

07

Исследование особенностей электронного спектра квантовых точек полупроводника CdSe

© А.И. Михайлов, В.Ф. Кабанов, И.А. Горбачев, Е.Г. Глуховской

Саратовский национальный исследовательский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов
E-mail: v7021961@yandex.ru

Поступило в Редакцию 4 марта 2016 г.

Исследованы монослои квантовых точек состава CdSe/CdS/ZnS, сформированные на водной субфазе и перенесенные на твердые подложки по технологии Ленгмюра–Блоджетт. Полученные образцы изучались методами просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, сканирующей туннельной микроскопии. Проанализирована структура полученного монослоя КТ на подложке. Выявлены особенности электронного спектра квантовых объектов, сформированных в исследованных образцах.

В настоящее время исследование полупроводниковых структур с квантово-размерными эффектами является одним из наиболее актуальных и перспективных направлений физики, техники и технологии полупроводников, поскольку напрямую связано с разработкой физических и технологических основ создания и совершенствования приборов и устройств наноэлектроники и оптоэлектроники. В этом случае, когда размеры элементов этих структур в каком-либо направлении становятся сравнимы с длиной волны де Бройля электрона, согласно законам квантовой механики происходит изменение энергетического спектра носителей заряда. Спектр становится дискретным для движения вдоль оси, по которой оно ограничено. Реальные полупроводниковые образцы, используемые в дискретных твердотельных электронных приборах и по существу зачастую представляющие собой макрообъекты, могут содержать такие либо одиночные, либо многочисленные и определенным образом упорядоченные квантово-размерные структуры. Наличие „размерного“ квантования у таких структур при определен-

ных условиях может существенным образом повлиять на физические свойства макрообъектов — полупроводниковых образцов, содержащих такие квантово-размерные структуры, приводя к целой совокупности уникальных свойств, отличных от свойств, наблюдающихся в объемных полупроводниках. К наиболее известным квантово-размерным структурам относятся следующие: структуры с двумерным электронным газом — эпитаксиальные пленки, МДП-структуры, полупроводниковые гетероструктуры и ряд других; структуры с одномерным газом — квантовые нити или проволоки; структуры с нульмерным электронным газом — квантовые точки (КТ).

Электронные и оптические свойства полупроводниковых наночастиц (или КТ) и их содержащих полупроводниковых макрообъектов (в частности, ширина запрещенной зоны, длина волны излучения и поглощения, коэффициент экстинкции) будут зависеть от размеров полупроводниковых наночастиц [1].

Перспективными для получения макрообъектов — полупроводниковых образцов, включающих упорядоченные структуры из КТ, являются технологии, которые используют в своей основе эффекты самоорганизации, когда структуры определенных размеров формируются сами, под влиянием внутренних сил, действующих в процессе роста. К числу таких технологий относится технология Ленгмюра–Блоджетт [2].

Целью настоящей работы являлось создание монослойной пленочной структуры КТ полупроводниковых материалов группы A^2B^6 (в частности, соединения $CdSe$) и исследование ее электрофизических свойств. Материалы группы A^2B^6 имеют высокий квантовый выход люминесценции, фотостабильность и широко используются в оптоэлектронике.

В работе были получены и исследованы монослои КТ состава $CdSe/CdS/ZnS$, сформированные на поверхности водной субфазы и перенесенные на твердые подложки с проводящим слоем индий-оловянного оксида (ИТО) по технологии Ленгмюра–Блоджетт. Сами КТ были синтезированы по методике, описанной в работах [3,4]. КТ имели следующую структуру: основная часть — ядро из $CdSe$ и два внешних изолирующих слоя (оболочки) из CdS/ZnS — материалов со схожим типом кристаллической решетки, но с большей шириной запрещенной зоны. Оболочки использовались для более эффективной пассивации поверхности и увеличения квантового выхода при флуоресценции КТ.

Для формирования монослойной структуры КТ в исходный коллоидный раствор гидрофобных КТ $CdSe/CdS/ZnS$, стабилизированных

олеиновой кислотой, был добавлен хлороформ с концентрацией порядка $(5 - 6) \cdot 10^{-6}$ М. Исходный коллоидный раствор КТ предварительно подвергался очистке от избыточного количества олеиновой кислоты, не связанной с КТ, путем фильтрации с использованием полиэтилена высокой плотности в качестве мембраны [5].

Полученные пленочные образцы были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Размеры КТ, оцененные с использованием ПЭМ полученных монослоев, оказались следующими: диаметр ядра 8 nm, толщина оболочки порядка 1 nm (рис. 1, *a*). Оценка длины волны де Бройля электрона для CdSe показала величину порядка 11–12 nm. Это позволило сделать вывод, что наночастицы CdSe/CdS/ZnS являются КТ — квантово-размерными объектами и должны обладать соответствующими особенностями в электрофизических свойствах.

Полученные пленочные образцы в основной своей части представляли собой монослойные структуры, однако на пленке имелись и конгломераты КТ. Высотный профиль пленочного образца, содержащего типичные конгломераты КТ, полученный с помощью АСМ, показан на рис. 1, *b*. Видно, что в основном КТ находятся в монослойной матрице на подложке, однако, имеются „островки“ с дискретным перепадом высот, кратным 10–15 nm, что близко по величине к диаметру КТ с учетом толщины оболочки стабилизатора.

Методы ПЭМ и оптической спектроскопии не всегда могут обеспечить однозначную интерпретацию экспериментальных данных в случаях, когда квантовая частица не является однородной по структуре или несколько частиц образуют конгломерат. Например, в работе [6] показано, что изменение размеров ядра и оболочки синтезированных КТ CdSe/CdS может существенно влиять на спектральные характеристики.

В связи с этим для более полного анализа особенностей электрофизических свойств полученных пленочных образцов с КТ, в частности электронного спектра, в данной работе использован метод СТМ. Исследования проводились с помощью сканирующего зондового микроскопа СЗМ НАНОЭДЬЮКАТОР-I по известным методикам [7].

Предварительную оценку энергетического спектра квантово-размерного объекта, представляющего собой КТ или небольшой конгломерат КТ в органической матрице, можно провести по формуле для

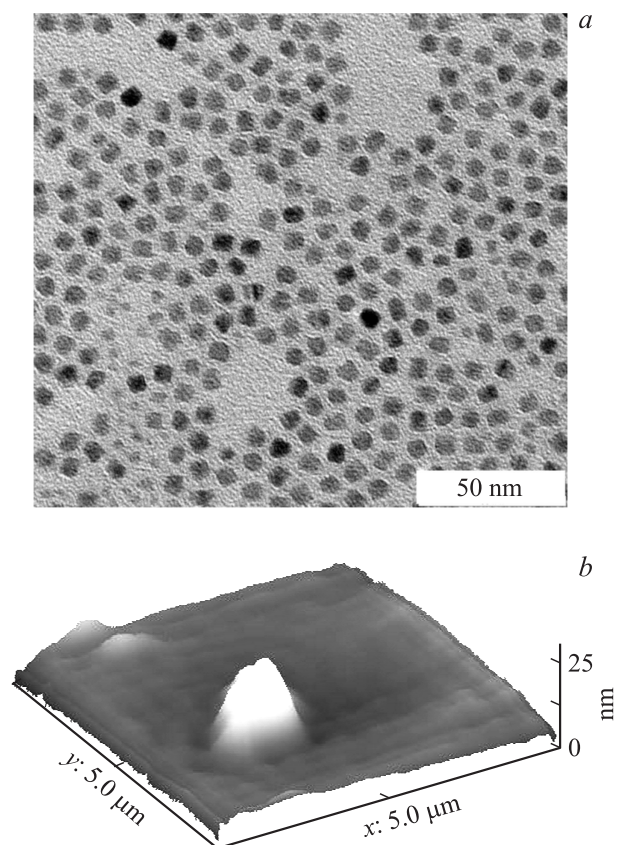


Рис. 1. *a* — ПЭМ-изображение монослоя КТ CdSe; *b* — АСМ-изображение пленочного образца с единичными конгломератами КТ CdSe.

уровней энергии электронов КТ [8]:

$$\varepsilon(l, m, n) = \frac{(\pi\hbar)^2}{2m^*} \frac{1}{a^2} (l^2 + m^2 + n^2), \quad (1)$$

где a — характерный размер квантового объекта, выбираемый для упрощения одинаковым по всем трем пространственным координатам;

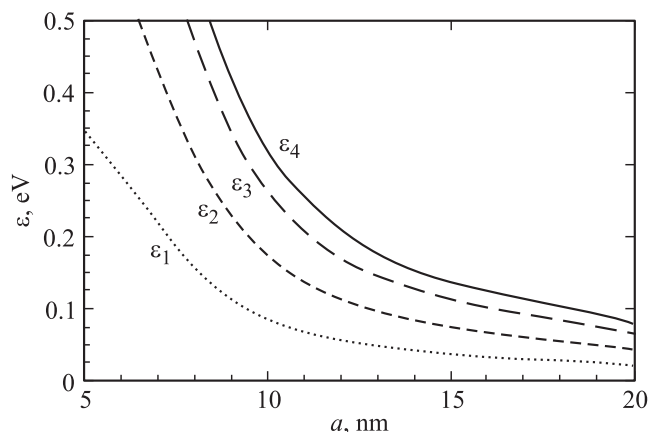


Рис. 2. Значения энергии электрона для четырех первых разрешенных уровней в зависимости от характерного размера нанобъекта a .

l, m, n — соответствующие квантовые числа; m^* — эффективная масса электрона.

Расчетные значения энергии электрона для первых четырех разрешенных уровней в соответствии с (1) для CdSe представлены на рис. 2. В расчетах использовалось значение эффективной массы электронов в зоне проводимости CdSe $m^* = 0.13m_0$, где m_0 — масса свободного электрона.

Локализованные энергетические уровни, связанные со свойствами квантово-размерного объекта, проявляются на нормированных на статическую проводимость дифференциальных туннельных ВАХ в виде отдельных пиков [9]. В связи с этим зависимости $(dI/dV)/(I/V)$ от напряжения V использовались для анализа экспериментальных данных аналогично подходу, изложенному в работах [10,11]. В данной работе рассматривались нормированные дифференциальные туннельные ВАХ при отрицательном потенциале смещения на подложке (рис. 3). В этом случае туннелирование электронов из квантово-размерного объекта в зонд туннельного микроскопа происходит с дискретных уровней квантово-размерного объекта. Дискретный спектр электронов проводимости квантово-размерного объекта обуславливает пики на нормированных дифференциальных ВАХ. В соответствии с этими физическими модельными представлениями можно качественно объяснить основные особенности и закономерности, получаемые при экспериментальных

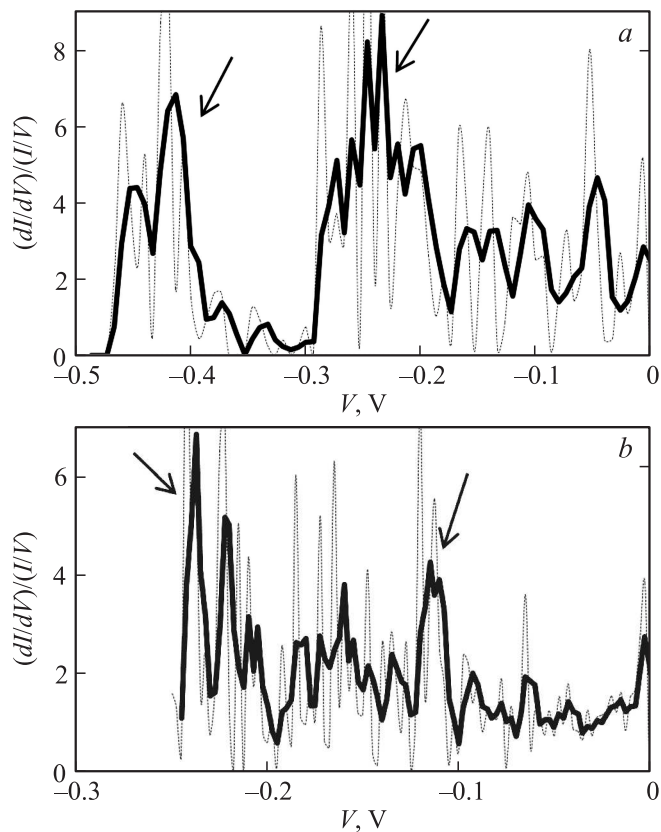


Рис. 3. Нормированные дифференциальные ВАХ КТ CdSe: *a*, *b* — разные образцы (утолщенная линия — линия тренда).

исследованиях туннельных ВАХ, и провести некоторые оценочные расчеты характеристик квантово-размерного объекта.

На образцах в исследованном интервале напряжений наблюдалось несколько пиков на нормированных дифференциальных ВАХ (на рис. 3, *a*, *b* — указаны стрелками), которые можно связать с туннелированием электронов с разрешенных энергетических уровней КТ в зонд туннельного микроскопа.

Анализ экспериментальных данных по оценке интервалов между пиками на основании усреднения по группе образцов дал значения порядка 0.12 V для 1-го пика, 0.24 V для 2-го пика и 0.42 V для 3-го пика. Эти данные позволяют оценить положение первых трех уровней электронного спектра квантового объекта, отсчитываемых от дна зоны проводимости объемного материала: соответственно 0.12, 0.24 и 0.42 eV. В соответствии с расчетными результатами, представленными на рис. 3, была проведена оценка величины линейных размеров квантового объекта a , которая составила 8–9 nm, что хорошо коррелирует с данными ПЭМ (рис. 1) и теоретическими оценками.

Таким образом, в данной работе были получены и исследованы монослои КТ состава CdSe/CdS/ZnS, сформированные на водной субфазе и перенесенные на твердые подложки по технологии Ленгмюра–Блоджетт. Проведенные теоретические оценки и анализ экспериментальных данных позволяют сделать вывод, что основой полученных образцов является монослойная матрица КТ с единичными островками конгломератов КТ высотой в 2–3 диаметра КТ с учетом толщины оболочки стабилизатора.

Анализ особенностей электронного спектра квантовых объектов исследуемых образцов позволил оценить положение первых трех уровней электронного спектра квантового объекта, отсчитываемых от дна зоны проводимости объемного материала. Полученные результаты имеют хорошее качественное и количественное совпадение с теоретической оценкой и подтверждают правомерность модельных представлений, используемых в [10,11].

Авторы выражают благодарность профессору И.Ю. Горячевой за предоставленные образцы с квантовыми точками.

Работа выполнена при поддержке гранта № 14-12-00275 Российского научного фонда и Саратовского национального исследовательского государственного университета.

Список литературы

- [1] Yu W.W. // *Expert Opin. Biol. Ther.* 2008. V. 8. P. 1571–1581.
- [2] Янколович А.И. // *Успехи коллоидной химии*. Л.: Химия, 1991. С. 262–291.
- [3] Reiss P., Protie're M., Li L. // *SMALL*. 2009. V. 5. N 2. P. 154–168.
- [4] Speranskaya E.S., Beloglazova N.V., Lenain P. et al. // *Biosens. Bioelectron.* 2014. V. 53. P. 225–231.

- [5] *Kosolapova K.I., Al-Alwani A.J.K., Gorbachev I.A., Glukhovskoy E.G.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 643. P. 012 084 (1–5). 10.1088/1742-6596/643/1/012084.
- [6] *Ващенко А.А., Лебедев В.С., Витухновский А.Г., Васильев Р.Б., Саматов И.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. В. 2. С. 118–122.
- [7] *Миронов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2009. 144 с.
- [8] *Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А.* Основы наноэлектроники. М.: Университетская книга; Логос; Физматкнига, 2006. 496 с.
- [9] *Троян В.И., Пушкин М.А., Борман В.Д., Тронин В.Н.* Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела / Под ред. В.Д. Бормана. М.: МИФИ, 2008. 260 с.
- [10] *Михайлов А.И., Кабанов В.Ф., Жуков Н.Д.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 21. С. 88–94.
- [11] *Михайлов А.И., Кабанов В.Ф., Жуков Н.Д.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 12. С. 8–14.