Совместное заседание Научного совета ОНИТ РАН «Фундаментальные проблемы элементной базы информационно-вычислительных и управляющих систем и материалов для ее создания», Научного совета РАН по материалам и наноматериалам и Межведомственного совета главных технологов и главных конструкторов по электронной компонентной базе 2 июля 2025 год

КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ – НОВАЯ ЭЛЕМЕНТНАЯ БАЗА НАНОФОТОНИКИ

РАЗУМОВ ВЛАДИМИР ФЕДОРОВИЧ

доктор физико-мататических наук, член-корреспондент РАН, Почетный профессор МФТИ, заведующий совместной лаборатории фотоники квантоворазмерных структур МФТИ и ФИЦ ПХФиМХ РАН

Новое поколение ИКфотодетекторов на основе коллоидных квантовых точек

Фотосенсорика на основе коллоидных квантовых точек 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 будет способствовать широкому внедрению таких ИК-матриц в различные технические системы.



NOBELPRISET I KEMI 2023 THE NOBEL PRIZE IN CHEMISTRY 2023





Moungi Bawendi Massachusetts Institute of Technology (MIT) USA



Louis Brus Columbia University USA



Alexei Ekimov Nanocrystals Technology Inc. USA

UNG



Нобелевская премия по химии 2023 года была присуждена Мунджи Бавенди, Луи Брюсу и Алексею Екимову за открытие и синтез квантовых точек.

По словам председателя Нобелевского комитета по химии Йохана Аквиста, одним из "захватывающих и необычных свойств" квантовых точек является то, что они создают свет разных цветов в зависимости от размера частиц, сохраняя при этом атомную структуру неизменной.







ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Мунджи Бавенди

Луис Брюс

Алексей Екимов

Екимовым А.Л. и Онущенко А. А. из Государственного оптического института им. С. И. Вавилова в работе [*Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34, № 6. С. 363*] впервые была продемонстрирована зависимость от размера спектрально-люминесцентных свойств наночастиц CuCl, выращенных в многокомпонентных силикатных стеклах в процессе термически инициированного диффузионного фазового распада пересыщенного твердого раствора, а в работе [Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. // ФТП. 1982. Т. 16. С. 1209] это явление было теоретически обосновано как квантово-размерный эффект.

Независимо Луис Брюс [*J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79. P. 5566: J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80. P.* 4403.] получил такую же зависимость для коллоидных растворов CdS и впоследствии был экспериментально обнаружен на ультрадисперсных частицах полупроводников CuBr, CdSe, PbS, ZnS, Zn₃P₂, Cd₃P₂. Термин «квантовая точка» впервые появился в 1988 г. и с тех пор его стали употреблять в литературе вместо термина ультрадисперсные частицы

В 1993 г. Мурей, Норрис и Бавенди [*Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G. // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. P. 8706.*] предложили простой в исполнении и чрезвычайно эффективный химический метод синтеза квантовых точек, который получил название высокотемпературного коллоидного синтеза.



Бричкин С. Б., Разумов В. Ф. // Успехи химии. 2016. Т. 85. С. 51297.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ, спектрально люминесцентные свойства которых достигаются химическим дизайном структуры люминесцирующих молекул с применением арсенала методов тонкого химического синтеза, а необходимые эксплуатационные характеристики за счет применения полимерных связующих.



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛОФОСФОРЫ, свечение которых обусловлено, как правило, наличием в поглощающем свет кристаллическом, как правило, широкозонном полупроводнике незначительного количества люминесцирующих ионов, в качестве которых используют катионы переходных и редкоземельных металлов.







The spectral-luminescent properties of colloidal quantum dots vary by changing their size !

Colloidal quantum dots (CQD) are a new class of phosphors that differ significantly in their luminescent properties from crystal phosphors and molecular phosphors. CQD have prospects for application in photonics, nanoelectronics and biomedical diagnostics.



Спектральные диапазоны перестройки длинноволновой полосы люминесценции коллоидных квантовых точек



Благодаря существенному уменьшению плотности уровней вблизи «дна зоны проводимости» (по сравнению с соответст-5,5 нм CdSe вующим «объемным» полупроводником) в ККТ при комнатной температуре отчетливо проявляется экситонный пик в спектрах 4,8 нм поглощении и люминесценции и Тоглощение и люминесценция резко уменьшается безызлучательная 4 нм константа дезактивации электронновозбужденного состояния 3,5 нм 3_нм 400 500 600 400 500 600 Длина волны, нм

Длина волны, нм

Квантовая точка – это искусственый атом, положение квантовых уровней в котором определяется КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫМ ЭФФЕКТОМ



 $\rho_{n(e)l(e)}$ и $\rho_{n(h)l(h)}$ – набор чисел, определяемых корнями сферических функций Бесселя $\rho_{10} = 3.142, \, \rho_{11} = 4.493, \, \rho_{12} = 5.763$

МНОГОЭКСИТОННАЯ ГЕНЕРАЦИЯ





Exciton Generation and Intermediate Bands. A. Luque, A. Martí, A.J. Nozik. MRS BULLETIN . V 32, 2007, P 236.

Seven Excitons at a Cost of One: Redefining the Limits for Conversion Efficiency of Photons into Charge Carriers

R.D. Schaller, M. Sykora, J.M. Pietryga, V.I. Klimov. Nano Lett., 6, 424 (2006)

Многоэкситонная генерация



Russ. Chem. Rev., 2024, 93 (4) RCR5113

Photosensors based on colloidal quantum dots

Vladimir P. Ponomarenko,^{a,b} Victor S. Popov,^{a,b}*[©] Ivan A. Shuklov,^b [©] Victor V. Ivanov,^b Vladimir F. Razumov^{b,c}

^a Enterprise 'RD&P Center 'Orion',

ul. Kosinskaya 9, 111538 Moscow, Russian Federation

^b Moscow Institute of Physics and Technology (MIPT), Institutskiy per. 9, 141701 Dolgoprudny, Moscow Region, Russian Federation

^c Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS (FRC PCP MC RAS)

prosp. Akademika Semenova 1, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation

Photosensing based on colloidal quantum dots (CQDs) is a rapidly developing area of infrared photoelectronics. The use of colloidal quantum dots markedly simplifies the manufacture, decreases the restrictions to the pixel pitch of the photosensitive elements, and reduces the production cost, which facilitates the wide use of IR sensors in various technological systems. This paper is the first exhaustive overeview of the architectures, methods of manufacturing and basic properties of photonic sensors based on colloidal quantum dots of compounds of Group II, IV and VI elements. Characteristic features of the synthesis and roles of the ligands and CQD morphology in the design of photosensors are considered in detail. The structures of photoresistive, photodiode and phototransistor elements based on HgTe, HgSe, PbS and PbSe CQDs, which are sensitive in various spectral ranges, are described. The main parameters of the most advanced optoelectronic devices based on colloidal quantum dot structures are presented. The key trends in the development of this area are analyzed.

The bibliography includes 361 references.

Keywords: colloidal quantum dot, ligand, Ostwald ripening, spectral range, photodiode, detectivity.



nuporradione roiss ronnerte

G. Konstantatos. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors // Nature, 2006. V.442. P.180–183



Обнаружительная способность 10¹³ Jones на λ=1,3 мкм, при комнатной температуре; токовая чувствительность 10³ A/Bm;

Первые попытки использования нанокристаллов PbS в виде квантовых точек для регистрации электромагнитного излучения в диапазоне длин волн 0.975-1.3 мкм, предпринятые в 2004-2009 гг



a) - Архитектура фоточувствительного элемента на основе объемных гетеропереходов ККТ PbS:P3HT:PCBM82 ; b) – строение метилового эфира (6,6) –фенил-C61 масляной кислоты (PCBM)

T.Rauch, M.Boberl, S.F.Tedde, J.Furst, M.V.Kovalenko, G.Hesser, U.Lemmer, W.Heiss, O.Hayden. Nature Photonics Lett., 3, 332 (2009);

Наноантенны в ИК-фотодетекторах на коллоидных квантовых точках *Y. Yifat, M. Ackerman, P. Guyot-Sionnest. Mid-IR colloidal quantum dot detectors enhanced by optical nano-antennas // Appl. Phys. Lett., 2017. V.110. P. 041106-1-4

В 2017 году появилась работа [*], в которой продемонстрирован ИК-детектор на ККТ НgTe для диапазона 3-5 мкм с фотооткликом, в 3 раза усиленным золотыми наноантеннами в диапазоне резонанса. Наноантенны были изготовлены методом электронно-лучевой литографии на стеклянной подложке. Резонанс настраивался изменением длины элементов антенны. Характерные размеры элементов наноантенн представлены на рисунке



Авторы считают, что применение антенн позволит уменьшить толщину слоев ККТ при одновременном увеличении поглощения, что должно снизить величину шума. Они также отмечают, что ККТ хорошо подходят для исследования и оптимизации улучшенного детектирования в инфракрасном диапазоне, благодаря легкости их нанесения на различные подложки.

Несмотря на то, что нормализованная чувствительность представленного детектора составила D*≈1,5*10¹⁰ Jones, сам факт существенного эффекта от наноантенн показывает, что комбинация наноантенн с ККТ является перспективным направлением повышения характеристик ИК-фотодетекторов.

ФОТОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ «ПОЛЕВОЙ ТРАНЗИСТОР»



Полевой фототранзистор на основе ККТ HgTe со структурой Si-SiO2-ККТ HgTe; Обнаружительная способность на длине волны λ = 2.2 мкм составляет 2·10¹⁰ см·Гц^{1/2}·Вт⁻¹ при комнатной температуре

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); doi: 10.1021/acsnano.7b00972



Полевой фототранзистор со структурой Si-SiO2-MoS2-TiO2- ККТ HgTe обнаружительную способность порядка $1 \cdot 10^{12}$ см·Гц^{1/2}·Вт⁻¹ на длине волны λ = 2.0 мкм при комнатной температуре

N.Huo, S.Gupta, G.Konstantatos. Adv. Mater., 29 (17), 1606576 (2017); doi: 10.1002/adma.201606576

Journal of Alloys and Compounds 764 (2018) 446-451

High-sensitivity broadband colloidal quantum dot heterojunction photodetector for night-sky radiation

Junfeng Xu^a, Haowei Wang^b, Shengyi Yang^{b, c, *}, Guoqiang Ni^{a, **}, Bingsuo Zou^b



Parameters	Device A (under 910 nm)	Device B (under 910 nm)	Device A (under 500 nm)	Device B (under 500 nm)
P P (A (AA))	25655	12.62	29536	16.16
R (A/W) D ^a (Jones)	385 3.93×10^{13}	1.65×10^{11}	$\frac{444}{4.52 \times 10^{13}}$	16 2.11 × 10 ¹¹

^a These experimental results are the mean values for 9 samples on 3 different substrates. The incident intensity of 910 nm illumination is $2.0 \,\mu\text{W/cm}^2$, and the incident intensity of 500 nm illumination is $1.9 \,\mu\text{W/cm}^2$, which corresponds to the illumination intensity of night-sky radiation.

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

E.J.D.Klem, J.Lewis. Proc. of SPIE (2012) P.8353



Продемонстрированна идея гибридизации матрицы фоточувствительных элементов на основе барьерной структуры из ККТ и кремниевой матричной СБИС считывания:

a)- гибридизированные матрица фоточувствительных элементов и СБИС; b)- два матричных элемента со структурой ККТ–слой фуллерена С60, электрически соединенные со входными устройствами СБИС (истоки транзисторов Т1). Энергетический барьер образован на контакте слой С60слой ККТ PbS. ЛАБОРАТОРИЯ ФОТОНИКИ КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР (совместная лаборатория МФТИ и ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН) Руководитель лаборатории доктор физ-мат. наук, член-корреспондент РАН Почетный Профессор МФТИ, РАЗУМОВ ВЛАДИМИР ФЕДОРОВИЧ

Создана 2 июля 2018 года по результатам проведения открытого конкурс на создание в МФТИ академических лабораторий совместно с РАН в рамках реализации Программы 5-100.

ЛАБОРАТОРИЯ СОЗДАНА ПО ИНИЦИАТИВЕ НПО «ОРИОН» И ЯВЛЯЕТСЯ НАУЧНЫМ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕМ ИНСТИТУТА КВАНТОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ МФТИ

ТЕМАТИКА ЛАБОРАТОРИИ НАПРАВЛЕНА НА ИЗУЧЕНИЕ КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ И РАЗРАБОТКУ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ УСТРОЙСТВ ФОТОНИКИ. ЗАДАЧЕЙ ИССЛЕДОВАНИЯ ЯВЛЯЕТСЯ РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЯ УСТРОЙСТВ ИК-ВИЗУАЛИЗАЦИИ, ОСНОВАННЫХ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ, ДЛЯ ШИРОКОЗОННЫХ ПРИБОРОВ НОЧНОГО ВИДЕНИЯ В настоящее время на рынке лидируют две компании – SWIR Vision (США) и Quantum Solutions (Великобритания), серийно выпускающие широкоспектральные полноформатные матричные видеокамеры ночные видения на основе коллоидных квантовых точек с диапазоном фоточувствительности от 0,4 до 2,0 мкм.



Образцы приборов ночного видения, на основе коллондных квантовых точек, показанные на выставке в середине 2020 года в США

Форматы фотосенсоров: 640x512, 1280x1024, 1920x1080

Шаг элементов: 15 мкм



Спектральная зависимость фоточувствительности в диапазоне 0,4-2,0 мкм



Архитектура матричного фотосенсора из коллондных квантовых точек, состыкованного с кремниевой СБИС считывания фотосигалов

Отечественные лабораторные образцы НПО «ОРИОН», МФТИ и ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Пономаренко В.П., Разумов В.Ф. и др. Прикладная физика, 2025, №1. С.45-53 и №2. С.12-18. Неохлаждаемый матричный фотосенсор 640х512 для области спектра 0,4–2,0 мкм из коллоидных квантовых точек ККТ PbS с транспортным слоем для дырок на основе ККТ p-PbS-EDT. и электронно блокирующим слоем из p-NiOx





Отечественные лабораторные образцы НПО «ОРИОН», МФТИ и ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Пономаренко В.П., Разумов В.Ф. и др. Прикладная физика, 2025, №1. С.45-53 и №2. С.12-18. Неохлаждаемый матричный фотосенсор 640х512 для области спектра 0,4–2,0 мкм из коллоидных квантовых точек ККТ PbS с транспортным слоем для дырок на основе ККТ p-PbS-EDT. и электронно блокирующим слоем из p-NiOx





На создание и развитие совместной лаборатории выделено около 900 млн.руб, в том числе:

Проект РФФИ № 18-29-20062-18 «Разработка научных основ создания устройств для высокочувствительной ИКвизуализации на основе коллоидных квантовых точек и плазмонных наноантенн».

Проект РНФ № 21-73-20245

«Исследование механизма фотоинициированного транспорта электронного возбуждения и носителей заряда в системах сильно взаимодействующих коллоидных квантовых точек»

Аванпроект ФПИ

«Определение технической возможности и путей создания твердотельных фоточувствительных элементов на основе коллоидных квантовых точек для приборов ночного видения нового типа»,

Программы Министерства науки и высшего образования развития «Учебного центра коллективного проектирования перспективной ЭКБ для фотосенсорики»

Проект РНФ № 24-91-25004

«Разработка технологии изготовления нанодисперсных материалов на основе ККТ для изготовления фоточувствительных слоёв матричных фотоприемных устройств на спектральный диапазон 0.4-2.0 микрометра методами жидкофазных технологий и печатной электроники»

Проект ФПИ

«Приборы ночного видения нового типа и элементная база для них на основе коллоидных квантовых точек»

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Коллоидные квантовые точки, как принципиально новый класс люминофоров, обладают рядом уникальных свойств (таких например как фотоэлектропроводимость, ИК-фотолюминесценция и др.), которые невозможно получить в функциональных материалах ни на основе молекулярных люминофоров, ни на основе кристаллофосфоров.

Исследование коллоидных квантовых точек привело к открытию принципиально новых явлений в фотонике (многоэкситонная генерция, «блинкинг») и пересмотру фундаментальных законов люминесценции. В настоящее время коллоидные квантовые точки стали новой элементной базой нанофотоники. Наиболее ощутимые результаты по созданию оптоэлектронных приборов на основе коллоидных квантовых точек достигнуты для камер ночного видения с широкозонным спектральным диапазоном 0,4 -2,0 мкм.

В совместной лаборатории фотоники квантово-размерных систем НПО «ОРИОН», МФТИ и ФИЦ ПХФ и МХ РАН созданы отечественные лабораторные образцы приборов ночного видения на основе коллоидных квантовых точек и готовится их промышленное производство.

БОЛЬШОЕ СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ