

УДК 621.383.4/5
EDN: OMOVJV

PACS: 42.79.Pw, 85.60.Gz, 07.57.Kp, 85.60.Dw



Композитные полупроводниковые соединения на основе органических растворов и наночастиц, предназначенные для инфракрасного детектирования

К. О. Болтарь, Н. И. Яковлева

Исследованы фоточувствительные материалы и полупроводниковые соединения, изготовленные из композитных органических растворов и наночастиц, включающие два или более полупроводниковых материала в смешанном активном слое, к которым относятся: коллоидные квантовые точки, перовскиты, материалы на основе органических полупроводников, наночастиц и углеродных слоев. Рассмотрены структурные конфигурации приборов на их основе. Представлены возможные схемы переноса носителей заряда в перовскитных матрицах, показаны схемы распределения носителей заряда в композитных слоях на основе органических полупроводниковых соединений и наночастиц.

Быстрое развитие синтезируемых из растворов ИК-фотоприемников нового класса расширяет функциональные возможности классической фотоэлектроники за счет модификации свойств используемых органических материалов и гибкой настройки оптико-электронных характеристик. Предложены новые материалы, которые позволяют использовать передовые концепции систем ИК-детектирования, включая безпиксельную интеграцию с БИС считывания, различные механизмы усиления фотосигнала, облегченные конструкции, работу при повышенных температурах. Показаны перспективы применения изготовленных на основе органических полупроводниковых соединений фотоприемных устройств.

Ключевые слова: органические полупроводники (ОП, Organic Semiconductors, OSCs), перовскиты (Perovskites), наноразмерные частицы (Nanoparticles, NPs), коллоидные квантовые точки (Colloidal Quantum Dots, QDs), фотоприемное устройство (ФПУ).

DOI: 10.51368/2307-4469-2023-11-3-235-261

Введение

Фотоприемные устройства, преобразующие инфракрасное (ИК) излучение в электри-

ческий сигнал, являются основой многих применений, требующих обнаружения, распознавания и идентификации объектов в заданном спектральном диапазоне, включая космические исследования, экологию, биомедицину, промышленный контроль и многое другое. Современные коммерчески доступные ФПУ построены на основе неорганических полупроводниковых соединений, а их конструкция требует глубокого охлаждения и является весьма дорогостоящей.

При огромном многообразии уже созданных неорганических полупроводников и приборов на их основе происходит непрерывный поиск новых технологий и материалов с улучшенными характеристиками. Исследова-

Болтарь Константин Олегович^{1,2}, нач. НТК, д.ф.-м.н.
Яковлева Наталья Ивановна¹, гл.н.с., д.т.н.

¹ АО «НПО «Орион».

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

E-mail: orion@orion-ir.ru

² Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет).

Россия, 141701, Московская обл., г. Долгопрудный,
Институтский пер., 9.

Статья поступила в редакцию 28.04.2023

Принята к публикации 11.05.2023

© Болтарь К. О., Яковлева Н. И., 2023

ния наноразмерных материалов, работающих на квантовых эффектах, оказались крайне актуальными как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, поскольку такие материалы не только качественно отличаются от традиционных кристаллических структур, но и обладают уникальными характеристиками, что важно при создании принципиально новых приборов [1–4].

В последнее десятилетие в научной литературе появились многочисленные сообщения о разработках ФПУ на основе органических полупроводниковых соединений и растворов, содержащих в составе наноразмерные частицы или квантовые точки (Nanoparticles, NPs,

QDs) [5]. К ним относятся в первую очередь: коллоидные квантовые точки (ККТ, CQDs) [6, 7]; органические полупроводники (Organic Semiconductors; OSCs) [8–11]; перовскиты (Perovskites) [12, 13]; двумерные (2D) материалы (Графен и др.), обладающие фоточувствительностью в инфракрасной (ИК) области спектра.

На рис. 1 показаны примеры новых материалов и частиц: (а) нанокластеры золота; (б) 2D-материал – графен; (в) перовскиты с кубической и гексагональной решетками, (г) фуллерен C60; (д) наночастицы в растворе; (е) модель коллоидных квантовых точек; (ж) молекулярные модели органических полупроводников.

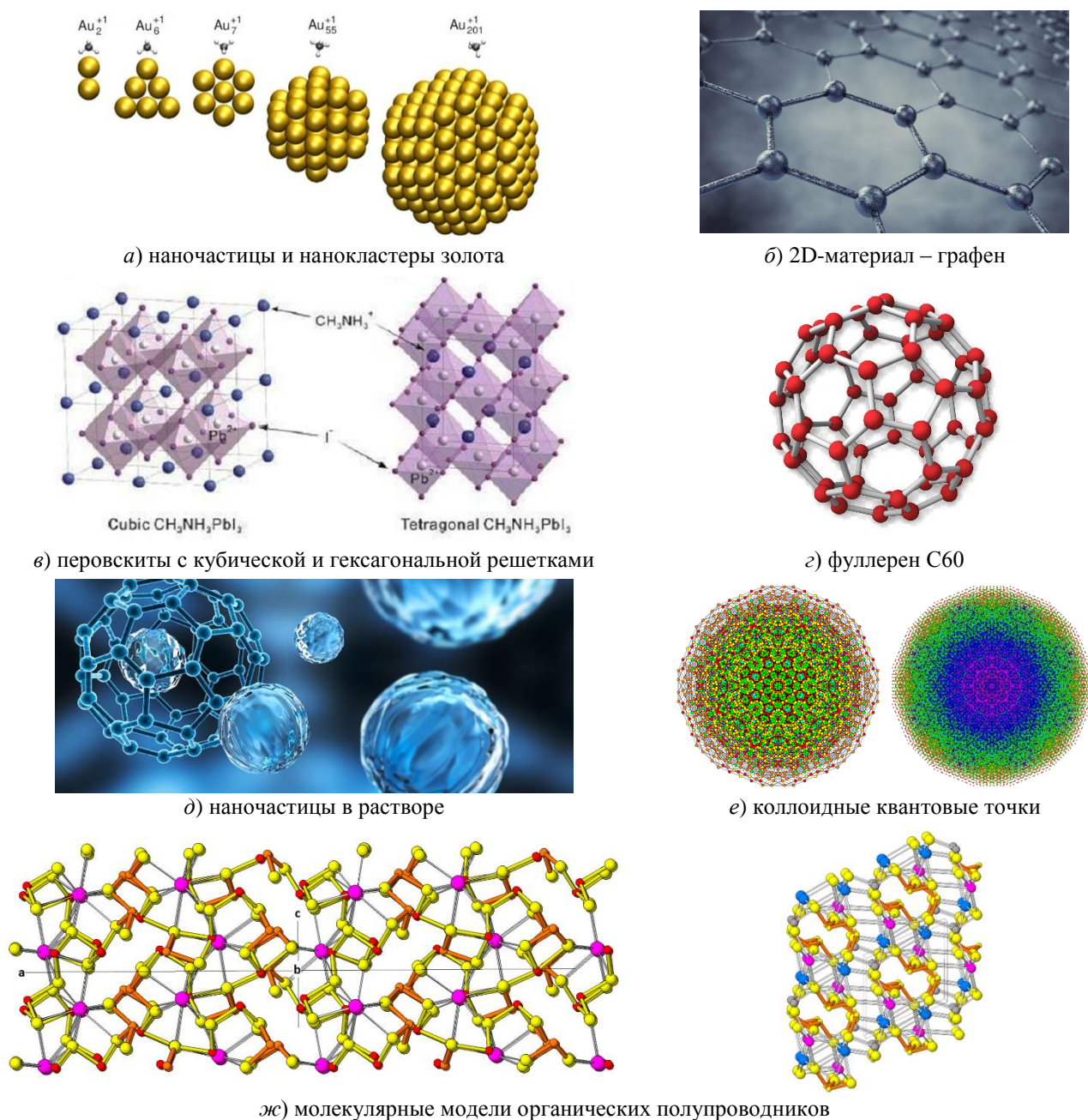
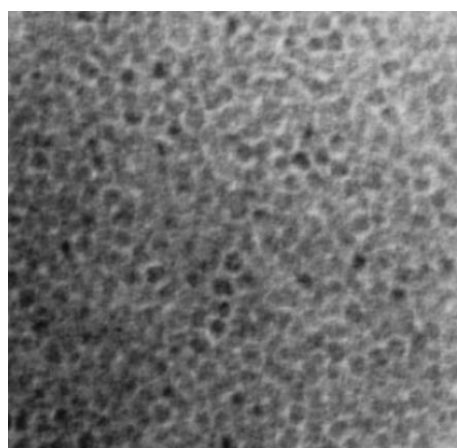


Рис. 1. Примеры наночастиц и органических полупроводниковых соединений

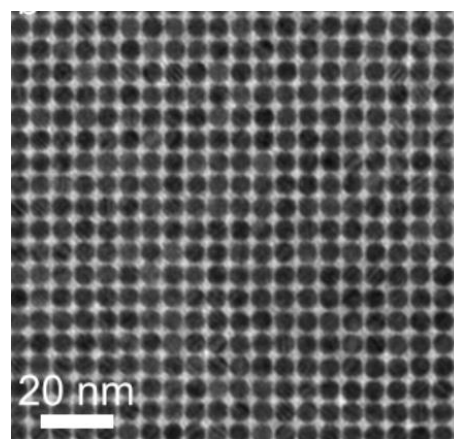
В широкой трактовке к наночастицам и нанокластерам можно отнести наноразмерные объекты (рис. 1а, д), отличающиеся формой и размерами: крупные молекулы органических макроциклических соединений; нековалентные макроциклические структуры (катенаны, ротаксаны, узлы); молекулы полимеров и дендримеров; фуллерены (рис. 1г), нанотрубки, наносферы, наноцилиндры, нановолокна, нанопроволоки, нанодиски, нанолуковицы в т. ч.; графен (рис. 1б), содержащий углеродные наноча-

стицы; всевозможные комбинации из нанотрубок и другие ансамбли из наночастиц.

Фоточувствительные элементы на основе коллоидных квантовых точек (ККТ) представляют собой структуры, содержащие слои из полупроводниковых наночастиц с гетеропереходом, размещенных в коллоидных растворах. На рис. 2а, б показаны неупорядоченные ККТ (рис. 2а) и упорядоченные ККТ, размещенные в ячейках из органического полупроводника (ОП) [14] (рис. 2б).



а) неупорядоченные ККТ



б) упорядоченные ККТ

Рис. 2. Изображения, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа: (а) неупорядоченные ККТ в растворе; (б) упорядоченные ККТ в ОП

К органическим полупроводниковым соединениям относятся твердые органические вещества, которые имеют (или приобретают под влиянием внешних воздействий) электронную или дырочную проводимость. Органические полупроводники существуют в виде монокристаллов, поликристаллических или аморфных порошков и пленок. Органические полупроводники условно разделяются на следующие классы: молекулярные кристаллы, комплексы с переносом зарядов, поли- π -сопряженные (полимерные, поликонъюгированные) и олигомерные цепочечные структуры. Примером органических полупроводников могут служить органические красители, ароматические соединения, полимеры с сопряженными связями, некоторые природные пигменты (хлорофилл, бета-каротин и др.), молекулярные комплексы с переносом заряда, а также ион-радикальные соли.

Существует несколько особенностей органических полупроводников, которые определяются молекулярным характером их

структуры и слабым межмолекулярным взаимодействием. В органических полупроводниках под действием внешнего излучения происходит образование носителей заряда, которые могут мигрировать по органическому соединению. Появление носителей заряда может быть связано: с распадом экситонов; с наличием дефектов и примесей; с влиянием поверхностных несовершенств, а также в связи с автоионизацией высоко возбужденных молекул. Наряду с зонным механизмом проводимости в органических полупроводниках осуществляется механизм прыжковой проводимости, при этом подвижность носителей заряда, как правило, крайне мала $\sim 1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и менее.

Гибридные органико-неорганические галогенидные перовскиты [15, 16] (рис. 1е) имеющие химическую формулу ABX_3 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$), считаются революционным материалом, осуществляющим преобразование излучения благодаря уникальным свойствам: встроенному механизму переноса но-

сителей заряда, малой дефектности и простоте обработки в химических растворах. По последним данным эффективность преобразования энергии (power conversion efficiency, PCE) в перовскитных полупроводниках (perovskite semiconductors, PSCs) составляет более 22,5 % [17], при этом считается, что перовскиты являются одними из самых быстроразвивающихся органо-неорганических соединений.

Таким образом, органические соединения и синтезированные на их основе материалы обладают чувствительностью в ИК-области спектра и преимуществами, заключающимися в простоте изготовления, работе при повышенных температурах, возможности настройки оптических и электрических свойств, механической гибкости, возможности растяжения и сжатия, дополнительно они монолитно совместимы с кремниевыми интегральными микросхемами. Благодаря перечисленным преимуществам, указанные материалы являются многообещающей альтернативой вакуумным фотоприемным устройствам на основе объемных полупроводниковых структур, требующих прецизионной гибридации с кремниевыми мультиплексорами и интеграции с дорогостоящими микрокриогенными системами.

Быстрое развитие синтезируемых из растворов ИК-фотоприемников нового класса расширяет функциональные возможности фотоелектроники за счет модификации свойств используемых материалов и настраиваемых оптико-электронных характеристик [18]. Новые материалы, пригодные для обнаружения в инфракрасном диапазоне, позволяют использовать передовые концепции, включая безпиксельное построение с высокими параметрами [19, 20], ловушечное фотоусиление [21, 22] и гибкие конструкции [23], встраиваемые в системы ИК-детектирования. Новые прогрессивные технологии ИК-детектирования чрезвычайно востребованы для решения задач как гражданского, так и специального назначения.

Наиболее распространены и исследуются многочисленными группами разработчиков следующие основные типы фотоелектронных приборов [24]: фотодиоды, фоторезисторы и фототранзисторы. Данные приборы имеют характерные достоинства и недостатки с точки зрения чувствительности, скорости откли-

ка, уровня шума и габаритов. В данной работе предпочтительно рассматриваются фотодиодные конструкции, которые широко распространены в ИК-фотосенсорике нового класса.

В работе представлены современные разработки в области создания органических материалов для ИК-ФПУ с высокими фотоэлектрическими параметрами, показаны схемы переноса заряда в сложных органических соединениях. В заключении обсуждаются текущие проблемы приборов на основе органических материалов и возможные пути решения.

1. Разработка новых материалов на основе органических растворов и наночастиц

Пленки ККТ собственной проводимости состоят из поглощающих излучение наночастиц, расположенных в непроводящем коллоидном растворе, поэтому передача носителей заряда в них возможна только в результате обмена между отдельными КТ, а обмен носителями заряда зависит от механизма взаимодействия и расстояния между квантовыми точками. Из-за существования барьера между ККТ подвижность носителей заряда крайне низка [25]. Кроме того, поверхностные дефекты из-за незавершенных связей в КТ приводят к нежелательной рекомбинации. В результате диффузионные длины носителей заряда в пленках ККТ составляют около десятка нанометров, что сильно ограничивает эффективность переноса и снижает параметры.

Для преодоления указанных недостатков интенсивно изучаются и разрабатываются различные стратегии смешивания КТ с наноматериалами для улучшения переноса носителей заряда. В соответствии с типом получаемого нанокompозита смешанные совместно с ККТ материалы подразделяются на: металл-галогенные перовскиты (МПП, МНPs), органические полупроводники (ОП) и дополнительно синтезированные наночастицы (НЧ).

1.1. Композитные материалы на основе металл-галогенных перовскитов (МНPs)

В последние годы сообщалось о нескольких работах по применению металл-галогенных перовскитов (МНPs) в ИК-фотоприемниках. Благодаря повышенной подвиж-

ности носителей заряда и высокому коэффициенту поглощения [26] применение металлгалогенных перовскитов перспективно для решения многих задач, поэтому такие композиты потенциально могут стать основой высокопроизводительных, гибких и недорогих ИК-фотоприемников.

Перовскитные полупроводники обладают низкой энергией связи экситонов и высокой подвижностью носителей заряда [27], при этом они легко обрабатываются растворами [28, 29], что важно для изготовления ФПУ большой площади, содержащих в составе фоточувствительные матрицы и кремниевые БИС считывания. ФПУ на основе перовскитных материалов детектируют излучение в широкой области спектра [30, 31]: от рентгеновского до терагерцового диапазонов.

Перовскитные материалы в соответствии с формулой ABX_3 , содержат: «А» – органические катионы, такие как метиламоний [32] ($CH_3NH_3^+$), формамидий [33] ($NH=CHNH_3^+$) (FA) или фениламоний [34] ($C_6H_5NH_3^+$), неорганические катионы [35] такие, как Cs^+ или Rb^+ ; «В» заменяет в формуле катионы тяжелых металлов, такие как Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} [36] и «Х»-галогенидные анионы, такие как I^- , Cl^- или Br^- [37] (см. рис. 1б). Модифицируя компоненты перовскита, можно настраивать спектральный диапазон его поглощения и оптико-электрические свойства [38, 39]. Например, оптическая ширина запрещенной зоны перовскита может быть изменена от 1,48 эВ до 1,57 эВ или до 1,73 эВ выбором различных соединений: $FAPbI_3$, $MAPbI_3$ и $CsPbI_3$ [40]. При замене галогенид-иона с иодидом (I) на бром (Br) материалы изменяют цвет фотолюминесценции, а ширина запрещенной зоны увеличивается с 1,57 эВ ($MAPbI_3$) до 2,2 эВ ($MAPbBr_3$) [41].

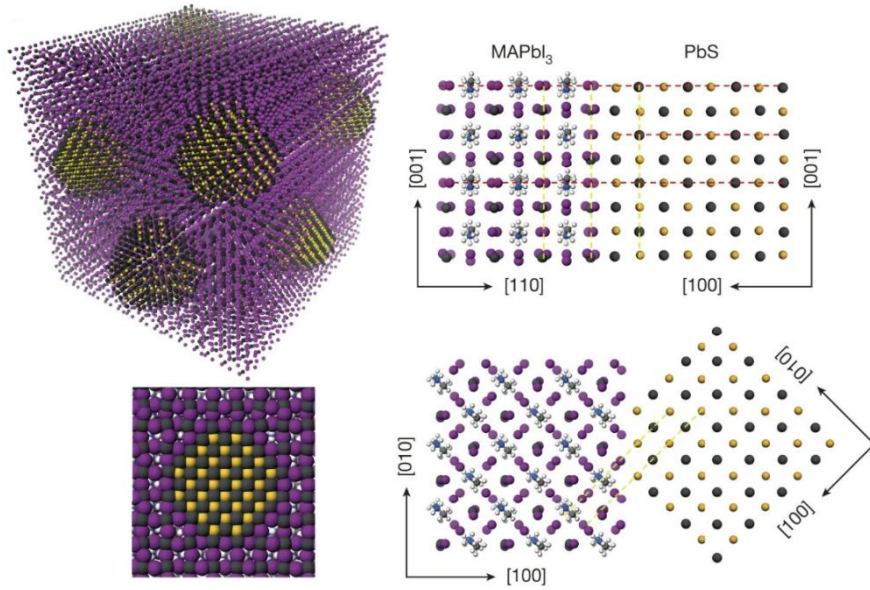
Разработана стратегия интеграции металлгалогенных перовскитов с коллоидными квантовыми точками (МГП/ККТ, МНPs/CQDs), основанная на процессе обмена жидкими лигандами, с получением материала квантовых точек в перовските (quantumdots-in-perovskite, QDiP), которая способствовала дальнейшему совершенствованию гибридных нанокомпозитов [42]. В результате сочетания материалов CH_3NH_3I (MAI) и PbI_2 и обмена жидкими лигандами получился высококачественный пе-

ровскитный материал, сочетающий преимущества органического перовскита и квантовых точек (МНPs/CQDs(PbS)). На основе разработанного метода синтеза получены интегрированные структуры МНPs/CQDs(PbS) с различными типами перовскитных материалов, такими как: $MAPbI_3$, BA_2PbI_4 и $CsPbBr_3$ [43–45]. В композитных пленках МНPs/CQDs квантовые точки отвечают за поглощение ИК-излучения и генерацию фотонесителей, а металлгалогенные перовскиты МНPs отвечают за перенос фотонесителей заряда, при этом сочетании МНPs/CQDs образует объемный гетеропереход I типа [46].

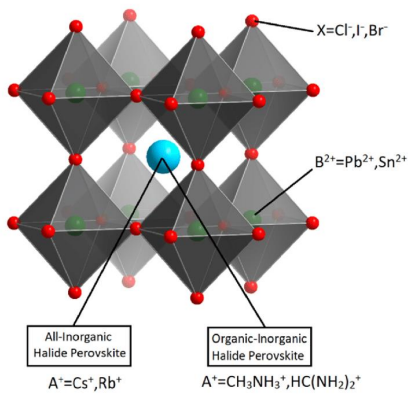
На рис. 3 показана кристаллическая структура перовскитного материала. Данный перовскитный полупроводник содержит встроенные в кристаллическую структуру квантовые точки PbS (рис. 3а). При повышенной температуре он обладает кубической структурой и переходит в тетрагональную структуру при температуре, близкой к комнатной [47]. На рис. 3б показана кристаллическая решетка перовскита MAI (метиламоний-иодид) со встроенными неорганическими наночастицами (Cl^- , Br^-), на рис. 3в – инверсная структура фотодиода с планарным гетеропереходом на основе структуры Donor (Перовскит- $CH_3NH_3PbI_3$)/Acceptor($C60$).

Для построения фотодиодного элемента наиболее часто используются две конфигурации на основе перовскитных материалов: *p-i-n* и *n-i-p*, схематично показанные на рис. 4а, в; зонные диаграммы и механизмы транспорта носителей заряда в каждой из них представлены на рис. 4б, г.

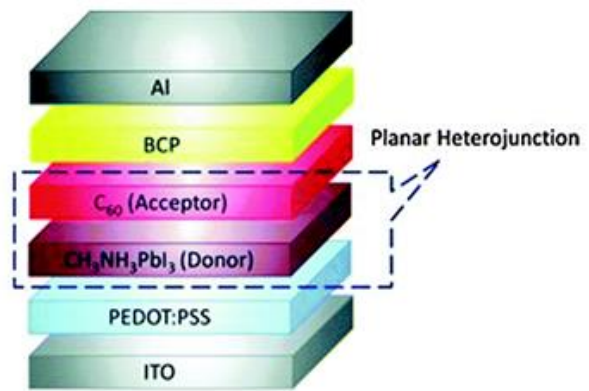
Нормальная конфигурация прибора содержит слой FTO (легированный фтором оксид олова) / compact- TiO_2 (компактный оксид титана) / mesoporous- TiO_2 (мезопористый оксид титана) / perovskite (перовскит) / Spiro-MeOTAD (НТМ, материал, проводящий дырки) / Au (контактный слой золота), в то время как инверсная конфигурация содержит ITO (легированный иодом оксид олова) / PEDOT:PSS (проводящий дырки слой поли-3,4-этилендиокситиофен с полистиролсульфонатом) / perovskite (слой перовскита) / PCBM (проводящий электроны слой [6,6]-метиловый эфир фенилC61-масляной кислоты) / Al (контактный алюминиевый слой).



а) модель органического перовскита MAPbI₃ (метиламоний плумбум индий-3) со встроенными квантовыми точками PbS



б) кристаллическая решетка перовскита MAI (метиламоний-индий) со встроенными неорганическими наночастицами (Cl⁻, Br⁻)

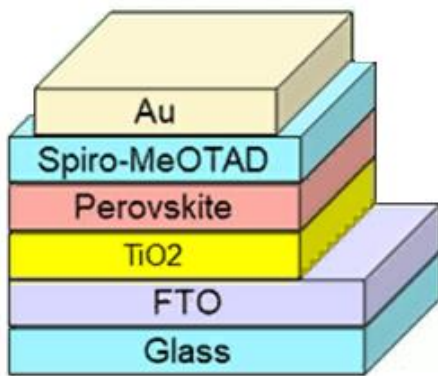


в) инверсная структура фотодиода с планарным гетеропереходом на основе Donor(Перовскит-CH₃NH₃PbI₃) / Acceptor(C60)

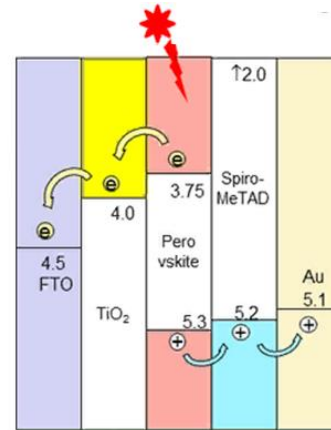
Рис. 3. Модель перовскита MAPbI₃ со встроенными квантовыми точками PbS, кубическая перовскитная решетка со встроенными неорганическими наночастицами и структура фотодиода с планарным гетеропереходом

Излучение падает со стороны подложки и поглощается в перовскитной области, при этом генерируются носители заряда: дырки и электроны. Представленные приборные структуры функционируют при подаче напряжения смещения на контакты. В качестве прозрачного проводящего оксидного слоя (TCO) возможно использовать либо легированный фтором оксид олова (FTO) (*p-i-n*-конфигурация фотодиода, см. рис. 4а), либо легированный индием оксид олова (ITO) (*n-i-p*-конфигурация фотодиода, см. рис. 4в). Оксидный слой наносится на подложку, про-

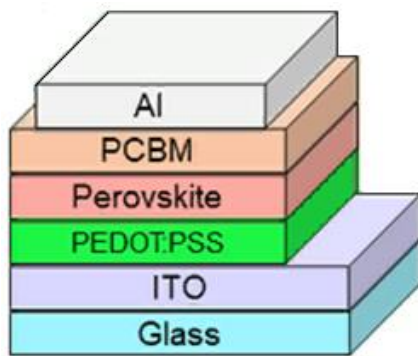
зрачную для падающего излучения, легированный слой оксида олова является анодом. Слой металла с противоположной стороны прибора (Au(Ag) или Al, см. рис. 4а, в) является катодом. В процессе работы фотогенерированные электроны и дырки разделяются встроенным полем *p-n*-перехода, электроны инжектируются в слой, проводящий электроны (ETM), дырки транспортируются через слой, проводящий дырки (HTM), затем носители заряда собираются на противоположных по знаку контактах и попадают во внешнюю цепь, где формируют фототок.



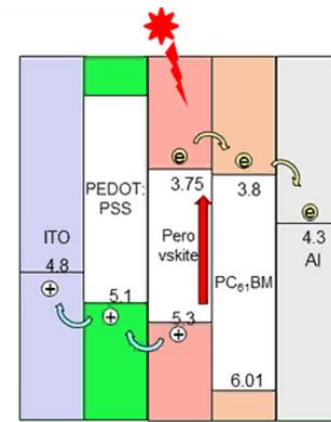
а) *p-i-n*-конфигурация (нормальная конфигурация) фотодиода на основе перовскита



б) зонная диаграмма и механизм транспорта носителей заряда в *p-i-n*-конфигурации



в) *n-i-p*-конфигурация (инверсная конфигурация) фотодиода на основе перовскита

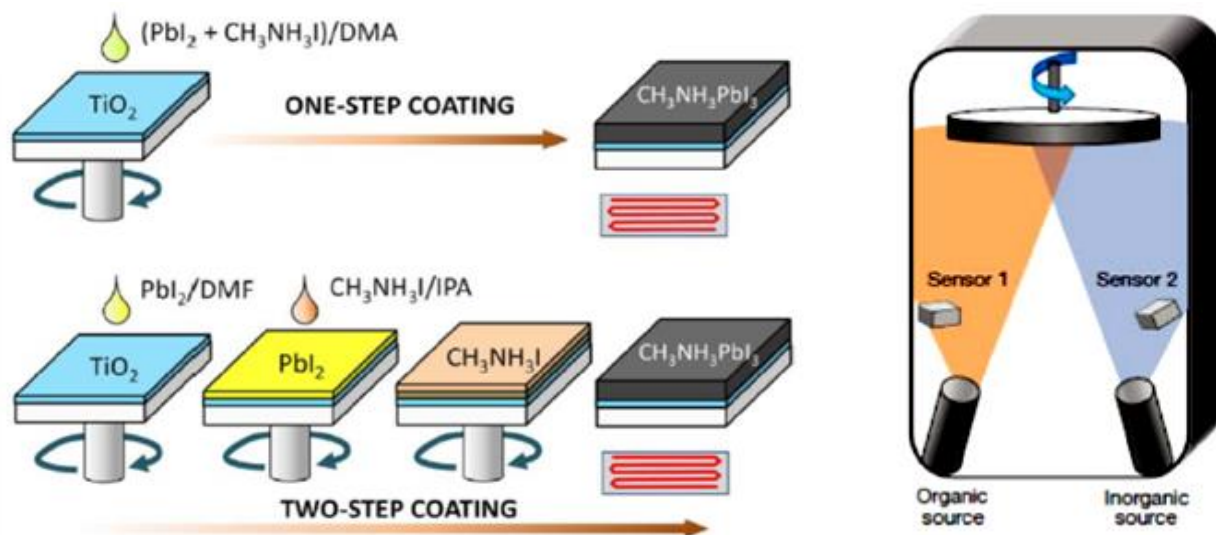


г) зонная диаграмма и механизм транспорта носителей заряда в *n-i-p*-конфигурации

Рис. 4. Нормальная и инверсная фотодиодные структуры на основе перовскитного материала, излучение падает со стороны подложки: (а) нормальная *p-i-n*-структура; (б) инверсная *n-i-p*-структура; (в) зонная диаграмма нормальной *p-i-n*-структуры и транспорт носителей заряда; (г) зонная диаграмма инверсной *n-i-p*-структуры и транспорт носителей заряда

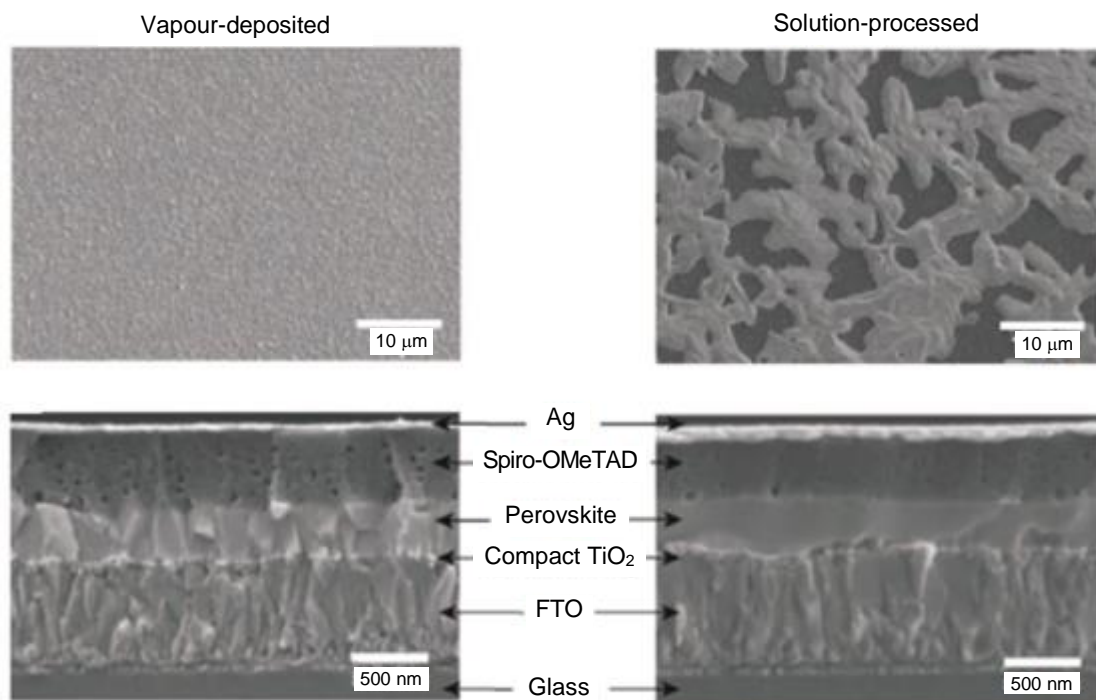
Параметры перовскитных устройств зависят от многих факторов, таких как: эффективность преобразования мощности (PCE), качества, повторяемости и стабильности технологических процессов, эксплуатации в условиях воздействующих факторов. Используемый большинством исследователей перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ определяет основные характеристики устройства, поэтому процесс его изготовления считается критическим. В лабораторных условиях перовскит формируется

либо одностадийным, либо последовательным двухстадийным методом спин-коутинга (spin-coating) [48] (рис. 5а). Возможны другие методы нанесения перовскитного материала из раствора или методом термического распыления [49], как показано на рис. 5б. На рис. 5в представлены SEM-изображения, вид сверху и поперечное сечение двух конфигураций приборов, изготовленных методами осаждения из паровой фазы (слева) и нанесения из раствора (справа).



а) одностадийный и двухстадийный методы нанесения перовскита методом спин-коутинга

б) метод распыления



в) вид сверху и поперечное сечение двух конфигураций приборов, изготовленных методами осаждения из паровой фазы (слева) и нанесения из раствора (справа)

Рис. 5. Методы нанесения перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и фоточувствительные структуры на его основе: (а) одностадийный и двухстадийный методы нанесения методом «spin-coating»; (б) система термического испарения с двумя источниками осаждения перовскитного слоя; (в) SEM-изображения, вид сверху и поперечное сечение двух конфигураций приборов, изготовленных методами осаждения из паровой фазы (слева) и нанесения из раствора (справа)

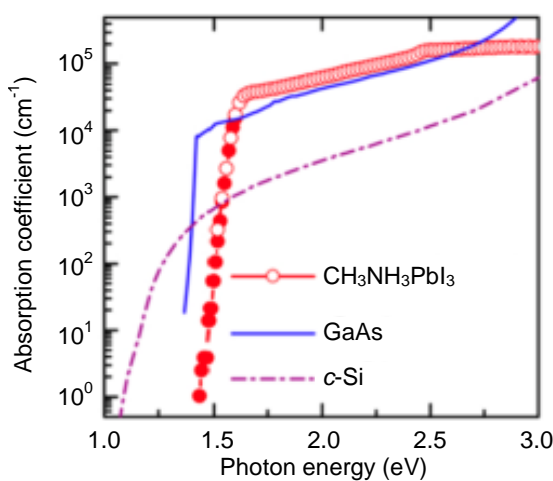
Получено, что при одностадийном нанесении методом «spin-coating» [50] образуются мелкие и неоднородные кристаллы. При последовательном двухстадийном способе нанесения на мезапористый TiO_2 пленок PbI_2 с по-

следующим отжигом и нанесением из раствора метиламмония (MAI) в 2-пропанол с последующим отжигом размер кристаллов перовскита регулируется размером пор TiO_2 , что инициирует образование небольших кристал-

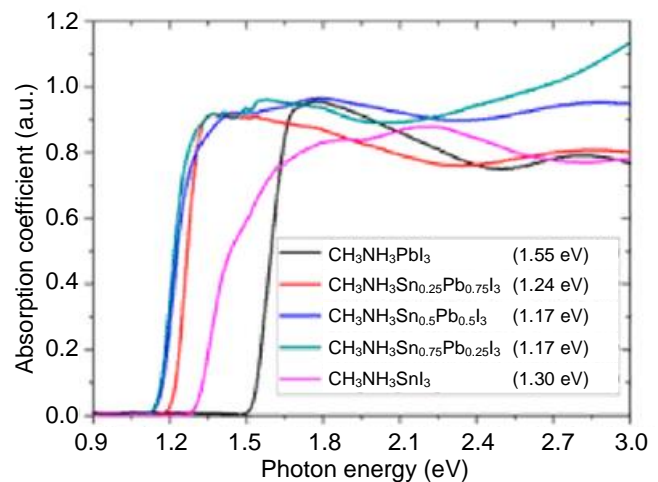
лов перовскита. При двухстадийном нанесении слой TiO_2 полностью покрывался слоем перовскита, в то время как одностадийный метод приводил к неполному покрытию и неконтролируемому изменению морфологии, ухудшающему характеристики приборов. Параметры приборов дополнительно зависели от качества применяемых растворителей и антирастворителей (толуол, хлорбензол, эфиры, трифтортолуол), увеличивающих гетерогенное образование зародышей за счет создания мгновенного локального пересыщения на подложке при получении конечной структуры

перовскита. Высокий коэффициент преобразования падающего излучения в энергию РСЕ получен именно для структуры на основе перовскита MAPbI_3 , он составил более 20 % [51] при ширине запрещенной зоны около 1,55 эВ.

Наиболее часто используемый перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ демонстрирует высокий коэффициент поглощения в видимой области спектра и резкий край характеристики поглощения, как показано на рис. 6а [52]. На рис. 6б показаны характеристики поглощения перовскитных материалов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ в зависимости от состава и соотношения металлов Pb и Sn.



а) коэффициент поглощения перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ по сравнению с характеристиками поглощения неорганических материалов GaAs и c-Si



б) характеристики поглощения перовскитных материалов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ в зависимости от состава и соотношения состава металлов Pb и Sn

Рис. 6. Поглощение перовскитных материалов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$

Высокий коэффициент поглощения позволяет уменьшить толщину активного слоя устройства по сравнению с ФПУ на основе неорганических материалов GaAs и c-Si. Резкий край поглощения указывает на хорошо упорядоченную микроструктуру с низкой концентрацией ловушек, что способствует быстрому переносу носителей заряда. Низкая плотность ловушек в поликристаллических перовскитах потенциально может привести к снижению шума по сравнению с другими органическими соединениями, представленными в данной статье.

На рис. 7 показаны зонные диаграммы перовскитов, уровни энергии в зонной диаграмме которых ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$) изменяют положение в зависимости от состава и соотношения металлов Pb и Sn.

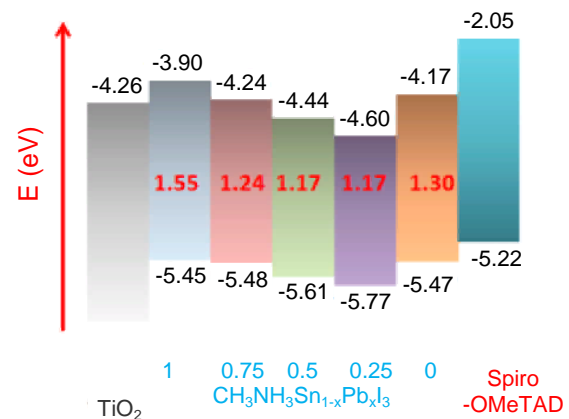


Рис. 7. Энергетические уровни зонной структуры перовскитных материалов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ в зависимости от состава и соотношения металлов Pb и Sn [53]

Выбор материалов для построения слоев, проводящих электроны – ЕТМ и дырки – НТМ

также имеет большое значение с точки зрения достижения высоких характеристик ФПУ на основе перовскитов. В нормальной конфигурации меза-пористый слой оксида титана TiO_2 осаждается на компактный слой TiO_2 и служит областью, проводящей электроны ЕТМ и блокирующей дырки. В инверсной конфигурации слой, проводящий электроны ЕТМ изготавливается на основе оксидного слоя, по выбору разработчика: ZnO , SnO_2 , SiO_2 , ZrO_2 или на основе органического материала, например, метилового эфира фенол-С61-масляной кислоты (РСВМ) или бисаддукта индена С60 (ICBA) [54]. На сегодняшний день наиболее часто в качестве слоя, проводящего электроны, используется мезопористый оксид титана TiO_2 . Толщина, размер пор, их плотность меза-пористого TiO_2 являются важными параметрами, которые контролируются.

Слой, проводящий дырки НТМ, играет ключевую роль при построении приборов на основе перовскитов, которая заключается в сборе и транспортировании дырок из валентной зоны перовскитного слоя в металлический контактный слой (катод), защите перовскита и минимизации рекомбинации носителей заряда. Эффективность транспортирования дырок через слой НТМ зависит от следующих факторов:

- расположения энергетического уровня «НОМО» слоя НТМ, который должен располагаться немного выше валентной зоны перовскита для беспрепятственного переноса дырок к контакту и блокировки электронов;
- обеспечения высокой подвижности и проводимости дырок;
- обеспечения высокой термической и фотохимической стабильности при обработке растворами.

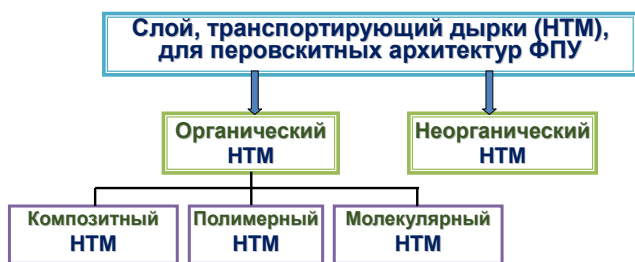
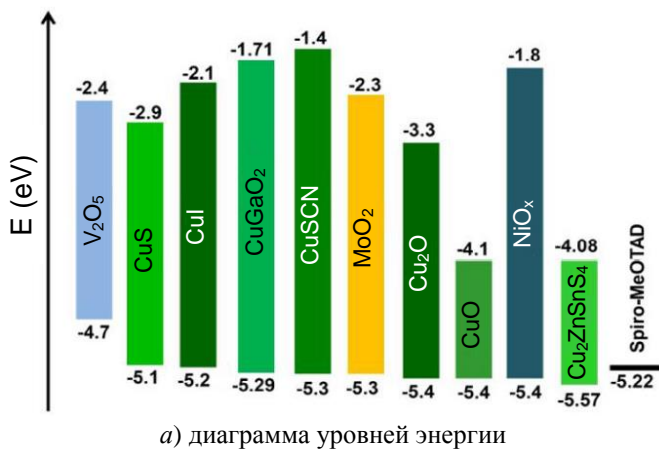


Рис. 8. Схема выбора материала для эффективного переноса дырок (hole transporting material, НТМ) в перовскитных полупроводниковых структурах

Разработаны и оптимизированы различные слои переноса дырок, поскольку данный материал может быть, как неорганическим, так и органическим. В органических НТМ возможно использование сопряженных полимеров, координационных соединений и низкомолекулярных растворов, как показано на диаграмме рис. 8.

Преимущества и недостатки некоторых наиболее распространенных материалов НТМ рассмотрим более подробно. Неорганические полупроводники p -типа получили широкое развитие в качестве НТМ благодаря широкой зонной прямозонной диаграмме, высокой внутренней стабильности, высокой подвижности дырок, хорошему оптическому пропусканию, низкой стоимости и технологичности [55, 56]. Кроме того, неорганические материалы более стабильны, чем органические в случае работы при высокой температуре или влажности. К настоящему моменту изучены и применяются в PSCs-структурах различные неорганические НТМ, такие как медь-содержащие соединения [57–59]: CuI , CuO_x , CuSCN , CuS , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; оксиды никеля (NiO_x) [60]; материалы на основе углерода [61] (т. е. графен, углеродные нанотрубки и нанографен); оксиды переходных металлов (CoO_x , VO_x , WO_3 и MoO_x); гибридные НТМs [62, 63] (органонеорганические композитные НТМs с квантовыми точками [64]). Диаграмма энергетических уровней типичных неорганических НТМ и подвижности носителей заряда в таких материалах показаны на рис. 9.

Из данных, представленных на рис. 9 следует, что неорганические НТМs нуждаются в оптимизации для улучшения параметров и стабильности PSCs. Для правильного выбора материала необходимо зонную диаграмму неорганического НТМ настроить таким образом, чтобы совместить валентную зону НТМ с валентной зоной слоя перовскита. Особое внимание уделяется интерфейсу НТМ/PSC, в частности необходима пассивация дефектов в области интерфейса. Имеют важное значение кристаллическая ориентация и методы осаждения с целью получения однородного, недефектного слоя НТМs, не воздействующего со слоем перовскита.



а) диаграмма уровней энергии

Материал (НТМ)	Подвижность дырок, см ² /(В·с)
Spiro-MeOTAD	4×10 ⁻⁵
Cu ₂ ZnSnS ₄	6–30
Cu ₂ O	100
CuO	0,129
CuSCN	0,01–0,1
CuAlO ₂	3,6
CuCrO ₂	7,7
CuGaO ₂	0,01–10

б) подвижность дырок в некоторых неорганических НТМs по сравнению с материалом Spiro-MeOTAD

Рис. 9. Диаграмма уровней энергии неорганических материалов и подвижность дырок по сравнению с органическим материалом Spiro-MeOTAD: (а) диаграмма уровней энергии неорганических материалов НТМs; (б) подвижность дырок в некоторых неорганических НТМs

Органические НТМs должны изготавливаться простыми методами синтеза и поддаваться химической обработке. Они должны обладать оптической прозрачностью в заданном диапазоне спектра, находиться в аморфном состоянии, чтобы избежать кристаллизации при обработке в температурных условиях выше 100 °С. Дырки в слое НТМ должны иметь достаточную подвижность (> 1 см²/В·с), чтобы избежать нежелательной рекомбинации носителей заряда, ухудшающей параметры прибора. Наилучшие характеристики достигнуты у приборной структуры на основе перовскита CH₃NH₃PbI₃, у которого в качестве НТМ *p*-типа используется слой Spiro-MeOTAD [65].

Органический материал Spiro-MeOTAD является одним из наиболее часто применяемых материалов, проводящего дырки НТМ. Он сохраняет аморфную структуру до ~ 120 °С, т. е. имеет высокую температуру кристаллообразования ($T \sim 125$ °С), обеспечивает гладкую морфологию, электрохимическую стабильность и оптическую прозрачность, дополнительно данный НТМ гасит излучение перовскита, демонстрируя эффективный перенос дырок и уменьшение рекомбинации носителей заряда.

На рис. 10 показаны: (а) химическая формула материала Spiro-MeOTAD; (б) ВАХ фото диода (ФД) со структурой, показанной рис. 10г; (в) спектры стационарной фотолюминесценции (ФЛ) для слоев MAPbI₃, MAPbI₃/CIGSSe

(сульфоселенида индия-галлия меди) и MAPbI₃/Spiro-MeOTAD, нанесенных на подложки с нанесенными оксидными пленками фтор-олово и титана (FTO/bl-TiO₂/mpTiO₂).

Материал Spiro-MeOTAD имеет свои, довольно существенные недостатки: низкая подвижность дырок и малая проводимость: ($\mu_p = 1,67 \times 10^{-5}$ см²·(В·с)⁻¹ и $\sigma = 3,54 \times 10^{-7}$ (Ом·см)⁻¹) [66]. Для устранения указанных недостатков слой Spiro-MeOTAD окисляют и легируют, чтобы увеличить подвижность дырок и проводимость носителей заряда, таким образом улучшая характеристики всей приборной структуры. С другой стороны, используемые при обработке гигроскопичные легирующие добавки способствуют проникновению воздуха или водяного пара, поэтому добавки могут стать причиной деградации прибора [67]. Угол соприкосновения пленки Spiro-MeOTAD с предыдущим слоем составляет ~ 70°, что свидетельствует о низкой гидрофобности, которая влияет на проникновение водяных паров в слой перовскита. Выявленные недостатки органического материала Spiro-MeOTAD заставили разработчиков искать другие варианты НТМs, например, такие как: P₃HT (поли-3-гексилтиофен) и РТАА (политриариламин, polytriarylamine). Они оказались не столь экономичными и эффективными, поэтому поиск новых материалов НТМs, проводящих дырки, входящих в состав PSCs-структуры, до сих пор остается актуальной задачей.

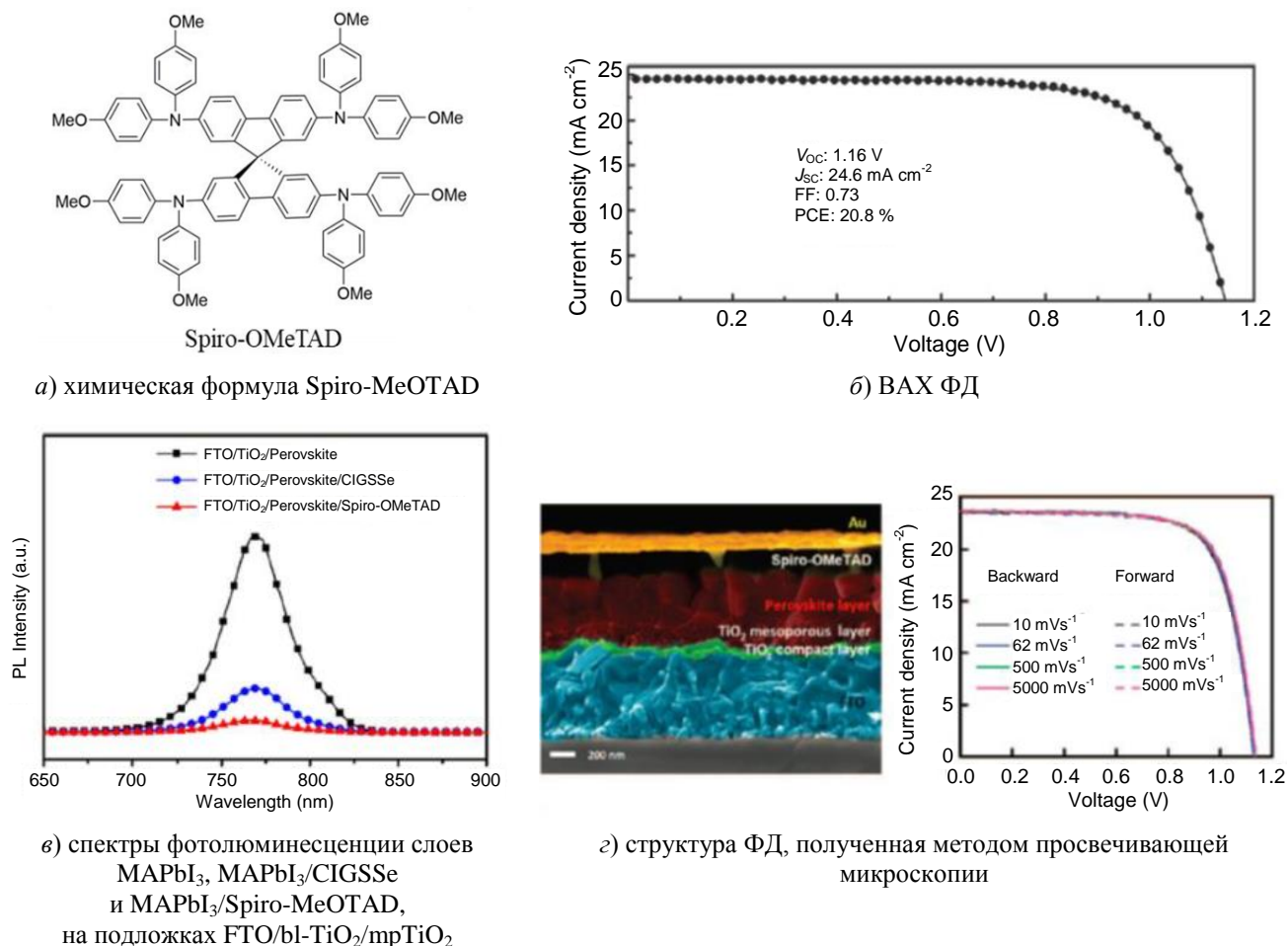


Рис. 10. Параметры органического материала *p*-Spiro-MeOTAD, характеристики нормальной фотодиодной структуры, фотодиод в поперечном сечении со слоем Spiro-MeOTAD в качестве НТМ

Большинство фотоприемников на основе перовскитов, будь то тонкие пленки или монокристаллы, в настоящий момент ограничены областью ближнего (NIR) ИК диапазона спектра. Чтобы расширить спектральный диапазон в длинноволновую область перовскиты (MHPs) интегрируются с ККТ различного типа с целью получения нанокомпозитов MHPs/CQDs, в которых преимущества высокой подвижности носителей заряда в MHPs сочетаются с эффективным поглощением ИК-излучения в CQDs.

В настоящее время исследования перовскитных устройств сосредоточены на улучшении фотоотклика с длинами волн ≥ 800 нм, но имеются отдельные работы, которые показывают возможность расширения спектральной чувствительности в длинноволновый диапазон. Замена катионов двухвалентных металлов Pb на Sn приводит к настраиваемым профилям поглощения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$, поскольку увеличение отношения Sn к Pb (параметра x)

уменьшает запрещенную зону материалов [68, 69]. Помимо катионов металлов, изменение галогенидных анионов в $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$ с I на Br также расширяет характеристику спектральной чувствительности до 950 нм, как показано на рис. 11 [70].

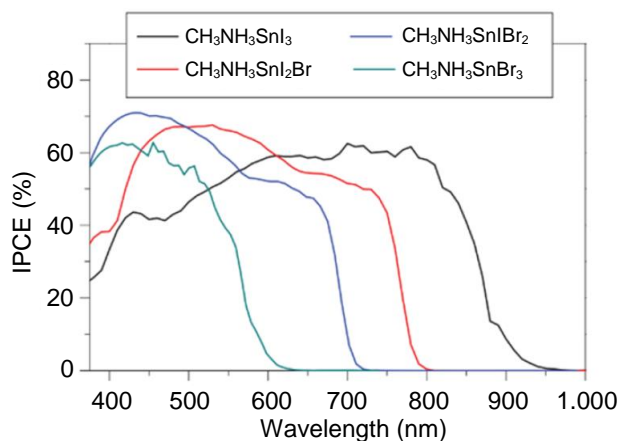


Рис. 11. Спектральные характеристики fotocувствительности наиболее часто используемых перовскитов с формулой $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$

В 2014 году применены обработанные раствором тонкие пленки перовскита с молекулами свинца при изготовлении ФПУ ближнего ИК диапазона спектра, длина волны фотоотклика достигла 800 нм, а обнаружительная способность составила $\sim 10^{14}$ Джонс [71]. В 2016 году сообщалось о фотоприемнике на основе нанопроволок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, который имел высокую обнаружительную способность D^* в ближней ИК-области спектра [72]. В 2021 году разработчики применили перовскит, смешанный с наночастицами олова и

свинца (Sn–Pb) [73, 74], в результате чего удалось увеличить длину волны фотоотклика до 1 000 нм, дополнительно обнаружено, что субзонные ловушки (ловушки между подзонами, sub-bandgap) в органических галоидных перовскитах могут использоваться для детектирования ИК-излучения [75] и расширения спектрального диапазона.

В таблице 1 представлены фоточувствительные приборы (PC – фоторезисторы, PD – фотодиоды), изготовленные на основе перовскитов с длиной волны порядка 800 нм и более.

Таблица 1

Absorption materials	Structure	Type	Features	Spectral range (μm)	Responsivity (A W^{-1})	Detectivity (Jones)	LDR (dB)	Noise ($\text{A Hz}^{-0.5}$)	Rise time/ fall time	Year/ Ref #
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{QDs}/\text{TiO}_2/\text{NTs}$	Bilayer	PC	Perovskite QDs/ TiO_2 NTs bilayer heterostructure, flexible	0.3–0.85	1.3 at 350 nm, 0.2 at 700 nm	2.5×10^{12} at 350 nm, 3.8×10^{11} at 700 nm	–	–	2/1 s at 350 nm, 7/4 s at 700 nm	2017/ [76]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{C8BTBT}$	Bilayer	PC	Perovskite/ organic heterojunction; Stable in ambient	0.35–0.8	24,8 at 532 nm	7.7×10^{12} at 532 nm	–	–	4.0/5.8 ms	2017/ [77]
$(\text{Cs}_{0.06}\text{FA}_{0.79}\text{MA}_{0.15})\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$	Single layer	PC	Plasmonic nanoantenna to improve NIR detection	0.5–0.8	0.12 at 785 nm	1.5×10^{12} at 785 nm	–	–	49/27 ms	2020/ [78]
FASnI_3	Single layer	PC	Lead free, pdoping nature, flexible	0.35–1.05	10^5 at 685 nm	1.9×10^{12} at 685 nm	–	4×10^{-10} at 1 Hz	180/360 s	2019/ [79]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystal	Single layer	PD	Single crystal prepared from solutions; Selfpowered mode due to the asymmetric electrodes	0.37–0.83	0.24 at 808 nm	–	–	–	71/112 us	2016/ [80]
FAPbI_3	Single layer	PD	Simultaneously light detection and emission	0.3–0.85	-0.2 at 450 nm	2×10^{12} at 804 nm	148	10^{-11} at 10 Hz	Fall time ~ 3.9 ns	2020/ [81]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CdS}$	Hybrid layer	PD	Self-powered CdS/perovskite hybrid	0.35–0.85	0.48 at 700 nm	2.1×10^{13} at 700 nm	–	–	0.54/2.21 ns	2019/ [82]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Single layer	PD	Nanoimprinted interlayer	0.3–0.8	~ 0.4 at 750 nm	2×10^{12} at 750 nm	–	–	Fall time 0.8 us	2019/ [83]
$\text{MA}_{0.5}\text{FA}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$	Single layer	PD	Tin based perovskite with longer photoresponse	0.35–1.1	~ 0.2 at 950 nm	$> 10^{12}$ from 800 to 970 nm	–	$\sim 10^{-12}$ at 0.8 Hz	–	2017/ [84]
$\text{MA}_{0.975}\text{Rb}_{0.025}\text{Pb}_{0.35}\text{Sn}_{0.65}\text{I}_3$	Single layer	PD	Rubidium enables increased crystallinity	0.3–1.1	0.4 at 910 nm	$> 10^{12}$ from 340 to 1000 nm	110	$\sim 3 \times 10^{-14}$ at 100 Hz	40/468 ns	2018/ [85]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Single layer	PD	Ultra-broad photoresponse	UV–THz	~ 100 at 405 nm, 0.1 at 118 nm	$\sim 10^{10}$ at 405 nm, $\sim 10^8$ at 118 nm	–	–	76/126 ns	2020/ [86]

1.2. Композитные материалы на основе органических полупроводников

В отличие от неорганических полупроводников, системы из органических и полимерных материалов представляют собой сложную смесь структурных и энергетических неоднородностей, что усложняет рациональное проектирование и оставляет много открытых вопросов, касающихся контроля запрещенной зоны, контроля низких значениях энергии и изучения фундаментальных физических явлений, необходимых для проектирования и реализация новых ИК-устройств и их функционирования [87].

Сопряженные полимеры (conjugated polymers, CPs) стали ведущей платформой в производстве органических ИК-материалов, в то время как контроль запрещенной зоны CPs при очень низких энергиях остается не до конца решенной проблемой, в связи с чем, необходимы правила проектирования, которые связывают химические, электронные и структурные свойства материалов, а также проведение исследований корреляции неоднородностей с энергетическим беспорядком [88–90]. Преимуществами CPs являются интенсивные полосы поглощения и высокая мощность осцилляторов, превосходящие подобные особенности неорганических полупроводников и обеспечивающие высокий коэффициент поглощения в тонкопленочных устройствах.

Для настройки запрещенной зоны ОП применяются различные стратегии молекулярной инженерии. Донорно-акцепторные (DA) CPs, состоящие из чередующихся богатых электронами (донорных) и бедных электронами (акцепторных) строительных блоков, в настоящее время являются доминирующим классом для данных высокоэффективных материалов [91, 92]. Комбинация чередующихся донорных (push) и акцепторных (pull) строительных блоков приводит к гибридизации молекулярных орбиталей HOMO и LUMO, что делает возможным прямые внутримолекулярные переходы с переносом носителей заряда (см. рис. 15, 16, 17) [93, 94]. Композитные материалы на основе органических полупроводников также хорошо сочетаются с квантовыми

точками, при этом устройства на основе ККТ/ОП характеризуются низким темновым током вследствие невысокой собственной концентрации носителей заряда в органических полупроводниках [95].

Исследователи группы Сарджента [96] смешали CQDs(PbS) с поли(2-метокси-5-(этилгексилокси)-1,4-фениленвинилоном) (МЕН-PPV) и применили данный композит в ИК-фотоприемниках. Внутренняя квантовая эффективность устройства составила $\approx 5 \times 10^{-6} - 10^{-5}$ Кулон/Фотон при подаче напряжения смещения ~ 5 В. Дополнительно ККТ комбинируются и с другими органическими материалами, такими как фуллерен [97], [6,6]-метиловый эфир фенилС61-масляной кислоты (PCBM) [98, 99], поли(3-гексилтиофен) (P3HT), поли(N-винилкарбазол) (PVK), [100] многостенные углеродные нанотрубки (MWCNTs) [101] и графен [102].

Как упоминалось выше, темновой ток фотоприемников на основе ККТ/ОП чрезвычайно низок из-за малой собственной концентрации носителей в органических полупроводниках, что выгодно для достижения высокой обнаружительной способности. Темновой ток фоторезистора на основе CQD(PbS)/PCBM составил менее 10^{-9} А, фототок приближался к значению $\sim 5 \times 10^{-6}$ А, что обеспечило высокие параметры прибора. Несмотря на то, что большинство фотоприемников на основе органических полупроводников работают в видимой области спектра, усовершенствование конструкции материалов расширяет их функционирование в ИК диапазоне спектра (NIR-SWIR) [103]. В таблице 2 представлены параметры фотоприемников (фоторезисторов и фотодиодов), изготовленных на основе органических полупроводниковых соединений.

Как представлено в таблице 2 достигнутые максимальные значения обнаружительной способности ФПУ на основе органических соединений превышают $D^* \sim 10^{13}$ см·Вт⁻¹·Гц^{1/2} при $T = 300$ К, что подтверждает их возможное использование в приборах коротковолнового диапазона после окончания исследовательских изысканий и необходимого расширения спектрального диапазона чувствительности в длинноволновую область спектра.

Таблица 2

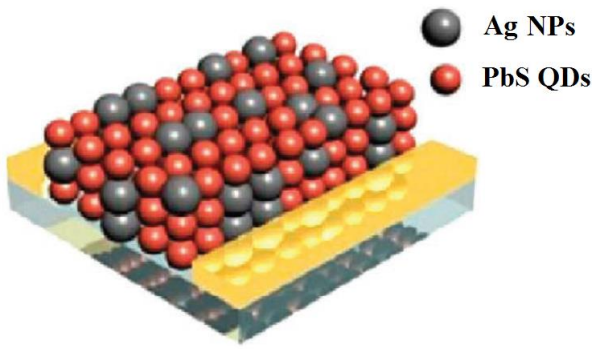
Параметры фотоприемников, изготовленных на основе органических полупроводниковых соединений

Absorption materials	Structure	Type	Features	Spectral range (μm)	Responsivity (A W^{-1})	Detectivity (Jones)	LDR (dB)	Noise ($\text{A Hz}^{-0.5}$)	Rise time/fall time	Year/Ref #
PBTB polymer	Single layer	PC	Ultra-narrow bandgap polymer. Flexible detector array for imaging.	0.4–2	0.96 at 1122 nm	$> 10^{10}$ at 1064, 1122, 1342 nm	–	–	–	2020/[104]
PDPP3T/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Bilayer	PC	Complementary absorption	0.3–1	5.5×10^{-3} at 937 nm	3.2×10^9 at 937 nm	–	$\sim 10^{-12}$ at 100 Hz	30/150 ms	2016/[105]
PEDOT:PSS/ graphen	Hybrid	PC	Photo-thermoelectric effect	Thermal signal	2.2 V/W at	1.4×10^7 at 780 nm	–	–	15–30 s	2020/[106]
PTB7-Th: C01-4Cl	BHJ	PD	NIR sensitive nonfullerene acceptor	0.4–1.1	~ 0.5 at 940 nm	3.31×10^{13} at 940 nm	126–148	5.9×10^{-14} at 100 Hz	–	2019/[107]
PTB7-Th: CTIC-4F или COTIC-4F	BHJ	PD	Three nearly isostructural nonfullerene electron acceptors	0.4–1.1	0.52 at 920 nm for C01–4F	1.5×10^{12} at 920 nm for C01–4F	–	–	–	2019/[108]
PTB7-Th: PC71BM:COi8DFIC	Ternary blend	PD	Complementary absorption	0.4–1	0.35 at 670 nm	$\sim 10^{12}$ at 670 nm	135	1.6×10^{-13} at 10 Hz	Real time 900 ns	2019/[109]
TQ monomers PC71BM	BHJ	PD	Tunable SWIR light absorbing organic materials	0.4–1.5	0.04–0.12 at 1000 nm	10^{10} – 2×10^{11} at 1000 nm	~ 180	–	–	2020/[110]
CPDT-TQ polymer: PC71BM	BHJ	PD	Explain exciton dissociation and charge collection in narrow bandgap systems	0.5–1.5	0.08 at 1000 nm	3×10^{10} at 1000 nm	–	$\sim 10^{-12}$ at 100 Hz	Fall time $\sim 1 \mu\text{s}$	2018/[111]
Polymer: PC71BM	BHJ	PD	Reveal the role of dielectric screening in low bandgap photo-detectors	0.5–1.4	0.23 at 1100 nm	1.2×10^{11} at 1100 nm	–	5.4×10^{-13} at 200 Hz	Fall time $\sim 1.5 \mu\text{s}$	2018/[112]
PTB7-Th: NIR ac- ceptor	BHJ	PD	Three norfullerene acceptors with different optoelectronic properties	0.3–1	0.43; 0.34 and 0.25 at 830 nm	4.3×10^{12} ; 1.9×10^{12} ; and 2.2×10^{12} at 830 nm	150, 137, and 141	2.4×10^{-14} ; 4.2×10^{-14} ; and 2.7×10^{-14} at 10 Hz	Rise time 8.5; 12; 10.5 μs	2020/[113]
NT40:IEICO-4F	BHJ	PD	CuSCN as Anode Interfacial Layer	0.3–1	0.4 at 870 nm	4.4×10^{13} at 870 nm	123	$\sim 10^{-14}$ at 10 kHz	7.1/14.9 μs	2020/[114]
Four polymer do- nors: PC71BM	BHJ	PD	Non-radiative recombination limits detectivity	0.4–1.6	0.04 at 1000 nm for PBTQ (OD)	$\sim 10^{11}$ at 1000 nm for PBTQ (OD)	–	3×10^{-14} for PBTQ (OD)	–	2020/[115]
PMDPP3T: PC61BM	BHJ	PD	Conformable imager	0.35–1	~ 0.68 at 850 nm	3.2×10^{11}	–	–	$< 150 \mu\text{s}$	2020/[116]
PDPP3T: PC61BM	BHJ	PD	Large-area, high resolution imager	0.4–1	0.27 at 800 nm	$\sim 10^{13}$ at 800 nm	55	–	–	2020/[117]
(PDPP3T/DTPT: PCBM)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Hybrid	PD	Ultrafast response speed	0.35–1	0.14 at 900 nm	$\sim 10^{11}$ at 900 nm	95	$\sim 10^{-12}$ at 10 Hz	5 ns	2017/[118]
Dye-Perovskite Composites	Hybrid	PD	Narrow band gap organic dyes	0.5–1.8	0.01 at 1500 nm	2×10^7 at 1500 nm	–	$\sim 3 \times 10^{-11}$ at 1 Hz	65/74 μs	2017/[119]
PTB7-Th: F8IC/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Hybrid	PD	Complementary absorption and large LDR	0.3–1	0.37 at 850 nm	$\sim 2 \times 10^{11}$ at 850 nm	191	3×10^{-13} at 100 Hz	Fall time 5.6 ns	2020/[120]

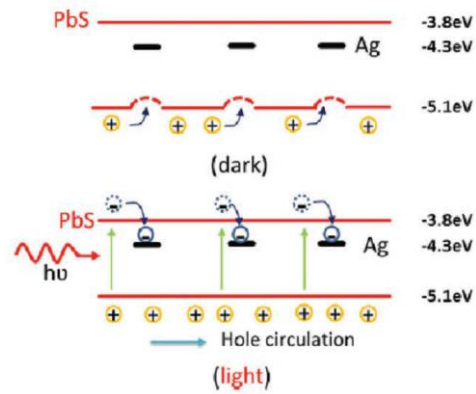
1.3. Композитные материалы на основе наночастиц

Благодаря интенсивному синтезу наноматериалов разработчики научились получать необходимое количество металлических наночастиц (NPs), равномерно распределенных в растворе и однородно смешанных с ККТ. NPs, добавленные в пленки CQDs, увеличивают время жизни носителей заряда, а также формируют локальное электрическое поле для улучшения механизма переноса, что позволяет увеличить коэффициент усиления. Исследователи впервые внедрили золо-

тые наночастицы NPs(Au) в фоторезисторы на основе CQD(PbS) [121]. Наночастицы Au обладают высокой проводимостью и подходящей работой выхода, что позволяет квантовым точкам PbS обмениваться носителями заряда с наночастицами и повысить эффективность их переноса. Пленки CQD(PbS), легированные наночастицами серебра Ag (рис. 12a) показали улучшенные характеристики [122], поскольку фоторезисторы на их основе имели значительно меньший темновой ток и более высокий фототок, чем фоторезисторы на основе CQD(PbS) собственной проводимости.



а) фоторезистор на основе CQD(PbS)/NPs(Ag)



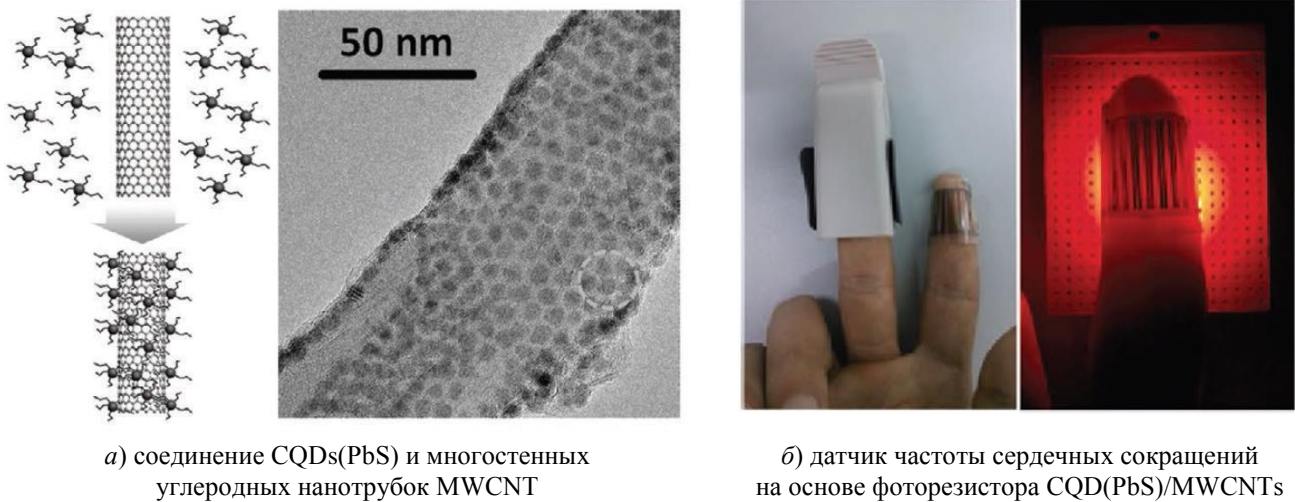
б) механизм работы в темновых условиях и при облучении

Рис. 12. Фоторезистор на основе CQD(PbS)/NPs(Ag)

Обнаружительная способность фоторезистора, легированного наночастицами серебра CQD(PbS)/ NPs(Ag), оказалась примерно в три раза выше, чем у нелегированного на основе CQD(PbS). В темновом режиме уровни энергии наночастиц Ag служат энергетическими барьерами и центрами рассеяния для дырок (верхняя часть рис. 12б). Исследователи обнаружили [123], что легированные наночастицами серебра NPs(Ag) пленки CQD(PbS) имеют уменьшенный темновой ток, данный факт объяснялся невысокой работой выхода наночастиц NPs(Ag), которые рассматривались как доноры электронов, подавляя проводимость *p*-типа в CQD(PbS). Контролируя соотношение коллоидных квантовых точек CQD(PbS) и наночастиц NPs(Ag), можно изменять степень легирования полученной пленки CQD(PbS), дополнительно выполняя пассивацию состояний-ловушек. Повышение обнаружительной способности в пленках CQD(PbS), легированных наночастицами серебра NPs(Ag), достиг-

ло 100 % при оптимальном соотношении концентраций NPs(Ag) примерно 1:0,05.

В дополнение к металлическим наночастицам NPs, использовались и другие наночастицы, такие как: NPs(ZnO), а также дополнительные квантовые точки CQDs(CdSe), которые интегрировались в пленки CQD(PbS). Добавление NPs(ZnO) в пленки PbS:P₃HT:PCBM привело к повышению коэффициента усиления вследствие захвата электронов частицами NPs(ZnO). Обнаружено, что добавление 5 % ККТ CQDs(PbSe) в пленку CQD(PbS) может вызвать 50%-ное улучшение подвижности носителей заряда, а изготовленные фотоприемники показали более высокую чувствительность, чем у ФПУ на основе CQD(PbS) без примесей [124]. Для получения композитных структур CQDs/MWCNTs использовались многостенные углеродные нанотрубки (MWCNTs), на которых закрепляются ККТ(PbS), как показано на рис. 13a.



а) соединение CQDs(PbS) и многостенных углеродных нанотрубок MWCNT

б) датчик частоты сердечных сокращений на основе фоторезистора CQD(PbS)/MWCNTs

Рис. 13. Нанотрубки (MWCNTs) с CQDs и фоторезистор на основе CQDs/MWCNTs

Многостенные углеродные нанотрубки MWCNTs, а, следовательно, и фоторезистор на основе CQDs/MWCNTs, обладает превосходной гибкостью и применяется в носимом, высокочувствительном приборе измерения частоты сердечных сокращений рис. 13б. Обнаружительная способность ФР составила $D^* \sim 3 \times 10^{12}$ Джонс. Он имеет показатель надежности, сравнимый с коммерчески доступными ФПУ (после 10 000 циклов сгибаний/разгибаний параметры его не ухудшались).

2. Гетеропереходы и транспорт носителей заряда в полупроводниковых соединениях на основе органических полупроводников и наночастиц

Механизм переноса носителей заряда имеет решающее значение для электронных устройств с квантовыми точками. Механизм проводимости в пленках CQD(PbS) можно представить, как перескакивание электронов от одной возбужденной КТ к соседней. Электронная структура каждой КТ(PbS) может быть описана дискретными квантово-ограниченными волновыми функциями, локализованными в пространстве отдельной частицы. Когда две или более КТ расположены близко друг к другу, их волновые функции перекрываются и объединяются вокруг нескольких КТ. Данный феномен может быть выра-

жен с помощью энергии связи $\beta \approx h\Gamma$, где h – постоянная Планка, а Γ – скорость туннелирования, которая может быть определена как [125]

$$\Gamma \approx \exp\left(-2\pi\Delta x \sqrt{\frac{8m^* \Delta E}{h^2}}\right)$$

где m^* – эффективная масса электрона, а ΔE и Δx – высота туннельного барьера и кратчайшее расстояние от края до края между наночастицами NCs соответственно. Исследованы перовскиты галогенида цезия-свинца, подобранные по постоянной кристаллической решетке для размещения CQD(PbS).

На рис. 14 представлены схемы переноса носителей заряда в перовскитных матрицах. В тонких пленках CQD(PbS) перовскиты занимают пустоты, как показано на рис. 14а, б. Перовскитная матрица влияет на перенос носителей заряда в двух аспектах: (а) если квантовых точек немного, то генерируемые фотоносители могут из перовскита переходить в соседние квантовые точки CQDs(PbS); (б) если квантовых точек много, то поскольку вакуумный барьер КТ заменен энергетическим уровнем перовскита, носители могут скачкообразно преодолевать энергетический барьер, который существенно снижен по сравнению с собственным коллоидным раствором QDs, как показано на рис. 14в.

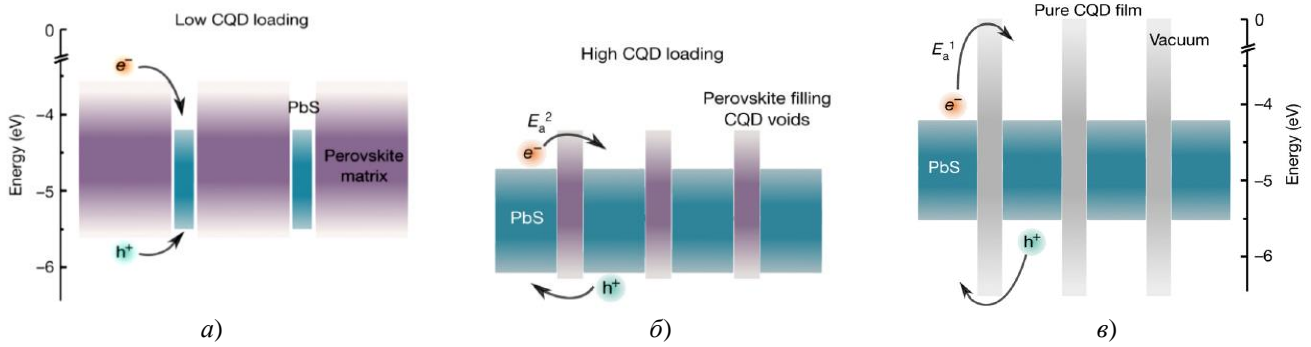


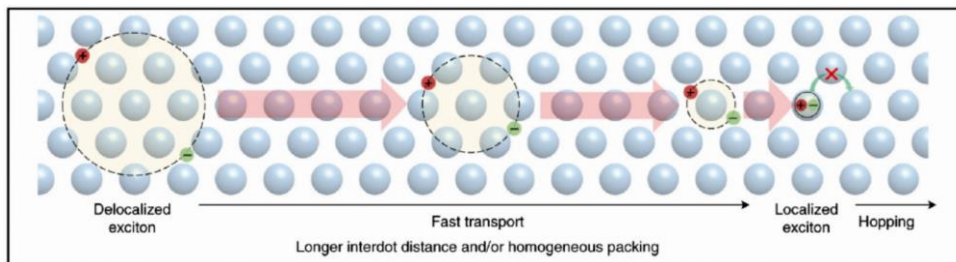
Рис. 14. Схема переноса носителей заряда: (а) и (б) в нанокompозитах перовскит/ CQD(PbS); (в) пленка CQD(PbS) собственной проводимости

Таким образом, за счет включения коллоидных квантовых точек CQDs(PbS) в перовскитную матрицу перенос носителей заряда между отдельными CQDs(PbS) улучшается как за счет дополнительных носителей перовскита, так и за счет снижения барьера между квантовыми точками. Разработчики получили высокую диффузию экситонов ($\approx 10^2 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) в CQDs(PbS) [126] в течение первых мгновений после фотогенерации с последующим переходом в режим медленного переноса ($\approx 0,1-1,0 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), как показано на рис. 15.

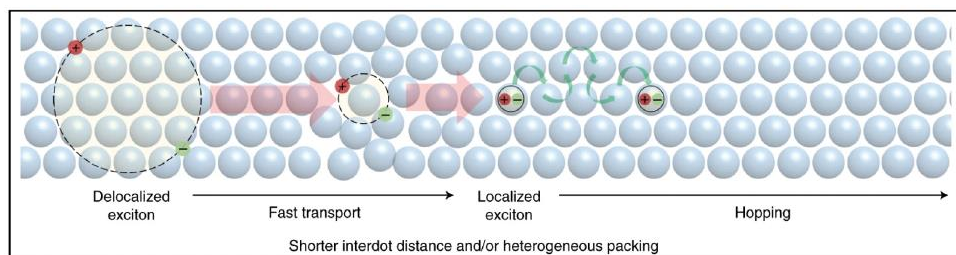
Быстрый перенос носителей заряда (рис. 15а) связан с большими радиусами Бора у экситона по сравнению с размером КТ. Исследователи обнаружили, что твердые CQDs с большим расстоянием между точками имеют

более высокий начальный коэффициент диффузии, затем переход к более медленному режиму (рис. 15б). Более подробно физика переноса носителей заряда представлена в статьях и обзорах [127, 128].

В органических полупроводниковых соединениях существует два типа гетеропереходов: планарно-слоистый гетеропереход (ПГП, LHJ, layered heterojunction) и объемный гетеропереход (ОГП, BHJ, bulk heterojunction). ПГП состоит из двух или более монослоев различных материалов, при этом граница раздела между слоями образует гетеропереход II типа [129–131] со смещением энергии в шахматном порядке, что благоприятствует диссоциации экситонов на свободные носители заряда, как показано на рис. 16а.

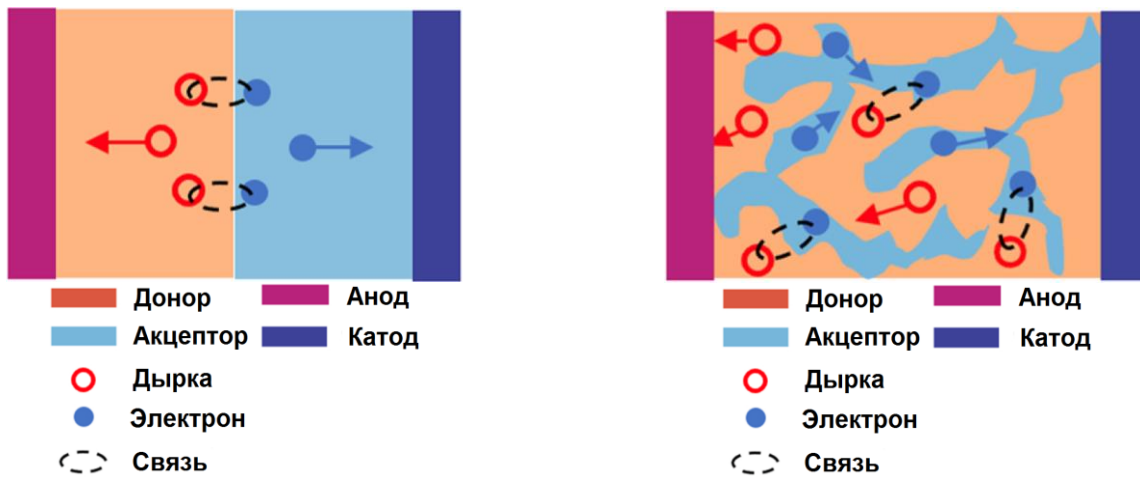


а) режим быстрого переноса носителей заряда



б) режим медленного переноса носителей заряда

Рис. 15. Режимы переноса носителей заряда в нанокompозитах



а) схематичное изображение планарно-слоистого перехода с разделением носителей заряда на границе донорного и акцепторного слоев

б) схематичное изображение объемного гетероперехода в органических полупроводниках с коллоидными квантовыми точками и легирующими наночастицами

Рис. 16. Схематичное изображение планарно-слоистого и объемного переходов в органических полупроводниках

На границе раздела донорного и акцепторного слоев происходит разделение экситонов, что выгодно как для генерации носителей заряда, так и для их сбора на контактах противоположной полярности.

Довольно сложный вариант генерации и переноса носителей заряда наблюдается в случае объемного гетероперехода (см. рис. 16б), в котором донорные и акцепторные области полупроводника перемешаны по всему объему органического полупроводника, что формирует существенно большую границу раздела, чем в планарно-слоистом варианте (см. рис. 16а). Объемные гетеропереходы возникают в органических полупроводниках, полученных путем смешивания многих компонентов в едином растворе с последующим нанесением финишной смеси на подложечный материал при образовании активного слоя. Различные композиции из объемных гетеропереходов характерны как для бинарных [132], так и для тройных смесей [133], а также для различных пленок с неорганическими нанокристаллами, встроенными в органические полупроводники [134]. В частности, генерация носителей заряда в объемных гетеропереходах происходит намного эффективнее, чем в однокомпонентных пленках.

Однако даже для объемных гетеропереходов (ОГП, ВНГ) характерной особенностью является низкая эффективность диссоциации экситонов из-за механизма безызлучательной рекомбинации, особенно в узкозонных полу-

проводниковых растворах. Работа устройства с внешним смещением способствует диссоциации экситонов и генерации заряда, хотя часто с компромиссом в виде увеличения шума темнового тока. Недавно показано, что в системах ОГП с нефуллереновыми акцепторами генерация заряда эффективна при минимальных энергетических смещениях, намного меньших, чем те, которые требуются для систем на основе фуллеренов [135, 136].

Данное свойство повышает производительность фотодиодов в фотогальваническом режиме при нулевом смещении и позволяет избежать инжекции темнового тока, возникающей при внешнем смещении [137]. Другим подходом к увеличению генерации заряда является включение компонентов с высокой диэлектрической проницаемостью в пленку ОГП. Повышение диэлектрической проницаемости материала (т. е. диэлектрической проницаемости ϵ_r) увеличивает поляризуемость, которая экранирует кулоновские взаимодействия между электронно-дырочными парами и снижает энергию связи экситонов [138].

После генерации носителей заряда свободные носители переносятся через активный слой, создавая фототок под действием встроенного поля или внешнего напряжения смещения. Перенос заряда в органических материалах, как правило, затруднен внутренним беспорядком. Из-за встроенного энергетического беспорядка энергетических состояний движение носителей заряда обычно представ-

ляет собой скачкообразный процесс [139, 140], который, как правило, представляет собой механизм туннелирования, состоящий из перемещения носителей от узла к узлу путем многократного захвата и высвобождения носителей заряда, при котором подвижность в неупорядоченном полупроводнике увеличивается с повышением температуры.

Такой процесс переноса заряда контрастирует с переносом внутри кристаллических полупроводников, который демонстрирует снижение подвижности с повышением температуры. Транспорт с захватом и высвобождением в неупорядоченных материалах приводит к зависящему от времени гистерезису, что

также замедляет подвижность носителей заряда. Чтобы улучшить характеристики фотоприемников, исследователями предприняты существенные усилия по улучшению подвижности носителей заряда. Например, структура с планарно-слоистым гетеропереходом является наиболее благоприятной [141] с точки зрения молекулярной упаковки, которая может быть дополнительно оптимизирована π - π укладкой в органических полупроводниках, поскольку линейная ориентация и плотная упаковка сопряженных полимерных каркасов способствуют межмолекулярному транспорту и усиливает фотоответ [142], как представлено на рис. 17а.

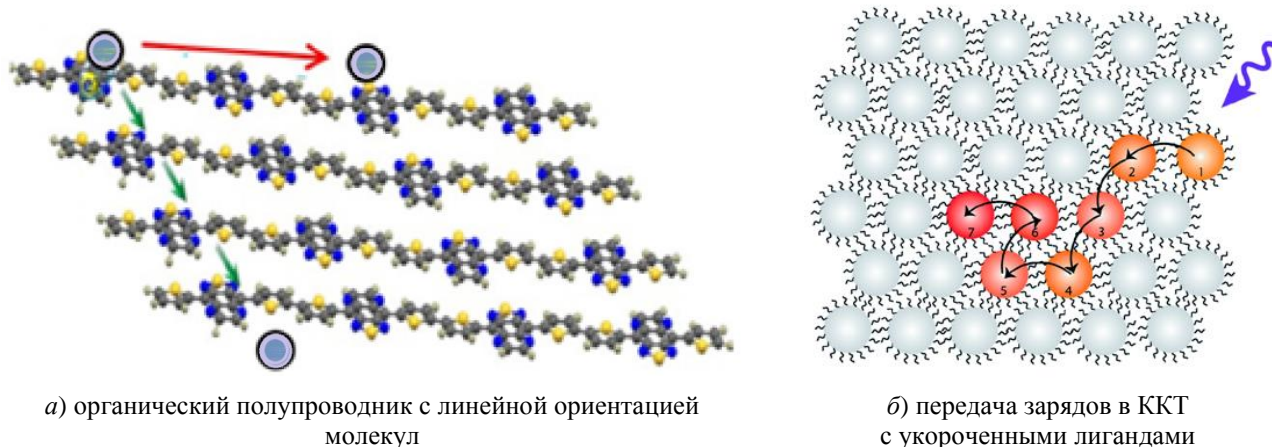


Рис. 17. Схематичное изображение процесса переноса заряда: (а) в органическом полупроводнике; (б) между ККТ с укороченными лигандами; Стрелка (зеленая) обозначает межмолекулярный перенос заряда, в то время как стрелка (красная) обозначает внутримолекулярный перенос

В пленках на основе коллоидных квантовых точек проводимость улучшается за счет укорачивания или замены поверхностных лигандов, поскольку длинные лиганды блокируют перенос заряда между нанокристаллами [143] (рис. 17б). Обмен лигандами, дополнительные операции спекания или сшивания слоев являются крайне эффективными с точки зрения активизации механизма переноса носителей заряда в нанокристаллических пленках [144].

Вместо однокомпонентного активного слоя часто используются планарно-слоистые гетеропереходы для разделения процессов генерации и переноса зарядов (см. рис. 16а). Например, в CQDs-фотодетекторах эффективность отклика ограничена низкой подвижностью носителей заряда. Чтобы устранить данный недостаток, дополнительно используются

материалы с высокой подвижностью, такие как оксиды и двумерные полупроводники, которые размещаются сверху или между слоями CQDs для образования проводящих каналов.

На рис. 18 приведен пример такого канала при использовании конструкции ОП/графен [145]. В данной архитектуре генерация носителей заряда происходит в органическом полупроводнике, полученные в результате свободные носители диффундируют в материал с более высокой подвижностью, который служит каналом для переноса носителей заряда, что существенно повышает эффективность работы устройства. Следует отметить, что высокая проводимость каналов в 2D-слоях синтезированных структурах может также приводить к высокому темновому току, что уменьшает обнаружительную способность.

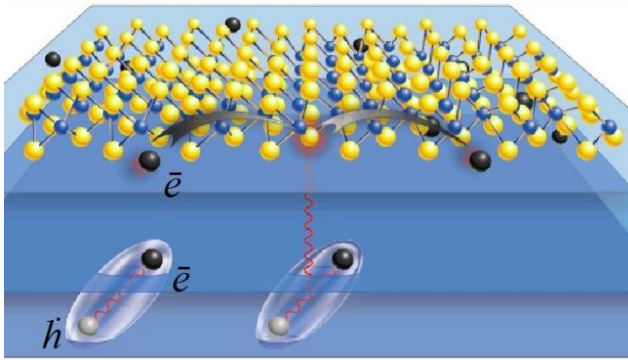


Рис. 18. Возникновение канала при использовании конструкции ОП/графен

В органических ИК-фотодетекторах на основе объемных гетеропереходов активный

слой выполняет две задачи: первая заключается в эффективном разделении экситонов на границе раздела донор-акцептор, а вторая – в ускорении переноса носителей заряда к соответствующим контактам путем формирования специальных сетевых путей для электронов и дырок в процессе перемещения.

Как показано на рис. 19а активный слой ОПП-конфигурации благодаря формированию донорно-акцепторной сети позволяет электронам (дыркам) перемещаться в доменах *n*-типа (*p*-типа) проводимости [146], но такая проникающая сетевая конфигурация ухудшает ВАХ фотодиодов по сравнению с планарно-слоистой конфигурацией (рис. 16а).

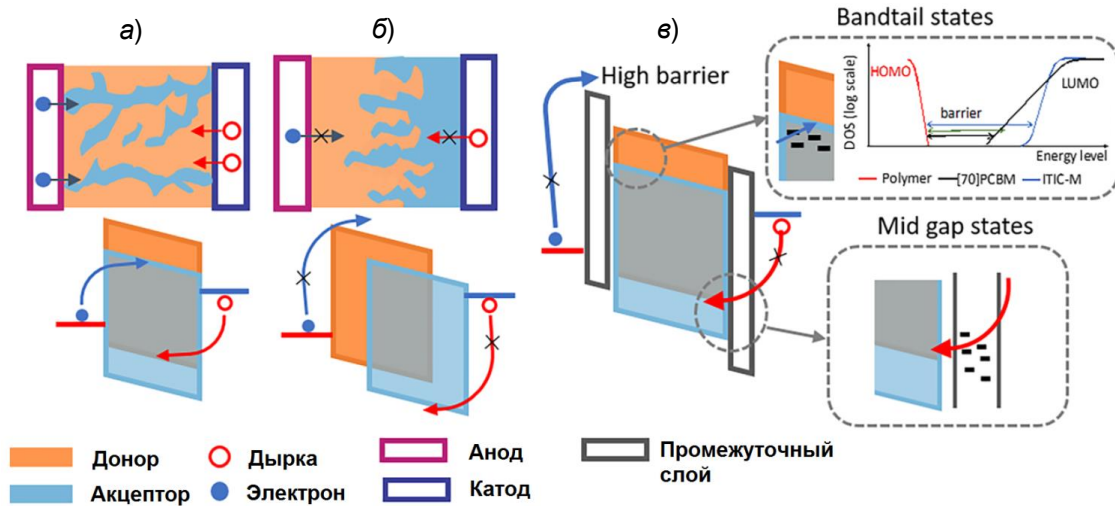


Рис. 19. Схематические изображения различных структур приборов с в объемными гетеропереходами (VHJs), показывающие процессы транспорта носителей заряда на различных границах раздела: (а) проникающая сетевая конфигурация *p*- и *n*-областей; (б) конфигурация *p*- и *n*-областей с фазовым разделением; (в) объемные гетеропереходы с блокирующими слоями

Анод и катод (см. рис. 19а) доступны как для донорных, так и для акцепторных материалов с проникающей сетевой конфигурацией, в то время как каждый электрод в ППП подключен только к полупроводнику одного типа проводимости для подавления инжекции заряда и темнового тока. Чтобы сохранить преимущества, связанные с большими межфазными площадями, а также оптимизировать процесс переноса зарядов, морфология проникающей сетевой конфигурации с объемными гетеропереходами (ОГП) модифицируется путем разделения фаз (рис. 19б).

Инжекцию темнового тока можно подавить, вызвав разделение фаз и добавив блокирующие слои. Состояния в середине запре-

щенной зоны и состояния вблизи края запрещенной зоны вносят вклад в дополнительную инжекцию заряда, которая увеличивает темновой ток. Распределение донорных и акцепторных доменов может быть настроено специальным образом с помощью обработки поверхности и регулировки при нанесении растворов таким образом, чтобы на поверхности электрода накапливался заряд определенной полярности, вызывая сегрегацию в донорно-акцепторной смеси [147]. Процесс послойного осаждения индуцирует фазовую сегрегацию за счет использования различной растворимости доноров и акцепторов в растворителе [148]. В целом, фазовое разделение полезно для уменьшения рекомбинации [149]

и улучшения переноса носителей заряда в сложных нанокompозитных растворах с ОГП.

После генерации и разделения носителей заряда и прохождения к контактам происходит их сбор, который является последним этапом в процессе преобразования излучения в электрический ток. Накопление заряда в значительной степени зависит от свойств поверхности раздела между полупроводником и электродом. Энергетические уровни контактных материалов должны настраиваться таким образом, чтобы эффективно собирать фотогенерированные носители заряда до процесса их рекомбинации, таким образом, барьер в области контакта [150, 151] уменьшает темновой ток фотодетектора, повышая соотношение сигнал/шум. Дополнительно, путем проработки контактных интерфейсов, можно управлять сбором носителей заряда и их инжекцией.

Заключение

Органические соединения и синтезированные на их основе материалы обладают чувствительностью в видимой и ближней ИК-области спектра и преимуществами, заключающимися в простоте изготовления, работе при повышенных температурах, настраиваемых оптических и электрических свойствах. Дополнительно, применение металл-галогенных перовскитов, содержащих в составе наноразмерные частицы или квантовые точки халькогенидов свинца MHPs/CQDs(PbS), подходят для решения многих задач фотоэлектроники, а в будущем такие нанокompозиты потенциально могут стать основой высокопроизводительных, гибких и недорогих ИК-фотоприемников.

Несмотря на быстрое развитие, параметры устройств MHPs/CQDs(PbS) по-прежнему нуждаются в улучшении, чтобы соответствовать современным требованиям, предъявляемым к ИК ФПУ. Большинство фотоприемников на основе перовскитов, будь то тонкие пленки или монокристаллы, в настоящий момент ограничены областью ближнего (NIR) ИК диапазона спектра. Чтобы расширить спектральный диапазон в длинноволновую область спектра перовскиты (MHPs) интегрируются с ККТ различного типа с целью получения нанокompозитов MHPs/CQDs, в кото-

рых преимущества высокой подвижности носителей заряда в MHPs сочетаются с эффективным поглощением ИК-излучения в CQDs. К настоящему моменту все еще необходимы дополнительные разработки как перовскитных материалов, так других органических соединений для смещения fotocувствительности фотоприемников в SWIR диапазон.

Особое внимание уделяется интерфейсу HTMs/PSCs, в частности необходима качественная пассивация дефектов в области интерфейса. Имеет важное значение кристаллическая ориентация и методы осаждения с целью получения однородного, недефектного слоя HTMs, не воздействующего со слоем перовскита. Необходимо дальнейшее развитие подходов неорганической химии и химии органических материалов для улучшения координации поверхностных лигандов и пассивации дефектов. Заслуживает дальнейшего развития улучшение типовых конфигураций fotocувствительной структуры не только усовершенствованием методов обработки поверхностей раздела, но и выбором зонных диаграмм и дополнительных слоев для эффективного переноса носителей заряда.

Несмотря на указанные сложности, благодаря высокому коэффициенту поглощения в перовскитных материалах и новым методам достижения повышенной подвижности носителей заряда и длины диффузии, разрабатываемые органические соединения и ФПУ на их основе являются многообещающей альтернативой охлаждаемым фотоприемным устройствам на основе объемных полупроводниковых структур, требующих прецизионной гибридации с кремниевыми мультиплексами и интеграции с дорогостоящими микрокриогенными системами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ponomarenko V. P., Popov V. S., Popov S. V. Quasi-zero-dimensional structure based photoelectronics (a review) / *Usp. Prikl. Fiz.* **9** (1), 25–67 (2021).
2. Chistyakov A. A. et al. Optoelectronic Properties of Semiconductor Quantum Dot Solids for Photovoltaic Applications / *J. Phys. Chem. Lett.* **8** (17), 4129–4139 (2017).
3. Rogalski A. Next Decade in Infrared Detectors / *Proc. SPIE* **10433**, 104330L (2017).
4. Rogalski A., Kopytko M., Martyniuk P. / *Optoelectronics Rev.* **28** (3), 107–154 (2020).

5. Qiao H., Huang Z., Ren X., Liu S., Zhang Y., Qi X., Zhang H. / *Adv. Opt. Mater.* **8** (1), 1–20 (2020).
6. García De Arquer F. P., Armin A., Meredith P., Sargent E. H. / *Nat. Rev. Mater.* **2** (3), 16100 (2017).
7. Saran R., Curry R. J. / *Nat. Photonics* **10** (2), 81–92 (2016).
8. Wang C., Zhang X., Hu W. / *Chem. Soc. Rev.* **49**, 653–670 (2020).
9. Wu Z., Zhai Y., Kim H., Azoulay J. D., Ng T. N. / *Acc. Chem. Res.* **51** (12), 3144–3153 (2018).
10. Weiss D. S., Abkowitz M. / *Chem. Rev.* **110** (1), 479–526 (2010).
11. Baeg K. J., Binda M., Natali D., Caironi M., Noh Y. Y. / *Adv. Mater.* **25** (31), 4267–4295 (2013).
12. Wang H., Kim D. H. / *Chem. Soc. Rev.* **46** (17), 5204–5236 (2017).
13. Xu Y., Lin Q. / *Appl. Phys. Rev.* **7** (1), 011315 (2020).
14. Murray C. B., Kagan C. R., Bawendi M. G. Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies / *Annu. Rev. Mater. Res.* **30**, 545–610 (2000).
15. Yan Y., Yin W.-J., Shi T., Meng W., Feng C. Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics, 2016.
16. Chen Q., De Marco N., Yang Y., Song T.-Bin, Chen C. C., Zhao H., Hong Z., Zhou H., Yang Y. Under the Spotlight: The Organic-Inorganic Hybrid Halide Perovskite for Optoelectronic Applications / *Nano Today* **10**, 355–396 (2015).
17. Yang W. S., Noh J. H., Jeon N. J., Kim Y. C., Ryu S., Seo J., Seok S. I. High-Performance Photovoltaic Perovskite Layers Fabricated through Intramolecular Exchange / *Science* **348**, 1234–1237 (2015).
18. Li N., Mahalingam P., Vella J., Leem D., Azoulay J., Ng T. Solution-processable infrared photodetectors: Materials, device physics, and applications / *Materials Science & Engineering – R* **146**, 100643 (2021).
19. Yu H., Kim D., Lee J., Baek S., Lee J., Singh R., So F. / *Nat. Photonics* **10** (2), 129–134 (2016).
20. Li N., Eedugurala N., Leem D. S., Azoulay J. D., Ng T. N. / *Adv. Funct. Mater.* **31** (16), 2100565 (2021).
21. Guo F., Yang B., Yuan Y., Xiao Z., Dong Q., Bi Y., Huang J. / *Nat. Nanotechnol.* **7** (12), 798–802 (2012).
22. Li L., Zhang F., Wang J., An Q., Sun Q., Wang W., Zhang J., Teng F. / *Sci. Rep.* **5**, 9181 (2015).
23. Tang X., Ackerman M. M., Shen G., Guyot-Sionnest P. / *Small* **15** (12), 1804920 (2019).
24. Neamen D. A. *Semiconductor Physics & Devices: Basic Principles*, 4th ed. – New York, McGraw-Hill, 2012.
25. Kagan C. R., Murray C. B. Charge transport in strongly coupled quantum dot solids / *Nat. Nanotechnol. Nature Publishing Group* **10**, 1013–1026 (2015).
26. Wang Y., Zhang Y., Zhang P., Zhang W. / *Phys. Chem.* **17**, 11516 (2015).
27. Xing G., Mathews N., Lim S. S., Lam Y. M., Mhaisalkar S., Sum T. C. / *Science* **342** (6156), 344–347 (2013).
28. Barrit D., Cheng P., Tang M. C., Wang K., Dang H., Smilgies D. M., Liu S., Anthopoulos T. D., Zhao K., Amassian A. / *Adv. Funct. Mater.* **29** (47), 1807544 (2019).
29. Wang P., Wu Y., Cai B., Ma Q., Zheng X., Zhang W. H. / *Adv. Funct. Mater.* **29** (47), 1807661 (2019).
30. Wei H., Fang Y., Mulligan P., Chirazzini W., Fang H. H., Wang C., Ecker B. R., Gao Y., Loi M. A., Cao L., Huang J. / *Nat. Photonics* **10** (5), 333–339 (2016).
31. Wei H., Huang J. / *Nat. Commun.* **10** (1), 1066 (2019).
32. Boix P. P., Agarwala S., Koh T. M., Mathews N., Mhaisalkar S. G. Perovskite Solar Cells: Beyond Methylammonium Lead Iodide / *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 898–907 (2015).
33. Woon Seok Yang, Byung-Wook Park, Eui Hyuk Jung, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Dong Uk Lee, Seong Sik Shin, Jangwon Seo, Eun Kyu Kim, Jun Hong Noh, S. I. S. Iodide Management in Formamidinium-Lead-Halide-based Perovskite Layers for Efficient Solar Cells / *Science* (80), **356**, 1376–1379 (2017).
34. Cohen B. El., Wierzbowska M., Etgar L. High Efficiency Quasi 2D Lead Bromide Perovskite Solar Cells Using Various Barrier Molecules / *Sustain. Energy Fuels* **1**, 1935–1943 (2017).
35. Hu Y., Hutter E. M., Rieder P., Grill I., Hanisch J., Aygüler M. F., Hufnagel A. G., Handloser M., Bein T., Hartschuh A. et al. Understanding the Role of Cesium and Rubidium Additives in Perovskite Solar Cells: Trap States, Charge Transport, and Recombination / *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–11 (2018).
36. Nazeeruddin M. K. Organohalide Lead Perovskites for Photovoltaic Applications. 2016.
37. Kim H., Im S. H., Park N. Organolead Halide Perovskite : New Horizons in Solar Cell Research / *J. Phys. Chem. C* **118**, 5615–5625 (2014).
38. McMeekin D. P., Sadoughi G., Rehman W., Eperon G. E., Saliba M., Horantner M. T., Haghighirad A., Sakai N., Korte L., Rech B. et al. A Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite Absorber for Tandem Solar Cells / *Science* (80), **351**, 151–155 (2016).
39. Hoke E. T., Slotcavage D. J., Dohner E. R., Bowring A. R., Karunadasa H. I., McGehee M. D. Reversible Photo-Induced Trap Formation in Mixed-Halide Hybrid Perovskites for Photovoltaics / *Chem. Sci.* **6**, 613–617 (2015).
40. Eperon G. E., Stranks S. D., Menelaou C., Johnston M. B., Herz L. M., Snaith H. J. Formamidinium Lead Trihalide: A Broadly Tunable Perovskite for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **7**, 982–988 (2014).
41. Noh J. H., Im S. H., Heo J. H., Mandal T. N., Seok S. I. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells / *Nano Lett.* **13**, 1764–1769 (2013).
42. Ning Z., Gong X., Comin R., Walters G., Fan F., Voznyy O., Yassitepe E., Buin A., Hoogland S., Sargent E. H. / *Nature* **523**, 324 (2015).
43. Liu M., Chen Y., Tan C. S., Quintero-Bermudez R., Proppe A. H., Munir R., Tan H., Voznyy O., Scheffel B., Walters G., Kam A. P. T., Sun B., Choi M. J., Hoogland S., Amassian A., Kelley S. O., Garcia de Arquer F. P., Sargent E. H. / *Nature* **570**, 96 (2019).
44. Sytnykt M., Yakunin S., Schofberger W., Lechner R. T., Burian M., Ludescher L., Killilea N. A., YousefiAmin A., Kriegner D., Stangl J., Groiss H., Heiss W. / *ACS Nano* **11**, 1246 (2017).
45. Yang Z. Y., Voznyy O., Walters G., Fan J. Z., Liu M., Kinge S., Hoogland S., Sargent E. H. / *ACS Photonics* **4**, 830 (2017).

46. De Arquer F. P. G., Gong X., Sabatini R. P., Liu M., Kim G., Sutherland B. R., Voznyy O., Xu J., Pang Y., Hoogland S. / *Nat. Commun.* **8**, 14757 (2017).
47. Grånäs O., Vinichenko D., Kaxiras E. Establishing the Limits of Efficiency of Perovskite Solar Cells from First Principles Modeling / *Sci. Rep.* **6**, 1–6 (2016).
48. Im J. H., Kim H. S., Park N. G. Morphology-Photovoltaic Property Correlation in Perovskite Solar Cells: One-Step versus Two-Step Deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / *APL Mater.* **2** (2014).
49. Liu M., Johnston M. B., Snaith H. J. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition / *Nature* **501**, 395–398 (2013).
50. Ahn N., Son D. Y., Jang I. H., Kang S. M., Choi M., Park N. G. Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide / *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8696–8699 (2015).
51. National Renewable Energy Laboratory (NREL), Efficiency records chart, see <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>; accessed June 2020.
52. De Wolf S., Holovsky J., Moon S. J., Loper P., Niesen B., Ledinsky M., Haug F. J., Yum J. H., Ballif C. / *J. Phys. Chem. Lett.* **5** (6), 1035–1039 (2014).
53. Ogomi Y., Morita A., Tsukamoto S., Saitho T., Fujikawa N., Shen Q., Toyoda T., Yoshino K., Pandey S. S., Hayase S. / *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1004–1011 (2014).
54. Mahmood K., Sarwar S., Mehran M. T. Current Status of Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells: Materials and Properties / *RSC Adv.* **7**, 17044–17062 (2017).
55. Sun L. Inorganic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cell / *Small Methods* 1700280 (2018).
56. Chen J., Park N.-G. Inorganic Hole Transporting Materials for Stable and High Efficiency Perovskite Solar Cells / *J. Phys. Chem. C* 2018, acs.jpcc.8b01177.
57. Christians J. A., Fung R. C. M., Kamat P. V. An Inorganic Hole Conductor for Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells. Improved Hole Conductivity with Copper Iodide / *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2), 758–64 (2014).
58. Zuo C., Ding L. Solution-Processed Cu_2O and CuO as Hole Transport Materials for Efficient Perovskite Solar Cells / *Small* **11**, 5528–5532 (2015).
59. Wu Q., Xue C., Li Y., Zhou P., Liu W., Zhu J., Dai S., Zhu C., Yang S. Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a Low-Cost Inorganic Hole-Transporting Material for High-Efficiency Perovskite Solar Cells / *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 28466–28473 (2015).
60. Jeng J. Y., Chen K. C., Chiang T. Y., Lin P. Y., Tsai T. Da, Chang Y. C., Guo T. F., Chen P., Wen T. C., Hsu Y. J. Nickel Oxide Electrode Interlayer in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite/PCBM Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells / *Adv. Mater.* **26**, 4107–4113 (2014).
61. Wang F., Endo M., Mouri S., Miyauchi Y., Ohno Y., Wakamiya A., Murata Y., Matsuda K. Highly Stable Perovskite Solar Cells with an All-Carbon Hole Transport Layer / *Nanoscale* **8**, 11882–11888 (2016).
62. Aitola K., Sveinbjörnsson K., Correa-Baena J.-P., Kaskela A., Abate A., Tian Y., Johansson E. M. J., Grätzel M., Kauppinen E. I., Hagfeldt A., et al. Carbon Nanotube-Based Hybrid Hole-Transporting Material and Selective Contact for High Efficiency Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **9**, 461–466 (2016).
63. Zhou Z., Li X., Cai M., Xie F., Wu Y., Lan Z., Yang X., Qiang Y., Islam A., Han L. Stable Inverted Planar Perovskite Solar Cells with Low-Temperature-Processed Hole-Transport Bilayer / *Adv. Energy Mater.* **7** (2017).
64. Etgar L., Gao P., Qin P., Graetzel M., Nazeeruddin M. K. A Hybrid Lead Iodide Perovskite and Lead Sulfide QD Heterojunction Solar Cell to Obtain a Panchromatic Response / *J. Mater. Chem. A* **2**, 11586–11590 (2014).
65. Arora N., Dar M. I., Hinderhofer A., Pellet N., Schreiber F., Zakeeruddin S. M., Grätzel M. Perovskite Solar Cells with CuSCN Hole Extraction Layers Yield Stabilized Efficiencies Greater than 20% / *Science* (80), **358**, 768–771 (2017).
66. XU B. Advanced Organic Hole Transport Materials for Solution-Processed Photovoltaic Devices Bo Xu; 2015.
67. Hawash Z., Ono L. K., Raga S. R., Lee M. V., Qi Y. Air-Exposure Induced Dopant Redistribution and Energy Level Shifts in Spin-Coated Spiro-MeOTAD Films / *Chem. Mater.* **27**, 562–569 (2015).
68. Lee S. J., Shin S. S., Kim Y. C., Kim D., Ahn T. K., Noh J. H., Seo J., Seok S. I. / *J. Am. Chem. Soc.* **138** (12), 3974–3977 (2016).
69. Hao F., Stoumpos C. C., Chang R. P. H., Kanatzidis M. G. / *J. Am. Chem. Soc.* **136** (22), 8094–8099 (2014).
70. Hao F., Stoumpos C. C., Cao D. H., Chang R. P. H., Kanatzidis M. G. / *Nat. Photonics* **8** (6), 489–494 (2014).
71. Dou L., Yang Y. M., You J., Hong Z., Chang W. H., Li G., Yang Y. / *Nat. Commun.* **5**, 5404 (2014).
72. Gao L., Zeng K., Guo J., Ge C., Du J., Zhao Y., Chen C., Deng H., He Y., Song H., Niu G., Tang J. / *Nano Lett.* **16**, 7446 (2016).
73. Xu X., Chueh C.-C., Jing P., Yang Z., Shi X., Zhao T., Lin L. Y., Jen A. K. Y. / *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1701053 (2017).
74. Cao F., Chen J., Yu D., Wang S., Xu X., Liu J., Han Z., Huang B., Gu Y., Choy K. L., Zeng H. / *Adv. Mater.* **32**, 1905362 (2020).
75. Lin Q., Armin A., Burn P. L., Meredith P. / *Laser Photonics Rev.* **10**, 1047 (2016).
76. Zheng Z., Zhuge F., Wang Y., Zhang J., Gan L., Zhou X., Li H., Zhai T. / *Adv. Funct. Mater.* **27** (43), (2017).
77. Tong S., Sun J., Wang C., Huang Y., Zhang C., Shen J., Xie H., Niu D., Xiao S., Yuan Y., He J., Yang J., Gao Y. / *Adv. Electron. Mater.* **3** (7), (2017).
78. Wang B., Zou Y., Lu H., Kong W., Singh S. C., Zhao C., Yao C., Xing J., Zheng X., Yu Z., Tong C., Xin W., Yu W., Zhao B., Guo C. / *Small* **16** (24), 2001417 (2020).
79. Liu C. K., Tai Q., Wang N., Tang G., Loi H. L., Yan F. / *Adv. Sci.* **6** (17), 1900751 (2019).
80. Ding J., Fang H., Lian Z., Li J., Lv Q., Wang L., Sun J. L., Yan Q. / *CrystEngComm* **18** (23), 4405–4411 (2016).
81. Bao C., Xu W., Yang J., Bai S., Teng P., Yang Y., Wang J., Zhao N., Zhang W., Huang W., Gao F. / *Nat. Electron.* **3** (3), 156–164 (2020).

82. Cao F., Meng L., Wang M., Tian W., Li L. / *Adv. Mater.* **31** (12), (2019).
83. Li N., Lan W., Lau Y.S., Cai L., Syed A.A., Zhu F. / *J. Mater. Chem. C* **7** (31), 9573–9580 (2019).
84. Xu X., Chueh C. C., Jing P., Yang Z., Shi X., Zhao T., Lin L. Y., Jen A. K. Y. / *Adv. Funct. Mater.* **27** (28), (2017).
85. Zhu H. L., Liang Z., Huo Z., Ng W. K., Mao J., Wong K. S., Yin W. J., Choy W. C. H. / *Adv. Funct. Mater.* **28** (16), 1706068 (2018).
86. Li Y., Zhang Y., Li T., Li M., Chen Z., Li Q., Zhao H., Sheng Q., Shi W., Yao J. / *Nano Lett.* **20**, 5646–5654 (2020).
87. Bronstein H., Nielsen C. B., Schroeder B. C., McCulloch I. / *Nat. Rev. Chem.* **4** (2), 66–77 (2020).
88. Henson Z. B., Müllen K., Bazan G. C. / *Nat. Chem.* **4** (9), 699–704 (2012).
89. Qiu Z., Hammer B. A. G., Müllen K. / *Prog. Polym. Sci.* **100**, 101179 (2020).
90. Müllen K., Pisula W. / *J. Am. Chem. Soc.* **137** (30), 9503–9505 (2015).
91. Brus V. V., Lee J., Luginbuhl B. R., Ko S.-J., Bazan G. C., Nguyen T.-Q. / *Adv. Mater.* **31** (30), 1900904 (2019).
92. Scharber M. C., Sariciftci N. S. / *Adv. Mater. Technol.* **6** (4), 2000857 (2021).
93. Li G., Chang W.-H., Yang Y. / *Nat. Rev. Mater.* **2** (8), 17043 (2017).
94. Siegmund B., Mischok A., Benduhn J., Zeika O., Ullbrich S., Nehm F., Bohm M., Spoltore D., Frob H., Korner C., Leo K., Vandewal K., Bohm M., Spoltore D., Frob H., Korner C., Leo K., Vandewal K. / *Nat. Commun.* **8**, 15421 (2017).
95. Gong X., Tong M., Xia Y., Cai W., Moon J. S., Cao Y., Yu G., Shieh C.-L., Nilsson B., Heeger A. J. / *Science* **325**, 1665 (2009).
96. McDonald S. A., Cyr P. W., Levina L., Sargent E. H. / *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2089 (2004).
97. Saran R., Nordin M. N., Curry R. J. / *Adv. Funct. Mater.* **23**, 4149 (2013).
98. Szendrei K., Cordella F., Kovalenko M. V., Boberl M., Hesser G., Yarema M., Jarzab D., Mikhnenko O. V., Gocalinska A., Saba M., Quochi F., Mura A., Bongiovanni G., Blom P. W. M., Heiss W. G., Loi M. A. / *Adv. Mater.* **21**, 683 (2009).
99. Dong R., Bi C., Dong Q. F., Guo F. W., Yuan Y. B., Fang Y. J., Xiao Z. G., Huang J. S. / *Adv. Opt. Mater.* **2**, 549 (2014).
100. Sulaman M., Yang S., Bukhtiar A., Fu C., Song T., Wang H., Wang Y., Bo H., Tang Y., Zou B. / *RSC Adv.* **6**, 44514 (2016).
101. Gao L., Dong D. D., He J. G., Qiao K. K., Cao F. R., Li M., Liu H., Cheng Y. B., Tang J., Song H. S. / *Appl. Phys. Lett.* **105** (15), 153702 (2014).
102. Kim B. S., Neo D. C., Hou B., Park J. B., Cho Y., Zhang N., Hong J., Pak S., Lee S., Sohn J. I., Assender H. E., Watt A. A., Cha S., Kim J. M. / *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 13902 (2016).
103. Clarke T. M., Durrant J. R. / *Chem. Rev.* **110** (11), 6736–6767 (2010).
104. Lv L., Dang W., Wu X., Chen H., Wang T., Qin L., Wei Z., Zhang K., Shen G., Huang H. / *Macromolecules* **53** (23), 10636–10643 (2020).
105. Chen S., Teng C., Zhang M., Li Y., Xie D., Shi G. / *Adv. Mater.* **4** (6), 5969–5974 (2016).
106. Zhang M., Yeow J. T. W. / *Carbon* **156**, 339–345 (2020).
107. Huang J., Lee J., Vollbrecht J., Brus V. V., Dixon A. L., Cao D. X., Zhu Z., Du Z., Wang H., Cho K., Bazan G. C., Nguyen T. Q. / *Adv. Mater.* **32** (1), 1906027 (2020).
108. Lee J., Ko S. J., Lee H., Huang J., Zhu Z., Seifrid M., Vollbrecht J., Brus V. V., Karki A., Wang H., Cho K., Nguyen T. Q., Bazan G. C. / *ACS Energy Lett.* / **4** (6), 1401–1409 (2019).
109. Li W., Xu Y., Meng X., Xiao Z., Li R., Jiang L., Cui L., Zheng M., Liu C., Ding L., Lin Q. / *Adv. Funct. Mater.* **29** (20), 1808948 (2019).
110. Verstraeten F., Gielen S., Verstappen P., Raymakers J., Penxten H., Lutsen L., Vandewal K., Maes W. / *J. Mater. Chem. C* **8** (29), 10098–10103 (2020).
111. Wu Z., Yao W., London A. E., Azoulay J. D., Ng T. N. / *Adv. Funct. Mater.* **28** (18), 1800391 (2018).
112. Wu Z., Zhai Y., Yao W., Eedugurala N., Zhang S., Huang L., Gu X., Azoulay J. D., Ng T. N. / *Adv. Funct. Mater.* **28** (50), 1805738 (2018).
113. Wen T. J., Wang D., Tao L., Xiao Y., Tao Y. D., Li Y., Lu X., Fang Y., Li C. Z., Chen H., Yang D. / *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** (35), 39515–39523 (2020).
114. Huang Z., Zhong Z., Peng F., Ying L., Yu G., Huang F., Cao Y. / *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 1027 (2021).
115. Gielen S., Kaiser C., Verstraeten F., Kublitski J., Benduhn J., Spoltore D., Verstappen P., Maes W., Meredith P., Armin A., Vandewal K. / *Adv. Mater.* **32** (47), 2003818 (2020).
116. Yokota T., Nakamura T., Kato H., Mochizuki M., Tada M., Uchida M., Lee S., Koizumi M., Yukita W., Takimoto A., Someya T. / *Nat. Electron.* **3** (2), 113–121 (2020).
117. Tordera D., Peeters B., Delvitto E., Shanmugam S., Maas J., de Riet J., Verbeek R., van de Laar R., Bel T., Haas G., Ugalde L., van Breemen A., Katsouras I., Krone-meijer A. J., Akkerman H., Meulenkamp E., Gelinck G. / *J. Soc. Inf. Disp.* **28** (5), 381–391 (2020).
118. Shen L., Lin Y., Bao C., Bai Y., Deng Y., Wang M., Li T., Lu Y., Gruverman A., Li W., Huang J. / *Mater. Horiz.* **4** (2), 242–248 (2017).
119. Lin Q., Wang Z., Young M., Patel J. B., Milot R. L., Martinez Maestro L., Lunt R. R., Snaith H. J., Johnston M. B., Herz L. M. / *Adv. Funct. Mater.* **27** (38), (2017) 1–7.
120. Li C., Wang H., Wang F., Li T., Xu M., Wang H., Wang Z., Zhan X., Hu W., Shen L. / *Light Sci. Appl.* **9** (1) (2020) 1–8.
121. He J., Luo M., Hu L., Zhou Y., Jiang S., Song H., Ye R., Chen J., Gao L., Tang J. / *J. Alloys Compd.* **596**, 73 (2014).
122. He J., Qiao K., Gao L., Song H., Hu L., Jiang S., Zhong J., Tang J. / *ACS Photonics* **1**, 936 (2014).

123. De Arquer F. P. G., Lasanta T., Bernechea M., Konstantatos G. / *Small* **11**, 2636 (2015).
124. Hu L., Huang S., Patterson R., Halpert J. E. / *J. Mater. Chem. C* **7**, 4497 (2019).
125. Zabet-Khosousi A., Dhirani A.-A. / *Chem. Rev.* **108**, 4072 (2008).
126. Zhang Z., Sung J., Toolan D. T. W., Han S., Pandya R., Weir M. P., Xiao J., Dowland S., Liu M., Ryan A. J., Jones R. A. L., Huang S., Rao A. / *Nat. Mater.* **21**, 533 (2022).
127. Talapin D. V., Lee J.-S., Kovalenko M. V., Shevchenko E. V. / *Chem. Rev.* **110**, 389 (2010).
128. Chandler R. E., Houtepen A. J., Nelson J., Vanmaekelbergh D. / *Phys. Rev. B* **75**, 085325 (2007).
129. Ren Z., Sun J., Li H., Mao P., Wei Y., Zhong X., Hu J., Yang S., Wang J. / *Adv. Mater.* **29** (33), (2017) 1–7.
130. Osedach T. P., Zhao N., Geyer S. M., Chang L. Y., Wanger D. D., Arango A. C., Bawendi M. C., Bulovic V. / *Adv. Mater.* **22** (46), 5250–5254 (2010).
131. Li C., Wang H., Wang F., Li T., Xu M., Wang H., Wang Z., Zhan X., Hu W., Shen L. / *Light Sci. Appl.* **9** (1), (2020) 1–8.
132. Dou L., Liu Y., Hong Z., Li G., Yang Y. / *Chem. Rev.* **115** (23), 12633–12665 (2015).
133. Baran D., Ashraf R. S., Hanifi D. A., Abdelsamie M., Gasparini N., Rohr J. A., Holliday S., Wadsworth A., Lockett S., Neophytou M., Emmott C. J. M., Nelson J., Brabec C. J., Amassian A., Salleo A., Kirchartz T., Durrant J. R., McCulloch I. / *Nat. Mater.* **16** (3), 363–370 (2017).
134. Rauch T., Boberl M., Tedde S. F., Furst J., Kovalenko M. V., Hesser G. G., Lemmer U., Heiss W., Hayden O. / *Nat. Photonics* **3** (6), 332–336 (2009).
135. Hou J., Inganas O., Friend R. H., Gao F. / *Nat. Mater.* **17** (2), 119–128 (2018).
136. Qian D., Zheng Z., Yao H., Tress W., Hopper T. R., Chen S., Li S., Liu J., Chen S., Zhang J., Liu X., Gao B., Ouyang L., Jin Y., Pozina G., Buyanova I. A., Chen W. M., Inganas O., Coropceanu V., Bredas J., Yan H., Hou J., Zhang F., Bakulin A. A., Gao F. / *Nat. Mater.* **17** (8), 703–709 (2018).
137. Wu Z., Li N., Eedugurala N., Azoulay J. D., Leem D.-S., Ng T. N. / *Flex. Electron.* **4** (1), (2020) 6.
138. Lo K., Reynolds J. R., Castellano F. N., So F. / *Adv. Energy Mater.* **7**, 1601947 (2017).
139. Bobbert P., De Wijs G. A., De Groot R. A. / *Phys. Rev. B – Condensed Matter and Mater. Phys.* **79** (8), 085203 (2009).
140. Noriega R., Rivnay J., Vandewal K., Koch F. P. V., Stingelin N., Smith P., Toney M. F., Salleo A. / *Nat. Mater.* **12** (11), 1038–1044 (2013).
141. Lv L., Dang W., Wu X., Chen H., Wang T., Qin L., Wei Z., Zhang K., Shen G., Huang H. / *Macromolecules* **53** (23), 10636–10643 (2020).
142. Wang M., Ford M. J., Zhou C., Seifrid M., Nguyen T. Q., Bazan G. C. / *J. Am. Chem. Soc.* **139** (48), 17624–17631 (2017).
143. Keuleyan S., Lhuillier E., Brajuskovic V., Guyot-Sionnest P. / *Nat. Photonics* **5** (8), 489–493 (2011).
144. Tang X., Lai K. W. C. / *ACS Photonics* **3** (12), 2396–2404 (2016).
145. Kufer D., Nikitskiy I., Lasanta T., Navickaite G., Koppens F., Konstantatos G. / *Adv. Mater.* **27** (1), 176–180 (2015).
146. Zhou X., Yang D., Ma D. / *Adv. Opt. Mater.* **3** (11), 1570–1576 (2015).
147. Arias A. C., Corcoran N., Banach M., Friend R. H., MacKenzie J. D., Huck W. T. S. / *Appl. Phys. Lett.* **80** (10), 1695–1697 (2002).
148. Zhong Z., Bu L., Zhu P., Xiao T., Fan B., Ying L., Lu G., Yu G., Huang F., Cao Y. / *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** (8), 8350–8356 (2019).
149. Street R. A., Krakaris A., Cowan S. R. / *Adv. Funct. Mater.* **22** (21), 4608–4619 (2012).
150. Wang H., Liu H., Zhao Q., Ni Z., Zou Y., Yang J., Wang L., Sun Y., Guo Y., Hu W., Liu Y. / *Adv. Mater.* **29** (32), 1701772 (2017).
151. Maiti R., Patil C., Saadi M. A. S. R., Xie T., Azadani J. G., Uluotku B., Amin R., Briggs A. F., Miscuglio M., Van Thourhout D., Solares S. D., Low T., Agarwal R., Bank S. R., Sorger V. J. / *Nat. Photonics* **14** (9), 578–584 (2020).

Organic solutions and nanoparticles composite semiconductor compounds intended for infrared detection

K. O. Boltar^{1,2} and N. I. Iakovleva¹

¹ Orion R&P Association, JSC
9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia
E-mail: orion@orion-ir.ru

² Moscow Institute of Physics and Technology
9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia

Received 28.04.2023; accepted 11.05.2023

The paper reviews some photosensitive materials and semiconductor compounds based on composite organic solutions and nanoparticles, including two or more semiconductor materials in a mixed active layer, namely: Colloidal Quantum Dots (CQDs), Perovskites, Organic semiconductors, Nanoparticles and Grafen layers. The structural configurations of devices and possible charge carrier transfer schemes in perovskites have been presented. Charge carrier distribution schemes in composite layers based on organic semiconductor compounds and nanoparticles have been shown.

New materials allow the use of advanced concepts of IR detection systems, including pixel-free integration with the readout integration circuits, various photosignal amplification mechanisms, lightweight designs, and an operation at increased temperatures. The perspectives of advanced implementation in next-generation infrared sensing have been presented.

Keywords: organic semiconductors (OSCs), perovskites, nanoparticles (NPs), colloidal quantum dots (CQDs), IR photodetector.

DOI: 10.51368/2307-4469-2023-11-3-235-261