

07;08

Электрон-фотонные взаимодействия в условиях размерного ограничения проводимости в полупроводниковых одиночных квантово-размерных частицах в межэлектродном нанозазоре

© Н.Д. Жуков¹, М.В. Гавриков^{1,2}, А.Г. Роках²¹ ООО „НПП Волга“, Саратов, Россия² Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

E-mail: ndzhukov@rambler.ru

Поступило в Редакцию 13 октября 2022 г.

В окончательной редакции 7 декабря 2022 г.

Принято к публикации 8 декабря 2022 г.

Для квантово-размерных частиц полупроводников InSb, PbS, HgSe, CdSe предложена модель конкуренции процессов размерного квантового ограничения и блокировки одноэлектронным током и кулоновским ограничением, а также разогрева электронов электрическим полем световой волны. Это позволило объяснить наблюдаемую в условиях туннельной проводимости высокую кратность (до двух порядков) изменения фотопроводимости, а в условиях конфайнмента — отсутствие межзонной и межуровневой фотопроводимости. Наблюдаемые на вольт-амперных характеристиках резонансные токовые пики квантовой проводимости при облучении светом любой длины волны (в интервале 0.4–1.2 μm) обнуляются или сдвигаются в сторону меньших значений напряжения. Энергетический минимум регистрируемых при этом квантов оценен как 100 meV. Полученные результаты могут быть полезны при решении вопросов применения в неохлаждаемых ИК-детекторах, в том числе однофотонной регистрации.

Ключевые слова: квантово-размерная частица, размерное квантование, одноэлектронный ток, однофотонный процесс, межзонные и внутризонные переходы, туннельная проводимость, кулоновское ограничение, квантовая проводимость.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.03.54466.19393

Исследования процессов электрон-фотонных взаимодействий в условиях электронной проводимости в квантовых точках и квантово-размерных частицах (QP) имеют важное научное и прикладное значение в связи с возможностью создания наноячеек как базовых элементов нанoeлектроники и нанoфотоники [1–3]. Кроме генерационно-рекомбинационных межзонных процессов, определяющих люминесценцию, оптическое поглощение, фотопроводимость, в них возможны внутризонные изменения электронных состояний и одноэлектронный характер транспорта с проявлением резонансных свойств и квантовой проводимости [4,5].

В настоящей работе исследуются электрон-фотонные взаимодействия в одиночных полупроводниковых QP (InSb, PbS, HgSe, CdSe), расположенных в межзондовом нанозазоре туннельного микроскопа, на основе измерений и анализа вольт-амперных характеристик (ВАХ). Эксперименты проведены на случайных выборках большого числа (более 200) одиночных QP путем их коллоидного синтеза, ПЭМ-контроля (ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия) формы и размеров нанокристаллов, электрон-рентгеновского контроля состава, ПЛБ-осаждения (ПЛБ — пленки Ленгмюра–Блоджетт) на стандартную стеклянную подложку с проводящим ITO-слоем (ITO — оксид индия-олова), измерений ВАХ в условиях воздействий светом в герметичной камере

зондового микроскопа. Электрон-микроскопические исследования проводились на просвечивающем (Libra-120) и растровом (MiraII LMU) электронных микроскопах. Для исследований отбирались партии с минимальной дисперсией размеров QP (с отклонением от среднего не хуже $\pm 10\%$).

Исследование проведено на основе измерений ВАХ при комнатной температуре методом сканирующей зондовой микроскопии, развитым и описанным в наших работах [4–6], с использованием микроскопа SOLVERNano.

Непосредственно перед измерениями наночастицы освобождали от лигандов отделением осадка с помощью стандартной процедуры центрифугирования и редиспергирования в гексане и высаживали островковым монослоем на водной субфазе с последующим перенесением на стеклянную подложку с ITO по ПЛБ-технологии на нестандартной патентованной нами установке с контролем параметров процесса и получаемых пленок [7]. В работе использованы тонкие (менее 1 mm) подложки „электронного“ стекла с ITO-слоем производства фирмы Nippon Electric Glass Co., Ltd. для жидкокристаллических экранов. Качество подложек и полученных на них пленок контролировалось методами просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии. Пленки представляли собой сплошной монослой наночастиц, закрепленных ячейками молекулярной матрицы. Рассто-

яния между наночастицами колебались в пределах 0.1–1 их размера [4].

Для измерений ВАХ на одиночных QP подложка со слоем устанавливалась на предметный столик зондового микроскопа, после чего производилась настройка расположения зонда над выбранной наночастицей. Измерение одиночных QP гарантировалось тем, что между ними был ненулевой зазор, расстояние зонд–образец было меньше размера QP, а само протекание тока было поэлектронным (последовательно электрон за электроном), что устраняло возможность одновременного параллельного растекания электронов.

Для измерений влияния света на проводимость одиночных QP в компактной миниатюрной герметичной камере туннельного микроскопа без доступа естественного освещения размещались микроминиатюрные светодиоды с измеренными заранее параметрами. При этом использованы светодиоды широкого спектрального ряда (μm): blu — 0.41, green — 0.53, red — 0.64, IR-1 — 0.94, IR-2 — 1.2. Условия однофотонного (точнее, пофотонного) воздействия определялись расчетным путем. Оценки исходя из значений интенсивности освещения светодиодами в пересчете на число в потоке фотонов $\sim 10^{19} (\text{sr} \cdot \text{s})^{-1}$ в предположении, что каждый фотон генерирует или возбуждает в наночастице неравновесный электрон, показали, что их постоянное число в QP будет меньше одного, а ток может иметь величины порядка единиц наноампер, надежно измеряемые в наших экспериментальных условиях.

Основные полученные результаты отражены в таблице. Используемые в работе параметры полупроводников (постоянная решетки a_0 и отношение эффективной массы электрона m к массе свободного электрона m_0) получены из Интернет-справочника [8]. В таблице обозначены и приведены следующие величины: a_n — измеренные по ПЭМ-сняткам значения размеров наночастиц, в том числе a_m — в максимуме кривой распределения (основные оценки, и расчеты выполнены для значений a_m); $\bar{E}_{kn} \sim 0.35k^2(m/m_0)^{-1}a_n^{-2}$ — значения энергии размерного квантования, получаемые решением уравнения Шредингера (k — квантовое число); энергия измеряется в электрон-вольтах, размеры — в нанометрах [4].

На рис. 1, *a* представлены типичные ВАХ одиночных QP, кривые 4 и 5 приведены как методические (проверочные).

Различия по типам ВАХ (кривые 1–3) мы объясняем степенью проявления размерного квантования [4]: кривая 1 — сильное, 2 — слабое, 3 — нулевое. При этом для сильного влияния проявляются резонансные свойства в виде выраженных пиков тока на ВАХ. Степень этих проявлений определяется типом полупроводника и размерами наночастиц, для разных случаев она может быть оценена параметром $C \sim (m/m_0)^{-1}a_n^{-2}$, выведенным из соотношения a_n и длины волны де Бройля для электрона [9]. В таблице приведены рассчитанные

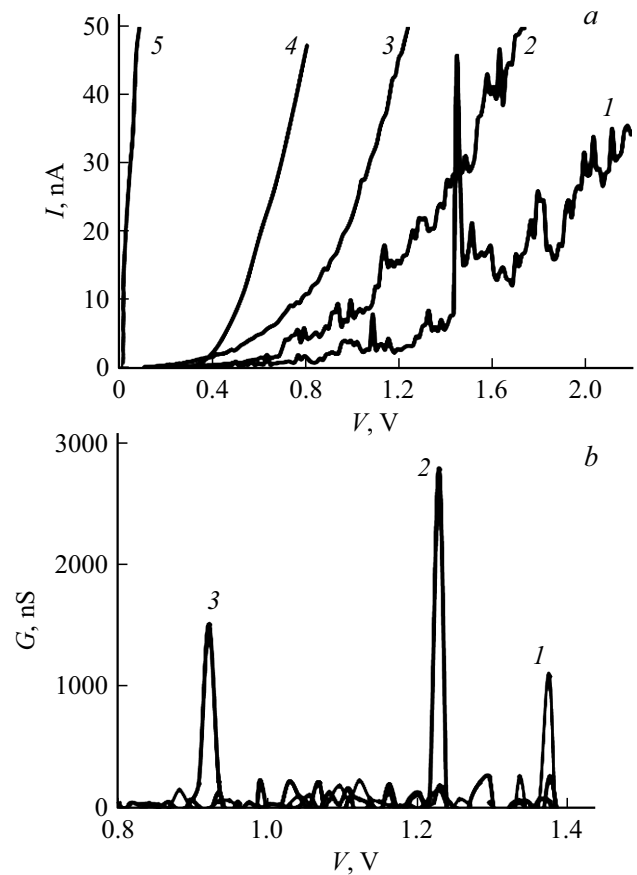


Рис. 1. *a* — типичные ВАХ: 1–3 — различные QP, 4 — микрочастицы, 5 — ИТО; *b* — квантовая проводимость: 1 — QP-PbS, 2 — QP-InSb, 3 — QP-HgSe.

значения параметра C и сопоставляемые им экспериментальные данные по процентной доле p_{dar} (темное) и p_{lig} (с освещением) числа образцов с явно выраженным резонансом в общем их количестве.

Поведение кривых ВАХ типа 2, 3 (рис. 1), как показано в наших работах, например [4,9], обусловлено лимитирующими механизмами туннелирования и зарядового ограничения. В этих случаях для излучений в спектре межзонного поглощения QP проявляется фотопроводимость с кратностью изменения тока K , сильно зависящей от степени квантования: K тем больше, чем меньше параметры C и p_{dar} (рис. 2 и таблица). Кроме того, квазипериодические осцилляции тока (кривая 2 на рис. 1, *a*) при освещении могут сохраняться. Физический смысл проявления указанных особенностей, на наш взгляд, заключается в действии конкуренции процессов фотогенерации носителей и размерного ограничения движения электрона, при котором проявляются специфические процессы: одноэлектронный ток и кулоновское ограничение. При возбуждении светом генерируются неравновесные электрон-дырочные пары, которые обеспечивают зарядовую нейтральность QP и тем самым блокируют одноэлектронные ограничивающие действия.

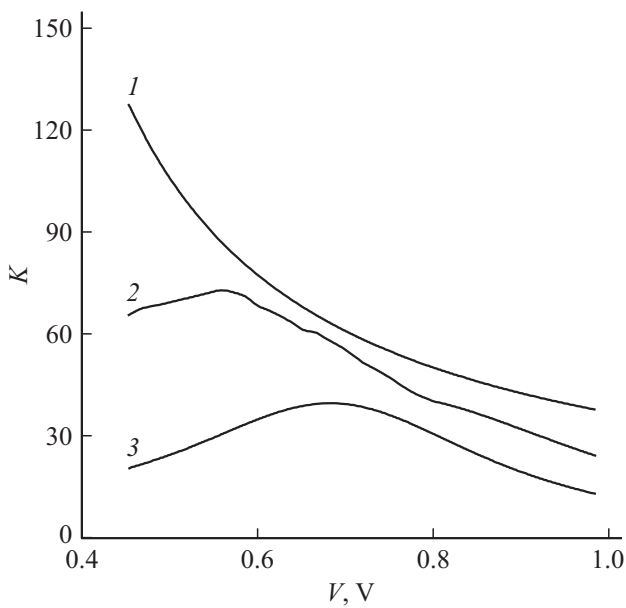


Рис. 2. Кратность превышения фототока над темновым током для образцов с ВАХ типа 2 и 3 на рис. 1, а. 1 — QP-CdSe, 2 — QP-PbS, 3 — QP-InSb.

В результате ток через QR сильно возрастает, что проявляется как высокоуровневая фотопроводимость.

В модели кулоновского ограничения необходимо учитывать характер процесса переноса электронов на границе частица–электрод, в том числе влияние поверхностных состояний, обусловленных спецификой освобождения QR от органических лигандов и их последующим взаимодействием с молекулами атмосферы. Как показано в ряде наших работ [4,9], это влияние выражается в характере туннелирования электрона через барьер границы и проявляется соответственно в типе вида ВАХ. В варианте без участия поверхностных состояний ВАХ имеет вид $\sim \exp(-AV)$, а с участием — вид $\sim \exp(-B/V)$. При этом может реализоваться как первый, так и второй вариант. Но все процессы транспорта электрона проявляются на ВАХ как лимитирующие в том или ином интервале напряжения, что позволяет на практике наблюдать их раздельно.

ВАХ типа кривой 1 (рис. 1, а) образуются в результате сильного квантово-размерного ограничения (конфайнмента) движения электрона в QR, сопряженного с выраженным резонансом электронного волнового процесса [10]. Образование или ослабление резонансного пика на ВАХ происходит при воздействии на электрон изменяющейся энергии электрического поля или световой волны. На рис. 1, б приведена типичная зависимость проводимости образцов $dI/dV = G$, полученная дифференцированием ВАХ типа кривой 1 на рис. 1, а. Величины квантовой проводимости в энергетической зоне резонанса составляли $\sim (1-3) \cdot 10^{-6}$ S. Для их оценки и подтверждения размерной модели квантовой проводимости мы воспользовались выражением

для проводимости квантовой проволоки в расчете на одну квантовую ступеньку с учетом одноэлектронного характера тока [11]: $G_0 \sim kq^2/h$, где q — заряд электрона. Полагая $k = 1$, получим $G_0 \sim 4 \cdot 10^{-5}$ S. В качестве общего числа квантовых ступенек в нанокристалле предположительно можно принять отношение $a_m/a_0 \sim 10$. Тогда $G \sim G_0/10 \sim 4 \cdot 10^{-6}$ S, что вполне сопоставимо с экспериментальными результатами (рис. 1, б).

Воздействие на эти образцы светом любого из использованных спектральных вариантов (0.4–1.2 μm), как показал тщательный анализ, не приводит к изменениям ВАХ, подобным случаям образцов с отсутствием или слабым проявлением размерного квантования и резонанса. Это можно объяснить тем, что инжектированный в QR неравновесный электрон в резонансном состоянии блокирует межзонные переходы валентных электронов (межзонная кулоновская блокада) и внутризонные межуровневые переходы. Физически блокада происходит в связи с тем, что в условиях конфайнмента вероятность нахождения электрона в любом месте наночастицы близка к единице, благодаря чему неравновесный квазисвободный электрон (проводимости) может в частице быть только один и своим полем блокировать любой другой, включая электроны межзонных и внутризонных межуровневых переходов.

В этих условиях в QR как квантовой яме возможен разогрев неравновесного квазисвободного электрона электрическим полем световой волны [12]. При этом величина поля, оцениваемая в нашем случае по минимуму как 10^4-10^5 V/cm, на один-два порядка превышает рассчитанные в работе [12] значения минимального предела разогревного действия.

На рис. 3 показаны изменения ВАХ, обусловленные такими процессами при освещении. Наблюдаются два варианта изменений: 1) сдвиг резонансных пиков в сторону меньших значений напряжения (кривые 1 и 1'); 2) исчезновение пика (кривые 2 и 2'). На наш взгляд, в первом случае добавка электрону световой энергии происходит за счет разогрева ее электрическим полем и приводит к возникновению резонанса при меньших напряжениях. Во втором случае электрон должен перейти из нижнего квантового состояния с относительно малой энергией в верхнее с большой энергией. Для такого перехода добавляемой энергии световой волны, видимо, недостаточно. Примерно таким же образом можно объяснить, что при освещении процентная доля p_{lig} образцов с меньшим условным параметром C увеличивается, а с ббльшим уменьшается (см. таблицу).

В отличие от механизма межподзонных поглощения и переходов [13] с учетом того, что инжектированный в QR неравновесный электрон не является свободным, можно сделать предположение о „пошаговой“ модели разогрева полем электромагнитной волны квазисвязанного электрона. Ее суть, на наш взгляд, состоит в том, что при воздействии светом электрон переходит из одного устойчивого резонансного состояния в другое размерными по энергии шагами величиной, определяемой постоянной

Сводка основных данных

Материал	E_g, eV	m/m_0	a_0, nm	a_n, nm	a_m, nm	$\tilde{E}_{kn}, \text{eV}$			C	$P_{dar}, \%$	$P_{lig}, \%$	$\Delta\tilde{E}_n, \text{eV}$	$\Delta E, \text{eV}$
						$\tilde{E}_{k=1}$	$\tilde{E}_{k=2}$	Эксперимент					
QP-CdSe	1.74	0.13	0.430	2.0–3.5	3.0	0.30	1.20	0.26	1.2	25	41	0.11	0.4–1.3
QP-PbS	0.41	0.080	0.593	2.5–4.0	3.0	0.51	2.05	0.57	1.4	24	28	0.15	0.5–1.4
QP-HgSe	0.07	0.045	0.585	3.5–5.5	4.0	0.49	1.94	0.60	1.5	39	32	0.12	0.4–1.2
QP-InSb	0.17	0.013	0.649	4.5–7.5	5.5	0.89	3.56	0.83	2.5	58	49	0.21	0.8–2.5

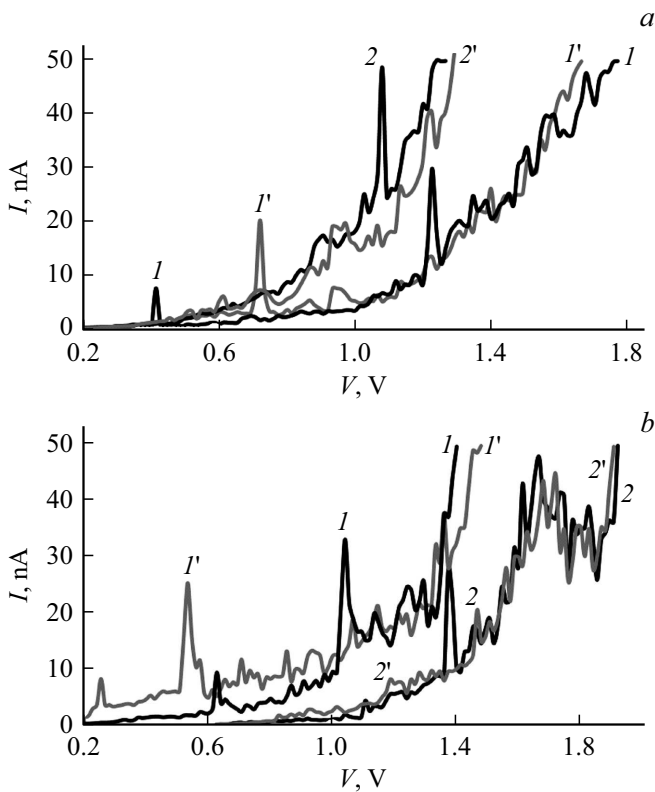


Рис. 3. ВАХ в случаях внутризонных переходов. *a* — PbS, *b* — InSb. *I*, *2* — темновая ВАХ, *I'*, *2'* — световая ВАХ (IR-2). *I*, *I'* — сдвиг резонансных пиков в сторону меньших значений напряжения, *2*, *2'* — исчезновение пика.

решетки, подобно блоховским осцилляциям [14]. При этом энергетический шаг $\Delta\tilde{E}_n$ можно задать в виде дифференциала

$$\Delta\tilde{E}_n \sim (d\tilde{E}_{kn}/da_n)a_0 \sim 0.7k^2(a_n)^{-3}(m/m_0)^{-1}a_0,$$

а энергию перехода для резонанса $k = 1$ — в виде:

$$\Delta V \sim \Delta E \sim \Delta\tilde{E}_n(a_n/a_0) \sim 0.7(a_n)^{-2}(m/m_0)^{-1}.$$

Вычисленные значения $\Delta\tilde{E}_n$ и ΔE приведены в таблице и приблизительно соответствуют экспериментальным данным. При этом минимальные значения энергетического шага $\Delta\tilde{E}_n$ отвечают уровню 100 meV.

Таким образом, в квантово-размерных частицах полупроводников InSb, PbS, HgSe, CdSe наблюдается фотопроводимость для межзонных переходов носителей, обусловленная снятием блокировки одноэлектронным током и кулоновским ограничением. В условиях размерного квантования наблюдаемые резонансные токовые пики при освещении обнуляются или сдвигаются в сторону меньших энергий, что можно объяснить разогревом неравновесного электрона электрическим полем световой волны. Энергетический минимум воздействующих и регистрируемых квантов излучений при этом может быть оценен как 100 meV. Полученные результаты могут применяться в неохлаждаемых ИК-детекторах, в том числе однофотонной регистрации.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-07-00603.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.И. Аржанов, А.О. Савостьянов, К.А. Магарян, К.Р. Каримуллин, А.В. Наумов, Фотоника, **15** (8), 622 (2021). DOI: 10.22184/1993-7296.FRos.2021.15.8.622.641
- [2] A. Gorodetsky, I.T. Leite, E.U. Rafailov, Appl. Phys. Lett., **119**, 111102 (2021). DOI: 10.1063/5.00627201
- [3] N.R. Abdullah, C.-Sh. Tang, A. Manolescu, V. Gudmundsson, Physica B, **641**, 414097 (2022). DOI: 10.1016/j.physe.2020.113996
- [4] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, Письма в ЖТФ, **48** (8), 18 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.08.52361.19090 [N.D. Zhukov, M.V. Gavrikov, Tech. Phys. Lett., **48** (4), 56 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.04.53174.19090].
- [5] С.А. Сергеев, М.В. Гавриков, Н.Д. Жуков, Письма в ЖТФ, **48** (9), 32 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.09.52448.19115 [S.A. Sergeev, M.V. Gavrikov, N.D. Zhukov, Tech. Phys. Lett., **48** (5), 26 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.05.53472.19115].
- [6] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, Междунар. науч.-исслед. журн., № 8-1 (110), 19 (2021). DOI: 10.23670/IRJ.2021.110.8.004

- [7] I.A. Gorbachev, S.N. Shtykov, G. Brezesinski, E.G. Glukhovskoy, *BioNanoScience*, **7**, 686 (2017). DOI: 10.1007/s12668-017-0404-4
- [8] <http://xumuk.ru/encyklopedia>
- [9] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, С.Н. Штыков, *ФТП*, **56** (6), 552 (2022). DOI: 10.21883/FTP.2022.06.52588.9809
- [10] Г.Ф. Глинский, *Письма в ЖТФ*, **44** (6), 17 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.06.45763.17113 [G.F. Glinskii, *Tech. Phys. Lett.*, **44** (3), 232 (2018). DOI: 10.1134/S1063785018030161].
- [11] Н.Т. Баграев, А.Д. Буравлев, Л.Е. Клячкин, А.М. Мальяренко, В. Гельхофф, В.К. Иванов, И.А. Шелых, *ФТП*, **36** (4), 462 (2002). [N.T. Bagraev, A.D. Buravlev, L.E. Klyachkin, A.M. Malyarenko, W. Gehlhoff, V.K. Ivanov, I.A. Shelykh, *Semiconductors*, **36** (4), 439 (2002). DOI: 10.1134/1.1469195].
- [12] Л.Е. Воробьев, С.Н. Данилов, В.Л. Зерова, Д.А. Фирсов, *ФТП*, **37** (5), 604 (2003). [L.E. Vorob'ev, S.N. Danilov, V.L. Zerova, D.A. Firsov, *Semiconductors*, **37** (5), 586 (2003). DOI: 10.1134/1.1575366].
- [13] Л.Е. Воробьев, В.Ю. Паневин, Н.К. Федосов, Д.А. Фирсов, В.А. Шальгин, S. Hanna, A. Seilmeier, Kh. Moumanis, F. Julien, А.Е. Жуков, В.М. Устинов, *ФТТ*, **46** (1), 119 (2004). [L.E. Vorob'ev, V.Yu. Panevin, N.K. Fedosov, D.A. Firsov, V.A. Shalygin, S. Hanna, A. Seilmeier, Kh. Moumanis, F. Julien, A.E. Zhukov, V.M. Ustinov, *Phys. Solid State*, **46** (1), 118 (2004). DOI: 10.1134/1.1641936].
- [14] И.А. Дмитриев, Р.А. Сурис, *ФТП*, **35** (2), 219 (2001). [I.A. Dmitriev, R.A. Suris, *Semiconductors*, **35** (2), 212 (2001). DOI: 10.1134/1.1349935].