

Электрические свойства полупроводниковых квантовых точек

© В.Ф. Харламов[¶], Д.А. Коростелёв, И.Г. Богораз, О.А. Миловидова, В.О. Сергеев

Государственный университет — учебно-научно-производственный комплекс,
302020 Орел, Россия

(Получена 28 апреля 2012 г. Принята к печати 4 июня 2012 г.)

Предложен метод, позволяющий получать частицы полупроводников объемом $V \approx 10^{-20} \text{ см}^3$ (квантовые точки) с концентрацией до 10^{11} см^{-2} и электрические контакты к каждой из них. Обнаружена высокая изменчивость электрических свойств таких частиц из оксида металла (CuO или NiO) после хемосорбции молекул газов.

1. Введение

Известны теоретические и экспериментальные работы, посвященные изучению механизмов электропроводности наногетерогенных структур (см., например, [1–7]).

Известны оптические свойства квантовых точек, т.е. частиц проводника или полупроводника нанометровых размеров, ограниченных по трем пространственным направлениям. Расстояние между энергетическими уровнями электрона в трехмерной потенциальной яме квантовой точки (КТ) возрастает при уменьшении размеров КТ. Поэтому частотами люминесцентных переходов в квантовых точках можно управлять, меняя их размеры. Известны различные способы получения КТ из полупроводниковых материалов (Si, InP, CdSe и т.д.), например, их можно „вырезать“ из тонких слоев полупроводниковых гетероструктур с помощью нанолитографии, можно сформировать в виде наноразмерных включений структур полупроводникового материала одного типа в матрице другого или образовать в коллоидном растворе. Кроме того, используя метод молекулярно-пучковой эпитаксии, можно добиться роста на подложке квантовых точек в форме пирамид в случае существенного отличия параметров элементарной ячейки подложки и напыляемого слоя [8,9].

Электрические свойства квантовой точки исследованы на примере частицы металла, связанной туннельными контактами с металлическими электродами. Другой пример КТ заключается в использовании трехмерной потенциальной ямы для электронов, созданной с помощью электрического поля между электродами наногетерогенной структуры, расположенной на поверхности твердого тела. При этом эту „квантовую точку“ связывают туннельными контактами с двумерным электронным газом. В таких системах при изучении их проводимости наблюдается явление кулоновской блокады и эффект резонансного туннелирования электронов [8,10]. Методы изготовления электрических контактов к КТ из полупроводниковых материалов не разработаны.

Цель настоящей работы состояла в получении квантовых точек полупроводников с электрическими контактами к ним, в исследовании их электрических свойств, а также в изучении влияния изменения состояния поверх-

ности КТ при хемосорбции молекул газа на изменение их электропроводности.

2. Методика эксперимента

Для решения поставленной задачи использована наногетерогенная структура (НГС), состоящая из двух плоских электродов и монослоя наночастиц металла, расположенных между электродами, проницаемая для молекул газов по причине наличия зазоров между наночастицами.

Известно, что на поверхности многих металлов в среде воздуха образуются оксидные пленки, толщина которых обычно составляет 1–10 нм. Например, толщины оксидных пленок на поверхности алюминия и цинка 0.5–10 нм [11], толщина оксидных пленок на поверхности частиц меди размером 5 нм равна 1 нм [12]. Известны эффекты восстановления и распыления оксидов и сульфидов металлов атомарным водородом [13–16]. Метод создания квантовых точек заключается в выдержке в среде атомов H плоского электрода с нанесенными на его поверхность шарообразными частицами металла диаметром $d = 30\text{--}100 \text{ нм}$ в виде монослоя. При этом происходит восстановление поверхностных оксидных пленок частиц за исключением недоступных для атомов H участков пленок в области контактов частиц с электродом диаметром $d_c \approx (4b_s d)^{1/2} \approx 3\text{--}6 \text{ нм}$ ($b_s \approx 0.1 \text{ нм}$ — зазор между электродом и поверхностью шарообразной частицы, малопроницаемый для атомов H). В результате в области контактов частиц с электродом происходит образование из остатков оксидных пленок полупроводниковых цилиндров высотой h , равной толщине исходных оксидных пленок 1–10 нм и диаметром $d_c = 3\text{--}6 \text{ нм}$. Каждый цилиндр имеет два электрических контакта: с металлической частицей и электродом. Этот цилиндр — частицу оксида металла, объем которой порядка 10^{-20} см^3 , будем называть квантовой точкой. Поверхностная концентрация КТ совпадает с концентрацией частиц в монослое $10^{10}\text{--}10^{11} \text{ см}^{-2}$.

В опытах использовали частицы меди и никеля, содержащие на своей поверхности тонкие оксидные слои CuO или соответственно NiO. Частицы имели форму шара со средним диаметром 100 нм и удельной поверхностью $15 \text{ м}^2/\text{г}$. Доля инородных примесей в них не

[¶] E-mail: kharl@ostu.ru

Элементный состав (в атомных процентах) поверхности электрода и поверхности электрода с нанесенными частицами меди и никеля

Элемент	До выдержки в среде атомов Н электрода			После выдержки в среде атомов Н и в воздухе электрода		
	Al/Si	Cu + Al/Si	Ni + Al/Si	Al/Si	Cu + Al/St	Ni + Al/Si
Al	70.50	48.81	43.62	71.71	46.68	39.85
Si	29.50	8.96	9.41	28.29	8.24	10.44
O	0	24.11	43.09	0	25.42	44.24
Cu	0	18.12	0	0	19.66	0
Ni	0	0	3.88	0	0	5.47

более $5 \cdot 10^{-4}$. Электродами служили пленки алюминия на поверхности полированных кристаллов кремния. Частицы взвешивали в изопропиловом спирте марки ХЧ с массовой долей примесей не более 0.2%, в том числе: H_2O — 0.1, CH_3COOH — 0.001, NH_3 — 0.0001, металлы (сумм.) — 0.00001, нелетучий остаток — 0.0005%. Верхнюю часть спиртовой взвеси наносили на поверхность электрода и высушивали на воздухе. С помощью манипулятора на основе электромагнита на слой частиц сверху помещали второй электрод, площадью 1 мм^2 , и прижимали к частицам пружинкой. Поверхность электродов и нанесенные на электрод частицы исследованы с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000, оптического микроскопа Аxiосcop 2МАТ и электронного микроскопа JSM-6380LV. Высота выступов (зерен) на поверхности электродов не превышала 80 нм. Частицы, нанесенные на поверхность электрода, образовывали двумерные кластеры, при этом их концентрация равнялась 10^{10} см^{-2} , а степень покрытия поверхности частицами составляла $\theta = 0.7-0.95$.

С помощью приставки Energy INCA-250 нм для электронного микроскопа JSM-6380LV методом рентгено-спектрального микроанализа был определен элементный состав поверхности электрода, а также поверхности электрода с нанесенными частицами меди и (или) никеля, до и после его выдержки в среде атомарного водорода в течение 1 ч и последующей выдержки в среде воздуха в течение 12 ч. Содержание обнаруженных элементов в атомных процентах приведено в таблице. Кроме того, определено распределение элементов по поверхности электрода. Установлено, что это распределение соответствует распределению частиц металла в виде кластеров.

Опыты выполняли при температуре 295 К. НГС помещали в вакуумную камеру и в среде спектрально чистого водорода при давлении 70 Па измеряли вольт-амперную характеристику (ВАХ). Для электрических измерений использовали два цифровых мультиметра АРРА-305 с относительной погрешностью измерений не хуже 0.1%. С помощью высокочастотного разряда в газе получали атомы Н с концентрацией 10^{13} см^{-3} или плазму водорода с концентрацией атомов $[H] \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и выдерживали НГС в среде атомов Н до 3 ч. После этого вновь измеряли ВАХ НГС. Включая и выключая

источник атомов Н, наблюдали влияние адсорбции или десорбции атомов Н на поверхности НГС на ее электропроводность (при этом атомы Н проникали в зазоры между электродами и между частицами). Затем в вакуумную камеру напускали кислород при давлении 70 Па и изучали влияние хемосорбции молекул и (или) атомов кислорода на поверхности НГС на форму ее ВАХ. Атомы кислорода получали с помощью разряда в молекулярном газе.

При измерении зависимости силы тока через НГС от приложенного к ней электрического напряжения увеличение и уменьшение напряжения на НГС осуществляли „ступенями“ или с постоянной скоростью $10^{-2}-1 \text{ В/с}$. Кроме того, с помощью генератора Hantek DDS 3 \times 25 создавали переменное электрическое напряжение (синусоидальное, пилообразное или в виде прямоугольных импульсов) с частотой изменения до 50 МГц. При этом регистрировали напряжение на НГС и на последовательно соединенном с НГС омическом сопротивлении 10 Ом. Последнее напряжение пропорционально силе тока через НГС. Для регистрации переменных напряжений на НГС и омическом сопротивлении 10 Ом использовали двухканальный осциллограф Hantek DSO 2150 USB.

3. Экспериментальные результаты

Результаты, приведенные в таблице, свидетельствуют о наличии оксидных пленок у частиц меди и никеля, которые после восстановления атомами Н вновь образуются после их длительного (12 ч) контакта с воздухом. Содержание кислорода на поверхности электродов лежит за пределами чувствительности измерений (см. таблицу), в связи с тем что толщина пленки оксида алюминия на их поверхности (менее 1 нм) существенно меньше толщины анализируемого приповерхностного слоя (100 нм).

Сопротивление прямого контакта электродов (без нанесенных частиц) равнялось 2.8 Ом, при этом форма ВАХ — линейная. Это означает, что толщины оксидных пленок на поверхности алюминиевых электродов меньше длины волны де Бройля электронов в металлах (не более 1 нм). НГС до их обработки атомарным водородом имели различные сопротивления: 10^2 Ом в случае частиц Ni и 10^6 Ом в случае частиц Cu, вероятно, из-за

разного удельного сопротивления оксидных пленок на поверхности частиц Ni и Cu. Для НГС до ее обработки атомарным водородом форма ВАХ — сверхлинейная: при увеличении напряжения дифференциальное сопротивление НГС монотонно уменьшается (рис. 1, *a*). При этом форма ВАХ не зависит от природы (воздух, водород) и давления молекулярного газа $P = 0.15-10^5$ Па. Кратковременное (на время 10^2-10^3 с) включение источника атомарного водорода не сопровождается изменением электропроводности НГС. В процессе длительной (до 3 ч) выдержки электрода с нанесенными частицами в среде атомов H или плазмы водорода диф-

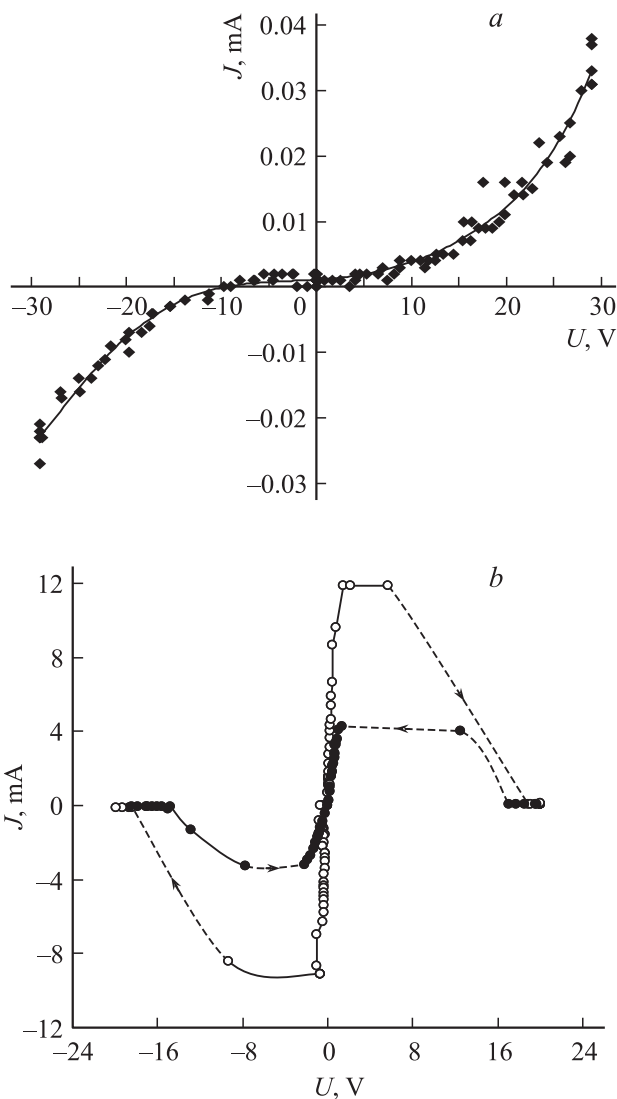


Рис. 1. Зависимость силы электрического тока через структуру алюминий–слой частиц меди–алюминий от величины и полярности электрического напряжения между алюминиевыми электродами. *a* — до, *b* — после выдержки алюминиевого электрода с нанесенными частицами меди в плазме водорода в течение 0.5 ч. Светлые и черные кружочки на рис. *b* — увеличение и уменьшение напряжения соответственно. Пунктиром обозначены скачкообразные изменения тока и напряжения. $\theta = 0.9$, $T = 295$ К.

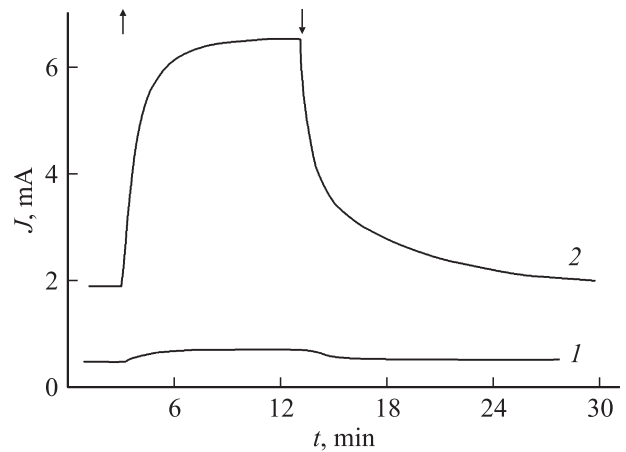


Рис. 2. Зависимость силы электрического тока через структуру алюминий–слой частиц меди–алюминий от времени после включения (\uparrow) и выключения (\downarrow) потока атомов водорода. U (В): 1 — 1; 2 — 3. $\theta = 0.8$, $T = 295$ К.

ференциальное сопротивление НГС монотонно необратимо уменьшается до 5–8 Ом (в $10-10^5$ раз), при этом форма ВАХ изменяется. В среде молекулярного водорода форма ВАХ воспроизводится многократно во всех рассмотренных далее случаях.

Приведем результаты, полученные в случае образцов НГС с сопротивлением $10-10^2$ Ом. При увеличении напряжения вначале ток увеличивается по линейному закону, затем после увеличения напряжения до критического значения сила тока скачком (за время менее 1 с) уменьшается в 10^4 раз. В случае НГС с частицами Cu последующее уменьшение напряжения приводит к частичному восстановлению электропроводности НГС, при этом наблюдается его запаздывание (рис. 1, *b*). В случае НГС с частицами Ni после аналогичного скачкообразного перехода в непроводящее состояние уменьшение напряжения не приводит к восстановлению электропроводности, переход из непроводящего в проводящее состояние обеспечивает только смена полярности напряжения. Включение и последующее выключение потока атомов H сопровождается плавным увеличением и соответственно уменьшением электропроводности НГС в связи с адсорбцией атомов H на ее поверхности и последующей их десорбции (рис. 2). Адсорбция молекул кислорода вызывает существенное изменение электропроводности НГС и формы ее ВАХ. Причем эта электропроводность уменьшается немонотонно в процессе выдержки НГС в среде молекул O_2 (рис. 3, кривые 1–4). После выдержки НГС в среде атомов кислорода на ВАХ наблюдается участок отрицательного дифференциального сопротивления, при этом его величина обратимо приближается к нулю при увеличении силы тока (рис. 3, кривая 6).

Амплитуда силы тока через НГС в проводящем состоянии не зависит от частоты f переменного напряжения, если $f \leq 10$ кГц. При этом форма ВАХ — линейная, независимо от вида переменного напряжения. Дальней-

шее увеличение f приводит к уменьшению амплитуды силы тока и сдвигу по фазе тока и напряжения в связи с ростом индуктивного сопротивления соедини-

тельных проводов. На частоте 9 МГц синусоидального напряжения наблюдается резонанс тока с полушириной резонансной кривой 0.3 МГц. При этом колебательный контур образуют электрическая емкость НГС и индуктивность соединительных проводов.

После уменьшения под действием атомов Н сопротивления НГС до 5–8 Ом на ВАХ наблюдается насыщение тока: вначале с ростом напряжения сила тока увеличивается по линейному закону, затем после излома на ВАХ не зависит от него (рис. 4).

4. Обсуждение экспериментальных результатов

После подачи электрического напряжения U на плоские параллельные пластины между ними возникает сила F кулоновского притяжения разноименно заряженных тел:

$$F = \sigma SE = \xi \xi_0 SE^2,$$

где $E = U/d$ — напряженность электрического поля между электродами, d — расстояние между электродами (диаметр частиц), σ — поверхностная плотность электрических зарядов, S — площадь электродов, ξ — диэлектрическая проницаемость вещества между пластинами, ξ_0 — электрическая постоянная. Примем $\xi = 10$, $d = 10^{-7}$ м, $U = 30$ В, $S = 1$ мм². Получаем значение силы давления между электродами: $F/S \approx 8$ Н/мм². Эта сила обеспечивает хороший электрический контакт частиц с электродами НГС. В случае монослойного покрытия электрода частицами, используя закон Гука $F/S \approx G\Delta d/d$, где $G \approx 10^{11}$ Н/м² — модуль Юнга, и значение $d/dc \approx 10$, находим, что величина относительной деформации частиц и соответственно высоты цилиндров h квантовых точек равны: $\Delta d/d \approx 10^{-4}$, $\Delta h/h \approx 10^{-2}$.

Примем, что теплопроводность „точечных“ контактов между сферической частицей и плоскими параллельными электродами пренебрежимо мала. Из равенства мощности электрического тока J , протекающего через частицы НГС, потерям энергии на тепловое излучение через их поверхность находим число частиц НГС, через которые протекает ток:

$$N \approx JU / [\pi d^2 \beta \sigma_0 (T^4 - T_0^4)] \geq 10^8,$$

где $\beta < 1$ — коэффициент серости, σ_0 — постоянная Стефана–Больцмана, $T \leq 900$ К — температура частиц (оценена по отсутствию свечения из-за теплового излучения), T_0 — температура окружающей среды. При этом на площади 1 мм² между электродами находится $1 \text{ мм}^2/d^2 \approx 10^8$ частиц. Эти оценки показывают, что ток протекает через значительную часть частиц НГС.

Сравним электрические сопротивления R_c и R_b цилиндра квантовой точки и шарообразной частицы металла соответственно. Полагая, что туннелирование элек-

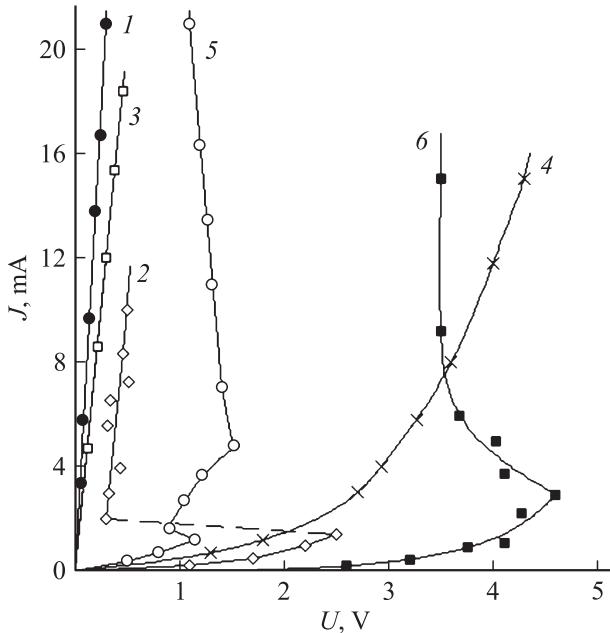


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики структуры алюминий-слой частиц никеля-алюминий. После выдержки алюминиевого электрода с нанесенными частицами никеля в среде атомарного водорода в течение (ч): 1 — 3; последующей выдержки в молекулярном кислороде: 2 — 0.5, 3 — 3, 4 — 16; в атомарном водороде: 5 — 0.17; в атомарном кислороде: 6 — 0.17; $\theta = 0.9$, $T = 295$ К.

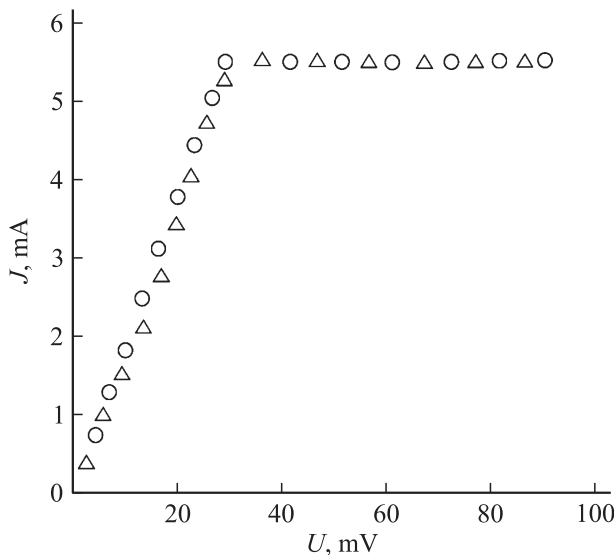


Рис. 4. Зависимость силы электрического тока через структуру алюминий-слой частиц никеля-алюминий от электрического напряжения между алюминиевыми электродами. Кружочки — увеличение напряжения; треугольники — его уменьшение. После выдержки алюминиевого электрода с нанесенными частицами никеля в плазме водорода в течение 0.5 ч. $\theta = 0.9$, $T = 295$ К.

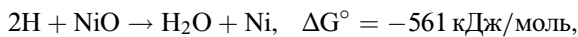
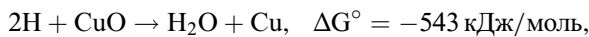
тронов сквозь цилиндр КТ отсутствует, находим:

$$R_c \approx 4\rho_c h / (\pi d_c^2),$$

$$R_b \approx \rho_b \int_a^{d-b} \frac{dx}{\pi x(d-x)} = \frac{\rho_b}{\pi d} \ln \left[\frac{(d-a)(d-b)}{ab} \right],$$

где ρ_c , ρ_b — удельные сопротивления материалов цилиндра и шара соответственно, d_c — среднее значение диаметра цилиндра; a и b — толщины шаровых сегментов, с которыми в контакте находятся электрод и цилиндр соответственно. С помощью выражения $4(bd - b^2) = d_c^2$ при условии $d_c^2 \ll d^2$, находим: $b \approx d_c^2 / (4d) \approx 0.1$ нм. Используя значения (нм): $h = 3$, $d_c = 6$, $d = 100$, $a \approx b \approx \lambda \approx (0.1-1)$, где λ — длина волны де Бройля электронов в металлах, получаем оценку: $R_c/R_b \approx \rho_c/\rho_b$. Сопротивление квантовой точки велико по сравнению с сопротивлением металлической частицы, если выполняется условие $\rho_c \gg \rho_b$. Относительно большое сопротивление НГС до ее выдержки в среде атомарного водорода обусловлено большим сопротивлением оксидных пленок, находящихся на поверхности частиц металлов. При этом можно допустить, что форму ВАХ (рис. 1, а) определяет прыжковая проводимость, обусловленная большой концентрацией дефектов кристаллической решетки в оксидных пленках — ловушек электронов.

В среде атомарного водорода происходит восстановление оксидов меди [15] и никеля [16]:



при этом черный цвет наночастиц меди (цвет CuO) меняется на красный (цвет меди). Поэтому необратимое уменьшение сопротивления НГС в $10-10^5$ раз под длительным действием атомов H обусловлено формированием квантовых точек в области контактов шарообразных частиц с электродом. Обнаруженные эффекты (см. рис. 1–4) не наблюдаются в случае НГС, не подвергавшейся длительному воздействию атомарным водородом и содержащей частицы со сплошными оксидными пленками, покрывающими их поверхность. Следовательно, эти эффекты — следствие и свидетельство создания квантовых точек из оксида металла в НГС. Взаимодействие атомов H с оксидами металлов сопровождается увеличением плотности поверхностных донорных состояний, связанных, например, со сверхстехиометрическими атомами металла [14,17]. При этом увеличение концентрации n носителей тока — электронов в объеме КТ равно: $\Delta n = N_s/V$, где N_s — число ионизованных донорных центров на поверхности КТ, V — объем КТ. Полагая $N_s = 1$, $V = 10^{-20} \text{ см}^3$, получаем: $\Delta n = 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Эта оценка свидетельствует о сильной зависимости электропроводности КТ от состояния их поверхности. Результаты опытов с переменным напряжением соответствуют электронной проводимости КТ.

Для квантования движения электрона вдоль оси цилиндра КТ необходимо, чтобы на его торцах (на межфазных границах цилиндра с электродом и частицей) для электронов существовали потенциальные барьеры. Такие барьеры могут быть обусловлены наличием заполненных электронами акцепторных поверхностных электронных состояний. Оксидная диэлектрическая пленка на поверхности электрода также создает такой барьер. Эффект резонансного туннелирования электронов сквозь квантовые точки НГС с участием уровней энергии, обусловленных пространственным квантованием, в наших опытах не наблюдается, возможно, из-за несовпадения этих уровней у различных КТ, что обусловлено несовпадением размеров разных КТ. Другая возможная причина этого состоит в отсутствии потенциального барьера для электронов КТ на межфазной границе квантовой точки и металлической частицы. При этом отсутствует квантование движения электрона вдоль оси цилиндра КТ и, следовательно, полученные частицы оксида металла по их электрическим свойствам можно рассматривать как квантовые антиоточки [18], поскольку для электронов металлических контактов цилиндр КТ образует потенциальный барьер, а не потенциальную яму.

Начальные участки ВАХ НГС, выдержанной в среде атомов H (см. рис. 1, б; рис. 3, кривая 1; рис. 4), подчиняются закону Ома, благодаря наличию на границах КТ туннельно-прозрачных потенциальных барьеров, или небольшой (порядка 0.1 эВ) высоте барьеров. При этом основными механизмами протекания тока через межфазную границу в омическом контакте являются термоэлектронная эмиссия, полевая эмиссия и термополевая эмиссия [19], зависящие от потенциального барьера $\Delta \varepsilon = \varepsilon_c - \varepsilon_F = kT \ln(N_c/n)$, где ε_c — уровень дна зоны проводимости полупроводника, ε_F — уровень Ферми, N_c — плотность электронных состояний. Увеличение концентрации электронов n приводит к уменьшению потенциального барьера, с чем связано увеличение электропроводности НГС в $10-10^5$ раз после ее длительной выдержки в среде атомов H. Увеличение электропроводности НГС после адсорбции атомов H (рис. 2) обусловлено тем, что атомы водорода, адсорбированные на поверхности оксида металла, вероятно, образуют мелкие донорные центры, которые ионизируются уже при $T = 295 \text{ К}$ [17,20].

Хемосорбция молекул или атомов кислорода, обладающих акцепторными свойствами [14], вызывает уменьшение концентрации электронов в зоне проводимости КТ, что приводит к уменьшению электропроводности НГС. Немонотонная зависимость этой электропроводности от времени в процессе выдержки НГС в среде молекул кислорода (рис. 3, кривые 2–4), вероятно, обусловлена гетерогенными химическими процессами, протекающими на поверхности КТ, предварительно восстановленной атомарным водородом. Участок отрицательного дифференциального сопротивления на ВАХ (рис. 3, кривую б) объясним двойной инжекцией электронов и

дырок в КТ (при этом внутри квантовых точек возникает рекомбинация электронов с дырками). Электрическая емкость КТ, по оценке, равна $C \approx 4\pi\epsilon_0 r \approx 10^{-19} \text{Ф}$, где $r \approx 1 \text{ нм}$ — среднее значение линейного размера КТ. Поэтому переход одного электрона из катода в КТ на одну из ее ловушек (связанных с дефектами кристаллической решетки) сопровождается существенным изменением электрического потенциала КТ (на $\sim 1 \text{ В}$) и смещением уровней электронных состояний. В результате этого резко уменьшается потенциальный барьер для дырок, переходящих в КТ из анода. В случае захвата электрона (дырки) квантовой точкой резко увеличивается вероятность туннелирования дырки (электрона) в КТ из-за малой электрической емкости КТ. Следовательно, при увеличении тока через НГС туннельные барьеры для электронов и дырок на межфазных границах КТ становятся более прозрачными, что соответствует уменьшению модуля отрицательного дифференциального сопротивления НГС. Отметим, что ВАХ, содержащая участок отрицательного дифференциального сопротивления, приближающегося к нулю при увеличении тока, наблюдается также у структуры „металл–диэлектрик–металл“ с шарообразными наночастицами Al_2O_3 или ZrO_2 в качестве диэлектрика. Эффект обусловлен двойной инжекцией электронов и дырок в оксид металла, вследствие которой уменьшаются дебаевский радиус экранирования и, следовательно, ширины туннельных барьеров для электронов и дырок [6,7].

Интерпретация эффекта перехода НГС в непроводящее состояние (рис. 1, *b*) заключается в следующем. При постепенном увеличении напряжения на НГС происходит смещение вниз уровней электронных ловушек КТ, расположенных между дном зоны проводимости и уровнем Ферми полупроводника, до тех пор пока положение одного из них не совпадет с уровнем Ферми катода. После этого, благодаря туннельному эффекту, электроны переходят из катода на ловушки КТ. Если вероятность таких переходов выше вероятности переходов захваченных электронов в зону проводимости за счет тепловых флуктуаций, тогда у квантовых точек появляются электрические заряды, что вызывает переход НГС в непроводящее состояние из-за эффекта кулоновской блокады. При этом в связи с относительно большим напряжением на электродах ($2\text{--}20 \text{ В}$) вероятность обратных туннельных переходов электронов в катод мала. Это возможно благодаря тому, что толщина оксидных пленок на поверхности частиц Cu и Ni относительно велика, а ловушки электронов (акцепторные центры) имеют малый радиус. После уменьшения напряжения или смены его полярности переход из непроводящего в проводящее состояние НГС происходит в результате потери захваченных КТ электронов. При этом форма гистерезиса на ВАХ зависит от положения уровня ловушки в запрещенной зоне КТ. Другая интерпретация эффекта перехода НГС в непроводящее состояние заключается в переходе под действием электрического поля электронной системы полупроводника из одного

состояния в другое устойчивое состояние; при этом происходит изменение (уменьшение) концентрации электронов проводимости в области между двумя потенциальными барьерами [21]. В случае сохранения электронейтральности КТ при этом переходе увеличивается число локализованных электронов в КТ. Поэтому различие двух моделей состоит в изменении или сохранении зарядового состояния КТ после перехода.

В случае макроскопических полупроводников постоянство тока при увеличении напряжения обусловлено возникновением электрического домена в области статистической неоднородности примеси, роль которой может выполнять электрод. Эффект является следствием флуктуационной неустойчивости горячих электронов и заключается в возникновении пространственной неоднородности напряженности электрического поля. При этом все изменение напряжения на образце приходится на домен, размеры которого изменяются соответственно [22]. Обнаруженный эффект постоянства тока при увеличении напряжения (рис. 4), вероятно, имеет другую природу.

В этом случае, благодаря увеличению плотности поверхностных донорных состояний в оксидных пленках под действием атомов H [14,17] и увеличению концентрации носителей тока — электронов, уровень Ферми квантовой точки расположен в запрещенной зоне вблизи ее дна зоны проводимости, при этом ее глубокие ловушки и акцепторные уровни заполнены электронами. При увеличении напряжения смещение вниз уровней мелких ловушек электронов (возможно, связанных со сверхстехиометрическими атомами металла) происходит до тех пор, пока их положение не совпадет с уровнем Ферми катода. Этому напряжению (30 мВ) соответствует точка излома на ВАХ (рис. 4). После этого, благодаря туннельному эффекту, электроны катода переходят на эти мелкие ловушки. При этом из-за малой электрической емкости КТ уровни этих ловушек электронов смещаются вверх. Благодаря этому, а также в связи с небольшим напряжением на электродах ($30\text{--}90 \text{ мВ}$), вероятность обратных туннельных переходов электронов в катод намного больше вероятности переходов захваченных электронов в зону проводимости за счет тепловых флуктуаций. В результате отрицательной обратной связи, обусловленной эффектом кулоновской блокады, при увеличении напряжения на НГС свыше 30 мВ уровни электронных состояний КТ сохраняют постоянное положение относительно уровня Ферми катода. В связи с этим при увеличении напряжения на НГС количество проходящих сквозь КТ электронов не увеличивается, ток через НГС остается постоянным.

5. Заключение

Исследованы электрические свойства наногетерогенной структуры (НГС), состоящей из двух плоских электродов и шарообразных наночастиц металла (меди или никеля) в виде монослоя между ними при

наличии полупроводниковых квантовых точек (КТ) из оксида металла (CuO, NiO), расположенных в области контактов наночастиц с одним электродом. Свойства КТ обусловлены их небольшим объемом ($\sim 10^{-20}$ см³) и малой электрической емкостью ($\sim 10^{-19}$ Ф). Обнаружено сильное влияние активных газовых сред на электропроводность КТ, которая изменяется до 10^5 раз после хемосорбции молекул газа, а также вследствие гетерогенных химических процессов на поверхности КТ. Форма ВАХ НГС зависит от электропроводности КТ. В случае „большой“, „средней“ и „низкой“ электропроводности КТ на ВАХ после увеличения напряжения до некоторого критического значения наблюдается участок соответственно: 1) независимости силы тока от электрического напряжения, 2) перехода из проводящего в непроводящее состояние и 3) отрицательного дифференциального сопротивления, приближающегося к нулю при увеличении силы тока через НГС. Участки 1) и 2) на ВАХ, вероятно, это следствие кулоновской блокады, обусловленной приобретением КТ электрических зарядов, благодаря стимулированным электрическим полем туннельным переходам электронов из катода на мелкие и глубокие ловушки КТ соответственно. Участок 3) на ВАХ обусловлен двойной инжекцией электронов и дырок в КТ и увеличением прозрачности туннельных барьеров для электронов и дырок при увеличении силы тока через КТ.

Полученные результаты отличаются от данных аналогичных экспериментов с тонкими оксидными пленками металлов, в которых движение носителей тока квантовано в одном направлении (см., например, [11]).

Список литературы

- [1] A.S. Ioselevich, D.S. Lyubshin. Письма ЖЭТФ, **90**, 746 (2009).
- [2] С.А. Гриднев, А.Г. Горшков, А.В. Ситников, Ю.Е. Калинин. ФТТ, **48**, 1115 (2006).
- [3] И.В. Рожанский, Д.А. Закгейм. ФТП, **39**, 608 (2005).
- [4] I. Valberg. Carbon, **40**, 139 (2002).
- [5] Л.В. Луцев, Т.К. Звонарева, В.М. Лебедев. Письма ЖТФ, **27**, 84 (2001).
- [6] В.Ф. Харламов, Д.А. Коростелев, И.Г. Богораз, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов. Письма ЖТФ, **37** (11), 43 (2011).
- [7] В.Ф. Харламов, Д.А. Коростелев, И.Г. Богораз, О.А. Миловидова. ФТТ, **54** (6), 1204 (2012).
- [8] Ч. Пул, Ф. Оуэнс, мл. *Нанотехнологии* (М., Техносфера, 2009) с. 189, 216. [Пер. с англ.: Ch.P. Pool, F.J. Owens, jr. *Introduction to nanotechnology* (London, Wiley-Interscience J. Wiley and Sons Inc. Publication, 2007)].
- [9] А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (М., Физматлит, 2007).
- [10] Xavier Cartoixa, Lin-Wang Wang. Phys. Rev. Lett., **94**, 236 804 (2005).
- [11] А.А. Семёнов, Д.А. Усанов. Письма ЖТФ, **34** (18), 9 (2008).
- [12] В.М. Кожевин, Д.А. Явсин, И.П. Смирнова, М.М. Кулагина, С.А. Гуревич. ФТТ, **45** (10), 1895 (2003).
- [13] Ш.Л. Измайлов, В.Ф. Харламов. Кинетика и катализ, **23** (5), 1179 (1982).
- [14] В.Ф. Харламов. *Рекомбинация атомов на поверхности твердых тел и сопутствующие эффекты* (Томск, Изд-во ТГУ, 1994) с. 80, 174.
- [15] В.Ф. Харламов. Кинетика и катализ, **46** (4), 497 (2005).
- [16] В.Ф. Харламов, А.В. Седов, С.Н. Ромашин. Письма ЖТФ, **30** (18), 1 (2004).
- [17] В.Ф. Харламов. Поверхность, **11**, 151 (1990).
- [18] F.E. Camino, Wei Zhou, V.J. Goldman. Phys. Rev. Lett., **98**, 076 805 (2007).
- [19] Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг. ФТП, **41** (11), 1281 (2007).
- [20] R.P. Eischens, W.A. Pliskin, M.J.D. Low. J. Catalysis, **1**, 180 (1962).
- [21] Д.В. Мельников, А.И. Подливаев. ФТП, **32** (2), 227 (1998).
- [22] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1990) с. 553.

Редактор Л.В. Беляков

Electric properties of semiconductor quantum dots

V.F. Kharlamov, D.A. Korostelev, I.G. Bogoraz, O.A. Milovidova, V.O. Sergeev

The State University — educational-scientific-industrial complex,
302020 Orel, Russia

Abstract A method, allowing to receive particles of semiconductors in volume of $V \approx 10^{-20}$ cm³ (quantum dots) with concentration up to 10^{11} cm⁻² and electric contacts to each of them is offered. High variability of electric properties of such particles of metal oxide (CuO or NiO) after a chemisorption of molecules of gases is found.