

07;08

Исследование квантовых точек в мультизеренном слое планарно-торцевой микроструктуры

© Н.Д. Жуков, И.Т. Ягудин, Н.П. Абаньшин, Д.С. Мосияш

ООО „НПП Волга“, Саратов, Россия
E-mail: ndzhukov@rambler.ru

Поступило в Редакцию 22 мая 2020 г.

В окончательной редакции 22 мая 2020 г.

Принято к публикации 28 июля 2020 г.

Исследованы квантовые точки (КТ) полупроводников CdSe, PbS, InSb в мультизеренном слое планарно-торцевой микроструктуры. Рассмотрена модель упорядоченного расположения КТ в микронном зазоре структуры и протекания тока по линиям их последовательно-параллельного расположения. Электронный транспорт при малых величинах напряжения (менее 8 В) определяется термо- и туннельной эмиссией из КТ в зазор, при больших — зарядовым ограничением в КТ по модели кулоновской блокады. Обнаружено сильное влияние на вольт-амперные характеристики излучения ИК- и УФ-спектров.

Ключевые слова: квантовая точка, мультизеренный слой, планарно-торцевая микроструктура, электронный транспорт, туннельная эмиссия, кулоновская блокада.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.21.50196.18392

Исследование свойств и возможностей применения квантово-размерных частиц (квантовых точек, КТ) — активно развиваемое направление науки и техники [1]. Успехи их применения, однако, далеки от ожидаемых. Одной из причин этого являются нерешенные проблемы приборных квантово-размерных частиц (квантовых точек), позволяющих эффективно их расположить, подвести питающие электроды, законсервировать и использовать в конкретных вариантах приборов. Для исследований свойств КТ используются, как правило, простые варианты плоских подложек из диэлектриков и полупроводников. Для их применения, однако, требуются специальные варианты подложек, ряд из которых известен из литературы, например, плоские подложки с встречно-штыревыми электродами [2] и стеклоуглеродным электродом [3]), точное наноразмерное позиционирование излучающего элемента [4], мультиканальная структура [5], трехмерное расположение нанокристаллов на границе этиленгликоль—воздух [6], а также в виде пленки Ленгмюра—Блоджетт [7].

Целью настоящей работы являются поиск и исследование варианта микроструктуры-носителя квантовых точек на простой подложке, перспективной в качестве элемента приборов, например, источников и приемников инфракрасного излучения.

В работе использована разработанная нами для автокатада полевой эмиссии так называемая планарно-торцевая структура (ПТС) [8]. Ее схема и электронный фотоснимок приведены на рис. 1, *a, b*. Преимущества такой структуры перед указанными выше заключаются в том, что ее изготовление базируется на планарной технологии микроэлектроники относительно простого уровня и при этом можно получить реальную элементную базу, основанную на принципах одноэлектроники.

С помощью методов технологии микроэлектроники изготовлена тестовая структура со следующими параметрами: зазор между планарно-торцевыми электродами $1\ \mu\text{m}$, ширина узкой полоски (*M2*, катод) $30\ \mu\text{m}$, широкой (*M1*, анод) $160\ \mu\text{m}$, расстояние между полосками $15\ \mu\text{m}$, количество полосок 121, длина области пересечения $180\ \mu\text{m}$. Площадь одной катодной полоски составляет $0.468\ \text{mm}^2$, всех катодных полосок — $56\ \text{mm}^2$.

Для ПТС в качестве управляющих электродов и подводящих шин использован молибден. Разделяющим и изолирующим слоем является оксид кремния. Катод ПТС имеет композитную структуру и состоит из тонкой пленки алмазоподобного гидрогенизированного углерода, нанесенного на поверхность пленки молибдена. Основным критерием выбора материалов для слоев ПТС является различие свойств их селективных травителей: должен травиться только нужный слой с минимальным подтравом соседних. При этом используется метод самосовмещения, когда предыдущий слой является маской для последующего. Металлические пленки наносились методом магнетронного осаждения из плазмы газового разряда (PECVD). С применением фотолитографии формировались общая геометрия структуры, подводящие шины и контактные площадки. Далее формировалась прецизионная объемная микроструктура области катод—анод с использованием последовательного жидкостного и плазменного травления в режиме „стоп-слоя“.

На поверхность ПТС наносился сплошной слой квантовых точек из раствора летучей жидкости (спирты) капельным методом с последующей сушкой под накальной лампой в несколько приемов. После каждого приема микроскопически контролировались общий вид и морфология слоя, а также вольт-амперная характеристика

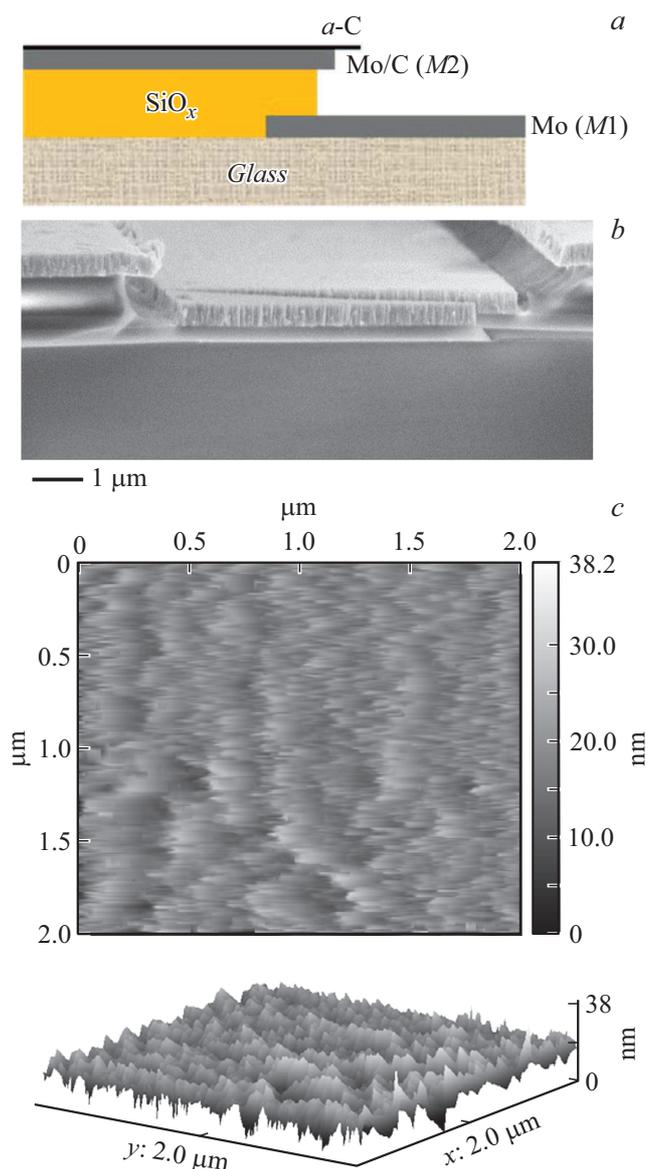


Рис. 1. Фрагменты планарно-торцевой структуры: *a* — схема, *b* — фотоснимок на сканирующем электронном микроскопе; *c* — СТМ-топограмма поверхности слоя квантовых точек InSb.

(ВАХ). Процесс заканчивался, когда слой становился сплошным с максимальной упаковкой наночастиц, а ВАХ имела форму кривой, обычной для неоднородной полупроводниковой структуры. Морфология слоя и степень упаковки наночастиц в нем контролировались на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) (рис. 1, *c*).

Процесс формирования слоя из раствора наночастиц в летучей жидкости является самоорганизующимся [9]. Движущей силой, инициирующей процесс упорядочения наночастиц в капле и в формируемом слое, является испарение растворителя и связанное с этим изменение объема системы, приводящее к возникновению микропотоков гидродинамической, диффузионной и тепловой природы. Кроме того, в нашем случае

оказывают влияние конфигуративность микроструктуры ПТС (рис. 1, *a, b*) и возможность управлять процессом с помощью электрического поля в зазоре катод–анод. Сформированную структуру слоя мы назвали мультимерной (МЗС) [10] по аналогии с названием, используемым для нанопорошков металлов и композитных материалов (MGS) [11].

Наши исследования оптических свойств и люминесценции квантовых точек в мультимерной структуре показали, что они аналогичны свойствам КТ в коллоидном растворе с определенными поправками по спектрам и интенсивности [12,13].

В настоящей работе нами проведены измерения и модельный анализ механизмов электронного транспорта в МЗС ПТС с квантовыми точками полупроводников CdSe, PbS, InSb, синтезированными по технологии, описанной в работе [14], при соответствующих коррективах состава и режимов. Ядро квантовых точек окружено оболочкой CdS толщиной не более шести атомных слоев.

Рассматриваемые структуры можно было бы отнести к неупорядоченным полупроводникам [15]. Однако в отличие от последних, которые обладают плотной упаковкой с нулевыми зазорами между кристаллитами, рассматриваемые нами структуры имеют объемные зазоры между кристаллитами. Если для неупорядоченных полупроводников основным для преодоления границ является механизм электронного перескока, то в нашем случае необходимо принять модель транспорта электронов посредством эмиссионного или туннельного преодоления зазора, последовательных с ним инъекции и дрейфа в объеме квантовой точки, т.е. проводящая структура представляет собой последовательно-параллельные цепочки квантово-размерных частиц неправильной формы. При этом их контактное соединение может иметь разную геометрию, в том числе и с нулевым зазором.

Измерения ВАХ проводились с использованием нестандартного генератора однополярного низкочастотного импульсного пилообразного напряжения по методике, описанной в нашей работе [10].

На рис. 2 представлены ВАХ в координатах $\ln I \propto V$ и $\ln I \propto V^{-1}$ для интервала напряжений до 8 В. Построения и анализ выполнены с использованием программы Excel. Аппроксимация с высокой достоверностью позволила установить применимость формул: для КТ CdSe — $I \propto \exp(A_E V/T)$, для PbS — $I \propto \exp(A_T V)$, для InSb — $I \propto \exp(BV)$ (величины параметров указаны в подписи к рисунку). Исходя из обычной методики использования этих формул [10,16] можно считать, что каждому из вариантов соответствуют следующие механизмы транспорта электронов: для КТ CdSe — термоэмиссия, для PbS — прямое (со дна зоны проводимости) туннелирование, для InSb — туннелирование из локализованных состояний.

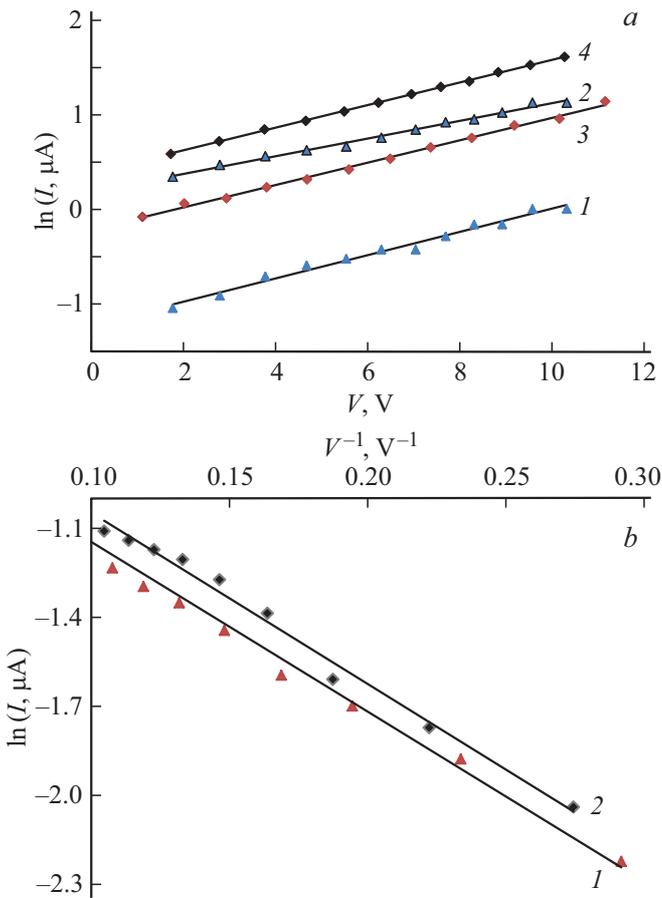


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики МЗС („плюс“ на катоде). *a*) 1 — CdSe (300 К, $A_E \sim 0.12$), 2 — CdSe (360 К, $A_E \sim 0.09$), 3 — PbS (300 К, $A_T \sim 0.119$), 4 — PbS (360 К, $A_T \sim 0.115$); *b*) InSb, $B \sim 5.75$ (1 — 300 К, 2 — 360 К).

На рис. 3 приведены типичные ВАХ в билогарифмическом масштабе для интервала значений напряжения $> 8 \text{ V}$. Для всех кривых выполняется зависимость $I \propto V^m$. При этом $m \approx 1.50 \pm 0.15$ для всех случаев, кроме кривой 3, для которой $m \approx 1$. Данный результат свидетельствует о том, что ВАХ в этом интервале напряжений лимитируется транспортом электронов через квантовые точки с его ограничением пространственным зарядом (ТОПЗ) [10]. При этом независимо от различий (тип полупроводника, полярность, температура) аппроксимация практически одинакова, т.е. механизм транспорта постоянен.

На ВАХ для образцов InSb и PbS в некотором интервале напряжений $V > V_{crit}$ отмечаются участки провала (кривые 1 и 7 на рис. 3), а также явно разная зависимость от засветки образцов инфракрасным (ИК) и ультрафиолетовым (УФ) светом (кривые 3 и 6). Кроме того, в рассматриваемом варианте наблюдается некая несимметричность ВАХ по полярности (кривые 1 и 2) в отличие от варианта встречно-штыревой структуры [10], что можно объяснить несимметричностью геометрии электродов в микроструктуре.

Объяснение полученных результатов предложено нами на основе следующей модели структуры: КТ группируются в ее микронном зазоре катод–анод (рис. 1, *a, b*), упорядоченно собираясь (рис. 1, *c*) и образуя последовательно-параллельные наноэлементы по линиям тока. Выделив структурный элемент в виде куба с ребром $1 \mu\text{m}$, легко показать, что число последовательных наночастиц в линии тока $N \propto R_{LC}/R_{QD}$, где R_{QD} — сопротивление отдельной КТ, а R_{LC} — сопротивление их последовательности в линии тока. На туннельном микроскопе нами измерены величины R_{QD} для всех вариантов КТ: $R_{QD} \propto 120 \pm 10 \text{ M}\Omega$. По ВАХ с пересчетом на удельную площадь найдены значения R_{LC} и примерные размеры периода расположения КТ в линии (указаны в скобках), сопоставимые с размером КТ: для КТ CdSe — $\sim 550 \text{ M}\Omega$, $N \approx 450$ (2–3 nm), для PbS — $300 \text{ M}\Omega$, $N \approx 250$ (5–6 nm), для InSb — $350 \text{ M}\Omega$, $N \approx 280$ (4–5 nm). Эти результаты характеризуют прецизионность микроструктуры, в которой КТ могут самоорганизоваться в зазоре микронного размера, а остальной частью пленки защитить (законсервировать) этот микрообъем от внешних воздействий.

В механизме тока интересными являются результаты электронного транспорта в случаях полярности „минус“ на катоде (рис. 3). Общий для всех вариантов механизм (ТОПЗ) может определяться так же, как и для отдельной КТ: с проявлениями кулоновской блокады и характерных провалов на ВАХ (кулоновская щель) в виде участков отрицательного сопротивления (кривые 1 и 7 на рис. 3). Характерное напряжение проявления и критическое напряжение V_Q описываются выражением [17]:

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

где q — заряд электрона, n — число блокирующих электронов в КТ, C — емкость КТ. Большие значения C для PbS, чем для InSb, определяют разницу для них в величинах V_Q (кривые 1 и 7 на рис. 3).

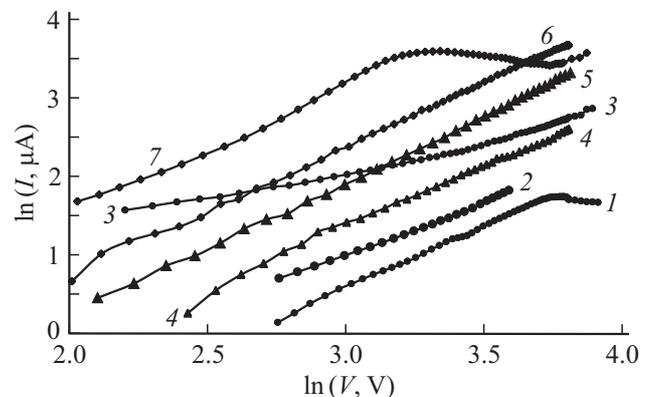


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики МЗС („минус“ на катоде). 1 — InSb, 2 — InSb („плюс“ на катоде), 3 — InSb (с ИК-засветкой), 4 — CdSe, 5 — CdSe (350 К), 6 — PbS (с УФ-засветкой), 7 — PbS.

Исследованы воздействия светом на структуру (кривые 3 и 6 на рис. 3). Для InSb воздействие ИК-излучением ($2\ \mu\text{m}$) увеличивает ток (кривые 1 и 3 на рис. 3), а для PbS воздействие УФ — уменьшает (кривые 6 и 7 на рис. 3). Это можно объяснить тем, что в КТ PbS возбуждаются неравновесные электроны, способные к ТОПЗ на ее границе и, таким образом, увеличению блокирующего заряда в КТ без изменения механизма транспорта. В КТ InSb, имеющей более высокие параметры размерного квантования, электрон более подвижен, и лимитирующий транспорт механизм может смениться, например, на процесс перезарядки наноконденсатора, о чем может свидетельствовать линейность ВАХ (кривая 3 на рис. 3). При этом ток уже не определяется кулоновской блокадой.

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность использования микронного планарно-торцевого двухэлектродного зазора с квантовыми точками как приборного элемента. На такой элементной базе может быть изготовлена, например, ИК-фотоприемная матрица микронного разрешения. Ее преимущества будут заключаться в том, что она не требует охлаждения и, работая на основе одноэлектронного (однофотонного) принципа, будет иметь высокую фоточувствительность.

Благодарности

Авторы благодарны профессору А.Г. Рокашу за полезные обсуждения и советы.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта 19-07-00595-а (исследования свойств КТ) и Фонда содействия в рамках проекта 6823/СЗ-48354 программы СТАРТ (планарно-торцевая структура).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Васильев Р.Б., Дирин Д.Н. Квантовые точки: синтез, свойства, применение. Методические материалы. М.: ФНМ МГУ, 2007. 34 с.
- [2] Жуков Н.Д., Ягудин И.Т. // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы X Междунар. науч.-техн. конф. Нальчик: КБГУ, 2018. С. 207–210.
- [3] Rahman M.M., Karim M.R., Alam M.M., Zaman M.B., Alharthi N., Alharbi H., Asiri A.M. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 557. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-57091-6>
- [4] Dhawan A.R., Belacel C., Esparza-Villa J.U., Nasilowski M., Wang Z., Schwob C., Hugonin J.-P., Coolen L., Dubertret B., Senellart P., Maitre A. // Light: Sci. Appl. 2020. V. 9. P. 33. <https://doi.org/10.1038/s41377-020-0269-0>
- [5] Шишкин М.И., Ягудин И.Т. // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы X Междунар. науч.-техн. конф. Нальчик: КБГУ, 2018. С. 340–344.
- [6] Geuchies J.J., Soligno G., Geraffy E.C., Hendrikx P., van Overbeek C., Montanarella F., Slot M.R., Kononov O.V., Petukhov A.V., Vanmaekelbergh D. // Commun. Chem. 2020. V. 3. P. 28. <https://doi.org/10.1038/s42004-020-0275-4>
- [7] Chumakov A.S., Al-Alwani A.J.K., Gorbachev I.A., Ermakov A.V., Kletsov A.A., Glukhovskoy E.G., Kazak A.V., Usoltsev N.V., Shtykov S.N. // BioNanoSci. 2017. V. 7. P. 666–671. <https://doi.org/10.1007/s12668-017-0449-4>
- [8] Абанышин Н.П., Аветисян Ю.А., Акчурун Г.Г., Логинов А.П., Морев С.П., Мосияш Д.С., Якунин А.Н. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 10. С. 13–32.
- [9] Адрианов В.Е., Маслов В.Г., Баранов А.В., Федоров А.В., Артемьев М.В. // Опт. журн. 2011. Т. 78. № 11. С. 11–19.
- [10] Жуков Н.Д., Мосияш Д.С., Синёв И.В., Хазанов А.А., Смирнов А.В., Лапшин И.В. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 24. С. 72–79.
- [11] Овчаренко В.Е., Боянгин Е.Н., Мышляев М.М., Иванов Ю.Ф., Иванов К.В. // ФТТ. 2015. Т. 57. В. 7. С. 1270–1276. [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/S1063783415070252>].
- [12] Жуков Н.Д., Кабанов В.Ф., Михайлов А.И., Мосияш Д.С., Хазанов А.А., Шишкин М.И. // ФТП. 2018. Т. 52. В. 1. С. 83–88.
- [13] Жуков Н.Д., Шишкин М.И., Роках А.Г. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 8. С. 102–110.
- [14] Крыльский Д.В., Жуков Н.Д. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 16. С. 10–13.
- [15] Айвазов А., Будагян Б., Вихров С., Попов А. Неупорядоченные полупроводники. М.: Изд-во МЭИ, 1995. 352 с.
- [16] Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. // ФТП. 2007. Т. 41. В. 11. С. 1281–1308.
- [17] 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. P. 247403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.247403>