

# Исследование свойств квантовых точек полупроводников $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$

© А.И. Михайлов, В.Ф. Кабанов<sup>✉</sup>, И.А. Горбачев, Е.Г. Глуховской

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
410012 Саратов, Россия

<sup>✉</sup> E-mail: v7021961@yandex.ru

(Получена 31 августа 2017 г. Принята к печати 25 сентября 2017 г.)

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование особенностей электронного спектра квантовых точек полупроводниковых материалов групп  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ . Анализ исследуемых образцов позволил оценить положение первых трех уровней электронного спектра квантового объекта. Получено хорошее качественное и количественное согласование экспериментальных результатов с теоретической оценкой. Показано, что механизм наблюдавшегося тока автоэлектронной эмиссии через квантовую точку удовлетворительно описывается теорией Моргулиса–Стрэттона в условиях эксперимента.

DOI: 10.21883/FTP.2018.06.45923.8443

## 1. Введение

В настоящее время исследование полупроводниковых структур с квантово-размерными эффектами является одним из наиболее актуальных и перспективных направлений физики, техники и технологии полупроводников, поскольку напрямую связано с разработкой физических и технологических основ создания и совершенствования приборов и устройств нанoeлектроники и оптоэлектроники. Наличие „размерного“ квантования энергетического спектра электронов и дырок в таких структурах при определенных условиях может существенным образом повлиять на физические свойства макрообъектов — полупроводниковых образцов, содержащих такие квантово-размерные структуры, приводя к ряду уникальных свойств, отличных от свойств, наблюдающихся в объемных полупроводниках.

Реальные полупроводниковые образцы, используемые в дискретных твердотельных электронных приборах, могут содержать такие либо одиночные, либо многочисленные и определенным образом упорядоченные квантово-размерные объекты. Квантовые точки (КТ) являются одними из наиболее интересных квантово-размерных структур для целей применения в оптоэлектронных системах (светодиоды, лазеры, ячейки солнечных батарей и фотоэлектрических преобразователей).

К числу наиболее перспективных и интересных с практической точки зрения полупроводниковых материалов уже многие годы относятся полупроводники из групп  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ . Материалы группы  $A^{II}B^{VI}$  имеют высокий квантовый выход люминесценции, фотостабильность и широко используются в оптоэлектронике. Соединения  $A^{III}B^V$  обладают характерными особенностями энергетического спектра и экстремально малыми значениями эффективной массы электронов проводимости. Последнее обеспечивает значение длины волны де Бройля электронов проводимости, исчисляемое десятками нанометров даже при комнатной температуре. В связи с этим специфические явления, связанные с размерным

квантованием энергетического спектра электронов, могут проявляться в сравнительно больших по размерам структурах, например, в полупроводниковых образцах InSb, которые по сути представляют собой квантово-размерные объекты [1,2].

При определении перспектив конкретных полупроводниковых материалов с нужными электрофизическими характеристиками для формирования квантово-размерных объектов и структур целесообразно проводить предварительные оценки и расчеты, базирующиеся на фундаментальных физических принципах и обладающие высоким уровнем предсказательной способности. Анализ результатов таких оценок и расчетов позволяет предсказать и в первом приближении интерпретировать многие особенности изучаемых объектов и существенно сузить круг поиска перспективных и новых материалов с требуемыми свойствами. Это дает возможность значительно сократить затраты на подготовительные технологические операции и трудоемкие эксперименты. В данной работе путем анализа нормированных дифференциальных туннельных вольт-амперных характеристик (ВАХ) исследованы свойства пленочных образцов, включающих квантово-размерные объекты полупроводниковых материалов групп  $A^{III}B^V$  (InSb) и  $A^{II}B^{VI}$  (CdSe).

## 2. Методика исследования

Предварительный анализ проводился при исследовании квантовых точек полупроводниковых материалов группы  $A^{II}B^{VI}$  (в частности, соединения CdSe), технология получения которых более отработана и доступна. Перспективными для получения макрообъектов — полупроводниковых образцов, включающих упорядоченные структуры из квантовых точек, являются технологии, которые используют в своей основе эффекты самоорганизации, когда структуры определенных размеров формируются сами, под влиянием внутренних сил, дей-

ствующих в процессе роста. К числу таких технологий относится технология Ленгмюра–Блоджетт [3].

Значительный интерес представляют так называемые гибридные структуры (сочетающие органические и неорганические компоненты), в которых органическая компонента, с одной стороны, создает и фиксирует определенную пространственную конфигурацию, а с другой — необходимым образом модифицирует свойства основной неорганической компоненты. При получении наночастиц на их поверхности создают, как правило, дополнительный слой стабилизирующего органического соединения для предотвращения агрегации наночастиц.

В работе были проанализированы и учтены результаты исследования монослоев квантовых точек состава CdSe/CdS/ZnS, представленные в работах авторов [4,5]. Квантовые точки были синтезированы по методике, описанной в работах [6,7]. КТ включали в себя ядро из CdSe и два внешних изолирующих слоя (оболочки) из CdS/ZnS — материалов со схожим типом кристаллической решетки, но с большей шириной запрещенной зоны.

Образцы КТ антимоноида индия были получены по технологии, аналогичной использованной в работе [8]. Навеску InSb ( $M_r = 236.578$  г/моль) массой  $m = 0.0014$  г диспергировали в 1 мл хлороформа ( $C(\text{InSb}) = 6$  мМ), а затем подвергали ультразвуковому воздействию в течение 30 мин. Раствор, содержащий мелкодисперсные коллоидные частицы, смешивали с раствором арахидиновой кислоты с исходной концентрацией 1 мМ в объемном соотношении 1 : 1. Полученный раствор использовали для формирования монослоя Ленгмюра на поверхности деионизованной воды. Его впрыскивали на поверхность воды, оставляли на 10 мин для полного испарения хлороформа, после чего уплотняли и переносили на поверхность твердой подложки методом Ленгмюра–Шеффера. Поверхностное давление при переносе составляло 20 мН/м и поддерживалось постоянным. В качестве подложки использовали стеклянные пластины с проводящим слоем индий-оловянного оксида (ITO).

После полного высыхания в нормальных условиях полученные пленочные образцы были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).

Методы ПЭМ и оптической спектроскопии не всегда могут обеспечить однозначную интерпретацию экспериментальных данных в случаях, когда квантовая частица не является однородной по структуре или несколько частиц образуют конгломерат. В связи с этим для более полного анализа особенностей электрофизических свойств полученных пленочных образцов с КТ, в частности электронного спектра, в данной работе использован метод СТМ. Исследования проводились с помощью сканирующего зондового микроскопа СЗМ НАНОЭДЬЮКАТОР-II. Перед исследованием туннельной ВАХ отдельной наночастицы проводилось сканирование поверхности пленки методами СТМ в режиме стабилизированного тока. После анализа полученного

СТМ образа поверхности макрообразца выбиралось не менее 10 точек для снятия ВАХ. В автоматическом режиме измерялись не менее 10 ВАХ на точку. Измерения ВАХ проводились в пределах величин тока — от 10–11 до 10–7 А, напряжения — от 0 до 5 В. 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 [9,10].

Локализованные энергетические уровни, связанные со свойствами квантово-размерного объекта, проявляются на нормированных на статическую проводимость дифференциальных туннельных ВАХ в виде отдельных пиков. Для анализа экспериментальных туннельных ВАХ аналогично подходам, изложенным в работах [1,5,10], использовалась зависимость  $(dI/dV)/(I/V)$  от напряжения  $V$ . Данный подход является простым и вполне эффективным методом экспресс-анализа, подтверждающего квантово-размерную природу изучаемого объекта. Получаемая в этом подходе погрешность порядка 10% не меняет качественную картину соответствия пиков на дифференциальных туннельных ВАХ энергетическим уровням КТ.

### 3. Модельные представления и оценки

Электронные и оптические свойства полупроводниковых наночастиц (или КТ) и их содержащих полупроводниковых макрообъектов (в частности, ширина запрещенной зоны, длина волны излучения и поглощения, коэффициент экстинкции) будут зависеть от размеров полупроводниковых наночастиц [11].

Электрон в КТ ведет себя как в трехмерной потенциальной „яме“. В этом случае электронный спектр энергий представляется набором уровней для электронов и дырок с интервалом между ними, пропорциональным  $1/a^2$ , где  $a$  — характерный геометрический размер квантовой точки. Изменяя размеры квантовой точки, можно управлять частотами межуровневых переходов или длиной волны поглощения и испускания.

В случае квантовых точек энергетический спектр носит дискретный характер, а  $g(\varepsilon)$  описывается с помощью  $\delta$ -функции Дирака и представляет собой теоретически совокупность бесконечно узких и высоких пиков [12]:

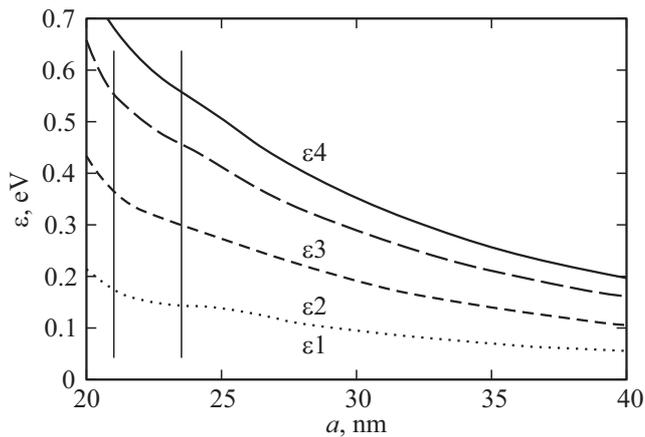
$$g(\varepsilon) = \sum_{l,m,n} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{l,m,n}). \quad (1)$$

При использовании упрощенной модели КТ кубической формы с ребром  $a$

$$\varepsilon_{l,m,n} = ((\pi\hbar)^2/(2m^*)) \cdot (1/a^2) \cdot (l^2 + m^2 + n^2), \quad (2)$$

где  $l, m, n = 1, 2, 3$  — положительные числа;  $m^*$  — эффективная масса электрона.

Наличие рассеяния носителей приводит к уширению энергетических уровней и ограничению высоты пиков.



**Рис. 1.** Расчетные значения энергии электрона для первых четырех разрешенных уровней КТ InSb в зависимости от характерного размера нанобъекта  $a$ .

Такое уширение в реальной КТ за счет конечного времени жизни носителей заряда вследствие спонтанного излучения, взаимодействия с фононами, а также ряда других процессов может достигать 10% и более для первых трех уровней КТ [13].

Туннелирование электронов из электрода ПТО в зонд туннельного микроскопа происходит через дискретные уровни квантово-размерного объекта. Модельные представления этого процесса предложены и проанализированы в работе [5].

Расчетные значения энергии электрона для первых четырех разрешенных уровней в соответствии с (2) для InSb представлены на рис. 1. В расчетах использовалось значение эффективной массы электронов в зоне проводимости InSb  $m^* = 0.013m_0$ , где  $m_0$  — масса свободного электрона.

Важным для понимания электронных процессов в самих рассматриваемых КТ, а также туннелирования электронов через уровни КТ является анализ модельных представлений автоэлектронной эмиссии. Полагая, что плотность тока автоэлектронной эмиссии описывается формулой [14]

$$J_s = qn \left( (kT)/(2\pi m_0) \right)^{1/2} \times \exp \left( - \left( (8\pi \sqrt{2m_0 A_s^3}) / (3hqE) \right) \cdot \theta \right), \quad (3)$$

можно сделать некоторые дополнительные оценки и уточнения этих представлений. В формуле (3):  $q$ ,  $m$  — модуль заряда и масса электрона,  $\theta$  — значения функции Нордгейма,  $A_s$  — работа выхода электронов из полупроводника,  $E$  — локальная напряженность электрического поля; остальные обозначения стандартные.

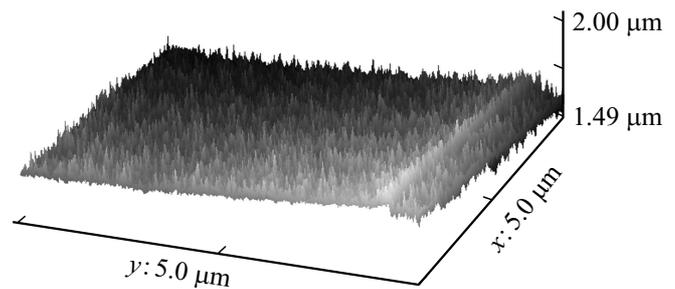
#### 4. Обсуждение результатов

Использование ПЭМ полученных монослоев КТ CdSe и анализ дифференциальных туннельных ВАХ соответ-

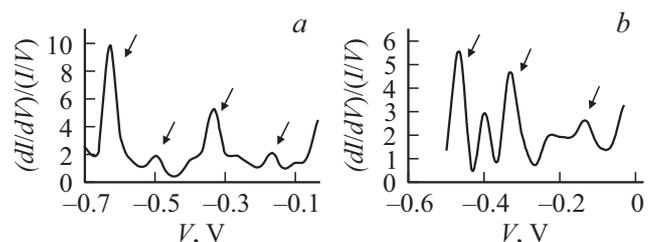
ствующих образцов позволил сделать вывод о правомерности использования модельных представлений, сформулированных в работах [1,10]. Данный подход применялся при исследовании образцов InSb. СТМ-образ полученного монослоя КТ InSb представлен на рис. 2.

В работе рассматривались и анализировались нормированные дифференциальные туннельные ВАХ при отрицательном потенциале смещения на подложке относительно зонда (рис. 3). В этом случае происходит туннелирование электронов из электрода ПТО через дискретные уровни квантово-размерного объекта в зонд туннельного микроскопа. Дискретный спектр энергии электронов проводимости квантово-размерного объекта обуславливает пики или максимумы на нормированных дифференциальных ВАХ (на рис. 3 указаны стрелками). В соответствии с этими физическими модельными представлениями можно качественно объяснить основные особенности и закономерности, получаемые при экспериментальных исследованиях туннельных ВАХ, и провести некоторые оценочные расчеты характеристик квантово-размерного объекта.

Для интерпретации полученных экспериментальных результатов привлекаются разнообразные модельные представления, например, реализации режима кулоновской блокады и кулоновских осцилляций, в рамках которых квантовая точка рассматривается как частица с емкостью, зависящей от ее размеров [15]. В нашем случае предварительный анализ полученных ВАХ показал, что в серии экспериментов явных признаков кулоновской блокады мы не наблюдали. Подход, при котором рассматривается и анализируется возможное проявление режима кулоновской блокады и кулоновских



**Рис. 2.** СТМ-изображение монослоя КТ InSb.



**Рис. 3.** Нормированные дифференциальные ВАХ КТ InSb:  $a, b$  — различные образцы.

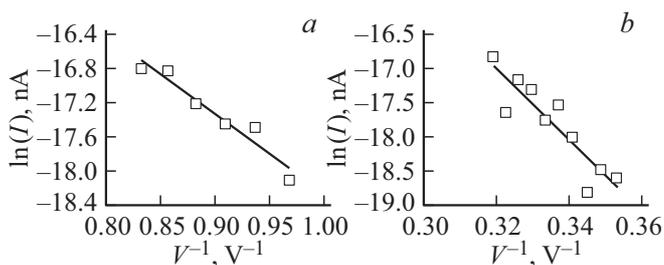


Рис. 4. Типичные ВАХ КТ InSb в координатах  $\ln I - V^{-1}$ : *a, b* — различные образцы.

осцилляций для микрозерен InSb, был рассмотрен нами в другой работе [16].

Расчетные значения энергии электрона для первых трех разрешенных уровней в соответствии с (2) позволили оценить размеры КТ InSb (для образцов, представленных на рис. 3, *a, b*, соответствуют линии на рис. 1). Как показывает анализ типичных экспериментальных данных, максимумы на нормированных дифференциальных ВАХ достаточно хорошо (с точностью порядка  $2kT$  при комнатной температуре) соответствуют расчетным уровням энергетического спектра. Диапазон значений характерных размеров при различных экспериментах оказался 20–25 нм (при этом длина волны де Бройля электронов для InSb составляет величину порядка 55–60 нм), что подтверждает квантово-размерную природу объектов, полученных по использованной технологии.

Типичные экспериментальные данные для различных образцов представлены на рис. 4. Линейная ВАХ, полученная в координатах  $(\ln I - V^{-1})$ , позволяет сделать вывод, что механизм наблюдавшегося тока автоэлектронной эмиссии из исследуемых образцов удовлетворительно описывается теорией Моргулиса–Стрэттона в диапазоне значений напряженности электрического поля, соответствующем условиям экспериментов.

Для проведения численной оценки значений плотности тока локальная напряженность электрического поля определялась как  $E = \beta V$ , где  $V$  — приложенное напряжение;  $\beta$  — коэффициент пропорциональности, который зависит от формы и размеров системы катод–анод [9,17].

Величина работы выхода электронов для InSb выбиралась равной 4.9 эВ, размер зазора между зондом и КТ 1 нм. Использование рассчитанных и известных литературных данных позволило провести оценку  $\theta$  — величины функции Нордгейма, учитывающей понижение потенциального барьера. Для КТ InSb она оказалась порядка  $(0.5-2.0) \cdot 10^{-2}$ , что существенно меньше, чем значение функции  $\theta$  при эмиссии электронов из металла (0.7–0.9), и является характерным значением для эмиссии из полупроводников [1]. Анализ расчетных и экспериментальных данных позволяет предположить, что полупроводниковая КТ в некотором смысле выполняет такую же функцию, как и область пространственного

заряда в приповерхностной области объемного полупроводника при автоэлектронной эмиссии. Это в итоге приводит к ослаблению напряженности локального электрического поля вблизи эмитирующей электроны поверхности.

## 5. Заключение

Таким образом, в данной работе на основе анализа нормированных дифференциальных туннельных ВАХ проведено экспериментальное исследование и теоретическая оценка особенностей электронного спектра квантовых точек полупроводниковых материалов групп  $A^{III}B^V$  (InSb) и  $A^{II}B^{VI}$  (CdSe). Анализ квантовых объектов в полученных и исследованных пленочных образцах позволил оценить положение первых трех уровней электронного спектра квантового объекта и сделать вывод, что максимумы на дифференциальных ВАХ достаточно хорошо соответствуют расчетным уровням энергетического спектра. Получено качественное и количественное согласование экспериментальных результатов с теоретической оценкой, что подтверждает правомерность сформулированных модельных представлений. Показано, что механизм наблюдавшегося тока автоэлектронной эмиссии через квантовую точку удовлетворительно описывается теорией Моргулиса–Стрэттона в диапазоне значений напряженности электрического поля, соответствующем условиям экспериментов.

Авторы выражают благодарность Н.Д. Жукову и И.Ю. Горячевой за часть предоставленных материалов и образцов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-07-00093/16 и № 16-07-00185/16.

## Список литературы

- [1] А.И. Михайлов, В.Ф. Кабанов, Н.Д. Жуков. Письма ЖТФ, **41** (12), 8 (2015).
- [2] Н.Д. Жуков, Е.Г. Глуховской, Д.С. Мосияш. ФТП, **50** (7), 911 (2016).
- [3] А.И. Янклович. В кн.: *Успехи коллоидной химии* (Л., Химия, 1991). С. 262.
- [4] А.И. Михайлов, В.Ф. Кабанов. В сб.: *Нано- и биомедицинские технологии. Управление качеством. Проблемы и перспективы*. Сб. науч. ст. (Саратов, Изд-во СГУ, 2016). С. 75.
- [5] А.И. Михайлов, В.Ф. Кабанов, И.А. Горбачев, Е.Г. Глуховской. Письма ЖТФ, **42** (15), 51 (2016).
- [6] P. Reiss, M. Protie're, L. Li. SMALL, **5** (2), 154 (2009).
- [7] E.S. Speranskaya, N.V. Beloglazova, P. Lenain, S. De Saeger, Z. Wang, S. Zhang, Z. Hens, D. Knopp, D.V. Potapkin, I.Y. Goryacheva. Biosensors and Bioelectronics, **53**, 225 (2014).
- [8] F. Ming, L. Long, Z. Zhao, W. Liwei, C. Guohua. Langmuir, **26**(22), 16771 (2010).
- [9] В.Л. Миронов. *Основы сканирующей зондовой микроскопии* (М., Техносфера, 2009).

- [10] А.И. Михайлов, В.Ф. Кабанов, Н.Д. Жуков. Письма ЖТФ, **41** (21), 88 (2015).
- [11] W.W. Yu. Expert Opin. Biol. Ther., **8**, 1571 (2008).
- [12] А.Я. Шик. *Физика низкоразмерных систем* (СПб., Наука, 2001).
- [13] Н.В. Королев, С.Е. Стародубцев, Е.Н. Бормонтов, А.Ф. Клиских. Конденсированные среды и межфазные границы, **13** (1), 67 (2011).
- [14] Н.В. Егоров, Е.П. Шешин. *Электронная эмиссия* (М., Интеллект, 2011).
- [15] Н.Т. Баграев, А.Д. Буравлев, Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, В. Гельхофф, Ю.И. Романов, С.А. Рыков. ФТП, **39** (6), 716 (2005).
- [16] Е.Г. Глуховской, Н.Д. Жуков. Письма ЖТФ, **41** (14), 47 (2015).
- [17] А.П. Кузьменко, А.Е. Кузько, Д.И. Тимаков. ЖТФ, **83** (2), 91 (2013).

Редактор Г.А. Оганесян

## Investigation of the properties of quantum dots of Semiconductors $A^{II}B^{VI}$ and $A^{III}B^V$

A.I. Mikhailov, V.F. Kabanov, I.A. Gorbachev,  
E.G. Glukhovsky

Saratov National Research University  
named after N.G. Chernyshevsky,  
410012 Saratov, Russia

**Abstract** Experimental and theoretical study of the peculiarities of the electronic spectrum of quantum dots of semiconductor materials of the group  $A^{II}B^{VI}$  and  $A^{III}B^V$  performed in the work. Analysis of the investigated samples allowed us to estimate the position of the first three levels of the electron spectrum of a quantum object. Obtained good qualitative and quantitative agreement of experimental results with the theoretical estimate. It is shown that the mechanism of the observed current field emission using quantum dot satisfactorily described by the theory of Morgulis-Stratton in the experiment.