

07;08

Одноэлектронный транспорт в коллоидных квантовых точках узкозонных полупроводников

© Н.Д. Жуков¹, М.В. Гавриков², Д.В. Крыльский³¹ ООО „НПП Волга“, Саратов, Россия² Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия³ Научно-исследовательский институт прикладной акустики, Дубна, Московская обл., Россия

E-mail: ndzhukov@rambler.ru

Поступило в Редакцию 24 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 6 июня 2020 г.

Принято к публикации 7 июня 2020 г.

На сканирующем туннельном микроскопе исследован одноэлектронный транспорт в планарной структуре коллоидных квантовых точек полупроводников InSb, PbS, CdSe. На вольт-амперных характеристиках наблюдались участки провала тока, подобные кулоновской щели. Качественные и числовые сравнительные оценки позволяют считать, что в структуре множества квантовых точек наблюдаются одноэлектронный транспорт и явление, подобное кулоновской блокаде. Засветка белым светом образца при измерении вольт-амперных характеристик срывает кулоновскую блокаду, и можно ожидать, что приборный элемент на основе такой структуры будет реагировать на отдельные фотоны. В области кулоновской щели возможны осцилляции тока с частотами в терагерцевом диапазоне.

Ключевые слова: коллоидная квантовая точка, одноэлектронный транспорт, электронная эмиссия, кулоновская блокада, кулоновская щель.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.17.49895.18355

Одноэлектроника является перспективным направлением микро- и наноэлектроники [1,2]. При этом основное исследуемое явление — одноэлектронный транспорт, представляющий собой последовательный поэлектронный туннельный перескок через квантово-размерную структуру, например квантовую точку (КТ), либо пролет электрона в ней с некоторой временной задержкой. Во втором случае при определенных условиях возможно блокирование последующего пролетающего электрона предыдущим, называемое кулоновской блокадой. На вольт-амперной характеристике (ВАХ) при этом образуется некая область „провала“ (нестабильности тока), называемого в литературе кулоновской щелью.

В КТ квантовые состояния электрона возникают благодаря его резонансному движению (стоячей волновой функции) в условиях размерного ограничения в определенных направлениях зоны волновых векторов (Бриллюэна). Размеры КТ при этом должны быть меньше длины волны де Бройля для электрона $\Lambda = h(2mE)^{-1/2}$ (h — постоянная Планка, m — эффективная масса электрона, E — его кинетическая энергия). В этих условиях происходит кулоновский отбор реальных электронных состояний, когда в КТ будет один или несколько (условно свободных) электронов проводимости. В металлических наночастицах этих условий добиваются путем вымораживания, вплоть до температуры жидкого гелия [1]. В полупроводниковых КТ процессы могут наблюдаться при высоких температурах за счет экстремальной малости собственной концентрации электронов проводимости и объема.

Практически основные исследования одноэлектронного транспорта в полупроводниках проводятся на квантово-размерных структурах кремния как основного материала микроэлектроники [2,3]. Кремний, однако, для рассматриваемых здесь явлений не может иметь предпочтений из-за экстремальной малости значения Λ — порядка 1 nm. Для других полупроводников, например узкозонных, эти значения могут быть много больше, что позволяет получать обсуждаемые явления на КТ значительно больших размеров, в том числе и сегрегированных в виде фрагментов приборной наноструктуры.

В настоящей работе исследованы свойства одноэлектронного транспорта в отдельных квантовых точках планарной структуры узкозонных полупроводников антимонида индия и сульфида свинца: InSb, InSb(InP/CdS), PbS(CdS), в скобках указаны химические формулы оболочек в КТ. Для сравнительного анализа использованы квантовые точки относительно широкозонного полупроводника — селенида кадмия (CdSe(CdS/ZnS)).

Коллоидные квантовые точки синтезированы по технологии, описанной в нашей работе [4]. Ядро КТ имело размеры 3–5 nm. Нарращивание оболочки CdS проводилось с использованием в качестве прекурсоров растворов олеата кадмия 0.2 M и 1-октантиола 0.24 M в октадецене [5]. Для наращивания оболочек готовились объемы прекурсоров из расчета не более шести монослоев согласно методу SILAR [6]. Толщина слоя оболочки, таким образом, должна быть не более 2 nm. Качество полученных КТ контролировалось на спектрофлуориметре Fluorolog (Horiba), спектрофотометре Cary 5000 (Varian) и по результатам анализа состава,

Сводка данных

Полупроводник	E_g , eV	m/m_0	$\varepsilon/\varepsilon_0$	d , nm	Λ , nm	Λ/d	$V_{Q\text{cal}}$, V	$V_{Q\text{meas}}$, V	R_0 , G Ω	V_{Q0} , V	C_1 , 10^{-19} F
CdSe(CdS)	1.75	0.13	9.5	2–3	3	1	0.7	—	0.11	0.17	—
PbS(CdS)	0.41	0.07	170	4–5	8	2	0.02	0.2–0.5	0.13	0.18	~ 10
InSb				4–5		4	0.2	0.5–1.0	0.08	0.18	~ 5
InSb(InP/CdS)(d_1)*	0.18	0.02	18	4–5	20	4	0.2	—	0.10	0.25	—
InSb(InP/CdS)(d_2)*				8–10		2	0.1	1.0–1.5	0.11	0.20	~ 9

* d_1 и d_2 обозначают различные размеры квантовых точек.

формы и размеров на просвечивающем и сканирующем электронных микроскопах.

Исследования электрофизических свойств полученных образцов с квантовыми точками проводились с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) SOLVERNano. Перед измерениями ВАХ отдельной наночастицы проводилось сканирование поверхности пленки в режиме стабилизированного тока.

В таблице приведены основные полученные данные. Ширина запрещенной зоны E_g , параметры m/m_0 (m_0 — масса „покоя“ электрона), относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon/\varepsilon_0$ получены из Интернет-ресурса [7].

На рис. 1 представлен пример реального СЗМ-образа поверхности образца с квантовыми точками. Используемый платиново-иридиевый зонд был изготовлен методом электрохимического травления, позволяющим получить радиус кривизны кончика зонда порядка 10 nm. После анализа полученного СЗМ-образа поверхности макрообразца на нем выбиралось не менее десяти точек для измерения ВАХ. В автоматическом режиме измерялись не менее 20 ВАХ на точку. По воспроизводимости результатов измерений отбирались точки с устойчивыми характеристиками, после чего проводились усреднения ВАХ. Результаты измерений обрабатывались по общепринятым методикам сканирующей зондовой микроскопии полупроводниковых наноструктур [8].

На рис. 2, *a* представлено несколько ВАХ. Измерения ВАХ проводились в пределах величин тока от 10^{-10} до 10^{-8} А и напряжения от 0 до 1.5 В. Всего были проведены измерения на пяти вариантах образцов

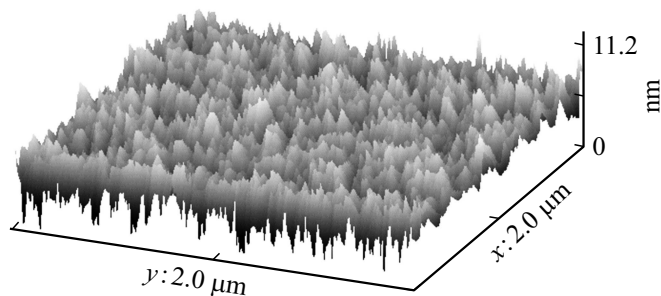


Рис. 1. СЗМ-топограмма фрагмента поверхности слоя квантовых точек PbS(CdS) на проводящей подложке.

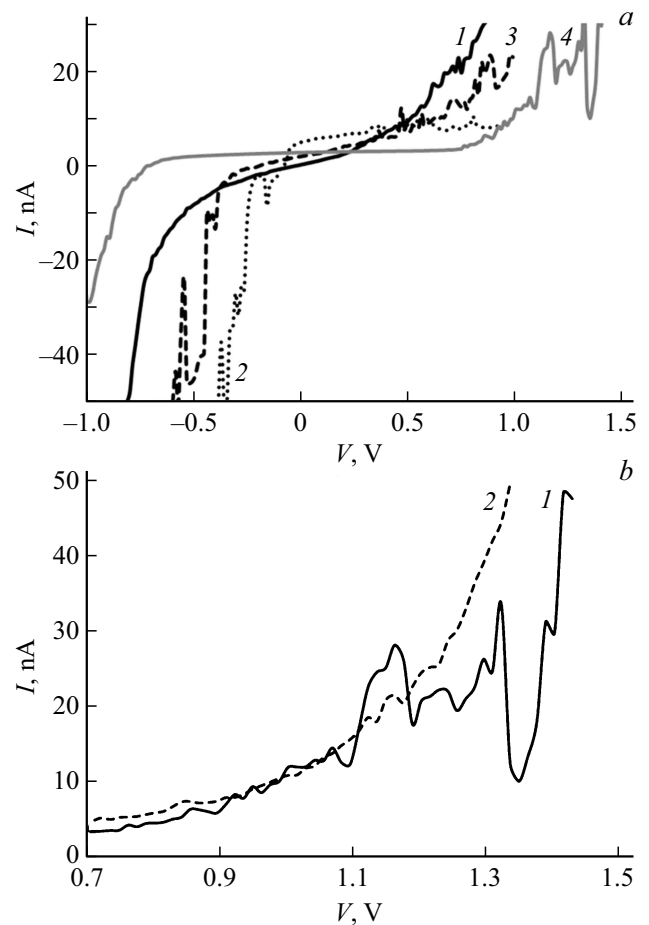


Рис. 2. *a* — ВАХ образцов CdSe(CdS/ZnS) (1), PbS(CdS) (2), InSb (3), InSb(InP/CdS)(d_1) (4). *b* — ВАХ образца InSb(InP/CdS)(d_1). 1 — ВАХ без света, 2 — ВАХ при освещении белым светом.

(см. таблицу), на каждом — по 10–15 точек, для каждой точки — по четыре группы ВАХ, каждая из которых соответствовала разным величинам зазора d_0 между зондом и образцом — примерно от 0 до 10 nm.

На ВАХ наблюдались области характерных особенностей (рис. 2), которые нами приняты подобными кулоновским щелям. В этих зонах ВАХ наблюдались нестабильность тока и уменьшение его значений (провал). Нами проверены основные условия проявления

кулоновской блокады в квантовых точках: возможность нулевого заряда электронов проводимости в КТ и соотношение энергий $q^2(2C)^{-1} \gg kT$, где q — заряд электрона, C — емкость КТ. При этом емкость оценена величинами $10^{-19} - 10^{-18}$ F, а число электронов в КТ — произведением величин собственной концентрации полупроводника и объема КТ.

Из измеренных ВАХ можно было сделать следующие заключения:

— для образцов CdSe(CdS/ZnS) и InSb(InP/CdS)(d_1) во всех случаях измерений характерные особенности (провалы) не наблюдались;

— для образцов PbS(CdS) наблюдались особенности на обеих ветвях ВАХ;

— для образцов InSb наблюдались провалы на ветви ВАХ с „минусом“ на полупроводнике;

— для образцов InSb(InP/CdS)(d_2) наблюдались провалы на ветви ВАХ с „плюсом“ на полупроводнике.

Объяснение этих результатов можно провести с учетом известного условия, накладываемого на величины напряжения V для появления кулоновской блокады при туннелировании электронов сквозь емкостной барьер C [2,9]:

$$V \gg V_Q = q(n + 1/2)C^{-1}, \quad (1)$$

где V_Q — характерное напряжение проявления кулоновской блокады, n — число блокирующих электронов в области их пролета.

В таблице приведены рассчитанные по формуле (1) (V_{Qcal}) и измеренные по ВАХ значения (V_{Qmeas}). При этом в расчете V_{Qcal} принято $n = 0$ из соображений, что произведение величин собственной концентрации носителей в использованных полупроводниках (для всех случаев меньше 10^{18} cm^{-3}) на объем КТ (примерно 10^{-20} cm^3) в наших случаях дает значения n меньше единицы. После подстановки и преобразований (1) расчетная формула для V_{Qcal} имеет вид $V_{Qcal} = 17(ed)^{-1}$.

Сравнение измеренных V_{Qmeas} и рассчитанных V_{Qcal} значений (см. таблицу) позволяет сделать следующие выводы на основе полученных результатов.

Для КТ CdSe(CdS/ZnS), PbS(CdS) и InSb хорошо выполняется условие $V_{Qmeas} \gg V_{Qcal}$. При этом понятно, что в интервале режимных величин напряжения $\sim 0 - 1.5 \text{ V}$ для КТ CdSe(CdS) и InSb характерные особенности (провалы) не наблюдались, а для КТ PbS(CdS) наблюдались особенности на обеих ветвях ВАХ.

Для КТ InSb(InP/CdS)(d_1) и InSb(InP/CdS)(d_2) соотношение $V_{Qmeas} \gg V_{Qcal}$ можно считать „избыточным“, что могло бы свидетельствовать о неравенстве нулю числа блокирующих электронов в КТ (n в формуле (1)). Это возможно с учетом того, что источником таких электронов могут быть оборванные (или напряженные) связи несоответствия решеток ядра и оболочки КТ [10].

На рис. 3 приведены участки ВАХ группы измерений при минимальном зазоре d_0 для обеих полярностей на образце в диапазоне напряжений до 200 мВ. Наблюдаемая при этом зависимость для всех образцов с

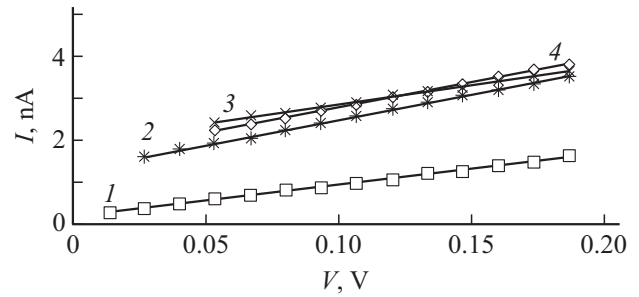


Рис. 3. ВАХ образцов в диапазоне напряжений 0–200 мВ. 1 — CdSe(CdS/ZnS), 2 — InSb, 3 — InSb(InP/CdS)(d_1), 4 — InSb(InP/CdS)(d_2).

высокой степенью достоверности аппроксимации (не хуже 0.995) подчиняется формуле $I \sim R^{-1}V^m$. При этом $m = 1.00 \pm 0.05$. Найденные из кривых средние для каждого образца значения R_0 приведены в таблице. Отклонения от средних значений составили не более $\pm 15\%$. Для ВАХ-измерений при среднем и максимальном зазорах d_0 и полярности „плюс“ на образце наблюдались аналогичные зависимости, а при полярности „минус“ на образце — $m \sim 1.2 - 1.4$.

Эквивалентную схему измеряемых образцов можно представить как замкнутый через источник питания контур последовательно соединенных емкости C и сопротивления R . Ток в цепи при условии поэлектронной перезарядки наноконденсатора будет $I \sim q(RC)^{-1}$, и тогда можно найти примерные величины емкости: $C_0 \sim q(RI)^{-1} = q/V_{Q0}$, где за V_{Q0} принято предельное значение напряжения при соблюдении омического характера ВАХ (см. таблицу). Рассчитанные таким образом значения емкости наноконденсатора C_0 имеют значения $(4 - 6) \cdot 10^{-19} \text{ F}$ и мало зависят от параметров квантовых точек, в частности таких, как значительно отличающиеся величины диэлектрической проницаемости и параметры размерного квантования. Это может свидетельствовать о том, что определяющий (лимитирующий) вклад в процесс тока вносит последовательно соединенный с самой квантовой точкой наноконденсатор зазора d_0 между зондом и КТ. По измерениям было установлено также, что с увеличением зазора d_0 найденные по ВАХ значения емкости, как и должно быть, уменьшались.

Исходя из всего изложенного выше нами предложена следующая модель протекания тока. В интервале напряжений до величин V_{Q0} электрический ток течет за счет заряда-разряда наноконденсатора зазора зонд-образец. По мере увеличения тока включаются процессы транспорта электронов через квантовую точку и их эмиссии в зазор. При этом интенсивно уменьшается сопротивление, что вместе с увеличением напряжения (энергии электронов) приводит к выполнению условия (1) и проявлению кулоновской блокады в отдельных случаях, описанных выше. Результаты расчета величин емкости C_1 по параметрам особых зон ВАХ с учетом

последовательно включенного наноконденсатора зазора приведены в таблице. При этом полученные величины примерно в 3 раза меньше значений, рассчитанных по формуле $C \sim 2\pi\epsilon\epsilon_0 d$, объяснение этого требует дополнительных исследований.

Наше объяснение наблюдаемых на ВАХ особенностей, подобных кулоновской щели, не претендует на законченный характер. В режиме измерения туннельных ВАХ в СЗМ результат измерения может определяться локальной плотностью электронных состояний в лимитирующей процесс зоне [11]. В режиме кулоновской блокады прямая связь между плотностью состояний и туннельным током становится более сложной, когда трудно сделать однозначный вывод о проявлении самого режима кулоновской блокады. Кроме того, нельзя исключить возможные неконтролируемые поверхностные влияния на плотность состояний.

Засветка белым светом образца при измерении ВАХ срывает кулоновскую блокаду (рис. 2, *b*), что можно объяснить, например, увеличением числа блокирующих электронов n в формуле (1). Поскольку счет в данном случае идет на единичные электроны, можно ожидать, что приборный элемент на основе такой структуры будет реагировать на отдельные фотоны. В области кулоновской щели возможны осцилляции тока с частотой $\sim I/q$ [1], для нашего случая $10^{11} - 10^{12}$ Hz, в терагерцевом диапазоне.

Таким образом, полученные результаты позволяют считать, что в структуре множества квантовых точек наблюдаются одноэлектронный транспорт и явление, подобное кулоновской блокаде. Засветка белым светом срывает кулоновскую блокаду, и можно ожидать, что приборный элемент на основе такой структуры будет реагировать на отдельные фотоны.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-07-00586-а.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Солдатов Е.С., Колесов В.В. // Радиоэлектроника. 2012. Т. 4. № 2. С. 71–90.
- [2] Kurzmann A., Stegmann P., Kerski J., Schott R., Ludwig A., Wieck A.D., König J., Lorke A., Geller M. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 122. N 24. P. 247403.
- [3] Дагесян С.А., Шорохов В.В., Преснов Д.Е., Солдатов Е.С., Трифонов А.С., Крупенин В.А., Сизигрев О.В. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 2017. № 5. С. 32–38.
- [4] Крыльский Д.В., Жуков Н.Д. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 16. С. 10–13.
- [5] Дежуров С.В., Трифонов А.Ю., Ловыгин М.В., Рыбакова А.В., Крыльский Д.В. // Рос. нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 5–6. С. 54–59.
- [6] Wang M., Chen P., Gamelin D.R., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., Nazeeruddin Md.K. // Nano Lett. 2009. V. 9. N 12. P. 4221–4227.
- [7] Химическая энциклопедия [Интернет-ресурс]. Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/886.html>
- [8] Рыков С.А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур. СПб.: Наука, 2001. 52 с.
- [9] Wasthuber C. About single-electron devices and circuits. Ph.D. dissertation. Wien: Österreichischer Kunst- und Kulturverlag, 1998. 81 p.
- [10] Klijn J., Sacharow L., Meyer Ch., Blügel S., Morgenstern M., Wiesendanger R. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. N 20. P. 205327.
- [11] Wijnheijmer A.P., Garleff J.K., Teichmann K., Wenderoth M., Loth S., Koenraad P.M. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. N 12. P. 125310.