ мкм}$  при температуре 80 К были реализованы значение удельной обнаружительной способности и амперваттной чувствительности  $D^* = 2.7 \cdot 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Vt}^{-1}$  (рис. 30, c) и  $2.7 \text{ A} \cdot \text{Vt}^{-1}$  соответственно, а квантовая эффективность достигла значения 77%.<sup>195</sup> Отметим, что значение обнаружительной способности для фотодиодов, работающих в режиме ограничения фоновым излучением (BLIP), не превышает величины  $D_{\lambda=4.2 \text{ мкм}}^*$  (BLIP,  $T_{\text{фон}} = 300 \text{ K}$ ,  $\theta = 2\pi$ ,  $f = 1000 \text{ Гц}$  — частота модуляции излучения)  $\cong 3 \cdot 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Vt}^{-1}$ .<sup>4</sup> Таким образом, в описанном фотосенсоре на основе ККТ HgTe (см. <sup>195</sup>) фактически реализуется предельно возможное для фотодиодных структур значение обнаружительной способ-

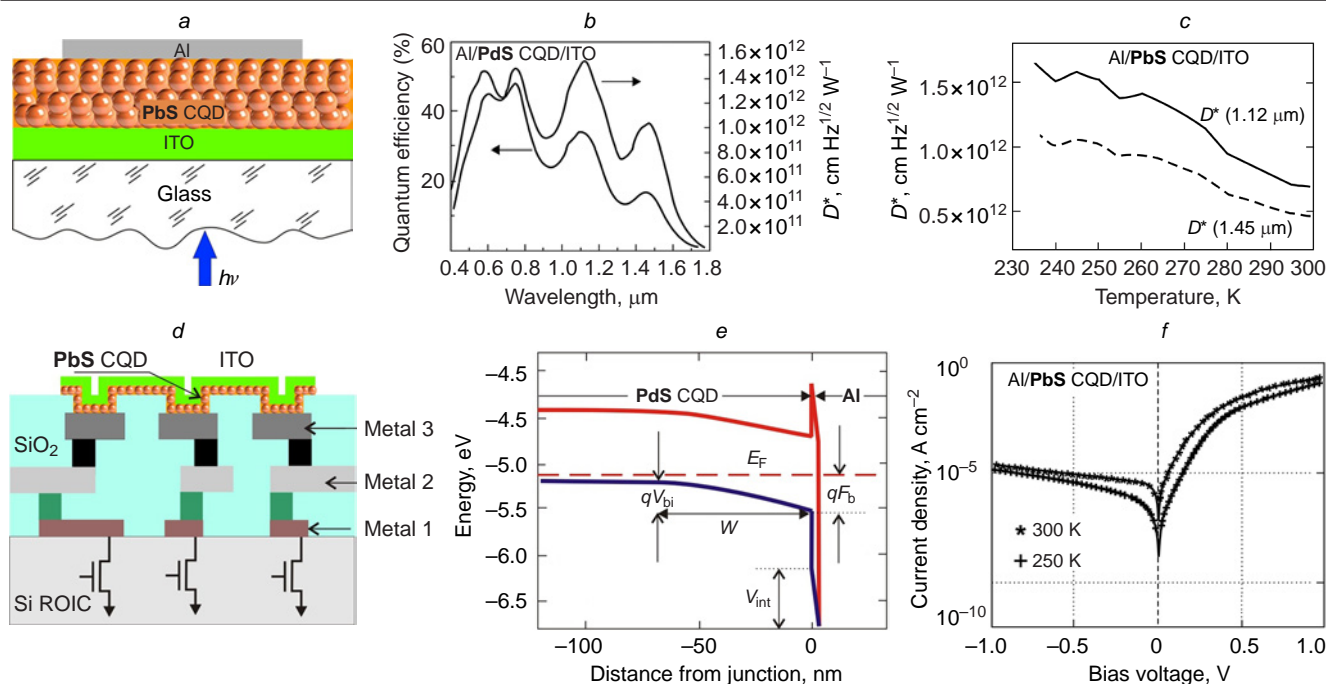


**Рисунок 30.** Фотосенсор на основе ККТ HgTe с градиентной архитектурой энергетических барьеров (dot gradient homojunction): (a) архитектура; (b) энергетическая диаграмма; (c) спектральная зависимость удельной обнаружительной способности фотосенсоров, архитектура которых построена с использованием энергетических барьеров типа p-i, i-n, p-i-n.<sup>195</sup>

ности средневолновом ИК-диапазоне. Указанный результат на ККТ HgTe получен благодаря предложенной ранее Хие с соавт. для фотоприемника на основе ККТ PbS оригинальной архитектуре (dot gradient homojunction), показанной на рис. 30, a, b.<sup>195</sup> Использовалась также модифицированная авторами трехступенчатая методика замены первичного лиганда, позволившая реализовать архитектуру фотосенсора  $Au/KKT\ p\text{-HgTe}/KKT\ p\text{-HgTe}/KKT\ i\text{-HgTe}/KKT\ n\text{-HgTe}/KKT\ n\text{-HgTe}/ITO/canpur$  и обеспечившая высокую подвижность носителей в слое ККТ HgTe, превышающую  $1\text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Фотовольтаические сенсоры на основе ККТ из бинарных соединений элементов  $A^{IV}$  и  $B^{VI}$  групп таблицы Д.И.Менделеева создавались с использованием барьеров Шоттки на контакте  $KKT/металл$ , различных гетероструктур, включающих полимерные материалы и 2D-элементы, а также барьеров на контакте слоев ККТ p- и n-типа проводимости.

В работах<sup>196,197</sup> исследовался фотосенсор SWIR-диапазона с барьером Шоттки со структурой  $Al/KKT\ PbS/ITO/стеклянная\ подложка$  (рис. 31).<sup>183,196–198</sup> Фотопоглощающий слой квантовых точек толщиной порядка 100–300 нм состоял из нанокристаллов PbS диаметром ~6 нм.<sup>196,197</sup> Барьер Шоттки формировался на контакте ККТ PbS со слоем алюминия площадью 3.14 мм<sup>2</sup> и толщиной 100 нм, изготовленного методом термического осаждения. Эффективная ширина запрещенной зоны в полупроводниковых квантовых точках (расстояние между уровнями  $1S_c$  и  $1S_h$ ) равнялась 0.86 эВ и была близка к значению, полученному из формулы  $E_g = 0.41 + (0.0392D^2 + 0.114D)^{-1}$  (где  $D$  — диаметр ККТ). Были реализованы следующие характеристики фотодетектора: область спектральной чувствительности 0.4–1.8 мкм, квантовая эффективность ~17% ( $\lambda = 1.55$  мкм), удельная обнаружительная способ-



**Рисунок 31.** Фотодетектор с барьером Шоттки структуры  $Al/KKT\ PbS/ITO/стеклянная\ подложка$ : (a) архитектура фотодетектора;<sup>197</sup> (b) спектральная зависимость квантовой эффективности при  $T = 295\text{ К}$  и удельной обнаружительной способности при  $T = 250\text{ К}$ ;<sup>198</sup> (c) температурные зависимости удельной обнаружительной способности;<sup>198</sup> (d) схема присоединения фотодиодов Шоттки к транзисторной матрице ключей считывания сигналов;<sup>183</sup> (e) энергетическая диаграмма структуры, где  $E_F$  — уровень Ферми,  $q$  — заряд электрона,  $F_b$  — высота барьера Шоттки,  $V_{bi}$  — встроенный потенциал,  $V_{int}$  — скачок патенцала вблизи барьера;<sup>196</sup> (f) вольт-амперные характеристики диода Шоттки при разных температурах.<sup>196</sup>

ность  $D^* = 1.5 \cdot 10^{12} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  ( $\lambda = 1.12 \text{ мкм}$ ,  $T = 250 \text{ К}$ ),  
 $D^* = 0.7 \cdot 10^{12} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  ( $\lambda = 1.12 \text{ мкм}$ ,  $T = 300 \text{ К}$ ),  
 $D^* = 0.4 \cdot 10^{12} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  ( $\lambda = 1.6 \text{ мкм}$ ,  $T = 250 \text{ К}$ ),  
 $D^* = 0.8 \cdot 10^{12} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  ( $\lambda = 1.45 \text{ мкм}$ ,  $T = 300 \text{ К}$ ), шири-  
 на полосы пропускания  $> 2.9 \text{ МГц}$ .<sup>197,198</sup>

Относительно малая квантовая эффективность в струк-  
 турах с барьером Шоттки в области длин волн  $\lambda > 1.2 \text{ мкм}$   
 (~17%) стимулировала развитие фоточувствительных эле-  
 ментов на основе ККТ PbS и гетероструктур с использова-  
 нием органических полимеров.

Архитектура фотосенсора с активным слоем из смеси  
 ККТ PbS:PCBM:ПЗНТ:ККТ ZnO с объемным гетеропере-  
 ходом для области спектра 0.3–1.1 мкм показана на  
 рис. 32,а.<sup>199</sup> Средний размер ККТ PbS и ККТ ZnO составля-  
 ет 3.3–3.7 и 5.0 нм соответственно. Предварительно приго-  
 тавливались две смеси: ККТ PbS:PCBM:ПЗНТ и ККТ  
 ZnO:PCBM:ПЗНТ, которые затем смешивались, образуя  
 4-х компонентную смесь. Толщина активного слоя состави-  
 ла 200–300 нм. Спектральная зависимость фоточувстви-  
 тельности фотосенсора представлена на рис. 32,б. Благода-  
 ря присутствию в активном слое ККТ ZnO, коротковолновая  
 граница чувствительности простирается вплоть до УФ-об-  
 ласти спектра. В отсутствие освещения описываемая струк-  
 тура проявляет фотодиодные свойства, а при освещении  
 приобретает омический характер проводимости. Спектр-  
 альная характеристика обнаружительной способности рас-  
 сматриваемой структуры показана на рис. 32,с.

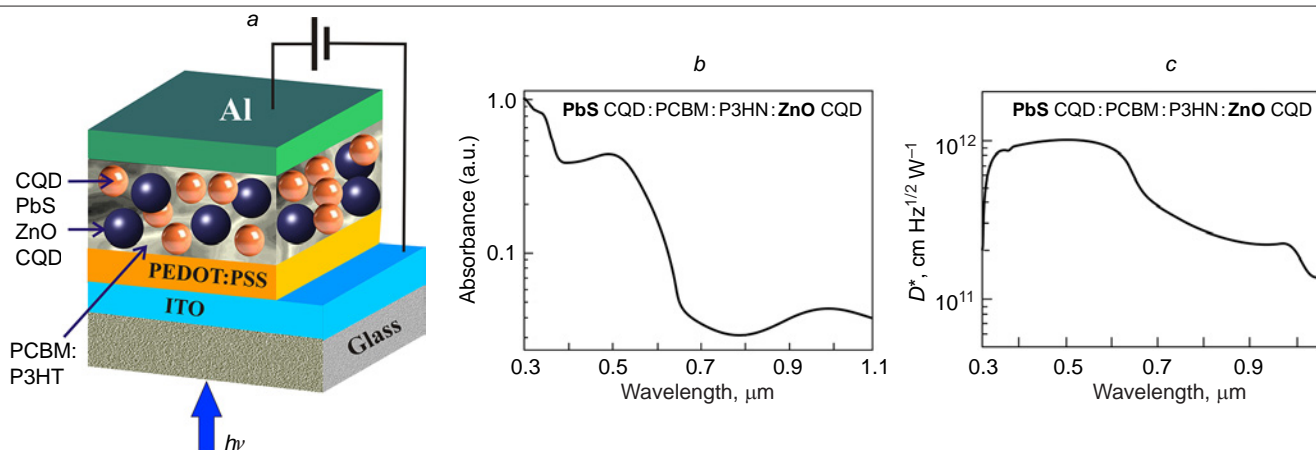
Фотодетекторы SWIR-диапазона со структурой  
 Al/HЧ ZnO/PbS@CdS/ПЗНТ/PEDOT:PSS/ITO с активным  
 слоем поглощения излучения на основе квантовых точек  
 типа ядро@оболочка, где ядро состоит из нанокристаллов  
 PbS, а с оболочкой из CdS ( $\lambda_c \approx 1.45 \text{ мкм}$ , а первый экситон-  
 ный пик поглощения расположен на длине волны 1.41 мкм),  
 исследовались Квоном и соавт.<sup>200</sup> Меняя материалы ядра и  
 оболочки, можно целенаправленно управлять свойствами  
 структуры, где ядро определяет спектр поглощения, а обо-  
 лочка обеспечивает пассивацию поверхности ядра и пони-  
 женную рекомбинацию фотоносителей зарядов. Средний  
 размер коллоидных квантовых точек PbS, использованных  
 для изготовления описанных фотодетекторов, лежит в пре-  
 делах 4.6–5.6 нм, площадь активного слоя поглощения в  
 исследованных образцах 9 мм<sup>2</sup>. Достигнутое значение ам-  
 перваттной чувствительности составило 600 А·Вт<sup>-1</sup>, а

удельная обнаружительная способность достигла очень вы-  
 сокой величины  $7.4 \cdot 10^{12} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$ . Высокие парамет-  
 ры фотовольтаических солнечных элементов, изготовлен-  
 ных из квантовых точек в виде структур ядро@оболочка  
 на основе различных материалов, отмечены авторами  
 статьи<sup>201</sup> и демонстрируют перспективность использования  
 таких структур в фотосенсорике.

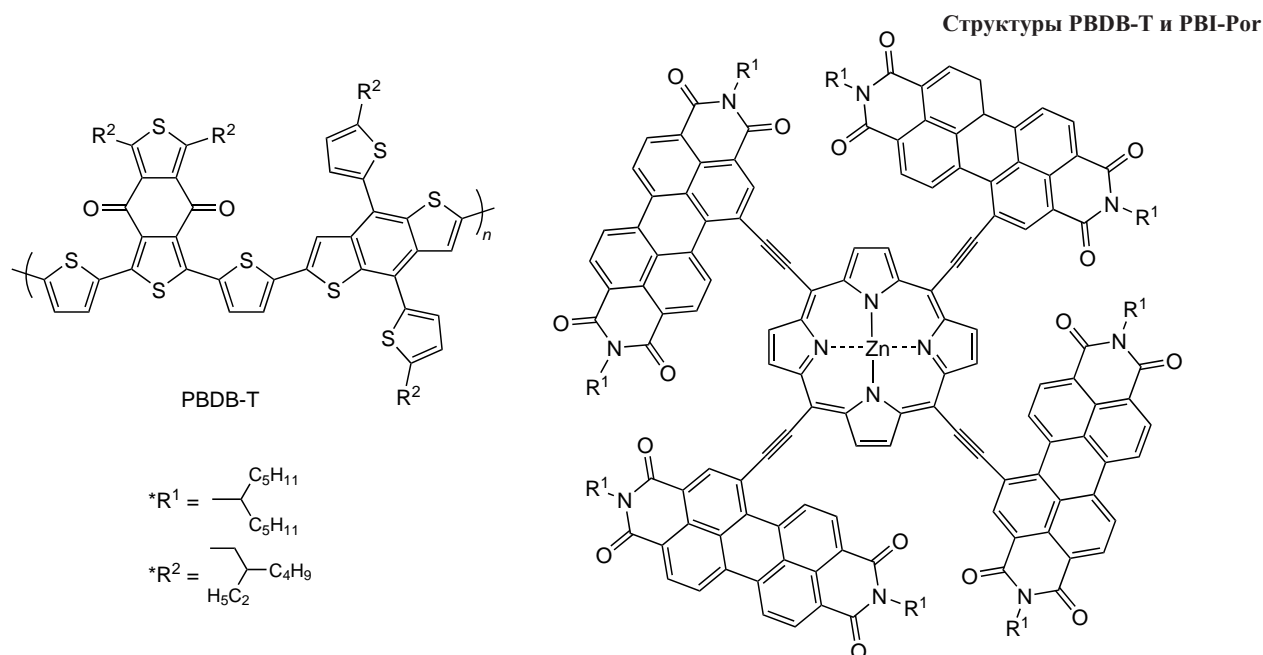
Из-за сравнительно большой энергии связи в органиче-  
 ских материалах фотогенерированные экситоны диссоции-  
 руют медленно, ухудшая параметры фотосенсоров. Исполни-  
 вание ККТ PbS, где размер квантовых точек регулируется  
 путем изменения режимов синтеза, позволяет построить  
 гетеропереход, обеспечивающий эффективное разделение  
 электронов и дырок, образующихся при диссоциации фото-  
 экситонов. Архитектура такого фотосенсора строится пу-  
 тем наложения пленки из смеси органических материалов  
 на слой ККТ PbS.<sup>202</sup> Средний размер ККТ PbS, использо-  
 ванных в указанной работе, равен 3 нм, первый пик экситон-  
 ного поглощения расположен на длине волны 0.77 мкм.  
 После замены олеат аниона, примененного при синтезе  
 ККТ PbS, на йодид анион путем обработки тетра-*n*-бутил-  
 аммоний йодидом (ТВАИ), пик экситонного поглощения  
 смещался на длину волны 0.83 мкм. В качестве второго  
 слоя, который наносится поверх слоя ККТ PbS-ТВАИ,  
 использовался органический полимер PBDB-Т в смеси с поли-  
 имидазолпорфирином PBI-Рго.

Фоточувствительный элемент представлял собой струк-  
 туру Al/PBDB-Т:PBI-Рор/ККТ PbS-ТВАИ/PBDB-Т:PBI-Рор/  
 Al. Удельная обнаружительная способность на длине волны  
 0.63 мкм составила  $1.12 \cdot 10^{13} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$ . Фотосенсоры  
 с резко несимметричными энергетическими барьерами на  
 контактах *n*-ZnO/*p*-ККТ PbS и *n*-TiO<sub>2</sub>/*p*-ККТ PbS в структу-  
 рах Al/*n*-ZnO/ККТ *p*-PbS/PEDOT:PSS/ITO и Au/ККТ *p*-PbS/  
*n*-TiO<sub>2</sub>/ITO, где была реализована квантовая эффективность  
 порядка 70–80% ( $\lambda = 0.5–0.6 \text{ мкм}$ ), исследовались В.Н.Пал с  
 соавт.<sup>203</sup>

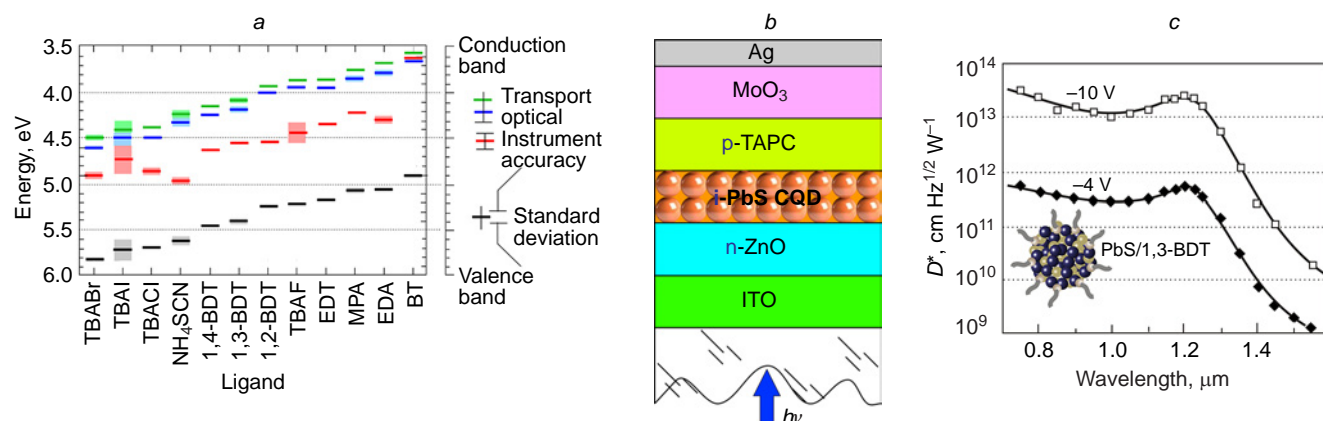
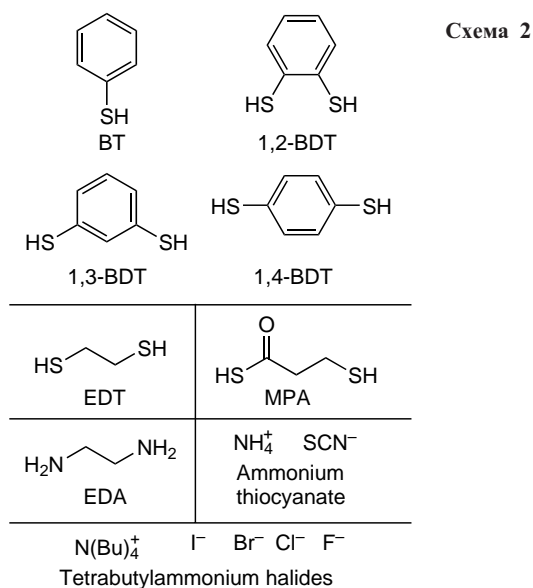
В связи с большим отношением площади поверхности к  
 объему ККТ PbS поверхностные атомы способны оказы-  
 вать сильное влияние на проводимость и подвижность но-  
 сителей зарядов в слоях коллоидных квантовых точек. Та-  
 ким образом путем подбора соответствующего лиганда  
 можно в определенных пределах управлять положением  
 энергетических уровней дна зоны проводимости (СВМ),



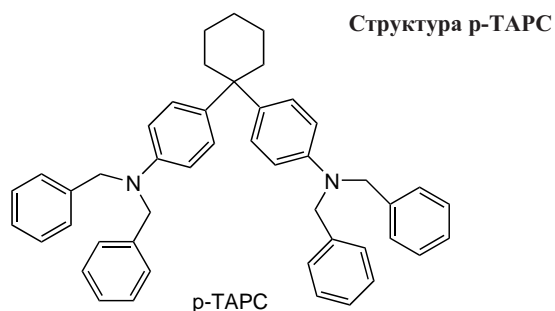
**Рисунок 32.** Фотовольтаический элемент с активной областью поглощения на основе смеси ККТ PbS:PCBM:ПЗНТ:ККТ ZnO с объемным гетеропереходом: (а) архитектура элемента; спектральные зависимости: (б) поглощения и (с) удельной обнаружительной способности.<sup>199</sup>



потолка валентной зоны (VBM) и положением уровня Ферми ( $E_F$ ) в слое ККТ. Энергетические уровни VBM, CBM,  $E_F$  для ККТ PbS с различными лигандами, такими как бензен-1,2-дитиол (1,2-BDT), бензен-1,3-дитиол (1,3-BDT), бензентиол (BT), этан-1,2-дитиол (EDT), 3-меркаптопропионовая кислота (MPA), этилен-1,2-диамин (EDA), тиоцианат аммония, галлогениды тетра-*n*-бутиламмония (TBAF — фторид тетра-*n*-бутиламмония, TBAI — йодид тетра-*n*-бутиламмония) и др. (схема 2), показаны на рис. 33,*a*.<sup>204</sup> При использовании лиганда 1,3-BDT, уровень Ферми в слое ККТ PbS проходит недалеко от середины запрещенной зоны, обеспечивая механизм проводимости, близкий к собственному. Применив этот лиганд, авторы статьи<sup>205</sup> разработали конструкцию *p-i-n* фотосенсора SWIR-диапазона со слоем ККТ PbS *i*-типа. Фотодетектор имеет структуру *Ag/MoO<sub>3</sub>/p-TAPC/KKT i-PbS/n-ZnO/ITO/стеклянная подложка* (рис. 33,*b*), где слой *p*-TAPC (1,1-бис[4-(дитолиламино)фенил]циклогексан) известен как эффективный материал для



**Рисунок 33.** (а) Энергетические диаграммы слоя ККТ PbS с различными лигандами и имеющих до замены олеиновой кислоты на соответствующий лиганд первый пик экситонного поглощения при  $\lambda = 963$  нм в спектре поглощения раствора. Каждый уровень на рисунке — результат измерения 2–4 образцов, ширина линий — отклонение от среднего значения.<sup>204</sup> (б) Архитектура *p-i-n* фотосенсора. (с) Спектральная зависимость его удельной обнаружительной способности.<sup>205</sup>



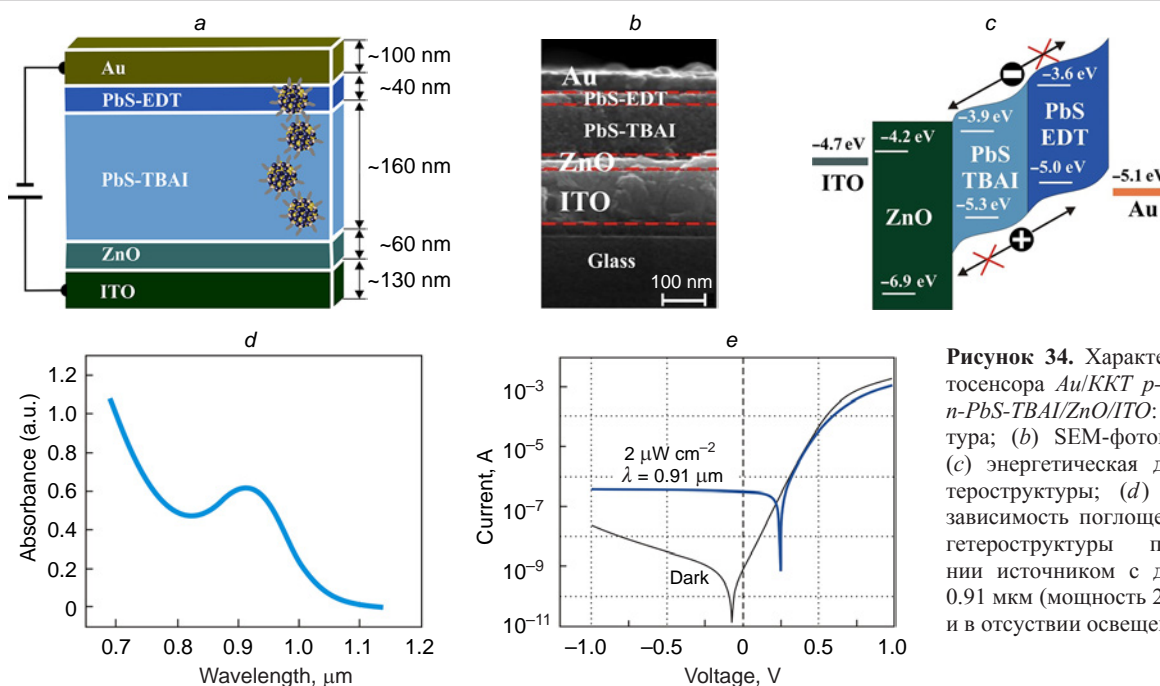
транспорта дырок и блокирования электронного потока. Слой n-ZnO образует барьер, блокирующий дырочный поток. Слой MoO<sub>3</sub> служит для транспорта дырок (экстракции неосновных носителей из приконтактной с металлом области). Блокирующие слои p-TAPC и n-ZnO снижают плотность темнового тока и обеспечивают значение удельной обнаружительной способности порядка  $7 \cdot 10^{13} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вг}^{-1}$  ( $\lambda = 1.23 \text{ мкм}$ ) при комнатной температуре (рис. 33,с).

В публикациях последних лет EDT и TBAI из-за сравнительно коротких длин молекулярных цепочек и сильного сродства к катионам на поверхности ККТ PbS всё чаще рассматриваются в качестве лигандов при создании слоев квантовых точек в фотосенсорах для солнечной энергетики и фотосенсорике.<sup>206,207</sup> Массив ККТ PbS, пассивированный EDT, приобретает проводимость p-типа. Массив ККТ PbS с лигандом TBAI имеет выраженный характер электронной проводимости (n-тип) благодаря замещению двухвалентных анионов S<sup>2-</sup> анионами I<sup>-</sup>.

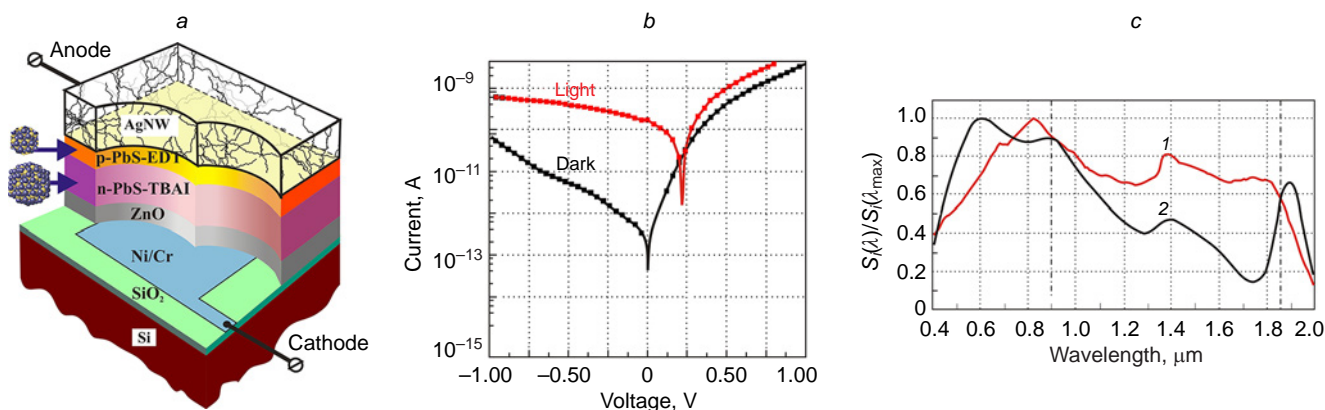
В массивах ККТ PbS йодсодержащие лиганды защищают нанокристаллы сульфида свинца от окисления.<sup>208,209</sup> Скурловым и соавт. проведено исследование свойств массивов ККТ PbS, пассивированных NH<sub>4</sub>I, PbI<sub>2</sub> и (Bu)<sub>4</sub>NI.<sup>207</sup> Развитие этих технологий в последнее время привело к созданию нового типа фотодиодных структур с энергетическим барьером на контакте *ККТ p-PbS-EDT/ККТ n-PbS-TBAI*. Архитектура таких фотосенсоров представлена

на рис. 34,а,б.<sup>208–210</sup> При оптимальных толщинах слоев ККТ p-PbS-EDT и ККТ n-PbS-TBAI 40 и 160 нм, соответственно, в структуре *Au/ККТ p-PbS-EDT/ККТ n-PbS-TBAI/ZnO/ITO* при комнатной температуре была реализована удельная обнаружительная способность  $3.93 \cdot 10^{13} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вг}^{-1}$  ( $\lambda = 0.91 \text{ мкм}$ ) и  $4.52 \cdot 10^{13} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вг}^{-1}$  ( $\lambda = 0.5 \text{ мкм}$ ) при обратной смещении фотодиода, равном 0.04 В.<sup>208</sup> Амперваттная чувствительность составила  $385 \text{ А} \cdot \text{Вг}^{-1}$  ( $\lambda = 0.91 \text{ мкм}$ ) и  $444 \text{ А} \cdot \text{Вг}^{-1}$  ( $\lambda = 0.5 \text{ мкм}$ ). Оксид цинка выполняет роль барьера, блокирующего поток дырок к контакту из ITO, а слой ККТ p-PbS-EDT блокирует поток электронов к контакту из Au. Фотоны в основном поглощаются в слое ККТ n-PbS-TBAI.

Архитектура фоточувствительного элемента на основе коллоидных квантовых точек из сульфида свинца с архитектурой *AgNW/ККТ p-PbS-EDT/ККТ n-PbS-TBAI/Ni/Cr*, где NW — нанонить, показана на рис. 35,а.<sup>211</sup> Для создания слоя ККТ PbS n-типа проводимости исходный лиганд (олеат-анион), примененный при синтезе, заменялся на йодид анион путем обработки TBAI. Для создания p-типа проводимости исходный лиганд заменялся на EDT. В качестве прекурсора свинца использовался хлорид свинца (PbCl<sub>2</sub>) и N,N'-дифенилтиомочевина (SC(NHPh)<sub>2</sub>) в качестве прекурсора серы. Размер ККТ (7.6 нм) в слое ККТ PbS-TBAI(n) был больше, чем размер ККТ (3.1 нм) в слое ККТ PbS-EDT(p), что из-за разных ширин запрещенных зон обеспечивало дополнительный энергетический гетеробарьер между слоями n- и p-типа проводимости и достигалось варьированием температуры синтеза. Синтез наночастиц n-ZnO размером 7–8 нм проводился методом, описанным Биком и соавт.<sup>212</sup> В отличие от приведенных выше работ, верхний, прозрачный для ИК-излучения, слой-анод формировался методом аэрозольной печати на основе серебряных нанонитей (AgNW). Они имеют оптическое пропускание в видимой области и коротковолновой ИК области длин волн порядка 85–90%, обладая при этом достаточно высокой проводимостью, достигающей  $20\text{--}40 \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}$ .<sup>213</sup> Таким образом, все функциональные слои (n-ZnO, ККТ n-PbS-TBAI, ККТ p-PbS-EDT, анод) изготавливались мето-



**Рисунок 34.** Характеристика фотосенсора *Au/ККТ p-PbS-EDT/ККТ n-PbS-TBAI/ZnO/ITO*: (а) архитектура; (б) SEM-фотография среза; (с) энергетическая диаграмма гетероструктуры; (д) спектральная зависимость поглощения; (е) VAX гетероструктуры при освещении источником с длиной волны 0.91 мкм (мощность  $2.0 \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ) и в отсутствие освещения.<sup>208</sup>



**Рисунок 35.** Характеристика фоточувствительного элемента  $AgNW/KKT\ p\text{-PbS-EDT}/KKT\ n\text{-PbS-TBAI}/Ni/Cr$ :<sup>211</sup> (a) архитектура; (b) ВАХ при освещении от лампы накаливания, падающая мощность  $\sim 3\text{ мВт}$  и в отсутствии освещения; (c) спектральная зависимость относительной фоточувствительности для (1) архитектуры, представленной на вкладке (a)<sup>211</sup> и (2) архитектуры PbS/C60 на поверхности Si-ROIC.<sup>76</sup>

дами жидкостной коллоидной химии без использования вакуумных и высокотемпературных процессов. Изготовленные фоточувствительные элементы имели размер площадки  $12 \times 12\text{ мкм}$ . Вольт-амперные характеристики фоточувствительного элемента при наличии освещения (light) и без него (dark) представлены на рис. 35.b. Дифференциальное сопротивление темновой ВАХ при нулевом смещении для исследованных образцов лежит в пределах  $(2\text{--}20) \cdot 10^{10}\text{ Ом}$ . Напряжение пробоя для разных образцов составляет величину порядка  $1.7\text{--}2.0\text{ В}$ . Спектральная зависимость относительной фоточувствительности  $S_i(\lambda)/S_i(\lambda_{\text{max}})$  представлена на рис. 35.c (кривая 1) вместе со спектральной зависимостью относительной фоточувствительности образца из ранее описанной барьерной структуры на основе коллоидных квантовых точек PbS (кривая 2).<sup>76</sup> Среднее значение относительной спектральной чувствительности  $S_i(\lambda)/S_i(\lambda_{\text{max}})$  в интервале длин волн  $0.9\text{--}1.85\text{ мкм}$  для исследованного в работе<sup>211</sup> образца в 1.5 раза превышает ранее наблюдавшиеся значения<sup>76</sup> для барьерных наноструктур из ККТ PbS.

Свойства гетероструктур  $Ag/KKT\ CsPbBr_3/KKT\ PbSe/Ag$  и  $Au/KKT\ PbSe/CdS/CdSe:In/Si$  представлены в табл. 4 (см. 36, 70, 76, 191, 192, 195, 197, 199, 200, 202, 205, 214, 215).

Фотосенсоры с энергетическим барьером на контакте двух массивов из разных коллоидных квантовых точек теллуридов ртути и серебра (ККТ HgTe и ККТ Ag<sub>2</sub>Te) с архитектурой  $can\text{dup}/ITO/KKT\ HgTe/HЧ\ p\text{-Ag}_2\text{Te}/Au$  исследовался в нескольких работах.<sup>192,193</sup> Интервал области спектральной чувствительности составил  $2\text{--}5\text{ мкм}$ . Амперваттная чувствительность достигает максимального значения  $0.56\text{ А} \cdot \text{Вт}^{-1}$  при температуре  $160\text{ К}$ . Удельная обнаружительная способность при освещении АЧТ с температурой  $600^\circ\text{C}$  при  $T = 85\text{ К}$  составляет величину  $2.3 \cdot 10^{11}\text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2}\text{Вт}^{-1}$  ( $\lambda_c = 4.8\text{ мкм}$ ). При охлаждении с помощью термоэлектрического охлаждения (ТЭО) до температуры  $230\text{ К}$  удельная обнаружительная способность понижается до значения  $\sim 10^9\text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2}\text{Вт}^{-1}$ , характерного для микроболометрических фотосенсоров.<sup>4</sup>

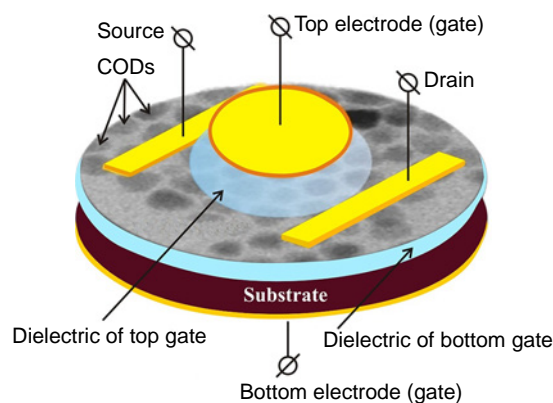
Фоточувствительная структура  $Si/Gr/HЧ\ Bi_2Se_3/KKT\ HgTe/HЧ\ Ag_2Te/Au$  впервые предложена в работе<sup>216</sup>. Фотосенсор на основе аналогичных типов ККТ и ETL слоем из  $n\text{-Bi}_2\text{S}_3$  со структурой  $ITO/n\text{-Bi}_2\text{S}_3/KKT\ HgTe/KKT\ p\text{-Ag}_2\text{Te}/Au$  позволил получить  $3 \cdot 10^{12}\text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2}\text{Вт}^{-1}$  ( $\lambda_c = 2.2\text{ мкм}$ ) при охлаждении до  $80\text{ К}$  и  $1 \cdot 10^{11}/\text{см} \cdot \text{Гц}^{1/2}\text{Вт}^{-1}$  ( $\lambda_c = 2.2\text{ мкм}$ ) при комнатной температуре.<sup>217</sup>

Фотодиод с архитектурой  $стекло/ITO/LiF/SnO_2/KKT\ PbS-I/KKT\ PbS-MA/MoO_x/Au$  (MA — малоновая кислота), в котором реализовано значение обнаружительной способности  $1.42 \cdot 10^{12}\text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2}\text{Вт}^{-1}$  и амперваттная чувствительность  $0.61\text{ А} \cdot \text{Вт}^{-1}$  на длине волны  $\lambda = 1.1\text{ мкм}$  при комнатной температуре описан Гонгом и соавт.<sup>218</sup> Коллоидные кватерные точки на основе PbS имели диаметр  $3.8\text{ нм}$ . Благодаря низкой плотности поверхностных состояний  $1.21 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$  плотность темнового тока не превышала  $70\text{ нА} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Основные параметры фотосенсоров с энергетическими барьерами на основе коллоидных квантовых точек из PbS, PbSe и HgTe собраны в табл. 4.

#### 5.4. Фототранзисторы

Структурно полевые транзисторы (FET) на основе коллоидных квантовых точек не отличаются от таковых на основе обычных объемных 3D-материалов. В общем виде их архитектуру можно представить в виде плоского конденсатора, между обкладками которого (верхним и нижним полевыми электродами) в диэлектрической среде располагается слой коллоидных квантовых точек, являющийся токопроводящим каналом (рис. 36). Обкладки играют роль затвора, управляющего проводимостью канала. Полевые транзисторы часто используют для оценки величины подвижности не-



**Рисунок 36.** Архитектура полевого транзистора с каналом из коллоидных квантовых точек с верхним и нижним полевыми электродами.

**Таблица 4.** Свойства фотовольтаических сенсоров на основе ККТ HgTe, PbS, PbSe.<sup>36, 70, 76, 191, 192, 195, 197, 199, 200, 202, 205, 214, 215</sup>

Материал поглощения слоя, структура энергетического барьера	Активная площадь фоточувствительного элемента	Граничная длина поглощения $\lambda_c$ , область $\Delta\lambda$ чувствительности, мкм	Значение чувствительности $S_i$ , $A \cdot V_T^{-1}$ , на длине волны $\lambda$ или квантовая эффективность	Обнаружительная способность $D^*$ , $cm \cdot Hz^{1/2} \cdot V_T^{-1}$	Температура, К	Ссылки
<i>Caпфур/ITO/Cr/Au/ITO/KKT n-HgTe/HЧ p-Ag<sub>2</sub>Te/Au</i> (Шоттки) диаметр ККТ PbS ~ 8–9 нм	100 × 200 мкм <sup>2</sup>	2–5 ( $\Delta\lambda$ )	1.62 ( $\lambda = 4.44$ мкм)	$3.1 \times 10^8$ (без плазм. диск.) $7.2 \times 10^8$ (с плазм. диск.) $1.2 \times 10^{11}$ (без плазм. диск.) $4.0 \times 10^{11}$ (с плазм. диск.)	300 300 85 85	70
<i>Caпфур/ITO/n-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/KKT HgTe/HЧ p-Ag<sub>2</sub>Te/KKT HgTe/n-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/Au</i> 2-х диапазонный типа n-p-n	–	2.0 ( $\lambda_{max}$ ) 5.0 ( $\lambda_{max}$ )	0.23 ( $\lambda = 2.2$ мкм)	SWIR $6.0 \times 10^{10}$ $1.0 \times 10^{11}$ MWIR $1.0 \times 10^7$ $8 \times 10^7$ $8 \times 10^8$ $3 \times 10^{10}$	300 200 300 250 200 100	191
<i>Caпфур/ITO/KKT HgTe/HЧ p-Ag<sub>2</sub>Te/Au</i> (Шоттки)	–	2.6 ( $\lambda_c$ )	0.7 1.0	$1.0 \times 10^{11}$ ( $\lambda = 2.2$ мкм) $1.0 \times 10^{10}$ ( $\lambda = 4–5$ мкм) $1.0 \times 10^{11}$ ( $\lambda = 4–5$ мкм)	300 200 100	192
<i>Au/KKT p-HgTe/KKT p-HgTe/KKT i-HgTe/KKT n-HgTe/KKT n-HgTe/ITO/Caпфур</i>	200 × 200 мкм <sup>2</sup>	4.4 ( $\lambda_c$ )	2.7	$2.7 \times 10^{11}$ $1.0 \times 10^{11}$ $1.0 \times 10^{10}$	80 200 300	195
PbS/C <sub>60</sub> на поверхности Si-ROIC (плоскостной гетеропереход)	15 × 15 мкм <sup>2</sup>	0.3–2.1 ( $\Delta\lambda$ )	0.10 ( $\lambda = 1.9$ мкм) 0.17 ( $\lambda = 0.6$ мкм)	$1.0 \times 10^{12}$ ( $\lambda = 1.9$ мкм) $1.2 \times 10^{12}$ ( $\lambda = 0.6$ мкм) матрицы форматов: 1920 × 1080, 640 × 512, 1280 × 1024	303	36, 76
<i>Al/HЧ ZnO/PbS@CdS/P3HT/PEDOT:PSS/ITO</i> (плоскостной гетеропереход)	9 мм <sup>2</sup>	1.45 ( $\lambda_c$ )	600 ( $\lambda = 1.4$ мкм, $V_{cm} = -1.0$ В)	$7.4 \times 10^{12}$ ( $\lambda = 1.4$ мкм, $V_{cm} = -1.0$ В)	300	200
<i>Al/PBDB-T:PBI-Por/KKT PbS-TBAI/PBDB-T:PBI-Por/Al</i> плоскостной гетеропереход	–	0.4–1.0 ( $\Delta\lambda$ )	6.32 ( $\lambda = 0.63$ мкм)	$1.12 \times 10^{13}$ ( $\lambda = 0.63$ мкм) $4.0 \times 10^{12}$ ( $\lambda = 0.9$ мкм)	300	202
<i>Al/KKT PbS:PCBM:P3HT:KKT ZnO/PEDOT:PSS/ITO/стекло</i> (объемный гетеропереход)	6.25 мм <sup>2</sup>	0.3–1.1 ( $\Delta\lambda$ )	4.6 ( $\lambda = 0.35$ мкм) 5.6 ( $\lambda = 0.50$ мкм) 1.2 ( $\lambda = 0.93$ мкм)	$8.3 \times 10^{11}$ $1.0 \times 10^{12}$ $2.3 \times 10^{11}$	300	199
<i>Al/KKT PbS/ITO/стекло</i> (Шоттки)	1.96 мм <sup>2</sup>	0.4–1.8 ( $\Delta\lambda$ )	45% (295 К) ( $\lambda = 0.6$ мкм)	$1.5 \times 10^{12}$ ( $\lambda = 1.12$ мкм) $0.5 \times 10^{12}$ ( $\lambda = 1.45$ мкм)	250	197
<i>Ag/MoO<sub>3</sub>/p-TAPC/KKT i-PbS/n-ZnO/ITO/стекло</i>	–	0.7–1.6 ( $\Delta\lambda$ )	–	$7.0 \times 10^{13}$ ( $\lambda = 0.7$ мкм) $1.0 \times 10^{13}$ ( $\lambda = 1.0$ мкм) $4.0 \times 10^{13}$ ( $\lambda = 1.0$ мкм) $2.0 \times 10^{10}$ ( $\lambda = 1.6$ мкм)	295	205
<i>Ag/KKT CsPbBr<sub>3</sub>/KKT PbSe/Ag/PET</i>	–	0.365–2.0 ( $\Delta\lambda$ )	7.17 ( $\lambda = 0.365$ мкм)	$8.97 \times 10^{12}$ ( $\lambda = 0.365$ мкм)	300	214
<i>Au/KKT PbSe/CdS/CdSe:In/Si</i>	200 × 200 мкм <sup>2</sup>	4.2 ( $\lambda_c$ )	0.36 ( $\lambda = 4.2$ мкм)	$8.5 \times 10^8$ ( $\lambda = 4.2$ мкм)	300	215

**Примечание.** <sup>a</sup> Начато производство. ROIC — СБИС (сверхбольшая интегральная схема, readout integral circuit); ITO — оксид индия-олова (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>09</sub>–(SnO<sub>2</sub>)<sub>01</sub>; P3HT — поли(3-гексилтиофен-2,5-диил); PEDOT:PSS — поли(3,4-этилендиокситиофен):поли(стиролсульфоновая кислота); PBDB-T — поли[(2,6-(4,8-бис-(5-(2-этилгексилтиофенил-2)бензол[1,2-b:4,5-b']дитиофен)-alt-(5,5-(1',3'-ди-2-тиенил-5',7'-бис(2-этилгексил)бензол[1',2'-с:4',5'-с']дитиофен-4,8-дион)]; PBI-Por — поли(бензимидазолпорфирин); PCBM — метиловый эфир фенил-С61-масляной кислоты; TAPC — (1,1-бис[4-(дитолиламино)фенил]циклогексан); TBAI — тетра-*n*-бутиламония йодид; PET — полиэтилентерефталат.

основных носителей зарядов, так как выходные характеристики полевых транзисторов  $I_{ds}(V_{ds})$  на участке насыщения обычно хорошо описываются формулами в рамках первого приближения теории полевых транзисторов с изолированным полевым электродом, в соответствии с которыми<sup>219</sup>

$$I_{ds}(\text{sat}) = \frac{1}{2} C_i \mu^* \frac{Z}{L} (V_{gs} - V_T)^2 \quad (5)$$

$$C_i = \frac{Z \epsilon_0 \epsilon_i}{d}$$

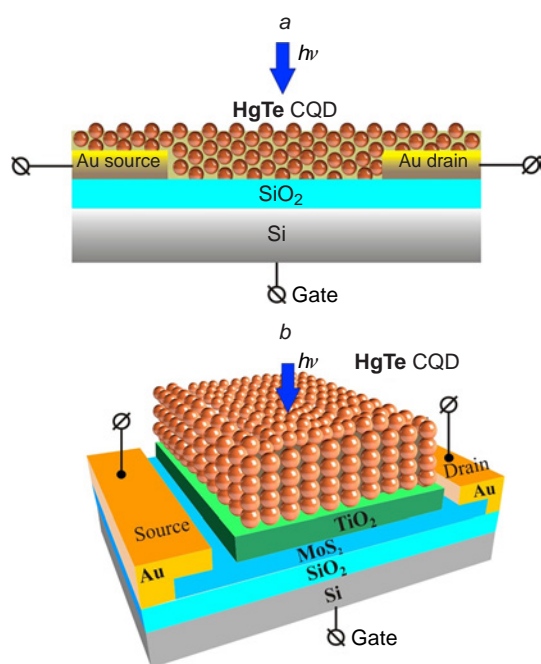
где  $C_i$  — удельная емкость диэлектрика полевого электрода (затвора);  $Z$  и  $L$  — ширина и длина канала транзистора, соответственно;  $\mu^*$  — поверхностная подвижность неосновных носителей зарядов в канале транзистора;  $I_{ds}$  — ток «сток–исток»;  $V_{gs}$  — напряжение «исток–затвор»;  $V_T$  — «пороговое напряжение».

В исследованных к настоящему времени полевых фототранзисторах на основе коллоидных квантовых точек обычно используются гибридные структуры в виде комбинаций, состоящих из слоев ККТ (поглощающие слои) и функциональных слоев 2D-материалов, обеспечивающих создание

энергетических барьеров и(или) перенос фотоносителей к стоку фототранзистора. К последним относятся графен (Gr), черный фосфор (BP) и фосфорен,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и некоторые другие двумерные и квазидвумерные материалы.

Свойства полевых фототранзисторов с токопроводящими каналами из коллоидных квантовых точек HgTe рассматривались в работах<sup>220,221</sup>. Структурно они не отличаются от FET на основе других материалов с ограниченной размерностью и представляют собой полевые транзисторы с нижним полевым электродом, освещаемые со стороны слоя ККТ HgTe (рис. 37).

Удельная обнаружительная способность FET со структурой, показанной на рис. 37,*a*,<sup>220</sup> на длине волны  $\lambda = 2.2$  мкм составляет  $2 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  при комнатной температуре. Она меньше, чем у фотодиодов на основе ККТ HgTe несмотря на наличие усиления фотосигналов в транзисторной структуре. Причиной этого, вероятно, являются достаточно высокие шумы порядка  $10^{-11} \text{ А} \cdot \text{Гц}^{-0.5}$ , особенно на сравнительно низких частотах 10–20 Гц.<sup>220</sup> Существенно более высокие параметры были реализованы в транзисторных структурах, показанных на рис. 37,*b*.<sup>221</sup> В отличие от вышеописанной структуры  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{KKT HgTe} (\text{Au})$  здесь для изготовления фототранзистора с граничной длиной волны фоточувствительности  $\lambda = 2.1$  мкм используется гибридная структура  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2 (\text{Au})/\text{TiO}_2/\text{KKT HgTe}$ , включающая слои 2D-материала ( $\text{MoS}_2$ ) и слой ККТ (HgTe). Буферный слой  $\text{TiO}_2$  между каналом переноса из 2D- $\text{MoS}_2$  и поглощающим слоем из 0D-ККТ HgTe обладает электронным типом проводимости и служит для формирования p-n перехода на границе  $\text{KKT HgTe}/\text{TiO}_2$ , который облегчает перенос носителей зарядов в токопроводящем канале  $\text{MoS}_2$ . В результате уровень темнового тока, модулированного затвором транзистора становится очень маленьким ( $\sim 10^{-13} \text{ А} \cdot \text{Гц}^{-0.5}$  на частотах порядка 10 Гц). При этом удается реализовать высокую амперваттную чувствительность и удельную обнару-

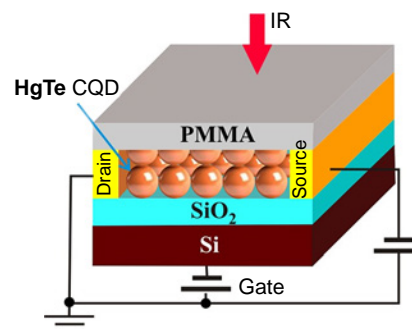


**Рисунок 37.** Архитектура полевых фототранзисторов: (а) на основе ККТ HgTe со структурой  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{KKT HgTe} (\text{Au})$ <sup>220</sup> и (б) со структурой  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2 (\text{Au})/\text{TiO}_2/\text{KKT HgTe}$ .<sup>221</sup>

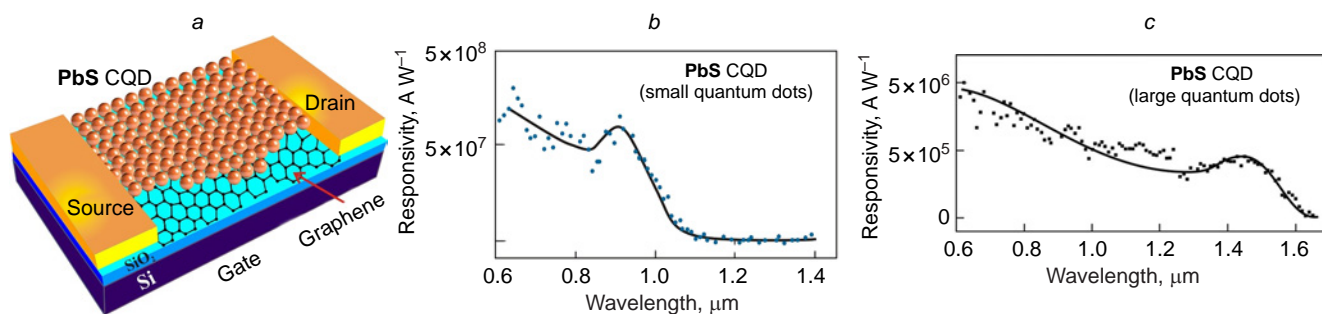
жительную способность порядка  $1 \cdot 10^{12} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  на длине волны  $\lambda = 2.0$  мкм при комнатной температуре.<sup>221</sup> Близкие результаты были получены при использовании нового способа замены лиганда при котором ККТ HgTe с остатками олеиновой кислоты на поверхности обрабатывали в растворе хлорида ртути в смеси диметилформамида, меркаптоэтанола, *n*-бутиламина и хлорида *n*-бутиламмония, вместо ранее использовавшегося способа замены олеат аниона на EDT на поверхности пленки ККТ (см. раздел 6), что позволило увеличить подвижность электронов и дырок в массиве ККТ до величин порядка 2 и  $1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно.<sup>222</sup> В результате величина удельной обнаружительной способности полевого транзистора с архитектурой  $(\text{Si})/\text{SiO}_2/\text{KKT HgTe}/\text{PMMA}$  (где PMMA — полиметилметакрилат) (рис. 38) достигла значения  $5.4 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  (80 К,  $\lambda_c \approx 5$  мкм) при амперваттной чувствительности  $0.23 \text{ А} \cdot \text{Вт}^{-1}$ . Зависимость удельной обнаружительной способности от подвижности носителей зарядов имеет вид  $D^* \sim \sqrt{\mu}$ .

Полевые фототранзисторы со структурами  $(\text{Si})/\text{SiO}_2/\text{Gr}/\text{KKT PbS}$  и  $(\text{Si})/\text{SiO}_2/\text{Gr}/\text{KKT PbSe}$ , в которых кремниевая подложка играет роль полевого электрода, описаны в ряде работ.<sup>223–228</sup> Архитектура полевого фототранзистора на основе ККТ PbS показана на рис. 39,*a*.<sup>223</sup> Излучение спектрального диапазона длин волн 0.6–1.6 мкм поглощается в слое коллоидных квантовых точек сульфида свинца, генерируя электронно-дырочные пары. Фотогенерированные дырки переходят в слой графена и дрейфуют к стоку транзистора под действием напряжения смещения  $V_{DS}$ , приложенного между стоком и истоком, в то время как фотоэлектроны остаются в пределах слоя коллоидных квантовых точек. Высокая подвижность носителей в графеновом канале ( $\sim 10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) обеспечивает сравнительно высокий уровень усиления фототока.

Перенос фотогенерированных дырок в графеновый канал транзистора происходит под действием внутреннего электрического поля. Время дрейфа фотогенерированных дырок  $\tau_{\text{transit}}$  под действием поля, приложенного между стоком и истоком транзистора, обратно пропорционально их подвижности в графеновом канале. Время, в течение которого электроны остаются захваченными в слое коллоидных квантовых точек, по порядку величины соответствует времени жизни  $\tau_{\text{lifetime}}$  носителей в ККТ PbS. Коэффициент усиления, который можно описать соотношением  $\tau_{\text{lifetime}}/\tau_{\text{transit}}$ , тем больше, чем больше  $\tau_{\text{lifetime}}$  и чем меньше  $\tau_{\text{transit}}$ . В исследованных транзисторных фотодетекторах были реализованы значения коэффициента усиления  $\sim 1 \cdot 10^8$ .<sup>223</sup> Спектральные зависимости амперваттной чувствительности



**Рисунок 38.** Полевой фототранзистор с архитектурой  $(\text{Si})/\text{SiO}_2/\text{KKT HgTe}/\text{PMMA}$ .<sup>222</sup>



**Рисунок 39.** Полевой фототранзистор со структурой Si/SiO<sub>2</sub>/Gr/KKT PbS: (a) архитектура; спектральные зависимости амперваттной чувствительности транзистора на основе ККТ малого (b) и большого (c) диаметров. ККТ малого диаметра имеют первый пик экситонного поглощения на длине волны 950 нм, для ККТ большого диаметра пик экситонного поглощения расположен на длине волны 1450 нм.<sup>223</sup>

показаны на рис. 39, b, c. Удельная обнаружительная способность образцов детекторов находится на уровне  $(6-7) \cdot 10^{13} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$ . Произведение коэффициента  $G$  на ширину полосы пропускания 10 Гц составляет величину порядка  $10^9$  Гц.

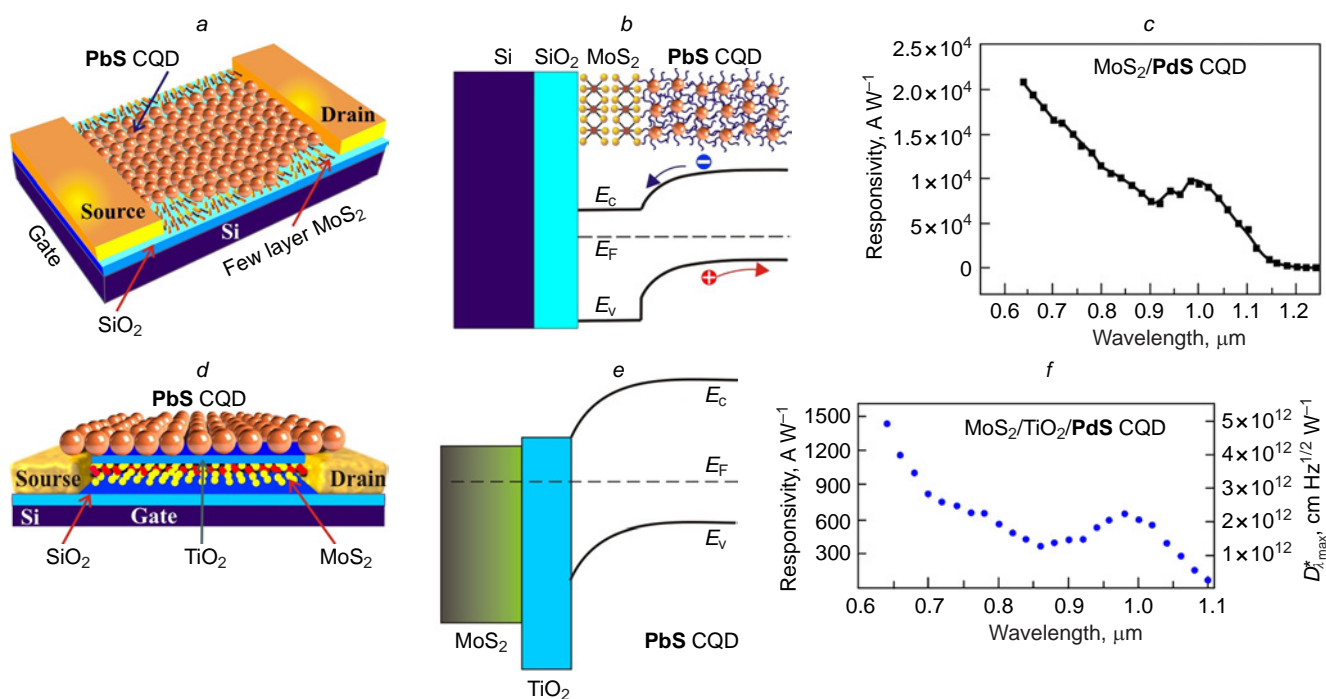
В работе<sup>225</sup> при изготовлении слоя коллоидных квантовых точек PbS в качестве лиганда был использован пиридин (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) и реализовано значение амперваттной чувствительности  $\sim 10^7 \text{ А} \cdot \text{Вт}^{-1}$ . Наиболее высокое значение амперваттной чувствительности ( $\sim 10^9 \text{ А} \cdot \text{Вт}^{-1}$ ) было реализовано в фототранзисторной структуре Si/SiO<sub>2</sub>/Gr/KKT PbS при использовании в качестве лиганда смеси триглицерол: 2,3-димеркапто-1-пропанол с длиной молекулы лиганда 0.5 нм.<sup>226</sup> Обнаружительная способность порядка  $1 \cdot 10^{13} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  и амперваттная чувствительность  $2 \cdot 10^6 \text{ А} \cdot \text{Вт}^{-1}$  были реализованы в фототранзисторной структуре Si/SiO<sub>2</sub>/Gr (Pd)/KKT PbS/ITO с фронтальной за-

светкой через электропроводящий слой ITO, расположенный поверх слоя коллоидных квантовых точек PbS толщиной 300 нм. Квантовая эффективность составила 70%, а коэффициент усиления фототока достиг величины  $10^5$ .<sup>227</sup>

Свойства и архитектуры полевых транзисторов на основе различных 2D-материалов описаны в работах<sup>229, 230</sup>.

Полевые фототранзисторы с архитектурой, включающей коллоидные квантовые точки и 2D-слои различных материалов, исследовались в ряде работ<sup>231-238</sup>. 2H-Объемных или многослойных дихалькогенидов MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> и WSe<sub>2</sub> — непрямозонные полупроводники, тогда как их монослойные 2D-формы — прямозонные полупроводники с шириной прямой энергетической щели 1.9, 2.1 и 1.6 эВ, соответственно.<sup>13</sup>

В работе D.Kufer с соавт.<sup>231</sup> описан полевой фототранзистор со структурой Si/SiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> ((Ti)/Au)/KKT PbS, где использован слой коллоидных квантовых точек ККТ PbS



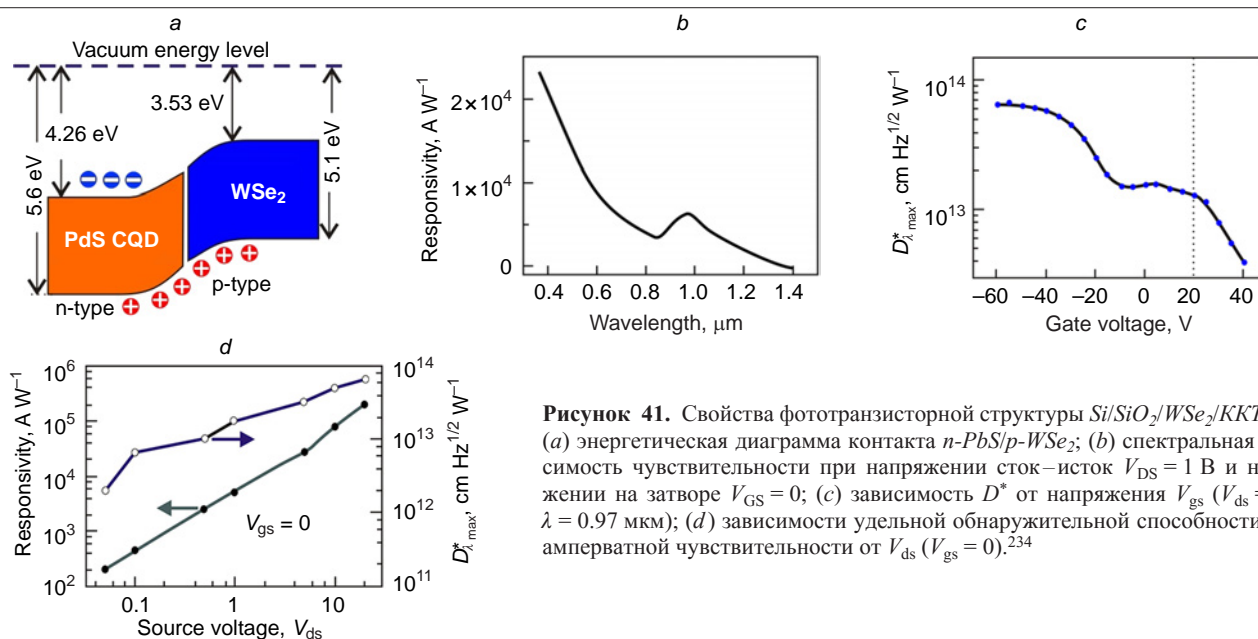
**Рисунок 40.** Полевые фототранзисторы со структурами Si/SiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> ((Ti)/Au)/KKT PbS (a, b, c) и Si/SiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> ((Ti)/Au)/TiO<sub>2</sub>/KKT PbS (d, e, f): (a, d) архитектуры фото-FET; (b, e) энергетические диаграммы структур фото-FET; (c, f) — спектральные зависимости амперваттной чувствительности и удельной обнаружительной способности фото-FET.<sup>231, 232</sup>

р-типа проводимости и двухслойный MoS<sub>2</sub> n-типа проводимости. Электроды стока и истока изготовлены из Au/Ti. Архитектура фототранзистора и энергетическая диаграмма контакта *n-MoS<sub>2</sub>/KKT p-PbS* показаны на рис. 40, *a, b*. Электронно-дырочные пары, фотогенерированные в слое ККТ PbS, разделяются барьером р-п перехода. Электроны переходят в слой n-MoS<sub>2</sub>, а дырки остаются в пределах слоя ККТ. Однако в отличие от вышеописанных структур с использованием графена ток в канале фототранзистора на основе MoS<sub>2</sub> может регулироваться путем изменения потенциала затвора. При подаче отрицательного напряжения  $V_{gs}$  на затвор происходит сильное обеднение электронами слоя MoS<sub>2</sub> и рост сопротивления канала, что обеспечивает малый темновой ток и увеличение отношения сигнал/шум. Были реализованы амперваттная чувствительность  $\sim 10^5 \text{ A} \cdot \text{Вт}^{-1}$  ( $\lambda = 1.0 \text{ мкм}$ , рис. 40, *c*) и удельная обнаружительная способность  $5 \cdot 10^{11} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$ . Позднее Куфер и соавт. в структуру полевого фототранзистора на основе коллоидных квантовых точек р-PbS ввели дополнительный слой TiO<sub>2</sub> (рис. 40, *d*), который практически не образует энергетического барьера на контакте с n-MoS<sub>2</sub>.<sup>232</sup> Наличие высокой плотности локализованных состояний на границе раздела *n-MoS<sub>2</sub>/p-KKT PbS* фиксирует положение уровня Ферми в запрещенной зоне ККТ PbS, ухудшая модуляционные характеристики фототранзистора. Введение буферного слоя TiO<sub>2</sub> приводит к пассивации этих состояний и облегчает переход фотоэлектронов из слоя ККТ PbS в слой MoS<sub>2</sub> (рис. 40, *e*). В описанном фотодетекторе при комнатной температуре были реализованы значения амперваттной чувствительности и удельной обнаружительной способности  $(3-15) \cdot 10^2 \text{ A} \cdot \text{Вт}^{-1}$  и  $(1-5) \cdot 10^{12} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$ , соответственно (рис. 40, *f*).

Полевые фототранзисторы со структурами *Si/SiO<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> ((Ti/Au)/KKT PbS* и *Si/SiO<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> ((Ti/Au)/KKT PbS* с использованием дисульфида и диселенида вольфрама исследовались в работах<sup>233,234</sup>. Более высокая подвижность носителей тока в этих соединениях по сравнению с MoS<sub>2</sub> выдвигает их в число перспективных при создании полевых фототранзисторов. Наиболее высокие значения чувствительности и удельной обнаружительной способности реа-

лизованы в структуре *Si/SiO<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>/KKT PbS*.<sup>234</sup> Изолирующий слой SiO<sub>2</sub> имел толщину 300 нм. Слой WSe<sub>2</sub> толщиной  $\approx 0.8 \text{ нм}$ , что соответствует толщине монослоя диселенида вольфрама, был получен методом химического газофазного осаждения (CVD). Удельная емкость изолирующего слоя составляла величину  $1.15 \cdot 10^{-8} \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$ . Энергетическая диаграмма структуры *n-PbS/p-WSe<sub>2</sub>*, спектральные и полевые зависимости характеристик фототранзисторной структуры приведены на рис. 41.

Фототранзисторные структуры, изготовленные с использованием двумерных слоев SnS<sub>2</sub> и  $\alpha$ -фазы фосфора (нескольких слоев черного фосфора (BP)) с архитектурой *Si/SiO<sub>2</sub>/SnS<sub>2</sub>/KKT PbS* и *Si/SiO<sub>2</sub>/BP/KKT PbS* описаны в работах<sup>236,237</sup>. Для фототранзисторов с дисульфидом олова в качестве канала полевого транзистора были реализованы значения амперваттной чувствительности и удельной обнаружительной способности  $10^6 \text{ A} \cdot \text{Вт}^{-1}$  и  $2.2 \cdot 10^{12} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  (300 К), соответственно. Черный фосфор (BP) или  $\alpha$ -фаза фосфора является одной из наиболее термодинамически устойчивых форм среди известных аллотропных модификаций фосфора. Это слоистый полупроводник с шириной прямой энергетической щели равной 0.33 эВ. 2D-Монослой черного фосфора, названный фосфореном, также является прямозонным полупроводником с шириной прямой энергетической щели равной 1.67 эВ. С увеличением числа монослоев ширина энергетической щели уменьшается, стремясь к значению 0.33 эВ. Квазидвумерные слои фосфорена могут изготавливаться микромеханическим, жидкофазным, электрохимическим расщеплением, CVD-методом, травлением слоя черного фосфора в кислородной или аргоновой плазме. Фосфорен обладает р-типом проводимости, высокой подвижностью дырок при комнатной температуре, которая для монослоя может достигать значения  $600 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , увеличиваясь до  $4 \cdot 10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  для структуры, состоящей из пяти монослоев ( $E_g = 0.59 \text{ эВ}$ ).<sup>238</sup> Полупроводниковые свойства и высокая подвижность дырок делают фосфорен материалом, перспективным для создания фото-FET. Образцы фототранзисторов со структурой *Si/SiO<sub>2</sub>/BP/KKT PbS* продемонстрировали значения амперваттной чувствительности и



**Рисунок 41.** Свойства фототранзисторной структуры *Si/SiO<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>/KKT PbS*: (a) энергетическая диаграмма контакта *n-PbS/p-WSe<sub>2</sub>*; (b) спектральная зависимость чувствительности при напряжении стока–исток  $V_{DS} = 1 \text{ В}$  и напряжении на затворе  $V_{GS} = 0$ ; (c) зависимость  $D^*$  от напряжения  $V_{gs}$  ( $V_{ds} = 1 \text{ В}$ ,  $\lambda = 0.97 \text{ мкм}$ ); (d) зависимости удельной обнаружительной способности  $D^*$  и амперваттной чувствительности от  $V_{ds}$  ( $V_{gs} = 0$ ).<sup>234</sup>

удельной обнаружительной способности более  $5 \cdot 10^8 \text{ A} \cdot \text{Вт}^{-1}$  и более  $1.8 \cdot 10^{16} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  (300 K) при обратном смещении  $V_{\text{gs}} = -90 \text{ В}$ , соответственно.<sup>236</sup> В работе<sup>237</sup> предложена архитектура полевого фототранзистора со структурой *BP/KKT PbS-EDT/KKT PbS-CTAB*, где СТАВ — бромид цетилтриметиламмония, названная авторами каскадной. Мультислой BP получен микромеханическим расщеплением черного фосфора и помещен на поверхность подложки Si/SiO<sub>2</sub>. Два слоя ККТ PbS со слоями стабилизаторов-лигандов EDT и СТАВ размещены поверх мульти-слоя BP. По сравнению со структурой транзистора *Si/SiO<sub>2</sub>/BP/KKT PbS* с единственным слоем коллоидных квантовых точек для рассматриваемой структуры реализуются более высокие значения амперваттной чувствительности и удельной обнаружительной способности  $1.1 \cdot 10^7 \text{ A} \cdot \text{Вт}^{-1}$  и  $1.75 \cdot 10^{15} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{0.5} \cdot \text{Вт}^{-1}$  (300 K).

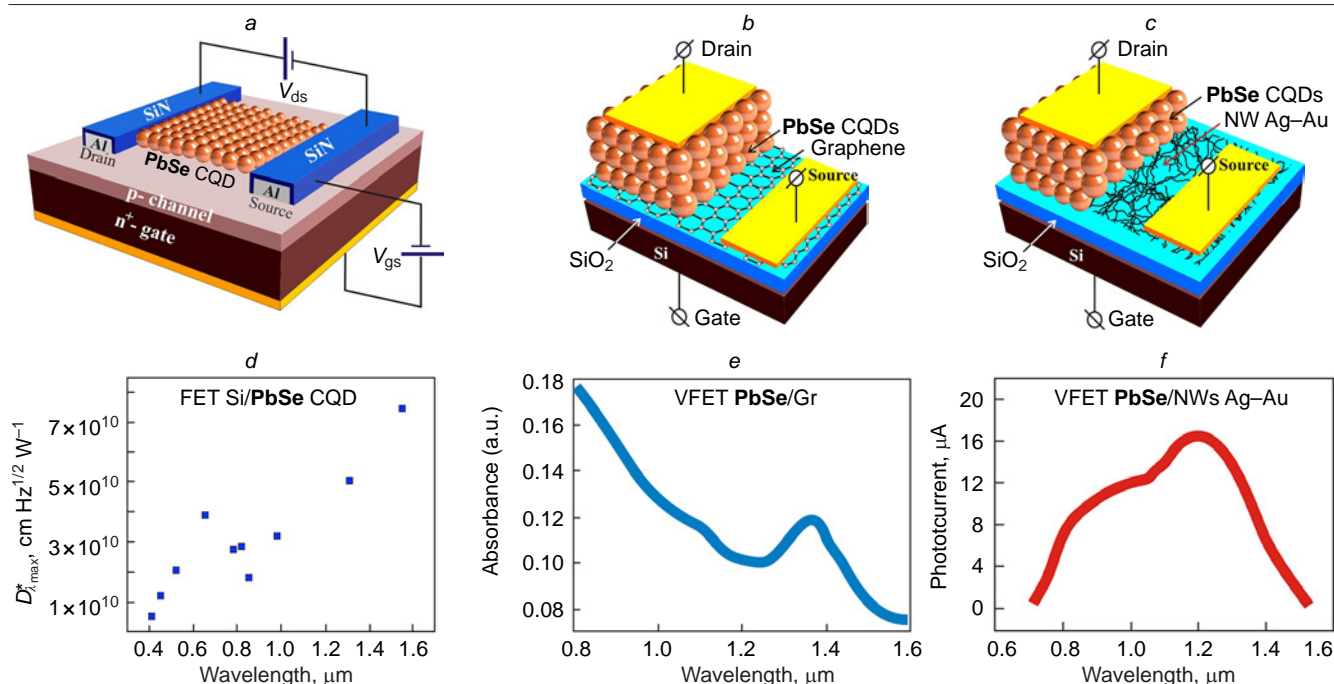
Фототранзисторная структура  $(n^+ \text{-Si})/\text{SiO}_2/\text{KKT } p\text{-PbSe}/\text{Al}/\text{SiN}$ , показанная на рис. 42,а,<sup>239</sup> которая объединила достоинства кремниевой фотосенсорики, обеспечивающей фоточувствительность вплоть до граничной длины волны  $\lambda_c \approx 1.1 \text{ мкм}$ , и достоинства фотосенсорики на основе ККТ PbSe, позволяющей регистрировать средневолновое ИК-излучение была исследована Р.Сен с соавт.<sup>239</sup> Были реализованы амперваттная чувствительность  $648.7 \text{ A} \cdot \text{Вт}^{-1}$  на длине волны 1.55 мкм и удельная обнаружительная способность  $7.48 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  (300 K) при внешней квантовой эффективности, равной  $5.2 \cdot 10^{40}\%$ .<sup>239</sup>

Фототранзисторам на основе коллоидных квантовых точек из PbSe с вертикальной архитектурой посвящены работы<sup>240,241</sup>. В отличие от часто применяемых архитектур полевых фототранзисторов, где расстояние между стоком и истоком, расположенными в одной плоскости, определяет величину усиления, в транзисторах с вертикальной архитектурой длина канала транзистора ограничивается только

толщиной слоя ККТ и может быть минимальной. В качестве слоев, связывающих сток и исток, могут применяться графен (рис. 42,б)<sup>241</sup> или нанонити Ag–Au (рис. 42,с).<sup>240</sup> При использовании графена была реализована амперваттная чувствительность  $1.1 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{Вт}^{-1}$  и удельная обнаружительная способность  $1.3 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  (300 K) при освещении лазерным источником мощностью  $36 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$  с длиной волны 0.808 мкм.<sup>241</sup> Впервые вертикальная архитектура использовалась Ven-Sasson с соавт.<sup>242</sup> в органических полевых транзисторах.

Основные характеристики полевых фототранзисторов на основе ККТ PbS, PbSe и HgTe представлены в табл. 5 (см. 220–223, 227, 231, 232, 235–237, 239–241).

Попытка установить аналитическую связь между индивидуальными свойствами слоев ККТ HgTe и их макроскопическими оптическими и электрическими характеристиками сделана Guyot-Sionnest с соавт.<sup>243</sup> с использованием барьерной структуры. Используя измеренные значения подвижности носителей зарядов  $\mu_{\text{ср}}$  как функции температуры, а также значения темнового тока  $I_0$  и фототока  $I$  при освещении калиброванным источником, авторы определили время жизни  $\tau$  и механизмы рекомбинации носителей для фоторезисторной структуры на основе ККТ HgTe. Применение полученного авторами аналитического выражения для  $D^*$  позволило определить достижимое значение удельной обнаружительной способности, которое, как оказалось, не может превышать величины  $1.5 \cdot 10^8 \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  ( $\lambda_c = 5.4 \text{ мкм}$ ) при комнатной температуре и освещении АЧТ с температурой 600°C. В работе<sup>243</sup> для увеличения  $D^*$  предложено уменьшать расстояние между контактами фоторезистора вплоть до значений менее 0.6 мкм при той же толщине фоточувствительного слоя из ККТ либо, отказавшись от использования фоторезистивного эффекта, переходить к использованию барьерных структур из ККТ, которые



**Рисунок 42.** Полевые транзисторы на основе ККТ PbSe: (а) FET с архитектурой  $(n^+ \text{-Si})/\text{SiO}_2/\text{KKT } p\text{-PbSe}/\text{Al}/\text{SiN}$  и (d) спектральная зависимость удельной обнаружительной способности для него;<sup>239</sup> (b) полевой транзистор с вертикальной архитектурой  $\text{Au}/\text{Gr}/(\text{SiO}_2/n^+ \text{-Si})/\text{KKT } p\text{-PbSe}/\text{Au}$  и (e) его поглощение;<sup>241</sup> (c) полевой транзистор с вертикальной архитектурой  $\text{Au}/\text{NW Ag-Au}/(\text{SiO}_2/n^+ \text{-Si})/\text{KKT } p\text{-PbSe}/\text{Au}$  и (f) спектральная зависимость фототока в нем при  $V_{\text{sd}} = 1 \text{ В}$ ,  $V_{\text{g}} = 1 \text{ В}$ .<sup>240</sup> VFET — фототранзистор с вертикальной архитектурой.

**Таблица 5.** Основные характеристики полевых фототранзисторов на основе ККТ HgTe, PbSe, PbS.<sup>220–223, 227, 231, 232, 235–237, 239–241</sup>

Материал фототранзистора (ККТ)	Архитектура полевого фототранзистора	$\lambda_c$ , мкм $\lambda_{max}$ , мкм $\Delta\lambda$ , мкм	Значение чувствительности $S_f$ , $A \cdot B^{-1}$ , на длине волны $\lambda$ , (квантовая эффективность, %)	Удельная обнаружительная способность $D^*$ , $cm \cdot Hz^{1/2} \cdot B^{-1}$	Ссылки
HgTe	<i>Si/SiO<sub>2</sub>/KKT HgTe (/Au)</i>	2.3 ( $\lambda_c$ )	0.65 ( $\lambda = 1.6$ мкм) 0.30 ( $\lambda = 2.2$ мкм) 0.05 ( $\lambda = 2.3$ мкм)	$3.5 \times 10^{10}$ ( $\lambda = 1.6$ мкм) $2.0 \times 10^{10}$ ( $\lambda = 2.2$ мкм) $1.0 \times 10^{10}$ ( $\lambda = 2.3$ мкм)	220
HgTe	<i>Si/SiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> (/Au)/TiO<sub>2</sub>/KKT HgTe</i>	2.1 ( $\lambda_c$ )	$\sim 10^6$	$1.0 \times 10^{12}$ ( $\lambda = 2.0$ мкм)	221
HgTe	<i>Si/SiO<sub>2</sub>/KKT HgTe (/Au)</i>	5.0 ( $\lambda_c$ )	0.2	$5.4 \times 10^{10}$ ( $\lambda = 5.0$ мкм, 80 K)	222
PbSe VFET	<i>Au/NW Ag–Au/(SiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>-Si)/KKT p-PbSe/Au</i>	1.4 ( $\lambda_c$ )	$2 \times 10^4$	$7 \times 10^{12}$ ( $\lambda = 0.81$ мкм)	240
PbSe VFET	<i>Au/Gr/(SiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>-Si)/KKT p-PbSe/Au</i>	1.4 ( $\lambda_{max}$ )	$1.1 \times 10^4$	$1.3 \times 10^{10}$	241
PbSe Si/n <sup>+</sup> -p	<i>(n<sup>+</sup>-Si)/SiO<sub>2</sub>/KKT p-PbSe/Al/SiN</i>	0.41–2.0 ( $\Delta\lambda$ )	648.7 ( $\lambda = 1.55$ мкм)	$7.48 \times 10^{10}$ ( $\lambda = 1.55$ мкм)	239
PbS	<i>(Si)/SiO<sub>2</sub>/Gr/KKT PbS</i>	0.6–1.6 ( $\Delta\lambda$ )	$10^7$	$7 \times 10^{13}$	223
PbS	<i>(Si)/SiO<sub>2</sub>/Gr/KKT PbS</i>	0.6–1.7 ( $\Delta\lambda$ )	$2 \times 10^6$ (70%)	$1 \times 10^{13}$	227
PbS	<i>Si/SiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> (/Ti/Au)/KKT PbS</i>	0.55–1.75 ( $\Delta\lambda$ )	$6 \times 10^5$	$5 \times 10^{11}$	231
PbS	<i>Si/SiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> (/Ti/Au)/TiO<sub>2</sub>/KKT PbS</i>	0.64–1.1 ( $\Delta\lambda$ )	$10^3$ – $10^5$	$5 \times 10^{12}$ ( $\lambda = 0.64$ мкм) $2 \times 10^{12}$ ( $\lambda = 1.0$ мкм)	232
PbS	<i>Si/SiO<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>/KKT PbS</i>	0.4–1.2 ( $\Delta\lambda$ )	$2 \times 10^5$	$7 \times 10^{13}$	243
PbS	<i>Si/SiO<sub>2</sub>/SnS<sub>2</sub>/KKT PbS</i>	0.3–1.0 ( $\Delta\lambda$ )	$10^6$	$2.2 \times 10^{12}$	235
PbS	<i>Si/SiO<sub>2</sub>/BP/KKT PbS</i>	0.4–1.0 ( $\Delta\lambda$ )	$5.36 \times 10^8$	$1.89 \times 10^{16}$	236
PbS	<i>Si/SiO<sub>2</sub>/BP/KKT PbS-EDT/KKT PbS-CTAB</i>	0.6–1.7 ( $\Delta\lambda$ )	$1.1 \times 10^7$	$1.75 \times 10^{15}$	237

**Примечание.** VFET — фототранзистор с вертикальной архитектурой, Gr — графен, NWs Ag–Au — нанонити сплава Ag–Au, EDT — 1,2-этандитиол, CTAB — бромид цетилтриметиламмония,  $\lambda_c$  — граничная длина волны чувствительности,  $\lambda_{max}$  — длина волны, на которой чувствительность достигает максимального значения,  $\Delta\lambda$  — спектральная область чувствительности, BP — мультислойный черный фосфор. Скобками показано подключение полевого электрода, например, ККТ HgTe (/Au) — полевой электрод (/Au) присоединен к слою ККТ HgTe.

авторы признают более перспективными для создания фотосенсоров теплового излучения.

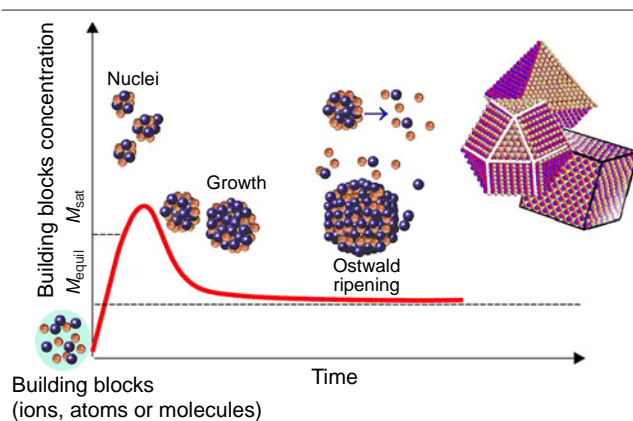
## 6. Методы синтеза и постсинтетической обработки ККТ

### 6.1. Синтетические подходы к получению ККТ

В 1993 г. группой проф. Бавенди<sup>30</sup> был предложен высокотемпературный коллоидный синтез с горячим впрыском, обеспечивший рекордно узкое распределение коллоидных квантовых точек халькогенидов кадмия. Данный подход, заключающийся во временном разделении фаз зародышеобразования и роста частиц, перевернул представления об использовании методов коллоидной химии для синтеза квантовых точек с монодисперсным распределением по размерам, что в 2023 г. было отмечено Нобелевской премией по химии, присужденной Бавенди в составе коллектива авторов. С тех пор активно исследовалось применение большого числа различных методов синтеза ККТ халькогенидов металлов (золь–гель,<sup>244</sup> мицеллярный,<sup>245</sup> гидротермальный,<sup>246</sup> сольватотермический<sup>246</sup> и сонохимический<sup>247</sup> методы). Однако, наибольшего успеха с точки зрения изготовления структур для фотосенсоров<sup>248</sup> и солнечных элементов<sup>249</sup> в настоящее время удалось достигнуть на основе ККТ PbS и ККТ HgTe, полученных именно высокотемпературным коллоидным синтезом.<sup>32, 250–252</sup>

В данном методе получение нанокристаллов происходит при быстром добавлении прекурсора халькогена к прекуратору металла при заданной температуре для зародышеобразования, с последующим ростом кристаллов при той же или отличающейся температуре.<sup>251</sup> Синтез проходит в изолиро-

ванной системе в атмосфере инертного газа в органических растворителях, а техника эксперимента схожа с подходами, применяемыми в металлоорганической химии.<sup>252</sup> Поверхность получаемых нанокристаллов в ходе синтеза покрывается органическими лигандами, повышающими благодаря стерическим факторам агрегативную и седиментационную устойчивость зольей, а также устойчивость ККТ к окислению. Размер частиц определяется температурой, временем реакции, концентрациями и химической природой обоих прекурсоров (рис. 43). Характерные черты оствальдова созревания ККТ рассмотрены в статьях Королевой и Юртова.<sup>253, 254</sup>



**Рисунок 43.** Схема образования и роста ККТ. Параметры, влияющие на рост: температура, время роста, ПАВ/лиганды, энергия поверхности.  $M_{equil}$  — равновесная концентрация,  $M_{sat}$  — концентрация при насыщении.

Халькогениды свинца и ртути относятся к полупроводниковым бинарным соединениям из элементов групп  $A^{IV}B^{VI}$  и  $A^{III}B^{VI}$ , однако, в их синтезе используются родственные подходы. При этом синтезы халькогенидов ртути в силу высокой реакционной способности прекурсоров ртути проходят при более низких температурах, чем синтезы аналогичных халькогенидов свинца при одинаковых прекурсорах халькогенов.

Так, например, синтезы селенида ртути с использованием триоктилфосфинселенида проходят при  $80^{\circ}\text{C}$ , при этом синтезы селенида свинца с этим же прекурсором требуют температуры  $150^{\circ}\text{C}$ .

Далее будут рассмотрены важнейшие прекурсоры металлов и халькогенов, используемые при получении нанокристаллических материалов для фоточувствительных структур.

### 6.1.1. Прекурсоры халькогенов

В синтезах халькогенидов свинца и ртути (селенидов, сульфидов, теллуридов) используется схожий набор прекурсоров халькогенов.

#### 6.1.1.1. Сульфиды

В синтезе наночастиц сульфидов традиционно наиболее часто используются следующие прекурсоры серы:

- 1) тиомочевина и её производные (например, тиаоацетамид);<sup>255,256</sup>
- 2) раствор серы в олеиламине;<sup>257</sup>
- 3) бис(триметилсилил)сульфид.<sup>258</sup>

Тиомочевина является классическим прекурсором в синтезе объемного сульфида свинца для фоторезисторов. Получение дисперсий PbS из данного реагента описано в 1961 г., задолго до открытия квантово-размерного эффекта.<sup>259</sup> Данный реагент иногда используется в качестве прекурсора, но плохо подходит для синтеза коллоидных квантовых точек с узким распределением по размерам.<sup>255</sup> Использование данного подхода почти не позволяет контролировать стехиометрию (отношение Pb:S) в нанокристаллах. Применение производных тиомочевины с различными заместителями (например таких, где часть водородов на атомах азота замещены бутильными и арильными группами) облегчает контроль размеров получаемых нанокристаллов.<sup>256</sup>

Раствор серы в олеиламине проявляет относительную стабильность по отношению к влаге и кислороду воздуха, имеет невысокую стоимость, но при этом обладает плохо установленным варьирующимся составом в зависимости от условий получения, и потому реакции с его участием могут протекать по разным механизмам, что в целом снижает воспроизводимость синтезов с его участием.<sup>260</sup> Полисульфиды олеиламмония являются основным компонентом смеси при растворении серы в олеиламине при низких температурах (рис. 44).

Бис(триметилсилил)сульфид предпочтителен с точки зрения воспроизводимости состава самого прекурсора, но при этом крайне чувствителен к влажности и довольно дорог. Этот прекурсор активно начал применяться с 2003 г. и на сегодняшний момент большинство передовых результатов по солнечным фотовольтаическим элементам на основе ККТ PbS получены с использованием данного прекурсора.<sup>155,258</sup>

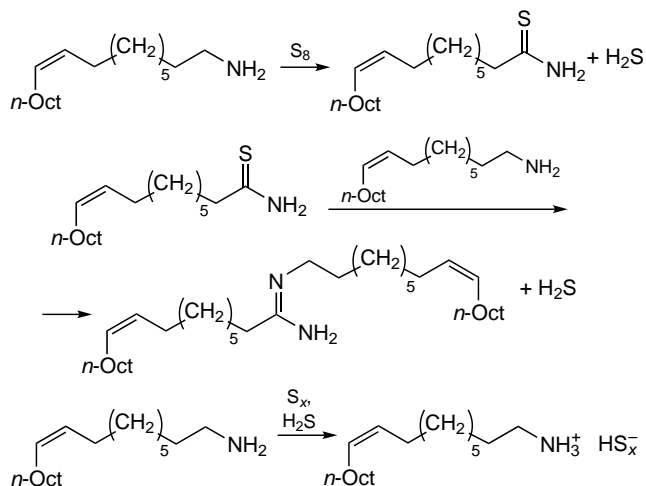
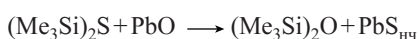
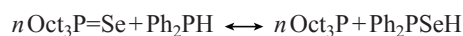


Рисунок 44. Образование полисульфидов олеиламмония при растворении серы в олеиламине при низких температурах.

#### 6.1.1.2. Селениды

При получении селенидов свинца и ртути в качестве прекурсора селена доминирует три-*n*-октилфосфинселенид (TOPSe). Этот реагент, как правило, используется в виде раствора в три-*n*-октилфосфине и получается растворением элементарного селена в триоктилфосфине. Технический три-*n*-октилфосфин, используемый в синтезах ККТ PbSe, характеризуется переменным составом примесей диоктилфосфина и диоктилфосфин оксида и их гомологов с другой структурой или длиной алкильной цепи.<sup>261</sup> Это приводит к плохой воспроизводимости синтезов селенидов с его использованием. Эвансом и сотр. было показано, что наличие в качестве примеси ди-*n*-октилфосфина негативно сказывается на процессе зародышеобразования.<sup>261,262</sup> Для решения данной проблемы и повышения воспроизводимости синтезов нанокристаллов селенидов предложено добавлять дифенилфосфин ( $\text{Ph}_2\text{PH}$ ).<sup>260,263,264</sup> Было обнаружено, что при использовании подобных смесей TOPSe и  $\text{Ph}_2\text{PH}$  равновесие всегда сдвинуто в сторону образования дифенилфосфина селенида (DPPSe).



Триоктилфосфин селенид также активно используется в синтезах ККТ на основе селенида ртути.<sup>265</sup>

Аналогично использованию раствора серы в олеиламине для синтеза сульфидов в синтезе селенидов иногда используется раствор элементарного селена в олеиламине. В данном случае продукты реакции селена сильно отличаются от продуктов взаимодействия с серой.<sup>266</sup> Растворение селена происходит при более высокой температуре по сравнению с аналогичным процессом для серы. Этот прекурсор селена не получил широкого распространения для синтеза ККТ PbSe и ККТ HgSe.<sup>141,267,268</sup>

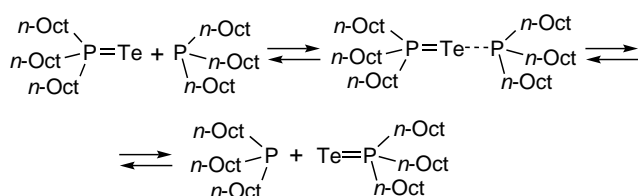
Применение бис(триметилсилил)селенида в синтезе ККТ PbSe известно по ряду работ, но данный реагент также не получил широкого распространения в силу своей дороговизны и высокой токсичности.<sup>269,270</sup>

Выделение и применение нанокристаллов селенида свинца связано с определенными сложностями в силу их более низкой стабильности к окислению по сравнению с сульфидом свинца. Для решения этой проблемы предложена постсинтетическая обработка золь ККТ PbS растворами

галогенидов аммония. Обработка растворами галогенидов, в частности, хлоридов,<sup>271–273</sup> бромидов<sup>162,269</sup> или йодидов,<sup>270,274</sup> дает многократное повышение стабильности. При этом не происходит полного замещения исходной лигандной оболочки, а только олеатов на гранях, более склонных к окислению кислородом воздуха. В качестве альтернативы галогенидам при обработке предложены алкилфосфоновые кислоты, что ведет к повышению окислительной стабильности ККТ PbSe.<sup>275</sup>

### 6.1.1.3. Теллуриды

В синтезе теллуридов наиболее распространенным прекурсором является раствор теллура в три-*n*-октилфосфине (ТОРТе) (рис. 45). С использованием данного реагента были получены ККТ HgTe размером от 2 до 200 нм с поглощением вплоть до 65 мкм.<sup>276</sup> Природа данного реагента была исследована лишь недавно.<sup>277,278</sup> Используя этот же реагент, можно получить нанокристаллы теллурида свинца размером от 2.6 до 14 нм.<sup>279</sup> Недавно в качестве альтернативы ТОРТе был предложен родственный реагент — теллурид трициклогексилфосфина. Этот реагент позволяет получать более стабильные теллуриды ртути и свинца.<sup>280</sup>



**Рисунок 45.** Равновесие в растворе теллура в ТОРТе при комнатной температуре.

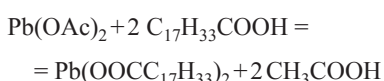
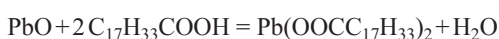
В отличие от серы и селена элементарный теллур не реагирует с олеиламином и, как следствие, аналогичный растворам S или Se в олеиламине реагент не известен. Использование бис(триметилсилил)теллурида описано в единичных синтезах теллуридов ртути<sup>281</sup> и свинца.<sup>269</sup> В силу высокой стоимости и малой доступности он не получил широкого распространения.

### 6.1.2. Прекурсоры металлов

Отличия в реакционной способности и стабильности двухвалентных соединений ртути и свинца приводят к необходимости использовать существенно отличающиеся прекурсоры этих двух металлов.

#### 6.1.2.1. Прекурсоры свинца

Для синтеза нанокристаллов сульфида и селенида свинца используется два типа прекурсоров. Первый это олеат свинца, получаемый из оксида или ацетата свинца в токе аргона для удаления образующейся воды и/или уксусной кислоты.<sup>79</sup> Остатки воды или кислоты могут сильно влиять на результат синтеза нанокристаллов.



Второй тип это раствор хлорида свинца в олеиламине.<sup>282</sup> В синтезах ККТ чаще всего используется технический оле-

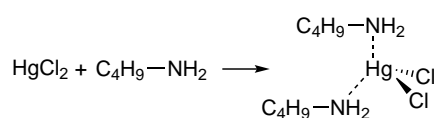
иламин, содержащий также транс-изомер, ненасыщенные амины и короткоцепочечные амины. Известны растворы разных комбинаций галогенидов свинца (PbCl<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>) в олеиламине, но они не получили широкого распространения. Показано, что чистота олеиламина влияет на растворимость галогенидов свинца и результаты синтеза наночастиц.<sup>283</sup> К недостаткам олеиламина в качестве растворителя следует отнести его крайне слабую координацию на поверхности нанокристаллов халькогенидов металлов, что ведет к их окислению ККТ PbS во время их выделения из реакционного раствора за счёт доступности поверхности ККТ атмосферному кислороду, вторым следствием является повышенная агломерация наночастиц с утратой квантово-размерного эффекта.

При проведении синтезов нанокристаллов заданных размеров часто возникает необходимость создания растворов прекурсоров определенной концентрации. Для решения этой задачи используются слабокоординирующие и некоординирующие высококипящие растворители. К стандартным растворителям прекурсоров халькогенидов свинца относятся октадецен и дифениловый эфир.<sup>284,285</sup>

#### 6.1.2.2. Прекурсоры ртути

Для получения теллурида ртути, как правило, используются растворы галогенидов ртути в олеиламине, из которых чаще всего применяется хлорид ртути.<sup>176,286</sup> Использование йодида и бромиды ртути возможно, но затруднено в силу их большей реакционной способности.<sup>274,287,288</sup> При растворении галогенидов ртути в сухих аминах образуются тетраэдрические комплексы ртути (рис. 46).<sup>289</sup> Намного реже используется олеат ртути, получаемый из ацетата ртути при растворении его в олеиновой кислоте.

Использованию октадецена в качестве растворителя при синтезе халькогенидов ртути, по аналогии с соединениями свинца, препятствует высокая реакционная способность олей ртути с алкенами, в том числе с октадеценом.

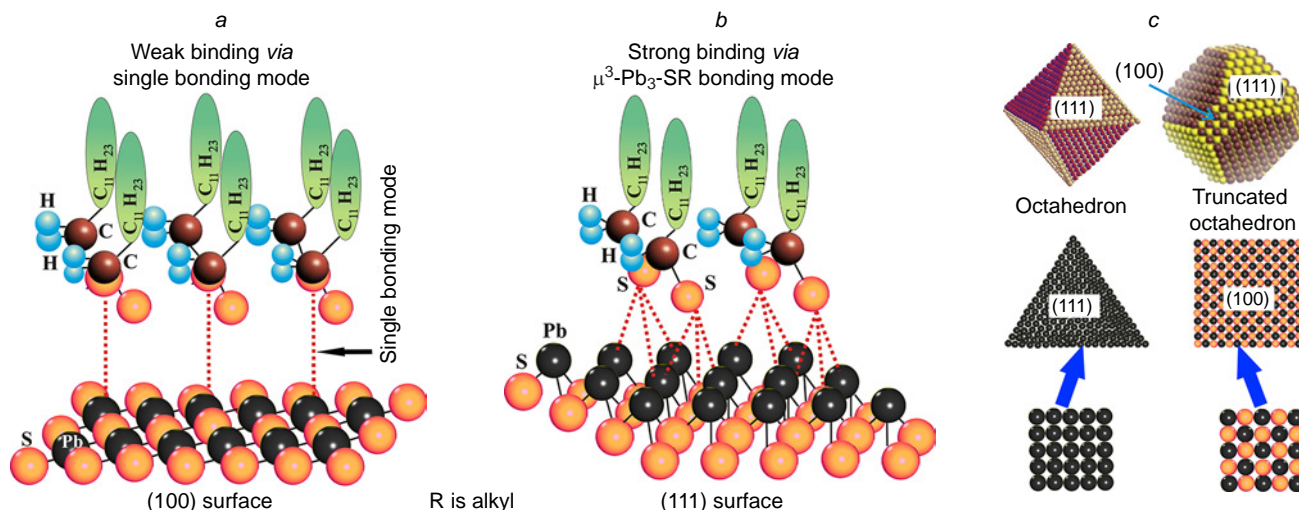


**Рисунок 46.** Формирование комплекса *n*-бутиламина с хлоридом ртути.<sup>289</sup>

## 6.2. Морфология наночастиц халькогенидов свинца и ртути

ККТ халькогенидов свинца и ртути, полученные методом высокотемпературного коллоидного синтеза, представляют собой наноразмерные монокристаллы в виде стабильных дисперсий. Нанокристаллы имеют высокое совершенство и редко обнаруживают двойникование или другие дефекты.<sup>290</sup> Синтезируемые таким методом ККТ халькогенидов имеют кристаллическую структуру, характерную для объемных кристаллов того же химического состава и огранку, хорошо наблюдаемую на снимках ПЭМ.

Халькогениды свинца (PbS, PbSe и PbTe) при обычных давлениях не имеют аллотропных модификаций и кристаллизуются в кубической кристаллической решетке, аналогичной решетке галита (каменной соли). Межатомное расстояние в PbS 3.0 Å, в PbSe — 3.11 Å, в PbTe — 3.23 Å.<sup>291</sup>



**Рисунок 47.** Строение граней в нанокристаллах PbS и варианты связывания алкилтиолов с поверхностью ККТ: (a) мостиковая связь  $\mu^3\text{-Pb}_3\text{-SR}$  на поверхностях (111); (b) одинарная связь на поверхностях (100);<sup>295</sup> (c) грани (111) и (100) в нанокристаллах PbS.

При высоких давлениях они претерпевают полиморфное превращение с переходом из решётки галита в орторомбическую структуру (группа симметрии:  $Pnma\text{-}D2h16$ ).<sup>292–294</sup> Поскольку в методе высокотемпературного коллоидного синтеза давления близки к атмосферному, нанокристаллы халькогенидов свинца кристаллизуются в кубической сингонии. Вместе с тем, в литературе представлены данные, иллюстрирующие существенные различия в форме наночастиц PbS, PbSe и PbTe в зависимости от размера частиц и условий синтеза.

В ходе зародышеобразования и роста нанокристаллов ККТ халькогенидов свинца кристаллографические грани двух типов (100) и (111) могут давать разные вклады в поверхность кристалла.

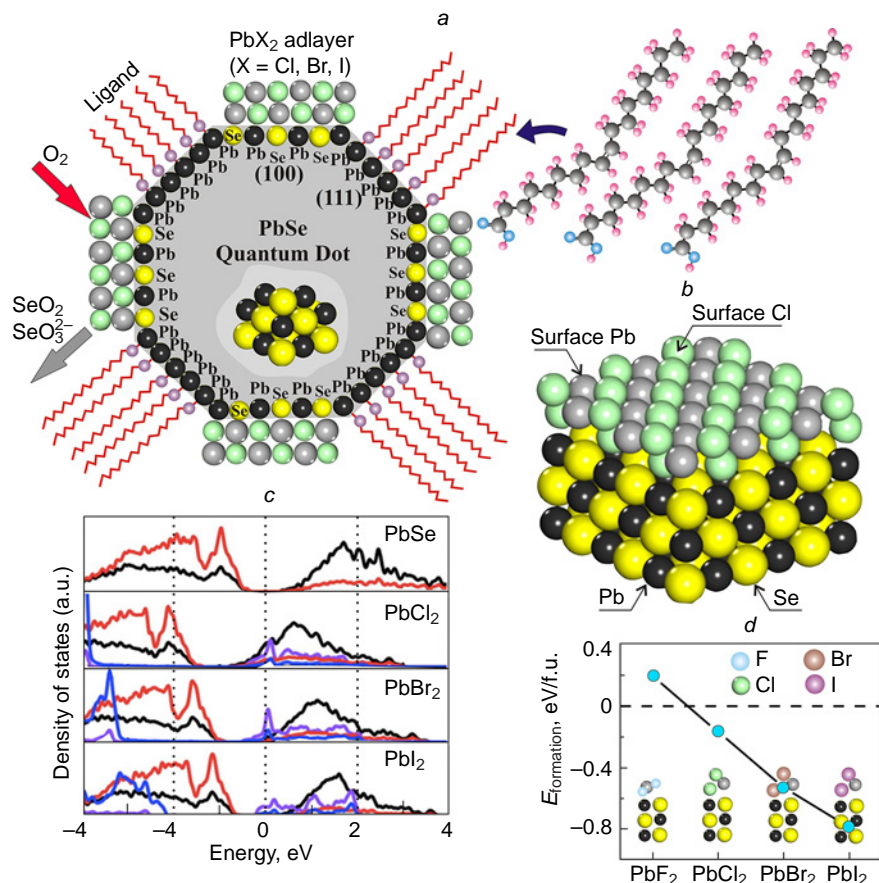
Грани в халькогенидах свинца отличаются реакционной способностью и сродством к разным типам лигандов. Поверхность граней (111) образована ионами  $\text{Pb}^{2+}$ , ввиду чего эти грани обладают более высокой поверхностной энергией (рис. 47)<sup>295</sup> и высоким сродством к координирующим анионам, способным скомпенсировать заряд катионов, в том числе олеатам. По этой причине остатки олеиновой кислоты в ходе синтеза связываются преимущественно с этими гранями. Исследования показали, что алкиламины предпочтительно координируют к богатым свинцом граням (111).<sup>296</sup>

Поверхность граней (100) представляет собой шахматное расположение чередующихся катионов свинца и анионов халькогена. Эти грани обладают сродством к анионам галогенов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ).<sup>272</sup> Энергия связи остатков олеиновой кислоты с этими гранями существенно меньше чем с гранями (111), поэтому в случае недостатка галоген-анионов в реакционной смеси грани (100) могут быть практически не покрыты лигандами.<sup>295</sup> С одной стороны, отсутствие лигандов на поверхности граней (100) может приводить к повышению вероятности слипания вплоть до потери квантово-размерного эффекта, с другой стороны отсутствие лигандов способствует более легкому окислению и, как следствие, возникновению ловушечных состояний.<sup>297,298</sup> Для задач фотосенсорики контроль поверхностных ловушек является важной задачей, поэтому для защиты от окисления и формирования ловушечных состояний нанокристаллы получают с избытком прекурсора галогенида свинца, либо проводя постсинтетическую обработку пленок растворами,

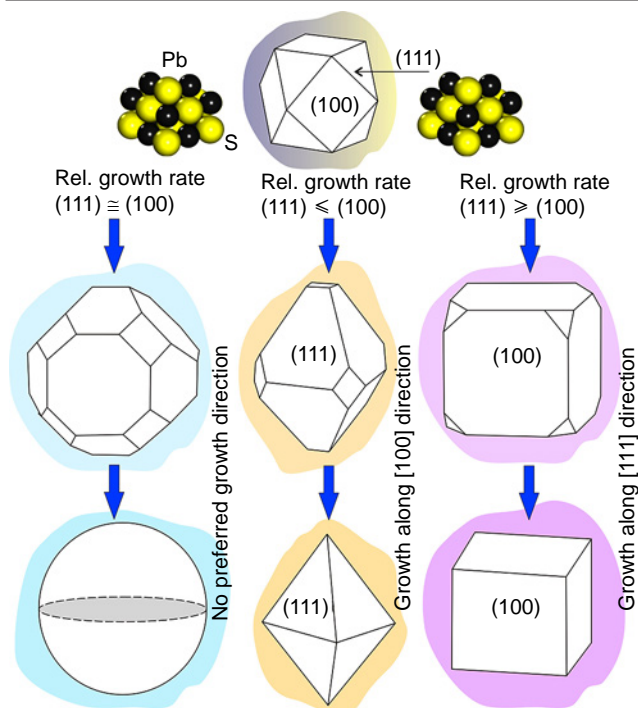
содержащими галоген-анионы, или растворами молекулярных галогенов в зависимости от формы кристаллов и типа преимущественных поверхностных граней.<sup>299</sup> В силу вышесказанного, эффективность постсинтетической обработки зависит от морфологии кристаллов. Нанокристаллы сферической формы с богатой галогенами поверхностью очень устойчивы к окислению и к образованию ловушек на поверхности (рис. 48).

В целом все халькогениды свинца подвержены окислению, и скорость окисления возрастает в ряду  $\text{PbS} \rightarrow \text{PbSe} \rightarrow \text{PbTe}$ , поэтому задача выбора режимов роста, методики синтеза и способов постобработки является важной с точки зрения получения ККТ с малым количеством поверхностных ловушек.<sup>300</sup> В зависимости от режимов роста могут образовываться нанокристаллы, близкие по форме к сферическим (в случае изотропного термодинамического режима), кубические с поверхностными гранями (100) или октаэдрические с поверхностными гранями (111) (в случае анизотропных кинетических режимов).<sup>301,302</sup> Важную роль в реализации режима роста и формировании частиц той или иной формы играет концентрация ионов металла и халькогена (рис. 49). Наночастицы халькогенидов свинца известны в форме сфер, нанокубов, нанонитей, наностержней, октаэдров, усеченных октаэдров и шестиконечных звезд. Морфология частиц влияет как на оптические свойства, так и на проводимость получаемых слоев и плотность укладки наночастиц в слое. Форма, близкая к сферической, характерна для ККТ халькогенидов свинца малого размера.<sup>302</sup> Подобной формой, как правило, обладают ККТ PbSe с размером не более 9 нм. Аналогично, для PbS переход от сфер к нанокубам можно оценить в те же 9–10 нм, так как нанокристаллы в форме кубов размером 11–15 нм известны из литературы.<sup>303–305</sup> Для теллурида свинца подобный переход предполагается при диаметре 9–10 нм.<sup>279</sup>

Переход от сферической формы к форме куба и усеченного куба происходит при дальнейшем увеличении размеров наночастиц. Полученные по методике с  $n\text{-Oct}_3\text{PSe}$  наночастицы PbSe с размерами от 14 до 27 нм обладают кубической формой.<sup>306</sup> Отмечено, что наночастицы с поглощением в ближнем ИК-диапазоне с граничной длиной волны до 2 мкм в случае PbSe обладают размером 7.5 нм, а в случае PbS размером 9 нм. С изменением соотношения гра-



**Рисунок 48.** (a) Схема высокостабильных ККТ PbSe, обработанных галогенидами свинца; (b) модель поверхности PbSe(100), пассивированной PbCl<sub>2</sub>; (c) плотность состояний для PbX<sub>2</sub>/PbSe(100) (фиолетовый — поверхностный Pb; черный — объемный Pb; красный — Se; синий — галоген X). Нулевая энергия соответствует середине ширины запрещенной зоны чистого PbSe(100); (d) энергия формирования различных слоев PbX<sub>2</sub> на поверхности PbSe(100); показаны фрагменты сечения ККТ PbSe(100), поверхностно модифицированных галогенидами (ККТ PbX<sub>2</sub>/PbSe(100)).<sup>272</sup>



**Рисунок 49.** Возможные варианты процесса роста нанокристаллов PbS: термодинамически контролируемый изотропный рост сферических нанокристаллов с минимальной поверхностной энергией при высокой концентрации ионов Pb<sup>2+</sup> (слева); кинетически контролируемый анизотропный рост октаэдрических нанокристаллов, поверхность образована гранями (111), при низкой концентрации ионов Pb<sup>2+</sup> (в центре); кинетически контролируемый анизотропный рост кубических нанокристаллов, поверхность образована гранями (100), при низкой концентрации ионов Pb<sup>2+</sup>, и ионов S<sup>2-</sup> (справа).<sup>301</sup>

ней (100) и (111) в нанокристаллах халькогенидов свинца малого и большого размера связана проблематика замены лигандов в тонких слоях. Это обусловлено тем, что грани отличаются своей природой и замена лигандов на них происходит с разной скоростью.<sup>307–309</sup>

Большинство методов замены лигандов оптимизировано для наночастиц PbS малого размера, в основном для замены олеатов на галогениды на полярных гранях (111). Эти методы плохо подходят для частиц большого диаметра.<sup>310,311</sup> Наночастицы PbS больших размеров легче агрегируют и даже слипаются в процессе замены лигандов, так как остатки олеиновой кислоты с легкостью удаляются полярными растворителями с граней (100).<sup>304</sup> Аналогичная проблематика имеет место и для селенида свинца, который, например, может образовывать сотообразные структуры в результате удаления олеатной оболочки этиленгликолем со слипанием по граням (100).<sup>312,313</sup>

Для нанокубов в пленках наблюдается простая кубическая упаковка и кубическая упаковка со сдвигом.<sup>314</sup> Эти два типа суперструктур теоретически позволяют достичь максимальной 100%-ной плотности упаковки нанокристаллов в слое.<sup>315</sup>

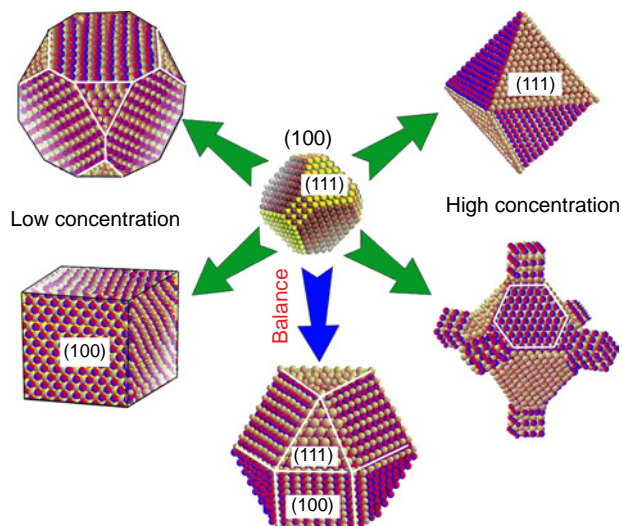
Под наностержнями халькогенидов свинца понимаются структуры с соотношением длина к ширине/высоте порядка 3–10, а под нанонитями с соотношением более чем 10.<sup>316</sup> Для получения этих родственных структур зачастую пригодны похожие методики.

Наностержни (нанонити) PbS могут быть получены либо прямым синтезом, либо заменой катионов в уже существующих 1D-нанокристаллах.<sup>317,318</sup> Нанонити PbS с толщиной 9 нм были получены разложением тиокарабамата свинца в качестве единственного прекурсора.<sup>319</sup>

Наностержни PbSe были получены при использовании трис(диметиламино)фосфинселенида в качестве прекурсора селена.<sup>320,321</sup> Соотношение длины к ширине в подобных стержнях можно контролировать, изменяя скорость гидролиза данного реагента до соответствующего фосфинита в процессе реакции.<sup>322</sup> На основе наностержней PbSe с экситонным пиком на длине волны 1.3 мкм изготовлены полевые транзисторы.<sup>323</sup> Нанонити PbSe образуются в качестве основных структур (более 95%) при низких концентрациях ПАВ — олеиновой кислоты, высокой температуре (200–250°C) и высоких соотношениях Pb:Se (1:1–3:1). Добавление со-ПАВ — гексадециламина ведет к образованию зигзагообразных нитей или звезд.<sup>163,324</sup> Аналогично сульфиду свинца нанонити селенида свинца с толщиной  $9 \pm 2$  нм и длиной более 10 мкм были получены разложением селенокарамата свинца в качестве единственного прекурсора.<sup>319</sup>

Даже при использовании одинаковых реагентов, изменяя среду, температуру и концентрацию олеиновой кислоты, можно получить нанокристаллы PbSe разной морфологии. В зависимости от концентрации олеиновой кислоты, рост зародышей ККТ PbSe приводит к образованию нанокубов, октаэдров, усеченных октаэдров или к звездам (рис. 50).<sup>163,320</sup> Таким образом, в зависимости от размера частиц, использованного ПАВ/со-ПАВ, соотношения Pb:Se и температурного режима можно получить наночастицы PbSe разнообразных форм. Хорошо сформированные нанокристаллы с формой усеченного октаэдра известны и для теллурида свинца. С использованием триоктилфосфинтеллурида получены нанокристаллы PbTe этой формы с диаметрами 28 и 40 нм.<sup>325</sup> Наночастицы подобной формы известны и для PbS размера порядка 10 нм.<sup>326</sup>

Нанозвезды PbS образуются при использовании комбинации катионных (например, СТАВ) и анионных (например, додецилсульфоната натрия) ПАВ в водном растворе при 80°C.<sup>327,328</sup> Полученные нанокристаллы PbS представляют собой хорошо сформированные шестиконечные звезды с лучами ориентированными вдоль граней (100).

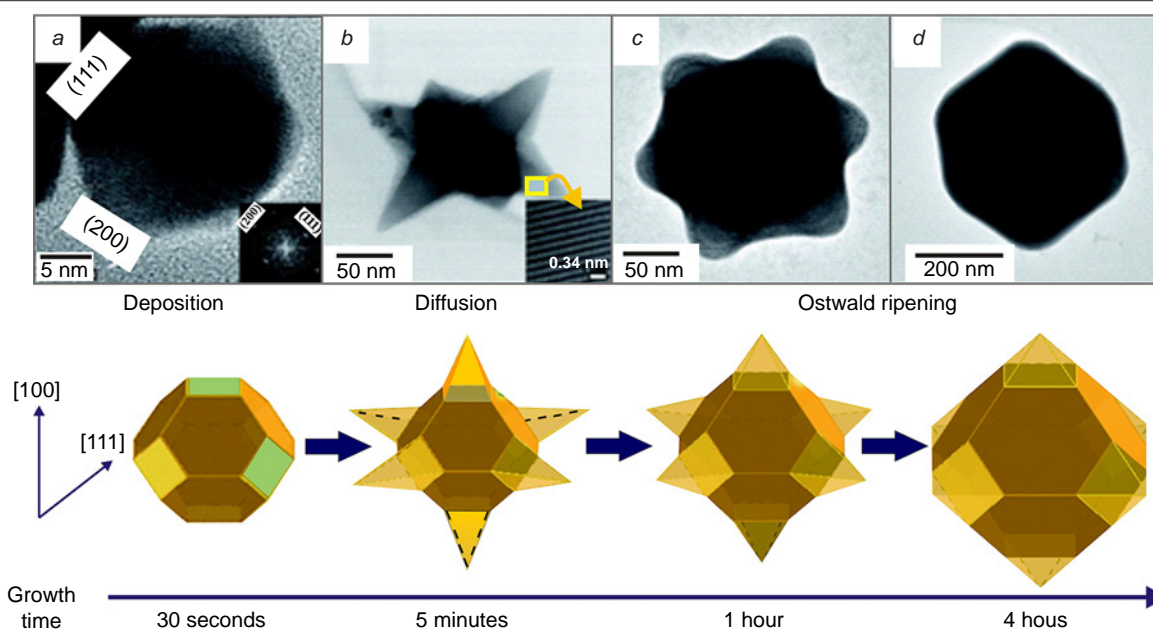


**Рисунок 50.** Схема влияния концентрации олеиновой кислоты на рост зародышей ККТ PbSe.<sup>163</sup>

В работе<sup>329</sup> был исследован механизм роста наночастиц PbS для гидротермального синтеза на основе ацетата свинца (рис. 51). Рост лучей из граней (100) более быстр, с течением времени нарастают грани (111) и нанокристалл приобретает форму октаэдра.

Наноцветы PbS размером 35 нм при комнатной температуре были получены взаимодействием раствора оксида свинца в олеиновой кислоте с раствором серы в олеиламине.<sup>330</sup>

Теллурид ртути в основной модификации обладает кубической кристаллической решеткой и относится к пространственной группе F43m.<sup>331</sup> Аналогично нанокристаллам халькогенидов свинца ККТ теллурида ртути малого диаметра обладают сферической формой. По мере роста нанокристаллы HgTe приобретают форму тетраэдров, часто слипающихся по одной из граней.<sup>332</sup>



**Рисунок 51.** Влияние времени роста на морфологию ККТ PbS.<sup>329</sup>

### 6.3. Гибридные методики

Недавно был продемонстрирован матричный фотоприемник формата  $640 \times 512$  с высокими показателями по обнаружительной способности ( $D^* = 2.1 \cdot 10^{12}$  см $\cdot$ Гц $^{1/2} \cdot$ Вт $^{-1}$  в диапазоне 0.4–1.3 мкм), изготовленный из ККТ сульфида свинца.<sup>35</sup> ККТ были получены оригинальной методикой, предполагающей контролируемый ионный обмен ионов  $\text{Cd}^{2+}$  на ионы  $\text{Pb}^{2+}$  в ККТ CdS, при этом процесс совмещен с созреванием по Оствальду.<sup>333,334</sup> В качестве прекурсора свинца использовался хлорид свинца в смеси с олеиновой кислотой, а прекурсором серы являлись ККТ CdS большого размера (~5 нм) на начальной стадии (ионный обмен) и ККТ CdS малого размера (~1.5 нм) или TOPS на стадии роста ККТ PbS. Аналогичный синтез продемонстрирован применительно и к ККТ PbSe. Получаемые данным подходом достаточно крупные ККТ PbS (8.5 нм) и ККТ PbSe (6.5 нм) по форме приближаются к сферической и покрыты кислотными остатками олеиновой кислоты и ионами хлора.

### 6.4. Формирование слоёв ККТ и влияние лигандов

Остатки олеиновой кислоты, создающие лигандное окружение на поверхности ККТ и обеспечивающие высокую долговременную агрегативную стабильность и устойчивость к окислению, играют негативную роль при формировании слоёв из ККТ для фотосенсоров. Такие крупные лиганды в слое изолируют индивидуальные квантовые точки и создают серьёзные затруднения для переноса фотоиндуцированных носителей заряда. Основным способом преодоления этого затруднения является замена длинных алифатических лигандов на короткие, такие как ионы галогенов, и короткие молекулы, такие как тиолы (наиболее часто используется этан-1,2-дитиол) и др.

В настоящее время для формирования слоёв ККТ, пригодных для создания фотосенсорных структур, используют две основные стратегии, условно называемые «твердотельная» замена и «жидкофазная» замена лигандов (рис. 52).<sup>335</sup>

Под «твердотельной» заменой лигандов понимают двухстадийный процесс замены лигандов в тонких пленках, состоящих из одного или нескольких слоёв ККТ, заключающийся в нанесении золя квантовых точек с длинноцепочечными лигандами на поверхность подложки для формирования слоя ККТ с последующей стадией обработки раствором, содержащим короткие лиганды (например, ионы галогенов или тиолы). Создание более толстых слоёв по данной технологии представляет собой многоста-

дийный процесс, в котором две вышеописанные стадии циклически повторяются вплоть до достижения требуемой толщины слоя ККТ. Промежутки, возникающие в одиночных слоях ККТ после замены крупных лигандов на более короткие, «залечиваются» при нанесении последующих слоёв.

Альтернативная стратегия «жидкофазной» замены заключается в проведении реакции обмена лигандами в растворе, в результате которой формируется золь ККТ с более короткими лигандами на поверхности. Подобные золи в целом менее агрегативно стабильны, чем традиционные системы с длинноцепочечными лигандами, но тщательный подбор растворителей и стабилизирующих агентов позволил достичь довольно высокой стабильности. Такие золи пригодны для нанесения слоёв различными методами (spin-coating, аэрозольная печать и т.д.) и не требуют обязательной постобработки. В случае аэрозольной печати такие золи называются «чернилами» и наносятся на поверхность за один цикл, формируя слой ККТ с заданной толщиной и топологией. Кроме того, такой подход впервые позволил реализовать так называемый «объёмный гомопереход» (англ. bulk homojunction) на ККТ, суть которого заключается в том, что фоточувствительный слой формируется из чернил, полученных при смешивании чернил ККТ n- и p-типа. Данный подход позволяет улучшить эффективность сбора носителей заряда.<sup>336</sup>

Вместе с тем, в последнее время часто используются подходы, сочетающие обе стратегии, например, нанесение слоёв «чернил» ККТ HgTe с последующей твердотельной обработкой этан-1,2-дитиолом, поскольку наличие двух концевых тиольных групп в этандитиоле способствует связыванию соседних ККТ мостиками и повышает сплошность слоя и его электрофизические свойства.<sup>195</sup>

Кроме непосредственного уплотнения слоя и снятия барьеров между частицами выяснилось, что замена лигандов играет крайне важную роль в легировании ККТ и оказывает влияние на зонную структуру, тип и подвижность носителей зарядов и их концентрацию (рис. 53).<sup>337–339</sup>

Легирование коллоидных квантовых точек определяется следующими параметрами:

- стехиометрией металл:халькоген в ККТ в процессе химического синтеза,
- химической модификацией поверхности ККТ в ходе замены лигандов,
- модификацией поверхности ККТ под действием атмосферного кислорода,
- объёмным легированием ККТ в процессе химического синтеза.

Важнейшим фактором в формировании характера проводимости ККТ является стехиометрия металл:халькоген, существенно влияющая на свойства халькогенидов.<sup>340</sup> Избыток металла в ККТ приводит к n-типу проводимости, а избыток халькогена к p-типу (рис. 53,b).<sup>128,341</sup>

Одним из активно развиваемых способов направленного изменения электрофизических свойств слоёв ККТ является изменение лигандного окружения ККТ, получившего название «ligand engineering».<sup>335,338</sup> В работе<sup>342</sup> впервые было обнаружено, что обработанные гидразином пленки ККТ PbSe демонстрируют n-тип проводимости, который после выдерживании в вакууме или термообработки может меняться на p-тип.

В работе<sup>343</sup> впервые было показано, что наличие галоген-анионов на поверхности ККТ PbS приводит к n-типу проводимости. Данные эффекты позволили за счёт поверх-

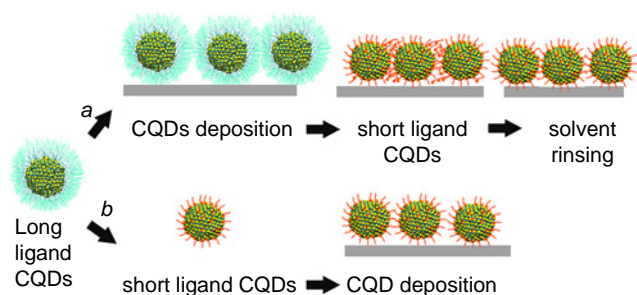
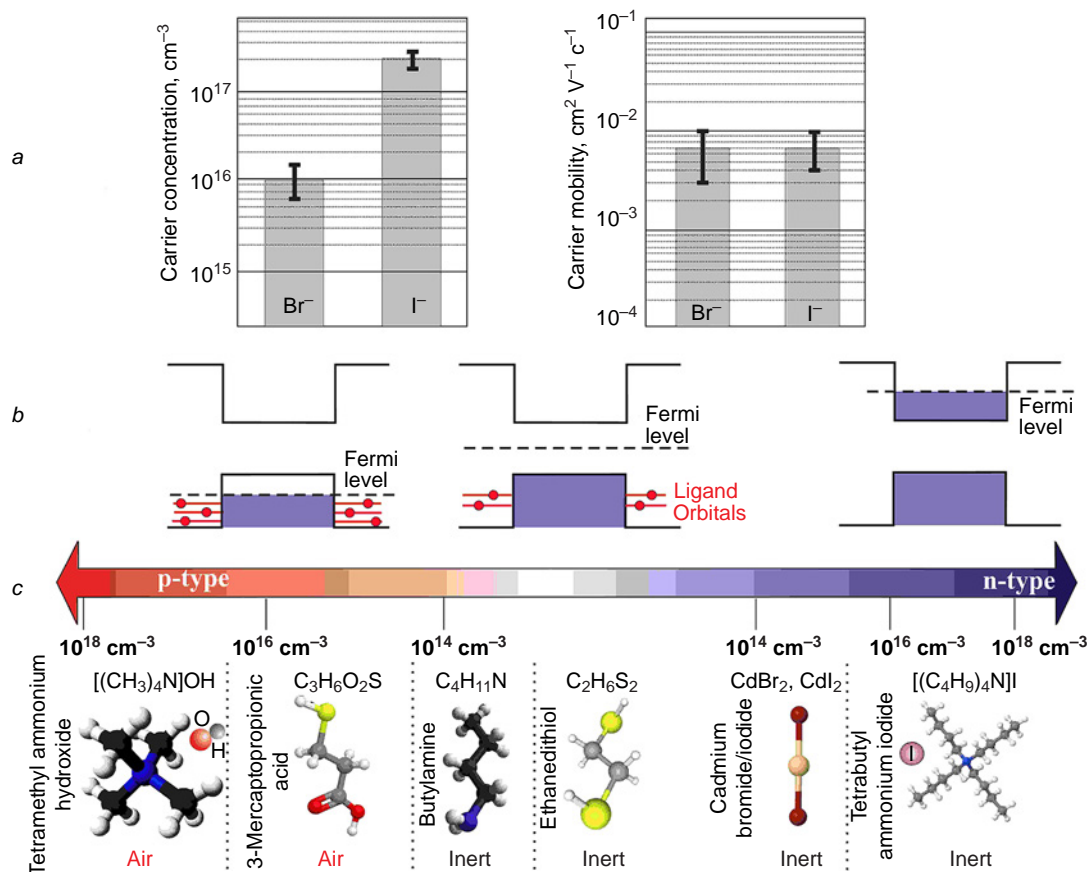


Рисунок 52. Стратегии замены лигандов на поверхности ККТ: (a) «твердотельная» замена; (b) «жидкофазная» замена.<sup>335</sup>



**Рисунок 53.** (a) Концентрация легирующей примеси (слева) и подвижность носителей (справа) в пленках ККТ PbS, обработанных бромидом и йодидом тетраметиламмония;<sup>337</sup> (b) p-легирование за счёт избытка Pb, приводящее к тому, что уровень Ферми находится вблизи потолка зоны проводимости (справа); смещение уровня Ферми к середине запрещенной зоны из-за увеличения количества поверхностных лигандов (в центре); дальнейший сдвиг уровня Ферми в сторону валентной зоны с образованием свободных дырок за счет дополнительных анионных лигандов (слева);<sup>338</sup> (c) влияние обработки поверхности ККТ PbS различными соединениями на концентрацию легирующих примесей (внизу указаны условия обработки).<sup>339</sup>

ностного допирования направленно создавать слои ККТ на основе одного и того же материала с противоположными типами проводимости для формирования p-n перехода в структурах на основе ККТ. Работы<sup>344,345</sup> посвящены исследованию влияния лигандов на оптические и электрофизические свойства пленок ККТ PbS галогенов. Используя лиганды различной природы, удалось направленно задавать концентрацию и тип основных носителей заряда (рис. 53, a, c).<sup>337,339</sup> Кроме того, замена лигандов приводит к существенным изменениям в подвижности носителей заряда в пленках ККТ, что имеет большое значение для работы фотодетекторов. В ряде работ указывается на то, что пленки ККТ PbS, обработанные этан-1,2-дитиолом, имеют дырочную подвижность на уровне  $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , в то время как пленки, обработанные йодидом тетра-n-бутиламмония, имеют гораздо более высокую электронную подвижность на уровне  $2.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>344,346</sup> В работе<sup>347</sup> изучено влияние лигандов на подвижность носителей заряда в слоях HgTe и показано, что подвижность возрастает в ряду  $\text{SCN}^- < \text{октан-1-тиол} < \text{Cl}^- < \text{бутан-1-тиол} < 1,4\text{-димеркаптобензол} < \text{этан-1,2-дитиол} < \text{As}_2\text{S}_3 < \text{S}^{2-}$ . В работах<sup>348,349</sup> описана гибридная методика, позволяющая значительно повысить подвижность носителей зарядов в HgSe с  $10^{-2}$  до  $0.9 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Недавно достигнутые успехи в разработке способов гибридной замены лигандов позволили обеспечить значения подвижности в слоях ККТ HgSe не только n-

но и p-типа на уровне  $1.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>350</sup> Данная гибридная методика включала три стадии: 1) «жидкофазную» замену лигандов (олеиламин на поверхности ККТ замещали на  $\beta$ -меркаптоэтанол); 2) «жидкофазную» обработку (для ККТ n-типа — раствором хлорида ртути(II), для ККТ p-типа — раствором сульфида аммония); 3) «твердотельная» замена (слой осажденных на подложку точек обрабатывали смесью этан-1,2-дитиола с соляной кислотой в изопропиловом спирте).

В зависимости от типа лигандов и их донорно-акцепторных свойств, они оказывают влияние на энергетическую структуру ККТ, в частности, показано, что использование различных лигандов при замене олеиновой кислоты на одних и тех же ККТ PbS приводит к сдвигу положения запрещенной зоны и уровня Ферми (см. рис. 33, a).<sup>204</sup>

Важным вопросом является влияние кислорода, как допирующей примеси, на свойства ККТ. Полученный в инертной атмосфере слой ККТ PbS, имеющий за счет нестехиометрии проводимость n-типа, при выдерживании на воздухе приобретает проводимость p-типа.<sup>351</sup> Аналогично, ККТ n-PbS (имеющий электронную проводимость после обработки йодидом тетра-n-бутиламмония) переходит в p-тип в результате обработки на воздухе аминами.<sup>339</sup> Направленная обработка кислородной плазмой позволяет получать слои ККТ PbS n-типа для солнечной энергетики, повышая стабильность слоев и увеличивая коэффициент преобразова-

ния энергии на несколько процентов.<sup>352</sup> С другой стороны, как было упомянуто выше, окисление поверхности ККТ приводит к образованию ловушек, повышающих темновой ток и шум в фоточувствительных структурах.<sup>298,353</sup>

Экспериментально показано B.Sun с соавт., что источником ловушек в ККТ являются -ОН группы и димеры ККТ (сросшиеся ККТ).<sup>354</sup> Приведенная в данной работе методика лигандного обмена позволяет существенно снизить образование ловушек в ККТ PbS.

Кроме рассмотренных подходов, связанных с модификацией поверхности ККТ, описана возможность «классического» объемного легирования ККТ халькогенидов свинца. Ранее считалось, что при синтезе малых нанокристаллов полупроводников объемное легирование, хорошо отработанное в классической технологии микроэлектроники для объемных и эпитаксиальных материалов, в случае ККТ затруднительно вследствие эффекта «самоочищения», т.е. быстрого выхода примесных атомов на поверхность наночастицы.<sup>355</sup> Однако, были разработаны синтетические подходы, позволяющие преодолеть подобные сложности, что было продемонстрировано при допировании марганцем ККТ CdSe и ККТ ZnSe.<sup>356</sup> В 2013 г. была опубликована работа, посвященная слабому объемному легированию ККТ PbSe серебром, когда подвижность и концентрация носителей после легирования менялись незначительно.<sup>357</sup> В том же году было продемонстрировано успешное объемное легирование ККТ PbS висмутом с концентрацией свободных электронов более  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ , при этом положение экситонного пика поглощения по мере увеличения содержания висмута смещалось в область больших энергий.<sup>358</sup>

## 7. Оптоэлектроника на основе матриц из ККТ PbS

Наиболее ощутимые результаты по созданию оптоэлектронных приборов в виде камер ночного видения для коротковолновой области ИК-диапазона 0.4–2.0 мкм на основе матричных фотоприемных устройств получены с использованием ККТ PbS. Такие камеры разработаны для форматов матриц 640×512, 1280×1024 и 1920×1080 (шаг 15 мкм).<sup>36,76,359,360</sup> Основные характеристики камер ночного видения, достигнутые к настоящему времени, представлены в табл. 6.<sup>36,76,359,360</sup>

## 8. Заключение

Поиск альтернативных подходов к созданию элементной базы оптоэлектроники инфракрасного диапазона спектра в последние годы привел к становлению нового научно-технологического направления — фотосенсорике на основе материалов и структур ограниченной размерности. К ним относятся структуры на основе 0D-материалов, графена, графеноподобных и неграфеновых 2D-материалов, топологических изоляторов, композиционных сверхрешеток II типа и т.п. Свойства многих из них позволяют избежать недостатков и технологических сложностей, характерных для фотосенсорике с использованием традиционных 3D-материалов и структур, проанализированных в разделе 2 настоящего обзора.

Наиболее заметные результаты и их практическая реализация, описанные в разделах 3, 5 и 7 обзора, к настоящему времени получены при создании фотосенсорных устройств

**Таблица 6.** Свойства оптоэлектронных приборов ночного видения (ПНВ) на основе матриц из коллоидных квантовых точек PbS.

Характеристика ПНВ	Значение	
Формат матрицы	1920×1080	640×512
Шаг, мкм	15×15	20×20
Размер узла ФЧЭ, мм	28.8×16.2	12.8×10.24
Число годных ФЧЭ, %	99.5	99.9
Спектральный диапазон, мкм	0.4–2.1	0.4–2.0
Способ стабилизации рабочей температуры	1 каскадный термо-электрический охладитель	2 каскадный термо-электрический охладитель
Температура эксплуатации, °C	–20–+55	–40–+55
Динамический диапазон, дБ	70	120
Кадровая частота, кадр/с	30–60	86–96
Габариты, см	6.1×6.1×13.2 6.1×6.1×10.3	16.87×10.2×11.15
Масса, кг	0.594	1.35
Питание, В	6–16 (DC)	11–13 (DC)
Потребляемая мощность, Вт	6.5 (40°C)	–
Интерфейс	Gige Vision	Gige configuration Camera Link
Литература	36, 76, 360	359, 360

коротковолнового диапазона спектра (0.4–2.0 мкм) на основе ККТ. В 2020-х годах начато производство неохлаждаемых матричных фотоприемных устройств из ККТ PbS, включая мегапиксельные форматы 1280×1024 и 1920×1080, фотовольтаического типа с энергетическим барьером на границе  $C_{60}/\text{ККТ PbS}$ , где число недефектных фоточувствительных элементов составляет величину 99.9–99.95%, квантовая эффективность достигает 45% на длине волны 1.55 мкм, а удельная обнаружительная способность достигает  $1.0 \cdot 10^{12} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  ( $\lambda = 1.9 \text{ мкм}$ ) при комнатной температуре. По количеству фоточувствительных элементов эти фотосенсоры уже сравнялись с матричными приборами на основе эпитаксиальных 3D-слоев InGaAs. Кроме того, в технологии матриц на основе ККТ исключена операция объединения матриц считывания фотосигналов через индиевые микроконтакты, что приводит к существенному упрощению технологии. В результате обеспечивается кардинальное снижение стоимости матриц. Шаг фоточувствительных элементов для матричных фотосенсоров на основе ККТ ограничен только шагом, с которым может быть изготовлена СБИС считывания фотосигналов. На рынке уже продемонстрированы такие СБИС, в которых реализован шаг равный 1.82 мкм и 1.62 мкм, что фактически ставит фотосенсоры из коллоидных квантовых точек для области спектра 0.4–1.55 мкм вне конкуренции с приборами на основе традиционных 3D-материалов.

С использованием полноформатных матриц на основе ККТ из PbS с числом элементов 640×512, 1280×1024 и 1920×1080 разработаны и стали коммерчески доступными инфракрасные камеры ночного видения с длинноволновой границей чувствительности, расширенной по сравнению с электронно-оптическими преобразователями вплоть до 2.0–2.1 мкм.

Предложен и исследован ряд новых архитектур фотосенсоров ИК-диапазона с использованием фоторезистивных, фотовольтаических и фототранзисторных структур, содержащих массивы коллоидных квантовых точек PbS, PbSe, HgTe, HgSe и функциональные слои из различных, в том числе 2D материалов. Наиболее высокие значения удельной обнаружительной способности  $2.7 \cdot 10^{11} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  ( $\lambda = 4.2 \text{ мкм}$ ,  $T = 80 \text{ К}$ ), близкие к предельно достижимым в режиме ограничения фоновым излучением, описаны для малоэлементной фотовольтаической структуры на область спектра 3–5 мкм с градиентным строением *Au/KKT p-HgTe/KKT p-HgTe/KKT i-HgTe/KKT n-HgTe/KKT n-HgTe/ITO/can-fir* и с использованием при изготовлении фоточувствительной структуры трехступенчатого метода замены лигандов.

На заключительном этапе подготовки данного обзора к печати была опубликована статья<sup>361</sup>, в которой описаны результаты исследования фотосенсора на основе ККТ  $\text{Ag}_2\text{Te}$  для SWIR области спектра с архитектурой *стекло/ITO/SnO<sub>2</sub>/KKT AgBiS<sub>2</sub>/KKT Ag<sub>2</sub>Te/Au*. Удельная обнаружительная способность фотосенсора в широком интервале длин волн 0.35–1.6 мкм при комнатной температуре составляет величину порядка  $1 \cdot 10^{12} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  и достигает максимального значения  $3 \cdot 10^{12} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  на длине волны  $\lambda = 1.35 \text{ мкм}$ . Данная статья продолжает поиск архитектур фотосенсоров барьерного типа (см. раздел 5.3 обзора), вместе с тем особенностью предложенного авторами решения является отсутствие тяжелых токсичных металлов (Pb, Hg).

Изучаются теоретические вопросы строения энергетического спектра, механизмов проводимости массивов квантовых точек с типичными размерами 3–10 нм, влияния лигандов на явления переноса, влияющие беспорядка в массиве ККТ из-за различий в размерах, расстояниях, количестве доноров, описанные в разделе 4. Было показано, что теоретическое описание механизмов электронного транспорта в массивах металлических и полупроводниковых ККТ существенно различается. При этом механизм проводимости в массиве полупроводниковых ККТ требует дополнительного изучения.

Совершенствуются методы синтеза и постсинтетической обработки ККТ, рассмотренные в разделе 6 обзора. Изменение лигандного окружения ККТ, получившее название «ligand-engineering», существенно влияет на электрофизические свойства массивов ККТ, определяющие характеристики фотосенсоров на их основе. Источником ловушек в ККТ являются ОН группы и димеры ККТ, повышающие темновой ток и шум в фоточувствительных структурах. Описана методика лигандного обмена, позволяющая существенно снизить образование ловушек в ККТ PbS.

К числу основных задач, решение которых должно существенно ускорить развитие фотосенсорики на основе ККТ, относятся: а) поиск и отработка технологии постсинтетической замены лигандов с целью увеличения подвижности носителей зарядов, образовавшихся после распада фотоэкситонов, в том числе с использованием структур ядро@оболочка; б) разработка технологии аэрозольной печати фоточувствительных и функциональных слоев на основе коллоидных квантовых точек, таких как ККТ PbS, ККТ HgTe, ККТ PbSe, ККТ  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , ZnO,  $\text{MoO}_x$ ,  $\text{NiO}_x$ , электропроводящих и оптически прозрачных в ИК-диапазоне покрытий на основе нанонитей (Ag, Au, их сплава Ag–Au и др.), а также защитных и пассивирующих покрытий, обеспечивающих долговременную стабильность параметров ИК-фотосенсоров; в) поиск архитектур и материалов ККТ,

позволяющих обеспечить высокие фотосенсорные характеристики в MWIR и LWIR диапазонах при повышенных температурах вплоть до комнатной; г) разработка архитектур и технологий, пригодных для создания многоспектральных и полноформатных матричных фотосенсоров на основе ККТ.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации — раздел Введение в рамках госзадания АААА-А19-119070790003-7, все остальные разделы в рамках соглашения №075-03-2023-106 от 13.01.2023 (проект №FSMG-2022-0034).

## 9. Список сокращений и обозначений

В обзоре используются следующие сокращения:  
АЧТ — абсолютно черное тело (black body, BB);  
ЕНО — естественная ночная освещенность;  
ИК — инфракрасный;  
КТ — квантовая точка (QD);  
ЛФД — лавинный фотодиод (avalanche photodiode, APD);  
ККТ — коллоидная квантовая точка (CQD);  
ПАВ — поверхностно-активные вещества;  
ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ);  
ПНВ — прибор ночного видения (night-vision device);  
СБИС — сверхбольшая интегральная схема (ROIC);  
СЭМ — сканирующая электронная микроскопия (SEM);  
ТЭО — термоэлектрическое охлаждение;  
ФЧЭ — фоточувствительный элемент (photosensitive element)  
ЭОП — электронно-оптический преобразователь (electro-optical converter);  
ВСР — 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин (батокуприн, Bathocuprine);  
ВЛИР — режим работы фотосенсора, при котором шумы ограничены флуктуациями фонового излучения (background limited infrared photodetector);  
ВР — черный фосфор;  
1,2-BDT — бензен-1,2-дителиол;  
1,3-BDT — бензен-1,3-дителиол;  
ВТ — бензентииол;  
СВМ — дно зоны проводимости  
СТАВ — бромид цетилтриметиламмония;  
СВД — метод химического газофазного осаждения;  
АО — анодный оксид (anodic oxide);  
ЕБЛ — слой блокирующий пернос электронов (electron blocking layer);  
EDA — этилен-1,2-диамин;  
EDT — этан-1,2-дителиол;  
EQD — квантовая эффективность;  
FET — полевой транзистор (field-effect transistor);  
Gr — графен;  
HBL — слой блокирующий пернос дырок (hole blocking layer);  
HDVIP — способ гибридизации матрицы ЛФД и Si СБИС считывания без использования столбчатых (или шаровидных) микроконтактов (High Density Vertical Integrated Photodiodes);  
ИТО — смешанный оксид индия-олова (Indium tin oxide);  
LWIR — длинноволновый ИК-диапазон (Long-Wave Infrared);  
МРА — 3-меркаптопропионовая кислота;

МЕН-PPV — поли[2-метокси-5-(2'-этил-гексилокси)-1,4-*n*-фенилен-винилен];  
 MWIR — средневолновый ИК-диапазон (Mid-Wave Infrared);  
 NIR — ближний ИК-диапазон (Near Infrared);  
 РЗНТ — поли(3-гексилтиофен-2,5-диил);  
 РБИ-Пор — полибензимидазолпорфирин (polybenzimidazole porphyrin);  
 РСВМ — метиловый эфир фенил-С61-масляной кислоты;  
 PEDOT — поли(3,4-этилендиокситиофен);  
 РММА — полиметилметакрилат;  
 polyTPD — поли(4-бутил-*N,N*-дифениланилин) (poly(4-butyl-*N,N*-diphenylaniline));  
 PPV — поли(1,4-*n*-фениленвинилен);  
 PSS — поли(стиролсульфоновая кислота);  
 РВА — поливинилацетат  
 QWIP — фотодетектор на основе квантовых ям (Quantum Well Infrared Photodetector);  
 SWIR — коротковолновый ИК-диапазон (Short Wave Infrared);  
 ТАРС — (1,1-бис[4-(дитолиламино)фенил]циклогексан);  
 ТВАФ — фторид тетра-*n*-бутиламмония;  
 ТВАСl — хлорид тетра-*n*-бутиламмония;  
 ТВАI — йодид тетра-*n*-бутиламмония;  
 VBM — потолок валентной зоны;  
 VFET — фототранзистор с вертикальной архитектурой;

В обзоре используются следующие условные обозначения:

ККТ PbS/C<sub>60</sub> — гетеробарьер или граница фаз материалов;  
 PbSe@PbS — структура ядро@оболочка;  
 PEDOT:PSS — смесь компонентов или композитный слой, в котором одна фаза распределена в другой;  
*n*-ZnO — материал *n*-типа проводимости;  
*n*-HgTe — материал *n*-типа проводимости с низким уровнем легирования;  
*n*<sup>+</sup>-Si — *n*-типа проводимости с высоким уровнем легирования;  
*p*-PbS — материал *p*-типа проводимости;  
*p*-HgTe — материал *p*-типа проводимости с низким уровнем легирования;  
*p*<sup>+</sup>-Si — *p*-типа проводимости с высоким уровнем легирования;  
*i*-PbS — материал с собственной проводимостью;  
 ККТ HgTe (/Au) — полевой электрод (/Au) присоединен к слою ККТ HgTe;  
 ИТО(верхний электрод) — функция слоя;

В обзоре используются следующие символы:

$\lambda_{\text{ДВ}}$  — де-Бройлевская длина волны частицы в объемном полупроводниковом кристалле;  
 $\lambda_{\text{max}}$  — длина волны, на которой чувствительность достигает максимального значения;  
 $\lambda_{\text{c}}$  — граничная длина волны чувствительности;  
 $\Delta\lambda$  — спектральная область чувствительности фотоприемника;  
 $\mu_{\text{e}}$  — подвижность электронов;  
 $\mu_{\text{h}}$  — подвижность дырок;  
 $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды;  
 $A$  — площадь приемника;  
 $a_0$  — постоянная кристаллической решетки;  
 $a_{\text{B}}^*$  — эффективный борковский радиус экситона;

$D$  — диаметр;  
 $D^*$  — удельная обнаружительная способность (detectivity);  
 $E_{\text{c}}$  — уровень дна зоны проводимости;  
 $E_{\text{F}}$  — уровень Ферми;  
 $E_{\text{g}}$  — ширина запрещенной зоны;  
 $F_{\text{b}}$  — высота барьера Шоттки;  
 $\Delta f$  — полоса пропускания усилителя;  
 $G$  — проводимость;  
 $I_{\text{dark}}$  — темновой ток;  
 $i_{\text{n}}$  — среднеквадратичное значение шума;  
 $m_{\text{e}}^*$  — эффективная масса электрона;  
 $m_{\text{h}}^*$  — эффективная масса дырки  
 $q$  — заряд электрона;  
 $R$  — радиус;  
 $S_{\text{i}}$  — амперватная чувствительность;  
 $S_{\text{I}\lambda}$  — относительная спектральная чувствительность;  
 $T$  — температура;  
 $V_{\text{bi}}$  — встроенный потенциал;  
 $V_{\text{int}}$  — скачок потенциала вблизи барьера;  
 $V_{\text{ds}}$  — напряжение между истоком и стоком FET;  
 $V_{\text{gs}}$  — напряжение между затвором и стоком FET.

## 10. Литература

1. M.Ramamurthy, V.Lakshminarayanan. *Human Vision and Perception. Handbook of Advanced Lighting Technology*. (Cham: Springer, 2015); [https://doi.org/10.1007/978-3-319-00295-8\\_46-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-00295-8_46-1)
2. V.Ponomarenko, A.Filachev. *Infrared Techniques and Electro-Optics in Russia: A History 1946–2006*. (Bellingham, Washington, USA: SPIE Press, 2007). 249 p. [В.П.Пономаренко, А.М.Филачев. *Инфракрасная техника и электронная оптика. Становление научных направлений (1946–2006)*. (Москва: Физматкнига, 2006). 336 с.]
3. A.Richards. *Alien Vision. Exploring the Electromagnetic Spectrum with Imaging Technology*. (2nd Edn). (Bellingham, Washington USA: SPIE Press, 2011)
4. A.Rogalski. *Infrared Detectors*. (2nd Edn). (Boca Raton, FL: CRC Press, 2010); <https://doi.org/10.1201/b10319>
5. R.D.Hudson. *Infrared System Engineering*. (New-York, London, Sydney, Toronto: Wiley-Interscience, 1969) [Р.Хадсон. *Инфракрасные системы*. (Москва: Мир, 1972); [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(71\)85028-7](https://doi.org/10.1016/0022-2860(71)85028-7)
6. *Electro-Optical Imaging: System Performance and Modeling*. (Ed. L.M.Biberman). (Bellingham, Washington, USA: SPIE Press, 2000)
7. A.Sadao. *Properties of Semiconductor Alloys. Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors*. (Wiley Series in Materials for Electronics & Optoelectronics Applications Book, 2009)
8. M.A.Kinch. *State-of-the-Art Infrared Detector Technology*. (Bellingham, Washington, USA: SPIE Press, 2014)
9. N.Sclar. *Infrared Phys.*, **16**, 435 (1976); [https://doi.org/10.1016/0020-0891\(76\)90084-1](https://doi.org/10.1016/0020-0891(76)90084-1)
10. D.N.B.Hall, D.Atkinson, K.Hodapp, R.Blank, M.Farris, S.Goebel, K.W.Hodapp, S.M.Jacobson, M.Loost, M.Zandian. *Proc. SPIE*, **9915**, 99150W (2016); <https://doi.org/10.1117/12.2234369>
11. M.Zandian, M.Farris, W.McLevige, D.Edwall, E.Arkun, E.Holland, J.E.Gunn, S.Smee, D.N.B.Hall, K.W.Hodapp, A.Shimono, N.Tamura, M.Carmody, J.Auyeung, J.W.Beletic. *Proc. SPIE*, **9915**, 99150F-1 (2016); <https://doi.org/10.1117/12.2233664>
12. A.Rogalski. *Adv. Opt. Photonics*, **11** (2), 314 (2019); <https://doi.org/10.1364/AOP.11.000314>
13. V.P.Ponomarenko, V.S.Popov, S.V.Popov, E.L.Chepurinov. *J. Commun. Technol. Electron.*, **65** (9), 1062 (2020) [Успехи

- прикладной физики, 7 (1), 10 (2019)];  
<https://doi.org/10.1134/S1064226920090090>
14. V.S.Popov, V.P.Ponomarenko, S.V.Popov. *J. Commun. Technol. Electron.*, **67** (9), 1152 (2022) [Успехи прикладной физики, **10** (2), 144 (2022)];  
<https://doi.org/10.1134/S1064226922090133>
  15. V.S.Popov, A.V.Egorov, V.P.Ponomarenko. *J. Commun. Technol. Electron.*, **66** (9), 1092-1095 (2021) [Прикладная физика, (5), 50 (2020)];  
<https://doi.org/10.1134/S106422692109014X>
  16. D.Z.-Y.Ting, A.Soibel, L.Höglund, J.Nguyen, C.J.Hill, A.Khoshakhlagh, S.D.Gunapala. In *Advances in Infrared Photodetectors*. Vol. 84. *Type-II Superlattice Infrared Detectors*. (Elsevier, 2011)
  17. V.F.Razumov. *Physics-Uspokhi*, **59** (12), 1258 (2016);  
<https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.03.037861> [Успехи физ. наук, **186** (12), 1368 (2016)]
  18. S.B.Brichkin, V.F.Razumov. *Russ. Chem. Rev.*, **85** (12), 1297 (2016); <https://doi.org/10.1070/RCR4656>
  19. A.I.Ekimov, A.A.Onushchenko. *Pi'sma Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **34** (6), 345 (1981) [Письма в ЖЭТФ, **34** (6), 363 (1981)]
  20. A.L.L.Efros, A.L.Efros. *Sov. Phys. Semicond.*, **16** (7), 772 (1982) [Физ. техн. полупроводников, **16** (7), 1209 (1982)]
  21. L.E.Brus. *J. Chem. Phys.*, **79** (11), 5566 (1983);  
<https://doi.org/10.1063/1.445676>
  22. L.E.Brus. *J. Chem. Phys.*, **80** (9), 4403 (1984);  
<https://doi.org/10.1063/1.447218>
  23. R.Rossetti, S.Nakahara, L.E.Brus. *J. Chem. Phys.*, **79** (2), 1086 (1983); <https://doi.org/10.1063/1.445834>
  24. H.Weller, U.Koch, M.Gutierrez, A.Henglein. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 649 (1984);  
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19840880715>
  25. A.Ekimov, A.L.Efros, A.Onushchenko. *Solid State Commun.*, **56** (11), 921 (1985)
  26. A.J.Nozić, F.Williams, M.T.Nenadovic, T.Rajh, O.I.Micic. *J. Phys. Chem.*, **89** (3), 397 (1985);  
<https://doi.org/10.1021/100249a004>
  27. H.Weller, A.Fojtik, A.Henglein. *Chem. Phys. Lett.*, **117** (5), 485 (1985); [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)80287-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)80287-6)
  28. L.Brus. *J. Phys. Chem.*, **90** (12), 2555 (1986);  
<https://doi.org/10.1021/j100403a003>
  29. M.A.Reed, J.N.Randall, R.J.Aggarwal, R.J.Matyj, T.M.Moore, A.E.Wetsel. *Phys. Rev. Lett.*, **60** (6), 535 (1988);  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.595>
  30. C.B.Murray, J.D.Norris, M.G.Bawendi. *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (19), 8706 (1993); <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>
  31. P.E.Malinowski, E.Georgitzikis, J.Maes, I.Vamvaka, F.Frazzica, J.Van Olmen, P.De Moor, P.Heremans, Z.Hens, D.Cheyns. *Sensors*, **17**, 2867 (2017);  
<https://doi.org/10.3390/s17122867>
  32. C.Gréboval, D.Darson, V.Parahyba, R.Alchaar, C.Abadie, V.Noguier, S.Ferré, E.Izquierdo, A.Khalili, Y. Prado, P.Potet, E.Lhuillier. *Nanoscale*, **14** (26), 2022;  
<https://doi.org/10.1039/D2NR01313D>
  33. E.J.D.Klem, C.W.Gregory, D.S.Temple, J.S.Lewis. *Proc. SPIE*, **9555**, 955505 (2015);  
<https://doi.org/10.1117/12.2190372.4519371145001>
  34. J.Lee, E.Georgitzikis, Y.Li, Z.Lin, J.Park, I.Lieberman, D.Cheyns, M.Jayapala, A.Lambrechts, S.Thijs, R.Stahl, P.E.Malinowski. *2020 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*. San Francisco, CA, 2020. P. 16.5.11;  
<https://doi.org/10.1109/IEDM13553.2020.9372018>
  35. J.Liu, P.Liu, D.Chen, T.Shi, X.Qu, L.Chen, T.Wu, J.Ke, K.Xiong, M.Li, H.Song, W.Wei, J.Cao, J.Zhang, L.Gao, J.Tang. *Nat. Electron.*, **5** (7), 443 (2022);  
<https://doi.org/10.1038/s41928-022-00779-x>
  36. C.Gregory, J.A.Hilton, K.Violette, S.Shefte, C.Procida, T.Tessema, M.Bond, E.J.D.Klem. *Proc. SPIE*, **12107**, 1210705 (2022); <https://doi.org/10.1117/12.2618320>
  37. M.Liu, N.Yazdani, M.Yarema, M.Jansen, V.Wood, E.H.Sargent. *Nat. Electron.*, **4**, 548 (2021);  
<https://doi.org/10.1038/s41928-021-00632-7>
  38. F.P.G.de Arquer, D.V.Talapin, V.I.Klimov, Y.Arakawa, M.Bayer, E.H.Sargent. *Science*, **373**(6555), (2021);  
<https://doi.org/10.1126/science.aaz8541>
  39. Z.Mamiyev, N.O.Balayeva. *Mater. Today Sustainable*, **21**, 100305 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100305>
  40. W.M.M.Lin, M.Yarema, M.Liu, E.Sargent, V.Wood. *Chimia*, **75** (5), 398 (2021); <https://doi.org/10.2533/chimia.2021.398>
  41. V.Pejovic, E.Georgitzikis, J.Lee, I.Lieberman, D.Cheyns, P.Heremans, P.E.Malinowski. *IEEE Trans. Electron Devices*, **69**, 2840 (2022); <https://doi.org/10.1109/TED.2021.3133191>
  42. M.C.Gupta, J.T.Harrison, M.T.Islam. *Mater. Adv.*, **2**, 3133 (2021); <https://doi.org/10.1039/D0MA00965B>
  43. H.Wu, Z.Ning. *J. Appl. Phys.*, **133**, (2023);  
<https://doi.org/10.1063/5.0133809>
  44. V.P.Ponomarenko, V.S.Popov, S.V.Popov. *J. Commun. Technol. Electron.*, **67** (Suppl. 1), S1 (2022) [Прикладная физика, **9** (1), 28 (2021)];  
<https://doi.org/10.1134/S106422692213006X>
  45. Patent US 4039833 (1977)
  46. L.Shkedy, T.Markovitz, Z.Calahorra, I.Hirsh, I.Shtreichman. *Opt. Eng.*, **50** (6), 061008 (2011);  
<https://doi.org/10.1117/1.3572163>
  47. G.Gershon, A.Albo, M.Eylon, O.Cohen, Z.Calahorra, M.Brumer, M.Nitzani, E.Avnon, Y.Aghion, I.Kogan, E.Ilan, L.Shkedy. *Proc. SPIE*, **8704**, 870438 (2013);  
<https://doi.org/10.1117/12.2015583>
  48. W.Verecken, U.Van Bogget, T.Colin, R.-M.Vinella, J.Das, P.Merken, J.Vermeiren. *Proc. SPIE*, **8704**, 870404 (2013);  
<https://doi.org/10.1117/12.2019030>
  49. V.M.Bazovkin, V.S.Varavin, V.V.Vasil'ev, A.V.Glukhov, D.V.Gorshkov, S.A.Dvoretzky, A.P.Kovchavtsev, Yu.S.Makarov, D.V.Marin, I.V.Mzhelsky, V.G.Polovinkin, V.G.Remesnik, I.V.Sabinina, Yu.G.Sidorov, G.Yu.Sidorov, A.S.Stroganov, A.V.Tsarenko, M.V.Yakushev, A.V.Latyshev. *J. Commun. Technol. Electron.*, **64** (9), 1011 (2019) [Успехи прикладной физики, **6** (6), 501 (2018)];  
<https://doi.org/10.1134/S1064226919090043>
  50. Q.Cai, H.You, H.Guo, J.Wang, B.Liu, Z.Xie, D.Chen, H.Lu, Y.Zheng, R.Zhang. *Light Sci. Appl.*, **10**, 94 (2021);  
<https://doi.org/10.1038/s41377-021-00527-4>
  51. R.Rehm, R.Driad, L.Kirste, S.Leone, T.Passow, F.Rutz, L.Watschke, A.Zibold. *Phys. Status Solidi A*, **217**, 1900769 (2020); <https://doi.org/10.1002/pssa.201900769>
  52. J.Beck, C.Wan, M.Kinch, J.Robinson, P.Mitra, R.Scritchfield, F.Ma, J.Campbell. *Proc. SPIE*, **5564**, 44 (2004);  
<https://doi.org/10.1117/12.565142>
  53. J.Beck, C.Wan, M.Kinch, J.Robinson, P.Mitra, R.Scritchfield, F.Ma, J.Campbell. *J. Electron. Mater.*, **35** (6), 1166 (2006);  
<https://doi.org/10.1007/s11664-006-0237-3>
  54. X.Sun, J.B.Abshire, J.D.Beck, P.R.Mitra, K.Reiff, G.Yang. *Opt. Express*, **25** (14), 16589 (2017);  
<https://doi.org/10.1364/OE.25.016589>
  55. M.K.Bhowmik, K.Saha, S.Majumder, G.Majumder, A.Saha, A.N.Sarma, D.Bhattacharjee, D.K.Basu, M.Nasipuri. In *Reviews, Refinements and New Ideas in Face Recognition*. (Ed. Dr. P.Corcoran). (InTech, 2011). Ch. 6, P. 120;  
<https://doi.org/10.5772/18986>
  56. *Modern Developments in Vacuum Electron Sources (Topics in Applied Physics 135)*. (Eds G.Gaertner, W.Knapp, R.G.Forbes). (Springer, 2020)
  57. K.Nakamura, Y.Hamana, Y.Ishigami, T.Matsui. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, **623**, 276 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.02.220>
  58. R.Voilmerhausen, T.Maurer. *Proc. SPIE*, **5076**, 60 (2003);  
<https://doi.org/10.1117/12.487189>
  59. C.Bellisario, P.Simoneau, P.Keckhut, A.Hauchecorne. *J. Space Weather Space Clim.*, **10**, 21 (2020);  
<https://doi.org/10.1051/swsc/2020017>

60. M.L.Vatsia, U.K.Stich, D.Dunlap. *Night-Sky Radiant Sterance from 450 to 2000 Nanometers. Research and Development*. Technical Report ECOM-7022, U.S.Army Electronics Command, fort Monmouth, N.J., 1972
61. N.I.Gusarova, N.F.Koshchavtsev, S.V.Popov. *J. Commun. Technol. Electron.*, **61** (10), 1211 (2016) [Успехи прикладной физики, **2** (3), 288 (2014)]; <https://doi.org/10.1134/S1064226916100144>
62. T.Martin, P.Dixon, M.-A.Gagliardi, N.Masaun. *Proc. SPIE*, **5726**, 85 (2005); <https://doi.org/10.1117/12.596409>
63. M.D.Enriquez, M.A.Blessinger, J.V.Groppe, T.M.Sudol, J.Battaglia, J.Passe, M.Stern, B.M.Onat. *Proc. SPIE*, **6940**, 69400O (2008); <https://doi.org/10.1117/12.778310>
64. S.Manda, R.Matsumoto, S.Saito, S.Maryama, H.Minari, T.Hirano, T.Takachi, N.Fujii, Y.Yamamoto, Y.Zaizen, T.Hirano, H.Iwamoto. *2019 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*. San Francisco, CA, 2019. P. 16.7.1; <https://doi.org/10.1109/IEDM19573.2019.8993432>
65. S.Lhostis, A.Farcy, E.Deloffre, F.Lorut, S.Mermoz, Y.Henrion, L.Berthier, F.Bailly, D.Scevola, F.Guyader, F.Gigon, C.Besset, S.Pellissier, L.Gay, N.Hotellier, M.Arnoux, A.-L. Le Berrigo, S.Moreau, V.Balan, F.Fourmel, A.Jouve, S.Chéramy, B.Rebhan, G.A.Maier, L.Chitu. *2016 IEEE 66th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*. Las Vegas, NV, 2016. P. 869; <https://doi.org/10.1109/ECTC.2016.202>
66. Y.Kagawa, S.Hida, Y.Kobayashi, K.Takahashi, S.Miyanomae, M.Kawamura, H.Kawashima, H.Yamagishi, T.Hirano, K.Tatani, H.Nakayama, K.Ohno, H.Iwamoto, S.Kadomura. *2019 Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (EDTM)*. Singapore, 2019. P. 297; <https://doi.org/10.1109/EDTM.2019.8731186>
67. J.Jourdon, S.Lhostis, S.Moreau, J.Chossat, M.Arnoux, C.Sart, Y.Henrion, P.Lamontagne, L.Arnaud, N. Bresson, V.Balan, C.Euvrard, Y.Exbrayat, D.Scevola, E.Deloffre, S.Mermoz, A.Martin, H.Bilgen, F.Andre, C.Charles, D.Bouchu, A.Farcy, S.Guillaumet, A.Jouve, H.Fremont, S.Cheramy. *2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*. San Francisco, CA, 2018. P. 7.3.1; <https://doi.org/10.1109/IEDM.2018.8614570>
68. S.Moreau, J.Jourdon, S.Lhostis, D.Bouchu, B.Ayoub, L.Arnaud, H.Fremont. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **11** (2), 024001 (2022); <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac4ffe>
69. R.Saran, R.J.Curry. *Nat. Photon.*, **10**, 81 (2016); <https://doi.org/10.1038/NPHOTON.2015.280>
70. X.Tang, M.M.Ackerman, P.Guyot-Sionnest. *ACS Nano*, **12**, 7362 (2018); doi: 10.1021/acsnano.8b03871
71. P.Guyot-Sionnest, M.M.Ackerman, X.Tang. *J. Chem. Phys.*, **151**, 060901 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5115501>
72. T.Nakotte, H.Luo, J.Pietryga. *Nanomaterials*, **10**, 172 (2020); <https://doi.org/10.3390/nano10010172>
73. P.E.Malinowski, E.Georgitzikis, J.Maes, I.Vamvaka, F.Frazzica, J.Van Olmen, P.De Moor, P.Heremans, Z.Hens, D.Cheyns. *Sensors*, **17**, 2867 (2017); <https://doi.org/10.3390/s17122867>
74. T.Milenkovich, I.A.Shuklov, A.A.Mardini, V.S.Popov. *Mater. Proc.*, **14** (1), 21 (2023); <https://doi.org/10.3390/IOCN2023-14500>
75. E.J.D.Klem, J.Lewis, C.Gregory, G.Cunningham, D.Temple. *Proc. SPIE*, **8353**, 835337 (2012); <https://doi.org/10.1117/12.919308>
76. S.Hinds, E.Klem, C.Gregory, A.Hilton, G.Hames, K.Violette. *Proc. SPIE*, **11407**, 1140707 (2020); <https://doi.org/10.1117/12.2559115>
77. J.Lee, E.Georgitzikis, Y.Li, Z.Lin, J.Park, I.Lieberman, D.Cheyns, M.Jayapala, A.Lambrechts, S.Thijs, R.Stahl, P.E.Malinowski. *2020 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*. San Francisco, CA, 2020. P. 16.5.11; <https://doi.org/10.1109/IEDM13553.2020.9372018>
78. J.S.Steckel, E.Josse, A.G.Pattanyus-Abraham, M.Bidaud, B.Mortini, H.Bilgen, O.Arnaud, S.Allegret-Maret, F.Saguin, L.Mazet, S.Lhostis, T.Berger, K.Haxaire, L.L.Chapelon, L.Parmigiani, P.Gouraud, M.Brihoum, P.Bar, M.Guillermet, S.Favreau, R.Duru, J.Fantuz, S.Ricq, D.Ney, I.Hammad, D.Roy, A.Arnaud, B.Vianne, G.Nayak, N.Virollet, V.Farys, P.Malinge, A.Tournier, F.Lalanne, A.Crocherie, J.Galvier, S.Rabary, O.Noblanc, H.Wehe-Alause, S.Acharya, A.Singh, J.Meitzner, D.Aher, H.Yang, J.Romero, B.Chen, C.Hsu, K.C.Cheng, Y.Chang, M.Sarmiento, C.Gränge, E.Mazaleyrat, K.Rochereau. *2021 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*. San Francisco, CA, 2021. P. 23.2.1; <https://doi.org/10.1109/IEDM19574.2021.9720560>
79. I.A.Shuklov, V.F.Toknova, D.V.Dyomkin, G.I.Lapushkin, L.M.Nikolenko, A.A.Lizunova, S.B.Brichkin, V.N.Vasilets, V.F.Razumov. *High Energy Chemistry*, **54** (3), 183 (2020) [Химия высоких энергий, **54** (3), 200 (2020)]; <https://doi.org/10.1134/S0018143920030133>
80. S.A.McDonald, P.W.Cyr, L.Levina, E.H.Sargent. *Appl. Phys. Lett.*, **85** (11), 2089 (2004); <https://doi.org/10.1063/1.1792380>
81. S.A.McDonald, G.Konstantatos, S.Zhang, P.W.Cyr, E.J.D.Klem, L.Levina, E.H.Sargent. *Nat. Mater.*, **4**, 138 (2005); <https://doi.org/10.1038/nmat1299>
82. T.Rauch, M.Boberl, S.F.Tedde, J.Furst, M.V.Kovalenko, G.Hesser, U.Lemmer, W.Heiss, O.Hayden. *Nat. Photon.*, **3**, 332 (2009); <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.72>
83. E.J.Klem, J.S.Lewis, D.Temple. *Proc. SPIE*, **7660**, 76602E (2010); <https://doi.org/10.1117/12.849708>
84. E.J.D.Klem, C.W.Gregory, G.B.Cunningham, S.Hall, D.S.Temple, J.S.Lewis. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 173109 (2012); <https://doi.org/10.1063/1.4707377>
85. E.Klem, J.Lewis, C.Gregory, G.Cunningham, D.Temple, A.D'Souza, E.Robinson, P.S.Wijewarnasuriya, N.Dhar. *Proc. SPIE*, **8868**, 886806 (2013); <https://doi.org/10.1117/12.2026972>
86. E.Klem, J.Lewis, C.Gregory, G.Cunningham, D.Temple, A.D'Souza, E.Robinson, P.S.Wijewarnasuriya, N.Dhar. *Proc SPIE*, **8704**, 870436 (2013); <https://doi.org/10.1117/12.2019521>
87. E.J.D.Klem, J.Lewis, C.Gregory, D.Temple, P.S.Wijewarnasuriya, N.Dhar. *Proc. SPIE*, **9070**, 907039 (2014); <https://doi.org/10.1117/12.2054215>
88. E.J.D.Klem, C.Gregory, D.Temple, J.Lewis. *Proc. SPIE*, **9451**, 945104-1 (2015); <https://doi.org/10.1117/12.2178532>
89. P.Palomaki, S.Keuleyan. *IEEE Spectrum*, **57** (3), 24 (2020); <https://doi.org/10.1109/mspec.2020.9014456>
90. V.Pejovic, J.Lee, E.Georgitzikis, Y.Li, J.-H.Kim, I.Lieberman, P.E.Malinowski, P.Heremans, D.Cheyns. *IEEE Electron Device Lett.*, **42** (8), 1196 (2021); <https://doi.org/10.1109/LED.2021.3093081>
91. E.Georgitzikis, P.E.Malinowski, J.Maes, A.Hadipour, Z.Hens, P.Heremans, D.Cheyns. *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1804502 (2018); <https://doi.org/10.1002/adfm.201804502>
92. E.Georgitzikis, P.E.Malinowski, Y.Li, J.Lee, A.Süss, F.Frazzica, J.Maes, S.Gielen, F.Verstraeten, P.Boulenc, M.Mao, S.Guerrieri, W.Maes, Z.Hens, P.Heremans, D.Cheyns. *2019 International Image Sensor Workshop (Proc. IISW)*, R43 2019
93. E.Georgitzikis, P.E.Malinowski, Y.Li, J.Maes, L.M.Hagelsieb, S.Guerrieri, Z.Hens, P.Heremans, D.Cheyns. *IEEE Sensors J.*, **20** (13), 6841 (2020); <https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2933741>
94. I.G.Neizvestnyi, A.E.Klimov, V.N.Shumsky. *Physics – Uspekhi*, **58** (10), 952 (2015) [Успехи физ. наук, **185** (10), 1031 (2015)]; <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201510b.1031>
95. Y.Luo, Y.Tan, C.Bi, S.Zhang, X.Xue, M.Chen, Q.Hao, Y.Liu, X.Tang. *APL Photon*, **8**, 056109 (2023); <https://doi.org/10.1063/5.0145374>
96. I.M.E.Sachinthanie, M.M.I.H.K.Madigasekara, H.C.S.Perera. *Ceylon J. Sci.*, **52** (2) 113 (2023); <https://doi.org/10.4038/cjs.v52i2.8154>

97. H.Song, Y.Tischenko, D.Wasserman, K.S.Jeong. *Opt. Mater. Express*, **13** (5/1), 1328 (2023); <https://doi.org/10.1364/OME.489877>
98. T.Nakotte, S.G.Munyan, J.W.Murphy, S.A.Hawks, S.Y.Kang, J.Han, A.M.Hiszpanski. *J. Mater. Chem. C*, **10**, 790 (2022); <https://doi.org/10.1039/D1TC05359K>
99. C.Gréboval, A.Chu, N.Goubet, C.Livache, S.Ithurria, E.Lhuillier. *Chem. Rev.*, **121**, 3627 (2021); <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01120>
100. A.Chu, B.Martinez, S.Ferré, V.Noguier, C.Gréboval, C.Livache, J.Qu, Y.Prado, N.Casaretto, N.Goubet, H.Cruguel, L.Dudy, M.G.Silly, G.Vincent, E.Lhuillier. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 33116 (2019); <https://doi.org/10.1021/acsami.9b09954>
101. A.Chatterjee, N.B.Pendyala, A.Jagtap, K.S.R.K.Rao. *e-Journal Surface Sci. Nanotechnol.*, **17**, 95 (2019); <https://doi.org/10.1380/ejssnt.2019.95>
102. V.S.Popov, V.P.Ponomarenko, S.V.Popov. *RFBR J.*, **1** (117), 73 (2023) [*Вестник РФФИ*, **1** (117), 73 (2023)]; <https://doi.org/10.22204/2410-4639-2023-117-01-73-88>
103. I.A.Shuklov, D.V.Dyomkin, V.A.Konavicheva, V.S.Popov, V.F.Razumov. *J. Commun. Technol. Electron.*, **68** (S2), S184–S189 (2023) [*Прикладная физика*, (6), 35 (2022)]; <https://doi.org/10.1134/S1064226923140152>
104. S.Goossens, G.Navickaite, C.Monasterio, S.Gupta, J.J.Piqueras, R.Pérez, G.Burwell, I.Nikitskiy, T.Lasanta, T.Galán, E.Puma, A.Centeno, A.Pesquera, A.Zurutuza, G.Konstantatos, F.Koppens. *Nat. Photon.*, **11**, 366 (2017); <https://doi.org/10.1038/NPHOTON.2017.75>
105. O.Madelung. *Semiconductors: Data Handbook*. (3rd Edn). (Berlin, Heidelberg: Springer, 2004); <https://doi.org/10.1007/978-3-642-18865-7>
106. I.M.Tsidilkovski. *Gapless Semiconductors – a New Class of Materials*. (Berlin: Akademie-Verlag, 1988) [И.М.Цидильковский. *Бесщелевые полупроводники – новый класс веществ*. (Москва: Наука, 1986)]; <https://doi.org/10.1515/9783112643143>
107. J.Ruan, S.-K.Jian, H.Yao, H.Zhang, S.-C.Zhang, D.Xing. *Nat. Commun.*, **7**, 11136 (2016); <https://doi.org/10.1038/ncomms11136>
108. Y.Kayanuma. *Phys. Rev.*, **38** (14), 9797 (1988); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.9797>
109. Y.Kayanuma, H.Momiji. *Phys. Rev.*, **41** (14), 10261 (1990); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.10261>
110. Y.Wang, N.Herron. *J. Phys. Chem.*, **95** (2), 525 (1991); <https://doi.org/10.1021/j100155a009>
111. A.I.Ekimov, F.Hache, M.C.Schanne-Klein, D.Ricard, C.Flytzanis, I.A.Kudryavtsev, T.V.Yazeva, A.V.Rodina, A.A.Efros. *J. Opt. Soc. Am. B*, **10**(1), 100 (1993); <https://doi.org/10.1364/JOSAB.10.000100>
112. S.V.Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. (Cambridge, 1998); <https://doi.org/10.1017/CB09780511524141>
113. *Colloidal Quantum Dot Optoelectronics and Photovoltaics*. (Eds G.Konstantatos, E.H.Sargent). (Cambridge: Cambridge University Press, 2013)
114. S.V.Karpov, S.V.Mikushev. *Phys. Solid State*, **52** (8), 1750 (2010) [*Физика тв. тела*, **52** (8), 1627 (2010)]; <https://doi.org/10.1134/S1063783410080287>
115. C.M.Evans, L.C.Cass, K.E.Knowles, D.B.Tice, R.P.H.Chang, E.A.Weiss. *J. Coord. Chem.*, **65**:13, 2391 (2012); <https://doi.org/10.1080/00958972.2012.695019>
116. A.V.Baranov, E.V.Ushakova, V.V.Golubkov, A.P.Litvin, P.S.Parfenov, A.V.Fedorov, K.Berwick. *Langmuir*, 2014; <https://doi.org/10.1021/la503913z>
117. X.Tang, X.Tang, K.W.C.Lai. *ACS Photonics*, **3** (12), 2396 (2016); <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00620>
118. Y.Wang, A.Suna, W.Mahler, R.Kasowski. *J. Chem. Phys.*, **87**, 7315 (1987); <https://doi.org/10.1063/1.453325>
119. I.Kang, F.W.Wise. *J. Opt. Soc. Am. B*, **14** (7), 1632 (1997); <https://doi.org/10.1364/JOSAB.14.001632>
120. A.D.Andreev, A.A.Lipovskii. *Phys. Rev. B*, **59** (23), 15402 (1999); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.15402>
121. C.B.Murray, S.Sun, W.Gaschler, H.Doyle, T.A.Betley, C.R.Kagan. *IBM J. Res. Dev.*, **45** (1), 47 (2001); <https://doi.org/10.1147/rd.451.0047>
122. G.Allan, C.Delerue. *Phys. Rev. B*, **70**, 245321 (2004); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.245321>
123. J.M.Harbold, H.Du, T.D.Krauss, K.-S.Cho, C.B.Murray, F.W.Wise. *Phys. Rev. B*, **72**, 195312 (2005); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.195312>
124. J.M.An, A.Franceschetti, S.V.Dudiy, A.Zunger. *Nano Lett.*, **6** (12), 2728 (2006); <https://doi.org/10.1021/nl061684x>
125. G.Nootz, L.A.Padilha, P.D.Olszak, S.Webster, D.J.Hagan, E.W.Van Stryland, L.Levina, V.Sukhovatkin, L.Brzozowski, E.H.Sargent. *Nano Lett.*, **10**, 3577 (2010); <https://doi.org/10.1021/nl101867>
126. A.N.Poddubny, M.O.Nestoklon, S.V.Goupalov. *Phys. Rev. B*, **86**, 035324 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035324>
127. V.L.Ermolaev. *Opt. Spectrosc.*, **125**, 256 (2018) [*Оптика и спектроскопия*, **125** (2), 247 (2018)]; <https://doi.org/10.1134/S0030400X18080052>
128. A.Rogalski. *Infrared and Terahertz Detectors*. (3rd Edn). (CRC Press, 2019); <https://doi.org/10.1201/b21951>
129. L.D.Landau, E.M.Lifshitz. *Electrodynamics of Continuous Media*. (Oxford: Pergamon Press, 1984) [Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред*. (Изд. 2-е). (Москва: Наука, 1982)]; <https://doi.org/10.1016/8978-0-08-030275-1.50007-2>
130. K.V.Reich, B.I.Shklovskii. *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 113104 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4944407127>
131. K.V.Reich. *Phys. Usp.*, **63**, 994 (2020) [*Успехи физ. наук*, **190** (10), 1062 (2020)]; <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.08.038649>
132. B.I.Shklovskii, A.L.Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1984) [Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. (Москва: Наука, 1979)]; <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02405-4>
133. H.Liu, A.Pourret, P.Guyot-Sionnest. *ACS Nano*, **4** (9), 5211 (2010); <https://doi.org/10.1021/nn101376u>
134. N.Ray. *Charge Transport in Nanopatterned PbS Quantum Dot Arrays*. PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2014
135. A.Zabet-Khosousi, Al-Amin Dhirani. *Chem. Rev.*, **108**, 4072 (2008); <https://doi.org/10.1021/cr0680134>
136. D.V.Talapin, J.-S.Lee, M.V.Kovalenko, E.V.Shevchenko. *Chem. Rev.*, **110**, 389 (2010); <https://doi.org/10.1021/cr900137k>
137. A.A.Chistyakov, M.A.Zvaigzne, V.R.Nikitenko, A.R.Tameev, I.L.Martynov, O.V.Prezhdo. *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 4129 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b00671>
138. S.D.Baranovskii. *Phys. Status Solidi B*, **251** (3), 487 (2014); <https://doi.org/10.1002/pssb.201350339>
139. Z.Zhang, J.Sung, D.T.W.Toolan, S.Han, R.Pandya, M.P.Weir, J.Xiao, S.Dowland, M.Liu, A.J.Ryan, R.A.L.Jones, S.Huang, A.Rao. *Nat. Mater.*, **21**, 533 (2022); <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01204-6>
140. C.L.Tan, H.Mohseni. *Nanophotonics*, **7** (1), 169 (2018); <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0061>
141. C.Livache, B.Martinez, N.Goubet, J.Ramade, E.Lhuillier. *Front. Chem.*, **6**, 575 (2018); <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00575>
142. M.C.Gupta, J.T.Harrison, Md Toriqul Islam. *Mater. Adv.*, **2**, 3133 (2021); <https://doi.org/10.1039/d0ma00965b>
143. B.Martinez, C.Livache, L.D.M.Notemngnou, N.Goubet, S.Keuleyan, H.Cruguel, S.Ithurria, H.Aubin, A.Ouerghi, B.Doudin, E.Lacaze, B.Dubertret, M.G.Silly, Ricardo Psm Lobo, J.F.Dayen, E.Lhuillier. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (41), 36173 (2017); <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10665>

144. V.Rinnerbauer, K.Hingerl. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 193114 (2006); <https://doi.org/10.1063/1.2387110>
145. V.A.Harutyunyan, D.B.Hayrapetyan, E.M.Kazaryan. *Phys. Solid State*, **62** (8), 1305 (2020) [*ФТТ*, **62** (8), 1159 (2020)]; <https://doi.org/10.1134/S106378342008003X>
146. A.V.Baranov, E.V.Ushakova, V.V.Golubkov, A.P.Litvin, P.S.Parfenov, A.V.Fedorov, K.Berwick. *Langmuir*, **31**, 506 (2015); <https://doi.org/10.1021/la503913z>
147. O.E.Semonin, J.M.Luther, M.C.Beard. *Mater. Today*, **15** (11), 508 (2012); [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70220-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70220-1)
148. A.Jagtap, C.Livache, B.Martinez, J.Qu, A.C.Hu, C.H.Gréboval, N.Goubet, E.Lhuillier. *Opt. Mater. Express*, **8** (5), 1174 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.ome.8.001174>
149. X.Tang, G.Wu, K.W.C.Lai. *2017 IEEE 17th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*. Pittsburgh, PA, 2017, P. 641; <https://doi.org/10.1109/NANO.2017.8117308>
150. S.Guohua, P.Guyot-Sionnest. *J. Phys. Chem. C*, **120** (21), 11744 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04014>
151. J.Qiu, B.Weng, L.L.McDowell, Z.Shi. *RSC Adv.*, **9** (72), 42516 (2019); <https://doi.org/10.1039/c9ra07664f>
152. W.D.Lawson, F.A.Smith, A.S.Young. *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 206 (1960); <https://doi.org/10.1149/1.2427652>
153. N.F.Borrelli, D.W.Smith. *J. Non-Crystal. Solids*, **180**, 25 (1994); [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90393-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90393-X)
154. C.B.Murray, S.Sun, W.Gaschler, H.Doyle, T.A.Betley, C.R.Kagan. *IBM J. Res. Dev.*, **45** (1), 47 (2001); <https://doi.org/10.1147/rd.451.0047>
155. M.A.Hines, G.D.Scholes. *Adv. Mater.*, **15** (21), 1844 (2003); <https://doi.org/10.1002/adma.200305395>
156. C.Hu, A.Gassenq, Y.Justo, K.Devloo-Casier, H.Chen, C.Detavernier, Z.Hens, R.Roelkens. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 171110 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4900930>
157. F.P.G.deArquer, T.Lasanta, M.Bernechea, G.Konstantatos. *Small*, **11** (22), 2636 (2015); <https://doi.org/10.1002/sml.201403359>
158. N.Killilea, M.Wu, M.Sytnyk, A.A.Y.Amin, O.Mashkov, E.Spiecker, W.Heiss. *Adv. Funct. Mater.*, 1807964 (2019); <https://doi.org/10.1002/adfm.201807964>
159. G.Konstantatos, I.Howard, A.Fischer, S.Hoogland, J.Clifford, E.Klem, L.Levina, E.H.Sargent. *Nature*, **442**, 180 (2006); <https://doi.org/10.1038/nature04855>
160. G.Konstantatos, J.Clifford, L.Levina, E.H.Sargent. *Nat. Photon.*, **1** (9), 531 (2007); <https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.147>
161. S.Yakunin, D.N.Dirin, L.Protesescu, M.Sytnyk, S.Tollabimazraehno, M.Humer, F.Hackl, T.Fromherz, M.I.Bodnarchuk, M.V.Kovalenko, W.Heiss. *ACS Nano*, **3**, 12883 (2014); <https://doi.org/10.1021/nn5067478>
162. J.He, M.Luo, L.Hu, Y.Zhou, S.Jiang, H.Song, R.Ye, J.Chen, L.Gao, J.Tang. *J. Alloys Comp.*, **596**, 73 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.194>
163. C.Li, T.Bai, F.Li, L.Wang, X.Wu, L.Yuan, Z.Shi, S.Feng. *CrystEngComm*, **15**, 597 (2013); <https://doi.org/10.1039/c2ce26516h>
164. A.Sashchiuk, D.Yanover, A.Rubin-Brusilovski, G.I.Maikov, R.K.Capek, R.Vaxenburg, J.Tilchin, G.Zaiats, E.Lifshitz. *Nanoscale*, **5** (17), 7724 (2013); <https://doi.org/10.1039/c3nr02141f>
165. G.Xiao, Y.Wang, J.Ning, Y.We, B.Liu, W.W.Yu, G.Zou, B.Zou. *RSC Adv.*, **3** (22), 8104 (2013); <https://doi.org/10.1039/c3ra23209c>
166. A.Shapiro, Y.Jang, A.Rubin-Brusilovski, A.K.Budniak, F.Horani, A.Sashchiuk, E.Lifshitz. *Chem. Mater.*, **28** (17), 6409 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02917>
167. M.Thambidurai, Y.Jang, A.Shapiro, G.Yuan, X.Hu, Y.Uechao, O.Wang, E.Lifshitz, H.V.Demir, C.Ang. *Opt. Mater. Express*, **7**, 2326 (2017); <https://doi.org/10.1364/OME.7.002326>
168. I.A.Shuklov, V.F.Razumov. *Russ. Chem. Rev.*, **89**, 379 (2020); <https://doi.org/10.1070/RCR4917>
169. R.D.Schaller, V.I.Klimov. *Phys. Rev. Lett.*, **92** (18), 186601 (2004); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.186601>
170. R.J.Ellingson, M.C.Beard, J.C.Johnson, P.Yu, O.I.Micic, A.J.Nozik, A.Shabaev, A.L.L.Efros. *Nano Lett.*, **5** (5), 865 (2005); <https://doi.org/10.1021/nl0502672>
171. M.Kumar, S.Vezzoli, Z.Wang, V.Chaudhary, R.V.Ramanujan, G.G.Gurzadyan, A.Bruno, C.Soci. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (45), 31107 (2016); <https://doi.org/10.1039/c6cp03790a>
172. G.Nair, S.M.Geyer, L.-Y.Chang, M.G.Bawendi. *Phys. Rev. B*, **78**, 125325 (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.125325>
173. H.Goodwin, T.C.Jellicoe, N.J.L.K.Davis, M.L.Böhm. *Nanophotonics*, **7** (1), 111 (2018); <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0034>
174. H.Jin, C.Livache, W.D.Kim, B.T.Diroll, R.D.Schaller, V.I.Klimov. *Nat. Mater.*, **22**, 1013 (2023); <https://doi.org/10.1038/s41563-023-01598-x>
175. S.Keuleyan, E.Lhuillier, P.Guyot-Sionnest. *J. Am. Chem. Soc.*, **8**(8), 8676 (2011); <https://doi.org/10.1021/nn503805h>
176. S.Keuleyan, E.Lhuillier, P.Guyot-Sionnest. *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (41), 16422 (2011); <https://doi.org/10.1021/ja2079509>
177. X.Tang, Guang fu Wu, K.W.C.Lai. *J. Mater. Chem. C*, **5** (2), 362 (2017); <https://doi.org/10.1039/c6tc04248a>
178. Y.Yifat, M.Ackerman, P.Guyot-Sionnest. *Appl. Phys. Lett.*, **110**(4), 041106 (2017); <https://doi.org/10.1063/1.4975058>
179. M.E.Cryer, J.E.Halp. *ACS Photonics*, **5** (8), 3009 (2018); <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b00738>
180. Z.Deng, K.S.Jeong, P.Guyot-Sionnest. *ACS Nano*, **8** (11), 11707 (2014); <https://doi.org/10.1021/nn505092a>
181. M.Chen, Q.Hao, Y.Luo, X.Tang. *ACS Nano*, **16**, 11027 (2022); <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c03631>
182. E.Lhuillier, S.Keuleyan, P.Zolotavin, P.Guyot-Sionnest. *Adv. Mater.*, **25** (1), 137 (2013); <https://doi.org/10.1002/adma.201203012>
183. E.Heves, C.Ozturk, V.Ozguz, Y.Gurbuz. *IEEE Electron. Dev. Lett.*, **34** (5), 662 (2013); <https://doi.org/10.1109/LED.2013.2253756>
184. A.G.Vitukhnovsky. *Phys. Usp.*, **56** (6), 623 (2013) [*Vcnexu fiz. nauk*, **56** (6), 653 (2013)]; <https://doi.org/10.3367/UFNe.0183.201306h.0653>
185. A.N.Aleshin. *Phys. Usp.*, **56** (6), 627 (2013) [*Vcnexu fiz. nauk*, **56** (6), 657 (2013)]; <https://doi.org/10.3367/UFNe.0183.201306i.0657>
186. A.Jagtap, N.Goubet, C.Livache, A.Chu, B.Martinez, C.Greboval, J.Qu, E.Dandeu, L.Becerra, N.Witkowski, S.Ithurria, F.Mathevet, M.G.Silly, B.Dubertret, E.Lhuillier. *J. Phys. Chem. C*, **122** (26), 14979 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03276>
187. P.Martyniuk, M.Kopytko, A.Rogalski. *Opto-Electron. Rev.*, **22** (2), 127 (2014); <https://doi.org/10.2478/s11772-014-0187-x>
188. A.M.Jagtap, B.Martinez, N.Goubet, A.Chu, C.Livache, C.Greboval, J.Ramade, D.Amelot, P.Trousset, A.Triboulin, S.Ithurria, M.G.Silly, B.Dubertret, E.Lhuillier. *ACS Photonics*, **5** (11), 4569 (2018); <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b01032>
189. B.Martinez, C.Livache, A.Chu, C.Gréboval, H.Cruguel, N.Goubet, E.Lhuillier. *Phys. Status Solidi A*, 1900449 (2019); <https://doi.org/10.1002/pssa.201900449>
190. C.Livache, B.Martinez, N.Goubet, C.Gréboval, J.Qu, A.Chu, S.Royer, S.Ithurria, M.G.Silly, B.Dubertret, E.Lhuillier. *Nat. Commun.*, **10** (1), 2125 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10170-8>
191. X.Tang, M.M.Ackerman, M.Chen, P.Guyot-Sionnest. *Nat. Photon.*, **13** (4), 277 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0362-1>
192. M.M.Ackerman, M.Chen, P.Guyot-Sionnest. *Appl. Phys. Lett.*, **116** (8), 083502 (2020); <https://doi.org/10.1063/1.5143252>
193. M.M.Ackerman, X.Tang, P.Guyot-Sionnest. *ACS Nano*, **12** (7), 7264 (2018); <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b03425>

194. X.Lan, M.Chen, M.H.Hudson, V.Kamysbayev, Y.Wang, P.Guyot-Sionnest, D.V.Talopin. *Nat. Mater.*, **19**, 323 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0582-2>
195. X.Xue, M.Chen, Y.Luo, T.Qin, X.Tang, Q.Hao. *Light Sci. Appl.*, **12**, 2 (2023); <https://doi.org/10.1038/s41377-022-01014-0>
196. J.P.Clifford, K.W.Johnston, L.Levina, E.H.Sargent. *Appl. Phys. Lett.*, **91** (25), 2531171 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2823582>
197. J.P.Clifford, G.Konstantatos, K.W.Johnston, S.Hoogland, L.Levina, E.H.Sargent. *Nat. Nanotechnol.*, **9** (1), 40 (2008); <https://doi.org/10.1038/NNANO.2008.313>
198. J.P.Clifford. PhD Thesis. University of Toronto, 2008
199. R.Dong, C.Bi, Q.Dong, F.Guo, Y.Yuan, Y.Fang, Z.Xiao, J.Huang. *Adv. Opt. Mater.*, **2** (6), 549 (2014); <https://doi.org/10.1002/adom.201400023>
200. J.-B.Kwon, S.-W.Kim, B.-H.Kang, S.-H.Yeom, W.-H.Lee, D.-H.Kwon, J.-S.Lee, S.W.Kang. *Nano Convergence*, **7**, 28 (2020); <https://doi.org/10.1186/s40580-020-00238-3>
201. G.S.Selopal, H.Zhao, Z.M.Wang, F.Rosei. *Adv. Funct. Mater.*, 1908762 (2020); <https://doi.org/10.1002/adfm.201908762>
202. Y.Weiz, Z.Ren, A.Zhang, P.Mao, H.Li, X.Zhong, W.Li, S.Yang, J.Wang. *Adv. Funct. Mater.*, **28** (11), 1706690 (2018); <https://doi.org/10.1002/adfm.201706690>
203. B.N.Pal, I.Robel, A.Mohite, R.Laocharoensuk, D.J.Werder, V.I.Klimov. *Adv. Funct. Mater.*, **22** (8), 1741 (2012); <https://doi.org/10.1002/adfm.201102532>
204. P.R.Brown, D.Kim, R.R.Lunt, Z.Ni, M.G.Bawendi, J.C.Grossman, V.Bulovic. *ACS Nano*, **8** (6), 5863 (2014); <https://doi.org/10.1021/nn500897c>
205. J.W.Lee, D.Y.Kim, F.So. *Adv. Funct. Mater.*, **25** (8), 1233 (2015); <https://doi.org/10.1002/adfm.201403673>
206. W.Gao, G.Zhai, C.Zhang, Z.Shao, L.Zheng, Y.Zhang, Y.Yang, X.Li, X.Liu, B.Xu. *RSC Adv.*, **8** (27), 15149 (2018); <https://doi.org/10.1039/c8ra01422a>
207. I.D.Skurlov, I.G.Korzhenevskii, A.S.Mudrak, A.Dubavik, S.A.Cherevko, P.S.Parfenov, X.Zhang, A.V.Fedorov, A.P.Litvin, A.V.Baranov. *Materials*, **12** (19), 3219 (2019); <https://doi.org/10.3390/ma12193219>
208. J.Xu, H.Wang, S.Yang, G.Ni, B.Zou. *J. Alloys Comp.*, **764**, 446 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.105>
209. A.Stavrinadis, S.Pradhan, P.Papagiorgis, G.Itskos, G.Konstantatos. *ACS Energy Lett.*, **2** (4), 739 (2017); <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00091>
210. Q.Xu, L.Meng, K.Sinha, F.I.Chowdhury, J.Hu, X.Wang. *ACS Photonics*, **7**, 1297 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c00363>
211. V.S.Popov, V.P.Ponomarenko, D.V.Dyomkin, I.A.Shuklov, A.V.Gadomskaya, S.B.Brichkin, N.A.Lavrentiev, V.U.Gak, A.E.Mirofyanchenko, E.V.Mirofyanchenko, A.V.Katsaba, P.V.Arsenov, V.V.Ivanov, V.F.Razumov. *Dokl. Phys.*, **68** (7), 217 (2023) [Докл. РАН. Физика. Технические науки, **511**, 78 (2023)]; <https://doi.org/10.1134/S1028335823070066>
212. W.J.E.Beek, M.M.Wienk, M.Kemerink, X.Yang, R.A.J.Janssen. *J. Phys. Chem. B*, **109** (19), 9505 (2005); <https://doi.org/10.1021/jp050745x>
213. D.Langley, G.Giusti, C.Mayousse, C.Celle, D.Bellet, J.-P.Simonato. *Nanotechnology*, **24** (45), 452001 (2013); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/45/452001>
214. J.Hu, S.Yang, Z.Zhang, H.Li, C.P.Veeramalai, M.Sulaman, M.I.Saleem, Y.Tang, Y.Jiang, L.Tang, B.Zou. *J. Mater. Sci. Technol.*, **68**, 216 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.06.047>
215. J.Qiu, B.Weng, L.L.McDowell, Z.Shi. *RSC Adv.*, **9** (72), 42516 (2019); <https://doi.org/10.1039/c9ra07664f>
216. X.Tang, M.Chen, A.Kamath, M.Ackerman, P.Guyot-Sionnest. *ACS Photonics*, **7** (5), 1117 (2020); <https://dx.doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c00247>
217. J.Yang, Y.Lv, Z.He, B.Wang, S.Chen, F.Xiao, H.Hu, M.Yu, H.Liu, X.Lan, H.Y.Hsu, H.Song, J.Tang. *ACS Photonics*, **10** (7), 2226 (2023); <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.2c01145>
218. W.Gong, P.Wang, W.Deng, J.Li, W.Li, J.Li, Z.Chen, J.Li, Y.Zhang. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **70** (7), 3668 (2023); <https://doi.org/10.1109/TED.2023.3276730>
219. R.S.C.Gobbold. *Theory and Applications of Field-Effect Transistors*. (Wiley-Interscience, 1970)
220. M.Chen, H.Lu, N.M.Abdelazim, Y.Zhu, Z.Wang, W.Ren, S.V.Kershaw, A.L.Rogach, N.Zhao. *ACS Nano*, **11** (6), 5614 (2017); <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00972>
221. N.Huo, S.Gupta, G.Konstantatos. *Adv. Mater.*, **29** (17), 1606576 (2017); <https://doi.org/10.1002/adma.201606576>
222. M.Chen, X.Lan, X.Tang, Y.Wang, M.H.Hudson, D.V.Talopin, P.Guyot-Sionnest. *ACS Photonics*, **6** (9), 2358 (2019); <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b01050>
223. G.Konstantatos, M.Badioli, L.Gaudreau, J.Osmond, M.Bernechea, F.P.G. de Arquer, F.Gatti, F.H.L.Koppens. *Nat. Nanotechnol.*, **7** (6), 363 (2012); <https://doi.org/10.1038/NNANO.2012.60>
224. D.Zhang, L.Gan, Y.Cao, Q.Wang, L.Qi, X.Guo. *Adv. Mater.*, **24**, 2715 (2012); <https://doi.org/10.1002/adma.201104597>
225. Z.Sun, Z.Liu, J.Li, G.Tai, S.-P.Lau, F.Yan. *Adv. Mater.*, **24** (43), 5878 (2012); <https://doi.org/10.1002/adma.201202220>
226. L.Turyanska, O.Makarovsky, S.A.Svatek, P.H.Beton, C.J.Mellor, A.Patanè, L.Eaves, N.R.Thomas, M.W.Fay, A.J.Marsden, N.R.Wilson. *Adv. Electron. Mater.*, **1**, 1500062 (2015); <https://doi.org/10.1002/aeml.201500062>
227. I.Nikitskiy, S.Goossens, D.Kufer, T.Lasanta, G.Navickaite, F.H.L.Koppens, G.Konstantatos. *Nat. Commun.*, **7**, 11954 (2016); <https://doi.org/10.1038/ncomms11954>
228. Y.Zhang, M.Cao, X.Song, J.Wang, Y.Che, H.Dai, X.Ding, G.Zhang, J.Yao. *J. Phys. Chem. C*, **119** (37), 21739 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07318>
229. V.P.Ponomarenko, V.S.Popov, S.V.Popov. *J. Commun. Technol. Electron.*, **66** (9), 1108 (2021) [Учену прикладной физики, **8** (1), 33 (2020)]; <https://doi.org/10.1134/S1064226921090138>
230. V.P.Ponomarenko, V.S.Popov, S.V.Popov. *J. Commun. Technol. Electron.*, **67** (9), 1134 (2022); <https://doi.org/10.1134/S64226922090121>
231. D.Kufer, I.Nikitskiy, T.Lasanta, G.Navickaite, F.H.L.Koppens, G.Konstantatos. *Adv. Mater.*, **27** (1), 176 (2015); <https://doi.org/10.1002/adma.201402471>
232. D.Kufer, T.Lasanta, M.Bernechea, F.H.L.Koppens, G.Konstantatos. *ACS Photonics*, **3** (7), 1324 (2016); <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00299>
233. Y.Yu, Y.Zhang, X.Song, H.Zhang, M.Cao, Y.Che, H.Dai, J.Yang, H.Zhang, J.Yao. *ACS Photonics*, **4** (4), 950 (2017); <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b01049>
234. C.Hu, D.Dong, X.Yang, K.Qiao, D.Yang, H.Deng, S.Yuan, J.Khan, Y.Lan, H.Song, J.Tang. *Adv. Funct. Mater.*, **27** (2), 1603605 (2016); <https://doi.org/10.1002/adfm.201603605>
235. L.Gao, C.Chen, K.Zeng, C.Ge, D.Yang, H.Song, J.Tang. *Light: Sci. Appl.*, **5** (7), e16126 (2016); <https://doi.org/10.1038/lsa.2016.126>
236. A.-Y.Lee, H.-S.Ra, D.H.Kwak, M.-H.Jeong, J.-H.Park, Y.-S.Kang, W.-S.Chae, J.-S.Lee. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10** (18), 16033 (2018); <https://doi.org/10.1021/acsmi.8b03285>
237. C.You, G.Zhang, W.Deng, C.Zhao, B.An, B.Liu, B.Wang, H.Yan, D.Liu, Y.Zhang. *J. Mater. Chem. C*, **7**, 2232 (2019); <https://doi.org/10.1039/c8tc05735d>
238. J.Qiao, X.Kong, Z.-X.Hu, F.Yang, W.Ji. *Nat. Commun.*, **5**, 4475 (2014); <https://doi.org/10.1038/ncomms5475>
239. P.Chen, Z.Wu, Y.Shi, C.Li, J.Wang, J.Yang, X.Dong, J.Gou, J.Wang, Y.Jiang. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **32**, 9452 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05609-y>
240. H.Zhang, Y.Zhang, X.Song, Y.Yu, M.Cao, Y.Che, J.Wang, J.Yang, H.Dai, G.Zhang, J.Yao. *Nanotechnology*, **27**, 425204 (2016); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/42/425204>
241. Y.Che, X.Cao, J.Yao. *Opt. Mater.*, **89**, 138 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.014>

242. A.J.Ben-Sasson, D.Azulai, H.Gilon, A.Facchetti, G.Markovich, N.Tessler. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (4), 2149 (2015); <https://doi.org/10.1021/am505174p>
243. P.Guyot-Sionnest, J.C.Peterson, C.Melnychuk. *J. Phys. Chem. C*, **126**, 17196 (2022); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05391>
244. S.Arya, A.Sharma, B.Singh, M.Riyas, P.Bandhoria, M.Aatif, V.Gupta. *Opt. Mater.*, **79**, 15 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.03.035>
245. S.Chand, N.Thakur, S.C.Katyul, P.B.Barmar, V.Sharma, P.Sharma. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **168**, 183 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.04.033>
246. K.Byrappa, T.Adschiri. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **53**, 117 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001>
247. Y.Zhao, X.-H.Liao, J.-M.Hong, J.-J.Zhu. *Mater. Chem. Phys.*, **87**, 149 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.05.026>
248. H.Lu, G.M.Carroll, N.R.Neale, M.C.Beard. *ACS Nano*, **13**, 939 (2019); <https://doi.org/10.1021/ACSnano.8B09815>
249. A.L.Efros, L.E.Brus. *ACS Nano*, **15**, 6192 (2021); <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01399>
250. J.W.Lee, D.Y.Kim, S.Baek, H.Yu, F.So. *Small*, **12**, 1328 (2016); <https://doi.org/10.1002/sml.201503244>
251. V.K.LaMer, R.H.Dinegar. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950); <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>
252. Y.Yin, A.P.Alivisatos. *Nature*, **437**, 664 (2005); <https://doi.org/10.1038/nature04165>
253. M.Yu.Koroleva, E.V.Yurtov. *Russ. Chem. Rev.*, **90**, 293 (2021); <https://doi.org/10.1070/RCR4962>
254. M.Yu.Koroleva, E.V.Yurtov. *Russ. Chem. Rev.*, **91** (5), RCR5024 (2022); <https://doi.org/10.1070/RCR5024>
255. C.Li, Y.Zhao, F.Li, Z.Shi, S.Feng. *Chem. Mater.*, **22**, 1901 (2010); <https://doi.org/10.1021/cm903648c>
256. M.P.Hendricks, M.P.Campos, G.T.Cleveland, I.Jen-La Plante, J.S.Owen. *Science*, **348**, 1226 (2015); <https://doi.org/10.1126/science.aaa2951>
257. B.Yuan, X.Tian, S.Shaw, R.E.Petersen, L.Cademartiri. *Phys. Status Solidi A*, **214**, 1600543 (2017); <https://doi.org/10.1002/pssa.201600543>
258. W.M.M.Lin, M.Yarema, M.Liu, E.Sargent, V.Wood. *Chimia*, **75**, 398 (2021); <https://doi.org/10.3929/ethz-b-000488369>
259. M.K.Norr. *J. Phys. Chem.*, **65**, 1278 (1961); <https://doi.org/10.1021/j100825a507>
260. J.W.Thomson, K.Nagashima, P.M.Macdonald, G.A.Ozin. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 5036 (2011); <https://doi.org/10.1021/ja1109997>
261. C.M.Evans, M.E.Evans, T.D.Krauss. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 10973 (2010); <https://doi.org/10.1021/ja103805s>
262. J.S.Steckel, B.K.H.Yen, D.C.Oertel, M.G.Bawendi. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13032 (2006); doi: 10.1021/ja062626g
263. L.M.De Leon Covian, J.A.Arizpe Zapata, M.A.Garza Navarro, D.I.Garza Gutierrez. *Chalcogenide Lett.*, **11**, 567 (2014)
264. J.Joo, J.M.Pietryga, J.A.McGuire, S.-H.Jeon, D.J.Williams, H.-L.Wang, V.I.Klimov. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10620 (2009); <https://doi.org/10.1021/ja903445>
265. R.A.Ganeev, I.A.Shuklov, A.I.Zvyagin, D.V.Dyomkin, M.S.Smironov, O.V.Ovchinnikov, A.A.Lizunova, A.M.Perepukhov, V.S.Popov, V.F.Razumov. *Opt. Express*, **29**, 16710 (2021); <https://doi.org/10.1364/OE.425549>
266. B.Hou, D.Benito-Alifonso, N.Kattan, D.Cherns, M.C.Galan, D.J.Fermín. *Chem. – Eur. J.*, **19**, 15847 (2013); <https://doi.org/10.1039/c4ta00285g>
267. T.-M.Wang, B.Gao, Q.Wang, M.Zhao, K.-B.Kang, Z.-G.Xu, H.-L.Zhang. *Chem. – Asian J.*, **8**, 912 (2013); <https://doi.org/10.1002/asia.201201154>
268. Y.Pan, M.A.Sohel, L.Pan, Z.Wei, H.Bai, M.C.Tamargo, R.John. *Mater. Today Proc.*, **2**, 281 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.04.043>
269. D.K.Smith, J.M.Luther, O.E.Semonin, A.J.Noziq, M.C.Beard. *ACS Nano*, **5**, 183 (2011); <https://doi.org/10.1021/nn102878u>
270. Y.Zhang, G.Wu, C.Ding, F.Liu, Y.Yao, Y.Zhou, C.Wu, N.Nakazawa, Q.Huang, T.Toyoda, R.Wang, S.Hayase, Z.Zou, Q.Shen. *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 3598 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b01514>
271. A.Nag, M.V.Kovalenko, J.-S.Lee, W.Liu, B.Spokoyny, D.V.Talapin. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10612 (2011); <https://doi.org/10.1021/ja2029415>
272. J.Y.Woo, J.-H.Ko, J.H.Song, K.Kim, H.Choi, Y.-H.Kim, D.C.Lee, S.Jeong. *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8883 (2014); <https://doi.org/10.1021/ja503957r>
273. C.Fu, H.Wang, T.Song, L.Zhang, W.Li, B.He, M.Sulaman, S.Yang, B.Zou. *Nanotechnology*, **27**, 065201 (2016); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/6/065201>
274. H.-M.So, J.Y.Woo, S.Jeong, W.S.Chang. *Opt. Mater. Express*, **7**, 2905 (2017); <https://doi.org/10.1364/OME.7.002905>
275. J.Y.Woo, S.Lee, S.Lee, W.D.Kim, K.Lee, K.Kim, H.J.An, D.C.Lee, S.Jeong. *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 876 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10920>
276. N.Goubet, A.Jagtap, C.Livache, B.Martinez, H.Portalès, X.Z.Xu, R.P.S.M.Lobo, B.Dubertret, E.Lhuillier. *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 5033 (2018); <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02039>
277. I.A.Shuklov, I.S.Mikhel, A.V.Nevidimov, K.P.Birin, N.V.Dubrovina, A.A.Lizunova, V.F.Razumov. *ChemistrySelect*, **5**, 11896 (2020); <https://doi.org/10.1002/slct.202002711>
278. S.W.O'Neill, T.D.Krauss. *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 6251 (2022); <https://doi.org/10.1021/jacs.1c11697>
279. Y.Pan, H.Bai, L.Pan, Y.Li, M.C.Tamargo, M.Sohel, J.R.Lombardi. *J. Mater. Chem.*, **22**, 23593 (2012); <https://doi.org/10.1039/c2jm15540k>
280. I.A.Shuklov, A.A.Mardini, I.V.Skabitsky, N.V.Dubrovina, A.M.Perepukhov, A.A.Lizunova, V.F.Razumov. *Nano-Struc. Nano-Objects*, **35**, 101020 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2023.101020>
281. H.Zhang, P.Guyot-Sionnest. *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 6860 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01550>
282. L.Cademartiri, E.Montanari, G.Calestani, A.Migliori, A.Guagliardi, G.A.Ozin. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10337 (2006); <https://doi.org/10.1021/ja063166u>
283. D.Baranov, M.J.Lynch, A.C.Curtis, A.R.Carollo, C.R.Douglass, A.M.Mateo-Tejada, D.M.Jonas. *Chem. Mater.*, **31**, 1223 (2019); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04198>
284. A.Antanovich, A.Prudnikau, M.Artemyev. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 21104 (2014); <https://doi.org/10.1021/jp506479>
285. T.T.Tan, S.T.Selvan, L.Zhao, S.Gao, J.Y.Ying. *Chem. Mater.*, **19**, 3112 (2007); <https://doi.org/10.1021/cm061974e>
286. A.Bundulis, I.A.Shuklov, V.V.Kim, A.A.Mardini, J.Grube, J.Alnis, A.A.Lizunova, V.F.Razumov, R.A.Ganeev. *Nanomaterials*, **11**, 3351 (2021); <https://doi.org/10.3390/nano11123351>
287. E.Bossavit, J.Qu, C.Abadie, C.Dabard, T.Dang, E.Izquierdo, A.Khalili, C.Gréboval, A.Chu, S.Pierini, M.Cavallo, Y.Prado, V.Parahyba, X.Z.Xu, A.Decamps Mandine, M.Silly, S.Ithurria, E.Lhuillier. *Adv. Opt. Mater.*, **10**, 2101755 (2022); <https://doi.org/10.1002/adom.202101755>
288. Y.Prado, J.Qu, C.Gréboval, C.Dabard, P.Rastogi, A.Chu, A.Khalili, X.Z.Xu, C.Delerue, S.Ithurria, E.Lhuillier. *Chem. Mater.*, **33**, 2054 (2021); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04526>
289. S.S.Al-Showiman. *Inorg. Chim. Acta*, **141**, 263 (1988); [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83918-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83918-3)
290. F.P.G. de Arquer, D.V.Talapin, V.I.Klimov, Y.Arakawa, M.Bayer, E.H.Sargent. *Science*, **373**, (2021); <https://doi.org/10.1126/science.aaz8541>
291. A.V.Lukashin, N.S.Falaleev, N.I.Verbitskiy, A.A.Volykhov, I.I.Verbitskiy, L.V.Yashna, A.S.Kumskov, N.A.Kiselev, A.A.Eliseev. *Nanosyst.: Phy. Chem. Math.*, **6**, 850 (2015); <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2015-6-6-850-856>
292. *Lead Sulfide (PbS) Crystal Structure, Lattice Parameters, Thermal Expansion*. (Eds O.Madelung, U.Rössler, M.Schulz)

- In *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1998); [https://doi.org/10.1007/10681727\\_889](https://doi.org/10.1007/10681727_889)
293. *Lead Sulfide (PbS) Crystal Structure, Lattice Parameters, Thermal Expansion.* (Eds O.Madelung, U.Rössler, M.Schulz) In *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1998); [https://doi.org/10.1007/10681727\\_903](https://doi.org/10.1007/10681727_903)
294. *Lead Sulfide (PbS) Crystal Structure, Lattice Parameters, Thermal Expansion.* (Eds O.Madelung, U.Rössler, M.Schulz) In *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1998); [https://doi.org/10.1007/10681727\\_711](https://doi.org/10.1007/10681727_711)
295. Y.Jun, J.-H.Lee, J.Choi, J.Cheon. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 14795 (2005); <https://doi.org/10.1021/jp052257v>
296. H.-Y.Si, D.Yuan, J.-S.Chen, G.-M.Chow. *RSC Adv.*, **1**, 817 (2011); <https://doi.org/10.1039/c1ra00279a>
297. Y.Kim, F.Che, J.W.Jo, J.Choi, F.P.G.de Arquer, O.Voznyy, B.Sun, J.Kim, M.Choi, R.Quintero Bermudez, F.Fan, C.S.Tan, E.Bladt, G.Walters, A.H.Proppe, C.Zou, H.Yuan, S.Bals, J.Hofkens, M.B.J.Roeffaers, S.Hoogland, E.H.Sargent. *Adv. Mater.*, **31**, 1805580 (2019); <https://doi.org/10.1002/adma.201805580>
298. Y.Xia, W.Chen, P.Zhang, S.Liu, K.Wang, X.Yang, H.Tang, L.Lian, J.He, X.Liu, G.Liang, M.Tan, L.Gao, H.Liu, H.Song, D.Zhang, J.Gao, K.Wang, X.Lan, X.Zhang, P.Müller Buschbaum, J.Tang, J.Zhang. *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 2000594 (2020); <https://doi.org/10.1002/adfm.202000594>
299. W.K.Bae, J.Joo, L.A.Padilha, J.Won, D.C.Lee, Q.Lin, W.Koh, H.Luo, V.I.Klimov, J.M.Pietryga. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 20160 (2012); <https://doi.org/10.1021/ja309783v>
300. A.L.Hagström, A.Fahlman. *Appl. Surf. Sci.*, **1**, 455 (1978); [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(78\)90024-7](https://doi.org/10.1016/0378-5963(78)90024-7)
301. C.Zha, C.Ji, J.Zhang, L.Shen, X.Zhang, S.Dong, N.Bao. *RSC Adv.*, **6**, 107151 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6RA24119K>
302. I.A.Shuklov, V.F.Toknova, A.A.Lizunova, V.F.Razumov. *Mater. Today Chem.*, **18**, 100357 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100357>
303. W.Koh, S.R.Saudari, A.T.Fafarman, C.R.Kagan, C.B.Murray. *Nano Lett.*, **11**, 4764 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl202578g>
304. Z.Quan, W.S.Loc, C.Lin, Z.Luo, K.Yang, Y.Wang, H.Wang, Z.Wang, J.Fang. *Nano Lett.*, **12**, 4409 (2012); <https://doi.org/10.1021/nl302324b>
305. R.A.Ganeev, I.A.Shuklov, A.I.Zvyagin, D.V.Dyomkin, S.I.Bocharova, V.S.Popov, V.F.Toknova, A.A.Lizunova, O.V.Ovchinnikov, V.F.Razumov. *Opt. Mater.*, **121**, 111499 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111499>
306. J.E.Murphy, M.C.Beard, A.G.Norman, S.P.Ahrenkiel, J.C.Johnson, P.Yu, O.I.Mičić, R.J.Ellingson, A.J.Nozić. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3241 (2006); <https://doi.org/10.1021/ja057497>
307. A.H.Ip, A.Kiani, I.J.Kramer, O.Voznyy, H.F.Movahed, L.Levina, M.M.Adachi, S.Hoogland, E.H.Sargent. *ACS Nano*, **9**, 8833 (2015); <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b02164>
308. H.Choi, J.-H.Ko, Y.-H.Kim, S.Jeong. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5278 (2013); <https://doi.org/10.1021/ja400948t>
309. H.R.You, J.Y.Park, D.H.Lee, Y.Kim, J.Choi. *Appl. Sci.*, **10**, 975 (2020); <https://doi.org/10.3390/app10030975>
310. A.Kiani, B.R.Sutherland, Y.Kim, O.Ouellette, L.Levina, G.Walters, C.-T.Dinh, M.Liu, O.Voznyy, X.Lan, A.J.Labelle, A.H.Ip, A.Proppe, G.H.Ahmed, O.F.Mohammed, S.Hoogland, E.H.Sargent. *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 183105 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4966217>
311. M.Liu, O.Voznyy, R.Sabatini, F.P.G.de Arquer, R.Munir, A.H.Balawi, X.Lan, F.Fan, G.Walters, A.R.Kirmani, S.Hoogland, F.Laquai, A.Amassian, E.H.Sargent. *Nat. Mater.*, **16**, 258 (2017); <https://doi.org/10.1038/NMAT4800>
312. M.M.van der Sluijs, D.Sanders, K.J.Jansen, G.Soligno, D.Vanmaekelbergh, J.L.Peters. *J. Phys. Chem. C*, **126**, 986 (2022); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c07430>
313. J.L.Peters, T.Altantzis, I.Lobato, M.A.Jazi, C.van Overbeek, S.Bals, D.Vanmaekelbergh, S.B.Sinai. *Chem. Mater.*, **30**, 4831 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02178>
314. J.Zhang, A.Kumbhar, J.He, N.C.Das, K.Yang, J.-Q.Wang, H.Wang, K.L.Stokes, J.Fang. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15203 (2008); <https://doi.org/10.1021/ja806120w>
315. S.Yamamuro, K.Sumiyama. *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 166 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.10.111>
316. *Nanoscale Materials in Chemistry.* (Eds K.J.Klabunde, R.M.Richards). (Wiley, 2009); <https://doi.org/10.1002/9780470523674>
317. S.Acharya, U.K.Gautam, T.Sasaki, Y.Bando, Y.Golan, K.Ariga. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4594 (2008); <https://doi.org/10.1021/ja711064b>
318. J.M.Luther, H.Zheng, B.Sadtler, A.P.Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16851 (2009); <https://doi.org/10.1021/ja906503w>
319. A.C.Onicha, N.Petchsang, T.H.Kosel, M.Kuno. *ACS Nano*, **6**, 2833 (2012); <https://doi.org/10.1021/nn300373w>
320. W.Koh, Y.Yoon, C.B.Murray. *Chem. Mater.*, **23**, 1825 (2011); <https://doi.org/10.1021/cm1033172>
321. B.-R.Hyun, A.C.Bartnik, W.Koh, N.I.Agladze, J.P.Wrubel, A.J.Sievers, C.B.Murray, F.W.Wise. *Nano Lett.*, **11**, 2786 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl201115>
322. J.E.Boercker, E.E.Foos, D.Placencia, J.G.Tischler. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 15071 (2013); <https://doi.org/10.1021/ja404576j>
323. L.Han, D.M.Balazs, A.G.Shulga, M.Abdu Aguye, W.Ma, M.A.Loi. *Adv. Electron. Mater.*, **4**, 1 (2018); <https://doi.org/10.1002/aelm.201700580>
324. K.-S.Cho, D.V.Talpin, W.Gaschler, C.B.Murray. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7140 (2005); <https://doi.org/10.1021/ja050107s>
325. T.Mokari, M.Zhang, P.Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9864 (2007); <https://doi.org/10.1021/ja074145i>
326. J.Novák, R.Banerjee, A.Kornowski, M.Jankowski, A.André, H.Weller, F.Schreiber, M.Scheele. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 22526 (2016); <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06989>
327. T.Huang, Q.Zhao, J.Xiao, L.Qi. *ACS Nano*, **4**, 4707 (2010); <https://doi.org/10.1021/nn101272y>
328. N.Zhao, L.Qi. *Adv. Mater.*, **18**, 359 (2006); <https://doi.org/10.1002/adma.200501756>
329. A.Abu-Hariri, A.K.Budniak, F.Horani, E.Lifshitz. *RSC Adv.*, **11**, 30560 (2021); <https://doi.org/10.1039/d1ra04402h>
330. Y.Wang, Q.Dai, X.Yang, B.Zou, D.Li, B.Liu, M.Z.Hu, G.Zou. *CrystEngComm*, **13**, 199 (2011); <https://doi.org/10.1039/c004459h>
331. *Mercury Telluride (HgTe). Lattice Parameters.* (Eds O.Madelung, U.Rössler, M.Schulz). In *II–VI and I–VII Compounds; Semimagnetic Compounds.* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2005); [https://doi.org/10.1007/10681719\\_677](https://doi.org/10.1007/10681719_677)
332. J.Yang, H.Hu, Y.Lv, M.Yuan, B.Wang, Z.He, S.Chen, Y.Wang, Z.Hu, M.Yu, X.Zhang, J.He, J.Zhang, H.Liu, H.-Y.Hsu, J.Tang, H.Song, X.Lan. *Nano Lett.*, **22**, 3465 (2022); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c00950>
333. J.Zhang, B.D.Chernomordik, R.W.Crisp, D.M.Kroupa, J.M.Luther, E.M.Miller, J.Gao, M.C.Beard. *ACS Nano*, **9**, 7151 (2015); <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01859>
334. C.Zhang, Y.Xia, Z.Zhang, Z.Huang, L.Lian, X.Miao, D.Zhang, M.C.Beard, J.Zhang. *Chem. Mater.*, **29**, 3615 (2017); <https://doi.org/10.1021/acschemmater.7b00411>
335. R.Wang, Y.Shang, P.Kanjanaboos, W.Zhou, Z.Ning, E.H.Sargent. *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1130 (2016); <https://doi.org/10.1039/C5EE03887A>
336. M.J.Choi, F.P.G.de Arquer, A.H.Proppe, A.Seifitokaldani, J.Choi, J.Kim, S.W.Baek, M.Liu, B.Sun, M.Biondi, B.Scheffel, G.Walters, D.H.Nam, J.W.Jo, O.Ouellette, O.Voznyy, S.Hoogland, S.O.Kelley, Y.S.Jung, E.H.Sargent. *Nat. Commun.*, **11**, 1 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13437-2>

337. Z.Ning, D.Zhitomirsky, V.Adinolfi, B.Sutherland, J.Xu, O.Voznyy, P.Maraghechi, X.Lan, S.Hoogland, Y.Ren, E.H.Sargent. *Adv. Mater.*, **25**, 1719 (2013); <https://doi.org/10.1002/adma.201204502>
338. M.Yuan, D.Zhitomirsky, V.Adinolfi, O.Voznyy, K.W.Kemp, Z.Ning, X.Lan, J.Xu, J.Y.Kim, H.Dong, E.H.Sargent. *Adv. Mater.*, **25**, 5586 (2013); <https://doi.org/10.1002/adma.201302802>
339. O.Voznyy, D.Zhitomirsky, P.Stadler, Z.Ning, S.Hoogland, E.H.Sargent. *ACS Nano*, **6**, 8448 (2012); <https://doi.org/10.1021/nn33364d>
340. D.Kim, D.-H.Kim, J.-H.Lee, J.C.Grossman. *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 196802 (2013); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.196802>
341. D.M.Balazs, K.I.Bijlsma, H.-H.Fang, D.N.Dirin, M.Döbeli, M.V.Kovalenko, M.A.Loi. *Sci. Adv.*, **3** (1) (2017); <https://doi.org/10.1126/sciadv.aao1558>
342. D.V.Talapin, C.B.Murray. *Science*, **310**, 86 (2005); <https://doi.org/10.1126/science.1116703>
343. D.Zhitomirsky, M.Furukawa, J.Tang, P.Stadler, S.Hoogland, O.Voznyy, H.Liu, E.H.Sargent. *Adv. Mater.*, **24**, 6181 (2012); <https://doi.org/10.1002/adma.201202825>
344. D.Bederak, D.M.Balazs, N.V.Sukharevska, A.G.Shulga, M.Abdu-Aguye, D.N.Dirin, M.V.Kovalenko, M.A.Loi. *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, 6882 (2018); <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b01696>
345. J.Tang, K.W.Kemp, S.Hoogland, K.S.Jeong, H.Liu, L.Levina, M.Furukawa, X.Wang, R.Debnath, D.Cha, K.W.Chou, A.Fischer, A.Amassian, J.B.Asbury, E.H.Sargent. *Nat. Mater.*, **10**, 765 (2011); <https://doi.org/10.1038/NMAT3118>
346. S.W.Baek, P.Molet, M.J.Choi, M.Biondi, O.Ouellette, J.Fan, S.Hoogland, F.P.G. de Arquer, A.Mihi, E.H.Sargent. *Adv. Mater.*, **31**, 1901745 (2019); <https://doi.org/10.1002/adma.201901745>
347. B.Martinez, C.Livache, N.Goubet, A.Jagtap, H.Cruguel, A.Ouerghi, E.Lacaze, M.G.Silly, E.Lhuillier. *J. Phys. Chem. C*, **122**, 859 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09972>
348. M.Chen, X.Lan, X.Tang, Y.Wang, M.H.Hudson, D.V.Talapin, P.Guyot-Sionnest. *ACS Photonics*, **6**, 2358 (2019); <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b01050>
349. M.Chen, G.Shen, P.Guyot-Sionnest. *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 2303 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c00587>
350. M.Chen, Q.Hao, Y.Luo, X.Tang. *ACS Nano*, **16**, 11027 (2022); <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c03631>
351. R.H.Harada, H.T.Minden. *Phys. Rev.*, **102**, 1258 (1956); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.1258>
352. H.T.Dastjerdi, R.Tavakoli, P.Yadav, D.Prochowicz, M.Saliba, M.M.Tavakoli. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 26047 (2019); <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c03631>
353. B.K.Jung, H.K.Woo, C.Shin, T.Park, N.Li, K.J.Lee, W.Kim, J.H.Bae, J.Ahn, T.N.Ng, S.J.Oh. *Adv. Opt. Mater.*, **10**, 2101611 (2022); <https://doi.org/10.1002/adom.202101611>
354. B.Sun, M.Vafaie, L.Levina, M.Wei, Y.Dong, Y.Gao, H.T.Kung, M.Biondi, A.H.Proppe, B.Chen, M.-J.Choi, L.K.Sagar, O.Voznyy, S.O.Kelley, F.Laquai, Z.-H.Lu, S.Hoogland, F.P.G. de Arquer, E.H.Sargent. *Nano Lett.*, **20**, 3694 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00638>
355. G.M.Dalpian, J.R.Chelikowsky. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 226802 (2006); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.226802>
356. D.J.Norris, A.L.Efros, S.C.Erwin. *Science*, **319**, 1776 (2008); <https://doi.org/10.1126/science.1143802>
357. M.S.Kang, A.Sahu, C.D.Frisbie, D.J.Norris. *Adv. Mater.*, **25**, 725 (2013); <https://doi.org/10.1002/adma.201203114>
358. A.Stavrinnadis, A.K.Rath, F.P.G.de Arquer, S.L.Diedenhofen, C.Magén, L.Martinez, D.So, G. Konstantatos. *Nat. Commun.*, **4**, 2981 (2013); <https://doi.org/10.1038/ncomms3981>
359. M.Allen, A.Bessonov, T.Ryhänen. *Proc. SID Symp. Dig. Tech. Papers*, **52** (1), 987 (2021); <https://doi.org/10.1002/sdtp.14855>
360. V.S.Popov, V.P.Ponomarenko, S.V.Popov. *Appl. Phys.*, **6**, 45 (2023) [*Прикладная физика*, **6**, 45 (2023)]; <https://doi.org/10.51368/1996-0948-2023-6-45-53>
361. Y.Wang, L.Peng, J.Schreier, Y.Bi, A.Black, A.Malla, S. Goossens, G.Konstantatos. *Nat. Photon.*, **18**, 236 (2024); <https://doi.org/10.1038/s41566-023-01345-3>