

07;08

Электронный транспорт в одиночных коллоидных квантово-размерных частицах в межэлектродном нанозазоре

© Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков

ООО „НПП Волга“, Саратов, Россия
E-mail: ndzhukov@rambler.ruПоступило в Редакцию 25 ноября 2021 г.
В окончательной редакции 8 февраля 2022 г.
Принято к публикации 10 февраля 2022 г.

По вольт-амперным характеристикам одиночных коллоидных квантово-размерных частиц полупроводников InSb, PbS, HgSe, CdSe в межэлектродном нанозазоре на случайных выборках определены и исследованы механизмы барьерного и резонансного туннелирования, кулоновского ограничения, квазипериодического модулирования электронного транспорта в модели глубокой протяженной потенциальной ямы в зависимости от соотношений размера частицы и длины волны де Бройля для электрона. Экспериментально подтверждена возможность проявления блоховских осцилляций. Определены параметры всех исследованных процессов.

Ключевые слова: коллоидная наночастица, квантово-размерная частица, нанокристалл, размерное квантование, квантовый отбор, туннельный перенос, кулоновское ограничение, блоховские осцилляции.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.08.52361.19090

Свойства электронного транспорта в квантово-размерных частицах (QP) являются их важнейшей характеристикой, а исследование его механизмов имеет большое научное и практическое значение. Детально исследуется механизм туннельного перескока через одиночную супермалую (~ 1 nm) QP, совершаемого при необходимом для него энергетическом условии [1]. Изучена модель одноэлектронного транспорта в QP как большом атоме [2]. В ряде работ, например [3–5], исследован электронный транспорт в вариантах сложной конфигурации из нескольких связанных QP. В отличие от указанных случаев интересен вариант большой (до 10 nm) квантово-размерной частицы как глубокой протяженной потенциальной ямы, внутри которой электрон совершает движение в условиях размерного квантования и резонансного состояния. Детальное теоретическое рассмотрение всех возможных вариантов прохождения электрона через наночастицу проведено в [6]. Экспериментальные работы в этом направлении весьма малочисленны, что может быть, в частности, обусловлено технологическими проблемами получения квантово-размерных частиц.

В настоящей работе экспериментально исследованы и объяснены свойства электронного транспорта на синтезированных нами одиночных квантово-размерных наночастицах наиболее интересных вариантов полупроводников: InSb, PbS, HgSe, CdSe. Синтез образцов проводился по технологиям, описанным в ряде наших работ с подбором необходимых условий для разных вариантов составов [7,8]. Каждая партия образцов контролировалась на случайной выборке QP методами сканирующей электронной микроскопии по стехиометрическому составу и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) по форме и размерам. Для измерений отби-

рались образцы QP как нанокристаллы полигональной формы с минимальными разбросами по размерам.

Исследование проведено на основе измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ) при комнатной температуре методом сканирующей зондовой микроскопии, развитым и описанным в наших работах [9,10]. Непосредственно перед измерениями наночастицы освобождали от лигандов отделением осадка центрифугированием и редиспергированием в гексане и высаживали островковым монослоем на проводящую подложку по технологии пленок Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) [11]. На рис. 1 приведены ПЭМ-снимки фрагментов образцов QP в ПЛБ-матрице. На каждом образце измерялось не менее 20 точек-частиц случайных выборок. Всего по каждому из четырех типов образцов было измерено не менее 200 точек-частиц.

В таблице приведены основные экспериментальные и расчетные данные, а также параметры полупроводников: E_g — ширина запрещенной зоны, m — эффективная масса, m_0 — масса свободного электрона [12].

На рис. 2 приведены типичные ВАХ, имеющие три варианта формы кривых в каждой из четырех групп: без особенностей (кривые 1, 1'); со слабо выраженными (кривые 2, 2') и сильно выраженными особенностями (кривые 3, 3'). При этом статистические доли p числа QP с явно выраженными особенностями ВАХ распределились так, как представлено в таблице.

ВАХ наночастиц без особенностей, как показано в ряде наших работ [10,13], определяются механизмами электронного туннелирования через потенциальный барьер (барьерное туннелирование) ($I \sim \exp[\alpha V]$) и кулоновского ограничения тока пространственным зарядом ($I \sim V^\beta$). На рис. 3, a, b в качестве примера приведены ВАХ для QP-InSb, по которым можно заключить, что

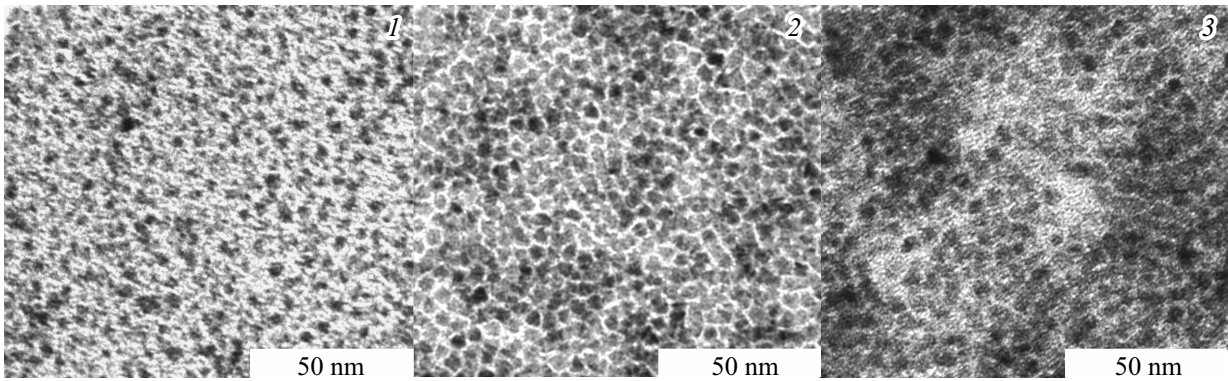


Рис. 1. ПЭМ-изображения ПЛБ-монослоев QP-CdSe (1), QP-InSb (2), QP-PbS (3).

Сводка основных данных

Полупроводник	E_g , eV	m/m_0	α	β	a , nm	\tilde{E}_1 , eV	\tilde{E}_2 , eV	\tilde{E}_{exp} , eV	n	Λ_1 , nm	Λ_2 , nm	p , %	$\sim \Delta\tilde{E}$, eV	$\sim \Delta\tilde{E}_{exp}$, eV	γ
InSb	0.23	0.014	1.4	2.4	2–4	2.5	10	3.2	1	5.3	2.7	70	0.3	0.3	1.18
PbS	0.41	0.08	3.4	3.6	2–5	0.35	1.4	1.2	2	5.6	2.8	50	0.15	0.15	1.38
HgSe	~ 0.1	0.045	1.8	1.5	3–7	0.2	0.8	0.9	2	5.3	2.6	45	0.1	0.1	1.72
CdSe	1.74	0.13	2.7	1.1	3–5	0.15	0.6	0.7	2	8.0	3.5	30	0.1	0.1	1.94

в интервале малых напряжений V ток I лимитируется кулоновским ограничением, а больших — туннелированием. Для других вариантов наблюдались такие же закономерности. В таблице приведены найденные среднестатистические значения параметров α и β , по которым можно заключить, что от образца QP-CdSe к образцу QP-InSb α уменьшается благодаря уменьшению эффективной массы электронов, а β растет благодаря увеличению их подвижности. Исключением являются QP-PbS, для которых характерно сильное влияние эффектов поляризации из-за больших значений диэлектрической проницаемости.

Свойства размерного квантования в QR определяются процессами движения в ней электрона, описываемого уравнением Шредингера. Решение уравнения существует только для счетного множества значений энергии \tilde{E}_n и представляет собой счетное квантовыми числами n множество волновых функций, создающих общее решение как аддитивную суперпозицию частных [6]. Для случая одномерного линейного движения в глубокой прямоугольной потенциальной яме шириной a решение уравнения Шредингера относительно собственных функций \tilde{E}_n и формула для длины волны де Бройля Λ могут быть получены в следующем виде [6]: $\tilde{E}_n \sim h^2 n^2 (8ma^2)^{-1}$; $\Lambda \sim h(2m\tilde{E}_n)^{-1/2}$ (h — постоянная Планка).

В QR как глубокой протяженной потенциальной яме происходит отбор устойчивых состояний электрона. Всякое влияющее энергетическое воздействие на электрон в QR приводит его к переходу из одного устойчивого состояния в другое. Устойчивость состояния движущегося электрона в глубокой протяженной потен-

циальной яме и вид его стоячей волновой функции могут означать, что его движение между границами QR имеет квазипериодический резонансный характер. Важнейшей спецификой движения инжектированного в QR электрона является проявление квазипериодических осцилляций коэффициента прохождения при изменении его энергии [6]. В нашем случае это выражается в пульсациях тока. Физически это можно трактовать как результат интерференции волн де Бройля, отраженных от скачков потенциала на границах потенциальной ямы.

Принципиальное значение для всех процессов размерного квантования имеют кристаллическая структура, выраженная в полигональной форме нанокристалла, и размеры QR. В нашем случае все нанокристаллы, кроме QP-CdSe, имеют кубическую сингонию, и можно предположительно рассматривать самый простой вариант резонансного движения электрона — между параллельными плоскостями прямого параллелепипеда с максимальным расстоянием между ними, равным одному из размеров QR. На самом деле результаты измерений ВАХ будут зависеть от того, как расположится монокристалл QR между электродами в нанозазоре по отношению к линиям поля. Прямые измерения размеров методом ПЭМ для отобранных партий образцов позволили получить данные по разбросам размеров a (см. таблицу).

Для значений a вычислены энергии в резонансах $n = 1$ (\tilde{E}_1) и $n = 2$ (\tilde{E}_2) (см. таблицу) по формуле $\tilde{E}_n \sim h^2 n^2 (8ma^2)^{-1} \sim 0.3n^2 (a^2 m/m_0)^{-1}$. Вычисленные значения можно сопоставить со значениями величин напряжений в точках особенностей ВАХ — \tilde{E}_{exp} (см. таблицу). В таблице также приведены значения величин

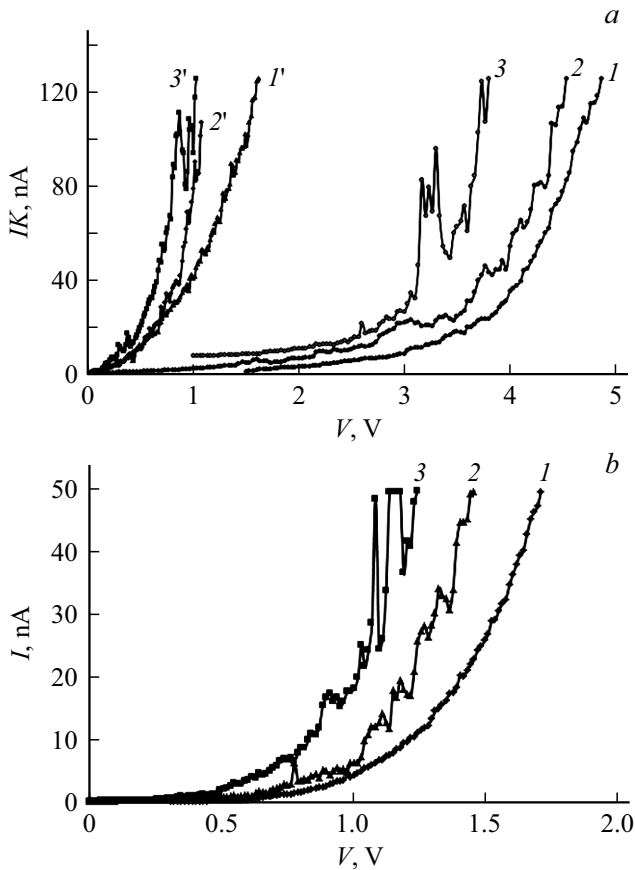


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики квантово-размерных частиц. *a* — QP-InSb (коэффициент перехода $K = 1$) ($I-3$) и QP-HgSe ($K = 2.5$) ($I'-3'$); *b* — QP-PbS ($I-3$).

длины волны де Бройля для электрона, вычисленные по формуле $\Lambda \sim h(2m\tilde{E}_n)^{-1/2} \sim 1.2(\tilde{E}_n m/m_0)^{-1/2}$. В процессе всех вычислений a и Λ выражаются в нанометрах, \tilde{E}_n — в электрон-вольтах.

Степень проявления размерного квантования в QP зависит от соотношения a и Λ . При $a > \Lambda$ оно не проявляется, а ВАХ практически не имеет нелинейных искажений (кривые I, I' на рис. 2). При $a \sim \Lambda$ размерное квантование проявляется слабо, ВАХ повторяет форму, имеющую место в предыдущем случае, но характеризуется квазипериодическими нелинейными искажениями (кривые $2, 2'$ на рис. 2). При $a < \Lambda$ размерное квантование проявляется сильно, ВАХ имеет на рисунках вид кривых $3, 3'$. При этом чем меньше разброс размеров a по отношению к Λ , тем больше доля p кривых с особенностью. С ростом проявления квантования наблюдается существенное увеличение тока (кривые на рис. 2 сдвигаются влево), что можно объяснить конкурентным преобладанием размерного квантования и резонансного движения над механизмами барьерного туннелирования и кулоновского ограничения тока пространственным зарядом.

При финитном движении электрона в QP теоретически возможны блоховские осцилляции [14]. При этом,

однако, основным препятствием для их наблюдения является их малое время жизни, обусловленное рассеянием электронов на дефектах кристаллической решетки и фононах. В квантово-размерной частице с размерами $a \sim \Lambda$ электрон движется баллистически и, возможно, резонансно, как бы „не реагируя“ на структурные помехи, а путь его движения в трехмерной QP „выбирается“ квантовым отбором импульса в зоне Бриллюэна. Эти обстоятельства могут свидетельствовать о реальной возможности действия блоховских осцилляций в QP при протекании тока или каких-то других энергетических воздействиях на электрон. Этим можно объяснить поведение ВАХ типа кривых 2 на рис. 2 с характером, подобным кулоновской лестнице. Энергетический шаг $\Delta V \sim \Delta \tilde{E}$ такой осцилляции на ВАХ можно посчитать дифференцированием формулы для энергии электрона как функции $\tilde{E}(a)$: $\Delta \tilde{E} \sim 0.6a^3(m/m_0)^{-1}\Delta a$. Полагая Δa равной постоянной решетки нанокристалла QP, можно вычислить примерные значения $\Delta \tilde{E}$ и сопоставить их с данными, полученными из кривых 2 на рис. 2 — $\Delta \tilde{E}_{exp}$ (см. таблицу).

При подаче напряжения V от нуля и выше электрон, инжектируясь из электрода в QP, переходит в устойчивое резонансное состояние $n = 1$. На ВАХ проявляется первая зона особенности $V_1 \sim \tilde{E}_1$. При дальнейшем увеличении V электрон выходит из этого состояния, туннелирует через границу, создавая ток, пока некий из последующих электронов не перейдет в устойчивое резонансное состояние $n = 2$. На ВАХ при этом проявляется вторая зона особенности $V_2 \sim \tilde{E}_2$. ВАХ переходного промежутка определится баллистическим туннелированием электронов, последовательно пролетающих через QP как прямоугольный потенциальный барьер. Вероятность такого туннелирования может быть вычислена [15]:

$$\exp[-a[8m(\tilde{E} - V)]^{1/2}/h] \sim \exp[-\gamma(n^2 - 3Va^2m/m_0)^{1/2}].$$

Здесь искусственно введенный параметр $\gamma > 1$ учитывает уменьшение вероятности туннелирования электрона за счет отклонения его волнового вектора от линии электрического поля, зависящего от величин скорости (энергии) электрона: чем больше энергия $\tilde{E}_{1,2}$, тем меньше γ , что следует также и из таблицы.

На рис. 3, *c* приведены ВАХ, построенные в соответствии с формулой $I \propto \exp[-\gamma(n^2 - 3Va^2m/m_0)^{1/2}]$ или $I \sim I_0 \exp[-\gamma C]$, а в таблице представлены значения параметра γ . Здесь введен безразмерный параметр C , зависящий от напряжения.

Таким образом, электронный транспорт в одиночных коллоидных квантово-размерных частицах полупроводников InSb, PbS, HgSe, CdSe определяется по характеру вольт-амперных характеристик, имеющих в зависимости от соотношения размера частицы и длины волны де Бройля для электрона три варианта кривых: 1) гладкая монотонная, обусловленная механизмами барьерного туннелирования и кулоновского ограничения; 2) квазипериодически модулированная, подобная

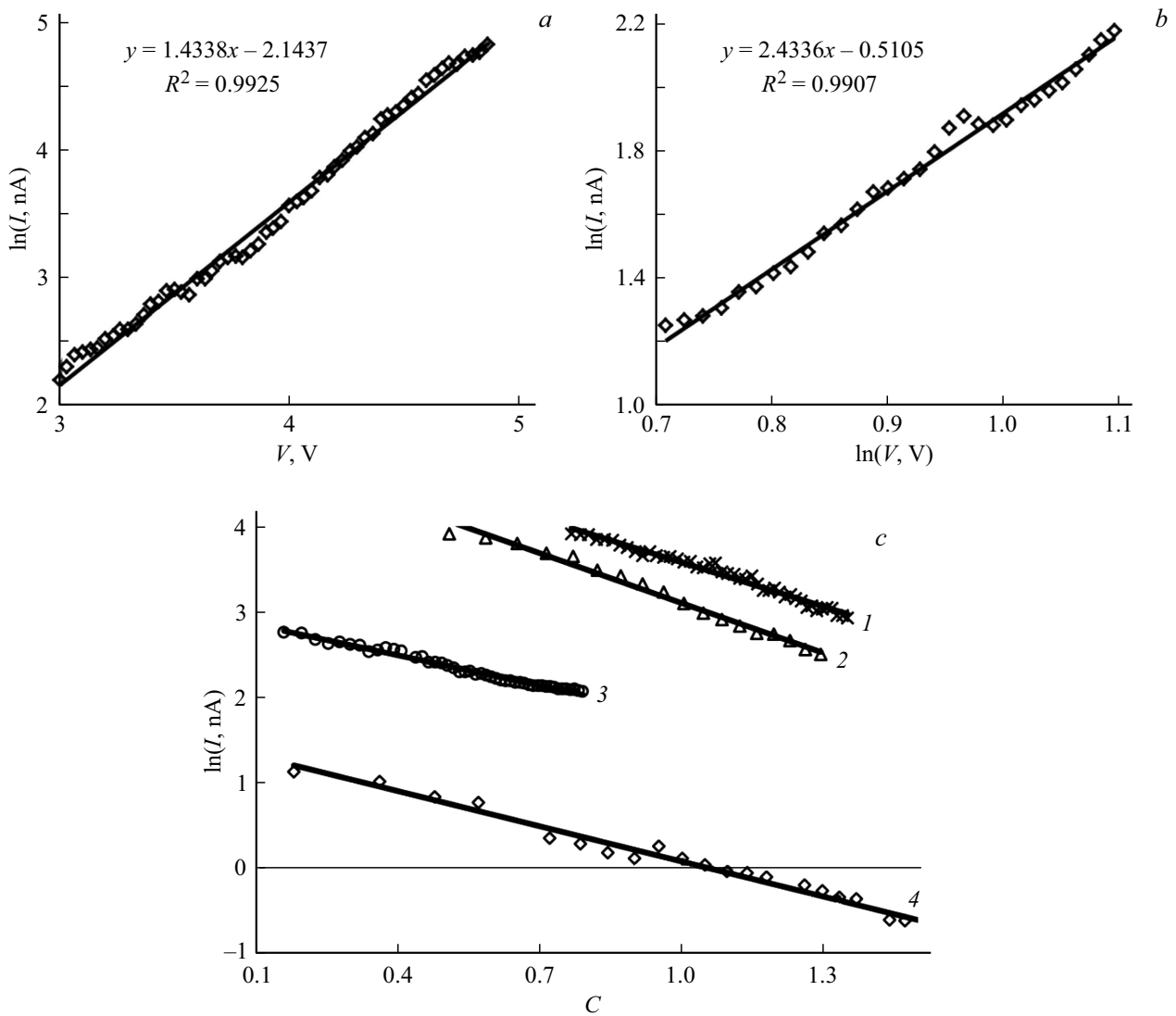


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики QP-InSb в координатах формул туннелирования (a) и кулоновского ограничения (b). c — характеристики $\ln I \sim C = (n^2 - 3Va^2m/m_0)^{1/2}$: 1 — QP-HgSe, $a = 4$ nm, $n = 2$; 2 — QP-CdSe, $a = 4$ nm, $n = 2$; 3 — QP-InSb, $a = 3$ nm, $n = 1$; 4 — QP-PbS, $a = 5.5$ nm, $n = 2$.

кулоновской лестнице; 3) с явно выраженными особенностями в виде резких осцилляций величины тока в отдельных зонах напряжения, определяемых значениями энергии квантового отбора. Наблюдаемые особенности определяются механизмом размерного квантования и состоянием периодически-колебательного резонансного движения электрона между границами QP, а квазипериодическая модуляция может быть объяснена моделью блоховских осцилляций. Определены и представлены в виде таблицы параметры, характеризующие наблюдаемые явления и свойства.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-07-00087).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Я.С. Герасимов, *Теоретическое исследование электронного транспорта в молекулярном одноэлектронном транзисторе*, автореф. канд. дис. (НИЦ „Курчатовский институт“, М., 2014).
- [2] A. Kurzmann, P. Stegmann, J. Kerski, R. Schott, A. Ludwig, A.D. Wieck, J. König, A. Lorke, M. Geller, *Phys. Rev. Lett.*, **122** (24), 247403 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevLett.122.247403
- [3] Р.В. Захаров, В.В. Шорохов, А.С. Трифонов, Р.Б. Васильев, *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия*, № 6, 81 (2018). [R.V. Zakharov, V.V. Shorokhov, A.S. Trifonov, R.B. Vasiliev, *Moscow Univ. Phys. Bull.*, **73** (6), 659 (2018). DOI: 10.3103/S0027134918060267].

- [4] A.K. Giri, H.K. Pandey, A.R. Singh, P.R. Singh, *Int. J. Eng. Res. Technol.*, **8** (08), IJERTV8IS080071 (2019).
- [5] R.Yu. Putra, M. Anwar, S. Hanurjaya, M.E. Sulisty, I. Iftadi, F. Adriyanto, S. Pramono, *AIP Conf. Proc.*, **2097**, 030078 (2019). DOI: 10.1063/1.5098253
- [6] В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин, *Основы наноэлектроники* (Логос, М., 2006).
- [7] Д.В. Крыльский, Н.Д. Жуков, *Письма в ЖТФ*, **46** (18), 15 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.18.49995.18358 [D.V. Krylsky, N.D. Zhukov, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (9), 901 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020090205].
- [8] Н.Д. Жуков, Т.Д. Смирнова, А.А. Хазанов, О.Ю. Цветкова, С.Н. Штыков, *ФТП*, **55** (12), 1203 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.12.51706.9704
- [9] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, *Международ. науч.-исслед. журн.*, **8** (110), 19 (2021). DOI: 10.23670/IRJ.2021.110.8.004
- [10] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, В.Ф. Кабанов, И.Т. Ягудин, *ФТП*, **55** (4), 319 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.04.50732.9552 [N.D. Zhukov, M.V. Gavrikov, V.F. Kabanov, I.T. Yagudin, *Semiconductors* (2022). DOI: 10.1134/S1063782621040199].
- [11] I.A. Gorbachev, S.N. Shtykov, G. Brezesinski, E.G. Glukhovskoy, *BioNanoSci*, **7** (4), 686 (2017). DOI: 10.1007/s12668-017-0404-4
- [12] <http://xumuk.ru/encyklopedia/2/3987.html>
- [13] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, Д.В. Крыльский, *Письма в ЖТФ*, **46** (17), 47 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.17.49895.18355 [N.D. Zhukov, M.V. Gavrikov, D.V. Kryl'skii, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (9), 881 (2020). DOI: 10.1134/S106378502009014X].
- [14] Р.А. Сурис, И.А. Дмитриев, *УФН*, **173** (7), 769 (2003). DOI: 10.3367/UFNr.0173.200307h.0769 [R.A. Suris, I.A. Dmitriev, *Phys. Usp.*, **46** (7), 745 (2003). DOI: 10.1070/PU2003v046n07ABEN001608].
- [15] Л.Л. Гольдин, Г.И. Новикова, *Квантовая физика. Вводный курс* (Ин-т компьютерных исследований, М., 2002).