

Туннельный транспорт через массивы пассивированных нанокристаллов CdS, полученных методом Ленгмюра–Блоджетт

© К.А. Свит[¶], Д.Ю. Протасов, Л.Л. Свешникова, А.К. Шестаков, С.А. Тийс, К.С. Журавлев[#]

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

[#] Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 19 ноября 2013 г. Принята к печати 3 декабря 2013 г.)

Методом сканирующей электронной спектроскопии исследован туннельный электронный транспорт через массивы нанокристаллов CdS, полученных методом Ленгмюра–Блоджетт. Исследовано влияние атмосферы отжига матрицы на туннельный транспорт через массивы нанокристаллов. По туннельным вольт-амперным характеристикам обнаружен захват электронов на ловушки в случае нанокристаллов, отожженных в вакууме. Туннельные вольт-амперные характеристики проанализированы с помощью модели, связывающей данные туннельной спектроскопии, фотолюминесценции и квантово-механический расчет. Анализ показал, что при отжиге в аммиаке происходит пассивация поверхности нанокристаллов его монослоем. Обнаружено, что подложка и окружающие непассивированные нанокристаллы влияют на поляризационную энергию электронов.

1. Введение

В настоящее время большое внимание исследователей привлекают полупроводниковые нанокристаллы (НК), которые обладают свойствами, не проявляющимися в объемном материале. Нанокристаллы интересны тем, что их свойствами можно целенаправленно управлять, варьируя их размер, форму, состав и структуру. Данная особенность НК позволяет создавать на их основе приборы, работающие на новых физических принципах [1], или улучшать характеристики уже существующих приборов [2]. Значительный интерес представляют НК на основе материалов $A^{IV}B^{VI}$, которые активно исследуются и обещают улучшение характеристик приборов, используемых в качестве фотоприемников или излучателей, например, солнечных батарей, лазеров и т.д. [3–5].

Размер, форма, структура, физические свойства НК зависят от способа и условий их получения. Одним из популярных методов получения НК является коллоидный синтез, позволяющий синтезировать НК с качественной кристаллической структурой и низким разбросом по размерам. Особенностью данного метода является необходимость применения сурфактантов, стабилизирующих НК в растворе. Сурфактанты, с одной стороны, пассивируют поверхность НК, а с другой — ограничивают минимальное расстояние между НК. Альтернативным методом синтеза НК является метод Ленгмюра–Блоджетт. Данный метод позволяет синтезировать НК сульфидов металлов, таких как CuS, PbS, CdS и др., в твердой органической матрице [6]. Удаляя органическую матрицу, можно создавать массивы плотно упакованных НК. В ансамблях НК могут проявляться различные коллективные эффекты, что дает дополнительную возможность управления физическими свойствами НК [7–8]. Проявление коллективных эффектов зависит от силы влияния НК друг на друга, которая определяется расстоянием

между НК. С помощью метода Ленгмюра–Блоджетт можно создать массивы НК, расстояние между которыми меньше, чем в случае коллоидного синтеза, и данная особенность может привести к усилению коллективных эффектов.

Наиболее мощным методом исследования электронных свойств НК является метод сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) [9–11]. Данный метод является развитием сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), используемой для получения информации о морфологии поверхности. Сканирующая туннельная спектроскопия основана на измерении зависимости туннельного тока от величины напряжения между зондом туннельного микроскопа и проводящей подложкой, что позволяет получать информацию о плотности состояний в подложке и в НК на ее поверхности как функции энергии, в частности о локальном энергетическом спектре НК. Сочетание СТМ и СТС позволяет исследовать энергетический спектр поверхности с атомарным разрешением [12]. Данный метод также позволяет исследовать зарядовое состояние НК и одноэлектронные явления [13,14]. Множество исследований электронной структуры коллоидных НК показывают широкие возможности метода СТС в определении положений энергетических уровней в НК и установлении степени их вырождения [15,16]. Изучение зарядовых явлений в НК позволяет получить информацию о наличии и глубине залегания уровней ловушек в НК [17]. Ряд работ показывает возможность использования СТС в качестве инструмента по исследованию коллективных явлений в массивах НК [8]. Несмотря на большое количество исследований, нанокристаллы, полученные методом Ленгмюра–Блоджетт, изучены мало. Единственной работой по изучению туннельного транспорта является исследование НК в матрице Ленгмюра–Блоджетт [18], а вот НК после удаления матрицы до сих пор не изучались.

[¶] E-mail: svit@nanotech.nsk.ru

Цель данной работы заключается в исследовании туннельного транспорта через массивы НК CdS, полученные методом Ленгмюра–Блоджетт.

2. Детали эксперимента

Образцы с НК CdS были приготовлены с помощью метода Ленгмюра–Блоджетт. Для этого выращивали пленки Ленгмюра–Блоджетт бегената кадмия путем переноса на подложку монослоев, сформированных на поверхности жидкой субфазы, содержащей хлорид кадмия. В качестве подложки использовался высокоориентированный пиролитический графит (HOPG) с монокристаллической поверхностью и высокой проводимостью. В качестве субфазы использовали раствор CdCl_2 $4 \cdot 10^{-4}$ М, $\text{pH} = 6.0$. Перенос монослоев осуществлялся по Y-типу при поверхностном давлении 30 мН/м и температуре 22–23°C. Таким методом были подготовлены образцы, содержащие 10, 16 и 20 монослоев (МС), толщиной 30, 48 и 60 нм соответственно. Сульфидирование пленок проводили газообразным сероводородом при давлении 50–100 Торр и температуре 22–25°C в течение 1–1.5 ч. В результате взаимодействия пленок бегената кадмия с сероводородом формировались нанокристаллы CdS, распределенные в матрице бегеновой кислоты. На финальном этапе происходило удаление матрицы бегеновой кислоты с помощью отжига при температуре 200°C. Образцы были разбиты на группы, которые отжигались по-разному. Первая группа отжигалась в атмосфере аммиака при давлении 100 Торр (пассивированные образцы), вторая группа отжигалась в вакууме (непассивированные образцы). Более подробно процедура получения образцов описана ранее в работе [19].

Полученные НК были исследованы методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Измерения проводились на сверхвысоковакуумном оборудовании Omicron AFM/STM при комнатной температуре. Получение СТМ-изображений осуществлялось в режиме постоянного тока при следующих параметрах, задающих расстояние зонд–образец: напряжение в диапазоне 2.5–3.4 В, туннельный ток от 0.019 до 1.04 нА.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a* и *b* приведены СТМ-изображения кластеров непассивированных и пассивированных НК CdS соответственно. На рис. 1, *c* и *d* приведены туннельные спектры данных кластеров. Эти данные получены для образцов с 10 МС. Как видно из рис. 1, непассивированные и пассивированные НК собраны в кластеры. Кластеры трехмерные и состоят из большого числа НК. Средняя высота НК в обоих типах образцов равна 3 нм. Латеральные размеры НК точно не известны, поскольку точность их измерения сильно зависит от геометрии зонда и качества его острия. Получить качественные

СТМ-изображения и, следовательно, измерить вольт-амперные характеристики (ВАХ) на образцах числом МС менее 10 не удалось. Мы считаем, это связано с тем, что при малом числе НК в кластере они легко сдвигаются зондом в процессе сканирования, что приводит к размытию изображения.

Как видно из рис. 1, *c* и *d*, туннельные спектры для обоих типов образцов проявляют типичную для полупроводников особенность в виде зазора нулевой проводимости, который связан с наличием запрещенных состояний. Величина зазора находится в пределах от 2.9 до 3.6 эВ и не зависит от состояния поверхности НК. Из сравнения представленных кривых видно, что кривая для непассивированных НК сдвинута в сторону положительных напряжений относительно кривой для пассивированных НК. Средняя величина сдвига равняется 0.4 В и слабо меняется при увеличении числа монослоев в исходных образцах.

На рис. 2 показана зависимость зазора нулевой проводимости от высоты НК для пассивированного образца с 10 МС. На этом же рисунке приведена зависимость ширины запрещенной зоны, рассчитанная по модели потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками. Из рисунка видно, что зависимости зазора нулевой проводимости и расчетной ширины запрещенной зоны от размера нанокристаллов качественно похожи, но экспериментальная кривая лежит выше расчетной. Аналогичные результаты были получены для непассивированных образцов.

Как показано выше, ВАХ и туннельные спектры непассивированных НК заметно сдвинуты в сторону положительных напряжений относительно ВАХ и спектров пассивированных НК. Мы считаем, что наблюдаемый сдвиг ВАХ и туннельных спектров может быть объяснен кулоновскими эффектами, проявляющимися вследствие зарядки поверхностных состояний (ПС). В НК, отожженных в вакууме, имеется большая плотность ПС, которые заряжаются, и захваченные ими электроны препятствуют дальнейшему туннелированию за счет кулоновских сил отталкивания. Для компенсации кулоновских сил и начала туннелирования необходимо прикладывать большее напряжение, что и приводит к появлению сдвига на ВАХ. В НК, отожженных в аммиаке, плотность ПС существенно меньше и сдвиг ВАХ заметно уменьшается или не проявляется вообще. О понижении плотности ПС в таких НК свидетельствуют наши предыдущие исследования стационарной фотолюминесценции (ФЛ), которые показали, что отжиг в атмосфере аммиака ведет к сильному повышению интенсивности фотолюминесценции НК из-за пассивации поверхностных состояний, которые подавляют излучательную рекомбинацию [20]. Пассивацию НК молекулами аммиака наблюдали также в работе [21]. Гистерезис ВАХ, связанный с зарядкой интерфейсных состояний в НК CdS, покрытых широкозонной оболочкой ZnS, наблюдался в работе [17]. В пользу зарядки ПС свидетельствует также тот факт, что мы не наблюдали пика

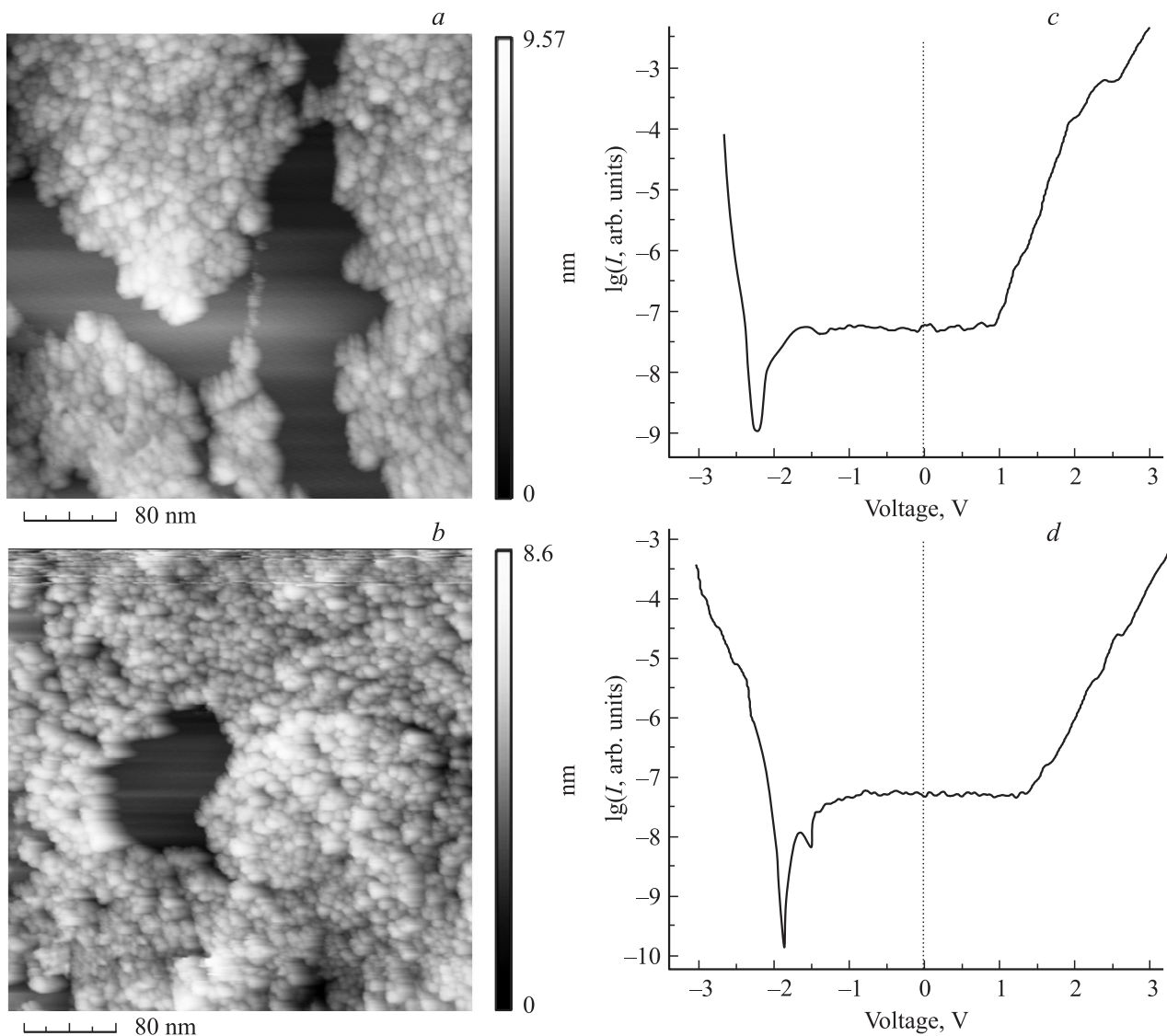


Рис. 1. СТМ-изображение поверхности для пассивированных (a), непассивированных НК (b) и спектры туннельного тока I для пассивированных (c) и непассивированных НК (d).

внутри зазора нулевой проводимости на туннельных спектрах. Действительно, поверхностным состояниям обычно соответствуют уровни в запрещенной зоне полупроводника, и в процессе СТС-измерений электроны могут туннелировать через данные уровни, что приводит к появлению пика внутри зазора нулевой проводимости в туннельных спектрах. Отсутствие подобного пика в измеренных спектрах объясняется тем фактом, что вероятность туннелирования с зонда на ловушку намного выше, чем вероятность туннелирования с ловушки в подложку. Электрон из зонда туннелирует на уровень поверхностного состояния, остается там и препятствует дальнейшему туннелированию. Более подробно данная модель рассмотрена в работе [22].

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что отжиг в атмосфере аммиака ведет к пассивации поверхностных состояний.

Для получения количественной информации об окружении НК построенная зависимость зазора нулевой проводимости от высоты НК была проанализирована с помощью модели, связывающей положения энергетических уровней, полученные методами СТС, стационарной ФЛ, и квантово-механического расчета [23]. Данные СТС и ФЛ позволяют оценить разницу энергий между первыми валентным уровнем и уровнем зоны проводимости, что в совокупности с квантово-механическим расчетом положения данных уровней позволяет получить данные о влиянии окружающей НК среды на туннельный транспорт. Чтобы получить количественные данные из туннельных спектров, необходимо знать распределение напряжения в исследуемой структуре. Данное распределение было рассчитано с использованием программного обеспечения TCAD. Общий вид структуры для расчета приведен на рис. 3. Как видно из рисунка, расчет был

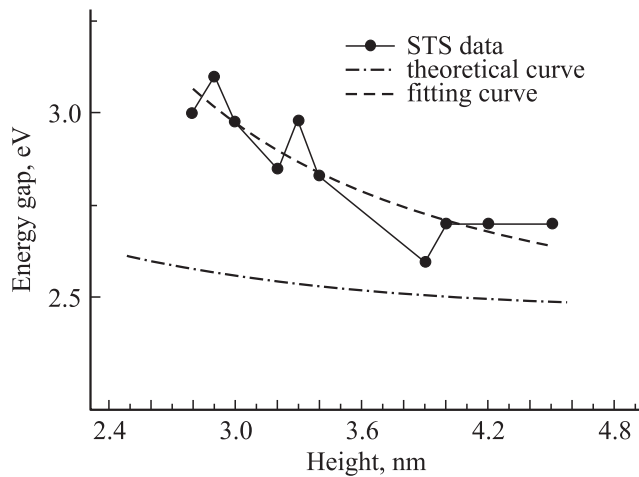


Рис. 2. Зависимость величины зазора нулевой проводимости от высоты НК (точки) для пассивированного образца с 10 МС. Штриховая линия — аппроксимация данных полиномом 2-го порядка; штрихпунктирная — расчетная зависимость ширины запрещенной зоны от размера НК.

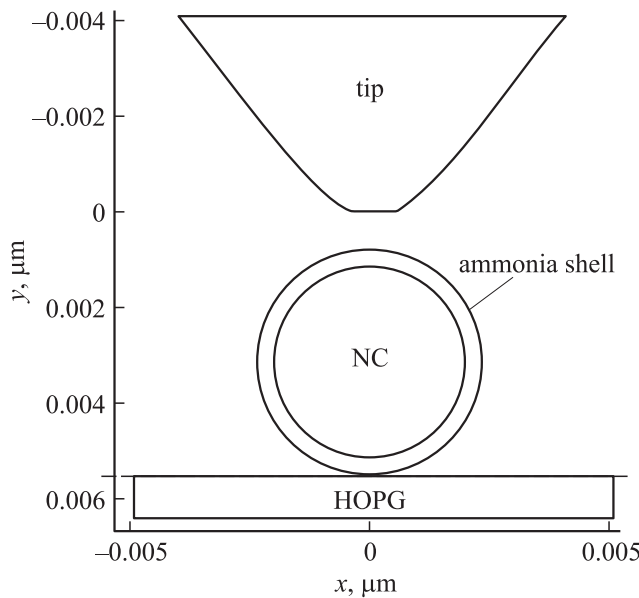


Рис. 3. Геометрия расчетной структуры (в вертикальной плоскости $xу$) для определения распределения напряжения. NC — нанокристалл.

сделан для обоих типов образцов. В случае непассивированных НК для расчета взят НК CdS с $\epsilon = 9$, лежащий прямо на подложке, а в случае пассивированных НК они покрывались слоем аммиака толщиной $d = 0.5$ нм, равной постоянной решетки аммиака в твердой фазе, с $\epsilon = 16.5$. При расчетах мы варьировали размеры НК от 2.5 до 4 нм, а также расстояние зонд–образец от 0.3 до 1 нм. По полученным распределениям мы оценили, какая часть напряжения V падает на вакуумном зазоре, $\eta = (V - V_{NC})/V$, V_{NC} — падение напряжения на НК. Среднее значение η оказалось равным 0.83 для пассиви-

рованных, 0.81 для непассивированных НК. Полученные значения показывают, что большая часть напряжения падает на вакуумном зазоре между зондом и НК. Уровень Ферми зонда с изменением напряжения последовательно проходит через резонанс с уровнями в НК, и ширина зазора нулевой проводимости определяется резонансом с самым высоким по энергии заполненным валентным уровнем (E_{vh}) и самым первым свободным уровнем в зоне проводимости (E_{cl}). Связь между данными СТС, ФЛ и квантово-механического расчета описывается уравнением

$$\eta \Delta V_{STS} = E_{Se-sh} + \Sigma_{Se} + \Sigma_{Sh} = E_{gap}^{opt} + J_{e-h}, \quad (1)$$

где ΔV_{STS} — зазор нулевой проводимости в туннельных спектрах, E_{Se-sh} — разность между E_{vh} и E_{cl} , Σ_{Se} — энергия поляризации электрона, Σ_{Sh} — энергия поляризации дырки, E_{gap}^{opt} — оптический зазор (энергия пика ФЛ, соответствующего НК), J_{e-h} — кулоновская сила притяжения между электроном и дыркой. Разница $E_{vh} - E_{cl}$ была получена расчетом уровней энергии в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Значение оптического зазора взято из предыдущих исследований стационарной ФЛ как энергия пика люминесценции НК [20]. Поляризационные энергии электрона и дырки, а также энергия кулоновской связи между ними были рассчитаны по следующим формулам:

$$\Sigma(R) = \frac{\epsilon_{in} - \epsilon_{out}}{\epsilon_{in}(\epsilon_{in} + \epsilon_{out})} \times \left(\frac{\epsilon_{out} + \epsilon_{in}}{\epsilon_{out}} - \frac{0.376\epsilon_{out}}{\epsilon_{out} + \epsilon_{in}} + 0.933 \right) \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 R}, \quad (2)$$

$$J_{e-h}(R) = \left(\frac{1}{\epsilon_{out}} + \frac{0.79}{\epsilon_{in}} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}. \quad (3)$$

Здесь R — радиус НК, ϵ_{out} — диэлектрическая проницаемость окружения НК, ϵ_{in} — диэлектрическая проницаемость материала НК.

В связи с тем фактом, что мы сравниваем спектры ФЛ, полученные для большого количества НК, с СТС-спектрами, которые измерены локально, мы использовали суммирование нескольких тысяч СТС-спектров для получения интегрального спектра. Значение ΔV_{STS} бралось по ширине зазора нулевой проводимости интегрального спектра. В качестве R мы взяли значение средней высоты НК, полученное по СТМ-измерениям морфологии поверхности.

Как видно из уравнений (2) и (3), диэлектрические проницаемости материалов НК и окружения оказывают сильное влияние на значения (1). В случае пассивированных НК достаточно высокая сходимость уравнения (1), равная 96%, получается при ϵ_{out} в диапазоне от 14 до 17, диэлектрическая проницаемость аммиака равна 16.5, что укладывается в данный диапазон. Это означает, что при отжиге образцов в аммиаке поверхность НК покрывается слоем молекул аммиака, скорее всего монослоем аммиака, поскольку удержать

последующие, более удаленные от поверхности НК молекулы аммиака сложно, так как энергия связи молекул с поверхностью спадает как 6-я степень расстояния. Отметим, что для определения сходимости уравнения вычислялась разность между частями выражения (1). Затем разности суммировались по модулю (ΔD), и полученная величина вычиталась из суммы (SUM) частей выражения (1). Итоговое значение сходимости (Sh) вычислялось по формуле

$$Sh = [(SUM - \Delta D)/SUM] \cdot 100\%. \quad (4)$$

Получить 100%-ю сходимость не удалось, что может быть обусловлено рядом причин: неточностью измерения высоты по СТМ-топографии, использованием приближения бесконечно глубокой потенциальной ямы при квантово-механическом расчете вместо реальной структуры, а также погрешностью из-за усреднения значения η . В случае с непассивированными НК наилучшая сходимость, равная 94%, достигается при ϵ_{out} в диапазоне от 7 до 9. Значение ϵ_{out} в данном случае объясняется влиянием окружения НК. Из литературы известно, что при внедрении в материал пор, заполненных другим веществом, его диэлектрическая проницаемость меняется. Для вычисления эффективной диэлектрической проницаемости используется максвелловское уравнение из теории усреднения по объему [24]. Мы используем схожий подход для оценки эффективной диэлектрической проницаемости окружения НК. Если представить НК в виде куба, то 4 его грани окружены соседними НК с $\epsilon_{out} = 9$, одна грань — вакуумом с $\epsilon_{out} = 1$ и еще одна грань лежит на подложке HOPG с $\epsilon_{out} = 15$. Рассчитав среднее, $\epsilon_{out} = 9 \cdot 4/6 + 15/6 + 1/6 = 8.66(6)$, можно увидеть, что влияние окружения НК можно описать как действие оболочки с некоторой эффективной диэлектрической проницаемостью, лежащей в описанном диапазоне.

4. Заключение

Исследован туннельный транспорт через массивы НК CdS, сформированные методом Ленгмюра–Блоджетт и отожженные двумя различными способами, а именно в атмосфере аммиака и в вакууме. В туннельных спектрах образцов обоих типов наблюдается зазор нулевой проводимости, связанный с наличием запрещенных состояний. Величина зазора находится в пределах от 2.9 до 3.6 эВ и не зависит от состояния поверхности НК. Обнаружено, что туннельные спектры НК после испарения твердой органической матрицы в вакууме сдвинуты в сторону положительных напряжений относительно спектров нанокристаллов в образцах, отожженных в атмосфере аммиака. Анализ транспорта через НК с учетом особенностей туннелирования показывает, что этот сдвиг обусловлен зарядкой состояний на непассивированной поверхности НК. Для получения информации о пассивирующем слое была использована модель, связывающая данные этих

методик с квантово-механическим расчетом. Результаты анализа показывают, что отжиг в атмосфере аммиака ведет к покрытию поверхности НК монослоем аммиака. Для НК, отожженных в вакууме, выявлено влияние окружения (соседних НК и подложки) на туннелирование через отдельные НК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-02-00063, 13-03-12118 ОФИ_М).

Список литературы

- [1] G.M. Jones, B.H. Hu, C.H. Yang, M.J. Yang, Y.B. Lyanda-Geller. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 192 102 (2006).
- [2] P. Weinmann, C. Zimmermann, T.W. Schlereth, C. Schneider, S. Hoefling, M. Kamp, A. Forchel. *IEEE J. Select. Topics Quant. Electron.*, **15**, 3 (2009).
- [3] N. Singh, R.M. Mehra, A. Kapoor, T. Soga. *J. Renewable Sustainable Energy*, **4**, 013 110 (2012).
- [4] C.M. Chou, H.T. Cho, V. K. Hsiao, K.T. Yong, W.C. Law. *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 291 (2012).
- [5] S. Michaels, A. Pawlis, C. Arens, M. Panfilova, A. Zrenner, D. Schikora, K. Lischka. *Microelectronics J.*, **40**, 215 (2009).
- [6] D.Y. Protasov, W. B. Jian, K.A. Svit, T.A. Duda, S.A. Teys, A.S. Kozhuhov, L.L. Sveshnikova, K.S. Zhuravlev. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 41 (2011).
- [7] M.V. Artemyev, A.I. Bibik, L.I. Gurinovich, S.V. Gaponenko, H. Jaschinski, U. Woggon. *Phys. Status Solidi B*, **224**, 393, (2001).
- [8] Y.C. Ou, S.F. Chang, W.B. Jian. *Nanotechnology*, **20**, 285 401 (2009).
- [9] B. Marsen, M. Lonfat, P. Scheier, K. Sattler. *Phys. Rev. B*, **62**, 6892 (2000).
- [10] O. Millo, D. Katz, Y.W. Cao, U. Banin. *Phys. Rev. B*, **61**, 16 733 (2000).
- [11] S. Ogawa, F.F. Fan, A.J. Bard. *J. Phys. Chem.*, **99**, 11 182 (1995).
- [12] I. Kazuto, T. Kenshi et al. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 5 (1992).
- [13] R. Stomp, Y. Miyahara, S. Schaer, Q. Sun, H. Guo, P. Grutter. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 056 802 (2005).
- [14] C.H. Cho, B.H. Kim, S. Park. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 013 116 (2006).
- [15] Y.M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo. *Phys. Rev. B*, **65**, 165 334 (2002).
- [16] E.P.A.M. Bakkers, Z. Hens, A. Zunger, A. Franceschetti, L.P. Kouwenhoven, L. Gurevich, D. Vanmaekelbergh. *Nano Lett.*, **1**, 551 (2001).
- [17] M.R. Hummon, A.J. Stollenwerk, V. Narayanamurti, P.O. Anikeeva, M.J. Panzer, V. Wood, V. Bulovic. *Phys. Rev. B*, **81**, 115 439 (2010).
- [18] V. Erokhin, P. Facci, S. Carrara, C. Nicolini. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **28**, 2534 (1995).
- [19] Е.А. Багаев, К.С. Журавлев, Л.Л. Свешникова, И.А. Бадмаева, С.М. Репинский, М. Воелсков. *ФТП*, **37**, 1358 (2003).
- [20] Е.А. Багаев, К.С. Журавлев, Л.Л. Свешникова, Д.В. Щеглов. *ФТП*, **42**, 718 (2008).
- [21] M. Simurda, P. Nemes, J. Preclikova, F. Trojanek, T. Miyoshi, K. Kasatani, P. Maly. *Thin Sol. Films*, **503**, 65 (2006).
- [22] H. Hasegawa, N. Negoro, S. Kasai, Y. Ishikawa, H. Fujikuwa. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 2100 (2000).

- [23] L. Jdira, P. Liljeroth, E. Stoffels, D. Vanmaekelbergh, S. Speller. *Phys. Rev. B*, **73**, 115 305 (2006).
[24] M. Braun, L. Pilon. *Thin Sol. Films*, **496**, 505 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

Tunneling transport through passivated CdS nanocrystal arrays obtained by Langmuir–Blodgett method

K.A. Svit, D.Yu. Protasov, L.L. Sveshnikova, A.K. Shestakov, S.A. Teys, K.S. Zhuravlev[#]

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia
[#] Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Tunneling transport through ensembles of CdS nanocrystals obtained by Langmuir–Blodgett method has been investigated using scanning tunneling spectroscopy technique. The influence of the matrix annealing atmosphere on tunneling transport through the nanocrystals arrays has been investigated. By analysis of tunneling current–voltage curves for the nanocrystals annealed in vacuum the manifestation of the electron capture by surface traps was observed. Tunneling current–voltage characteristics was analyzed using the model that links the quantum-mechanical calculation, tunneling and photoluminescence spectroscopy data. Analysis of simulation results showed that annealing in ammonia atmosphere led to surface passivation of nanocrystals by ammonia monolayer. It was found that the substrate and the surrounding non-passivated nanocrystals affect electron polarization energy.