

07;08

## Одноэлектронный транспорт в коллоидных квантовых точках узкозонных полупроводников

© Н.Д. Жуков<sup>1</sup>, М.В. Гавриков<sup>2</sup>, Д.В. Крыльский<sup>3</sup><sup>1</sup> ООО „НПП Волга“, Саратов, Россия<sup>2</sup> Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия<sup>3</sup> 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  $\Lambda$  — 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. Нарастивание оболочки CdS проводилось с использованием в качестве прекурсоров растворов олеата кадмия 0.2 M и 1-октантиола 0.24 M в октадецене [5]. Для нарастивания 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	$\Lambda$ , nm	$\Lambda/d$	$V_{Qcal}$ , V	$V_{Qmeas}$ , V	$R_0$ , G $\Omega$	$V_{Q0}$ , 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	$\sim 10$
InSb				4–5		4	0.2	0.5–1.0	0.08	0.18	$\sim 5$
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	$\sim 9$

\*  $d_1$  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

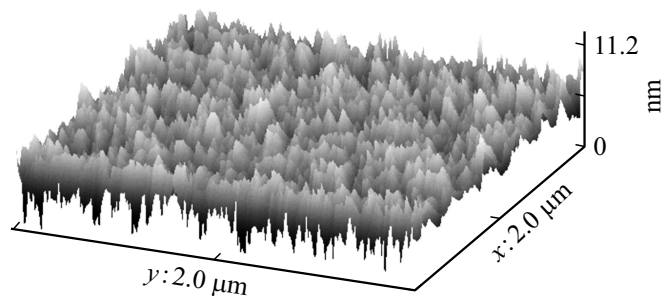


Рис. 1. СЗМ-топограмма фрагмента поверхности слоя квантовых точек PbS(CdS) на проводящей подложке.

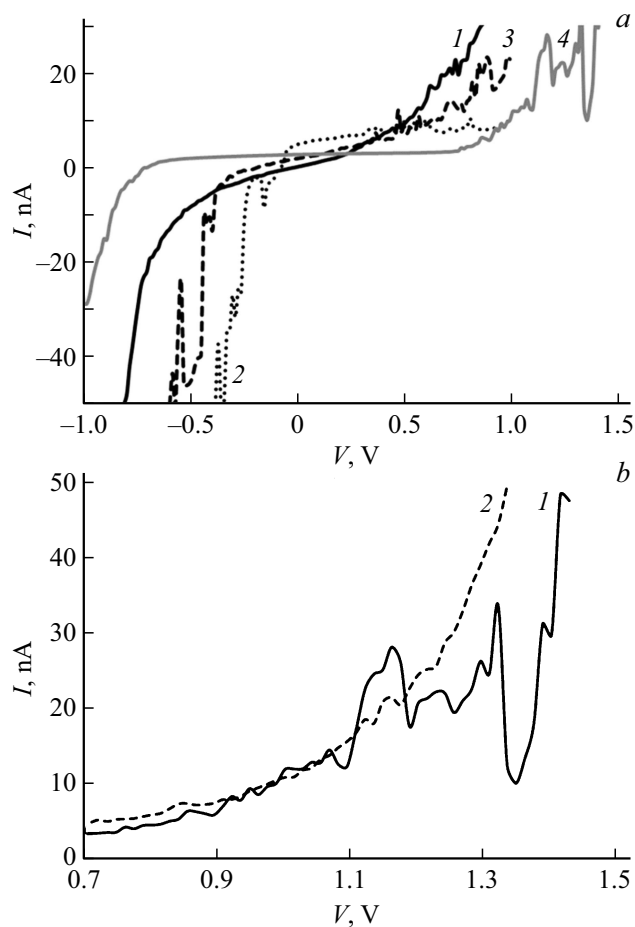


Рис. 2. *a* — ВАХ образцов CdSe(CdS/ZnS) (1), PbS(CdS) (2), InSb (3), InSb(InP/CdS)( $d_1$ ) (4). *b* — ВАХ образца InSb(InP/CdS)( $d_1$ ). 1 — ВАХ без света, 2 — ВАХ при освещении белым светом.

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

Сравнение измеренных  $V_{Q\text{meas}}$  и рассчитанных  $V_{Q\text{cal}}$  значений (см. таблицу) позволяет сделать следующие выводы на основе полученных результатов.

Для КТ CdSe(CdS/ZnS), PbS(CdS) и InSb хорошо выполняется условие  $V_{Q\text{meas}} \gg V_{Q\text{cal}}$ . При этом понятно, что в интервале режимных величин напряжения  $\sim 0 - 1.5$  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  $V_{Q\text{meas}} \gg V_{Q\text{cal}}$  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

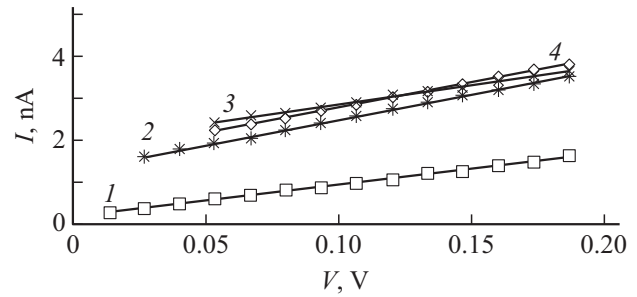


Рис. 3. ВАХ образцов в диапазоне напряжений 0–200 мВ. 1 — CdSe(CdS/ZnS), 2 — InSb, 3 — InSb(InP/CdS)( $d_1$ ), 4 — InSb(InP/CdS)( $d_2$ ).

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  $(4 - 6) \cdot 10^{-19}$  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., Снигирев 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.