

07;08

Особенности излучательных свойств квантово-размерных частиц узкозонных полупроводников

© Н.Д. Жуков, С.А. Сергеев, А.А. Хазанов, И.Т. Ягудин

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия
E-mail: ndzhukov@rambler.ru

Поступило в Редакцию 17 июня 2021 г.

В окончательной редакции 30 июля 2021 г.

Принято к публикации 6 августа 2021 г.

Для коллоидных квантово-размерных частиц (QP) узкозонных полупроводников в отличие от квантовых точек широкозонного CdSe имела место аномальная температурная зависимость фотолюминесценции в QP-PbS, а в планарной микроструктуре QP-InSb наблюдались длинноволновое излучение (более $3\ \mu\text{m}$) и фотопроводимость (более $20\ \mu\text{m}$). При определенных условиях интенсивность излучения и сигнал фотопроводимости имеют резонансный максимум. Эффекты объяснены в модели одномерного квантового осциллятора, энергия которого существенно зависит от эффективной массы его квазисвободного электрона. Это приводит к конкуренции проявлений длинноволнового излучения и фотолюминесценции и в связи с этим к аномальной температурной зависимости фотолюминесценции. Предполагается, что QP-InSb в планарной микроструктуре могут быть источниками и приемниками терагерцевого излучения, свойства которых зависят от кристаллической структуры квантово-размерных частиц, определяемой параметрами их синтеза.

Ключевые слова: квантово-размерная частица, квантовая точка, узкозонный полупроводник, эффективная масса, зона Бриллюэна, размерное квантование, квантовый осциллятор, фотолюминесценция, длинноволновое излучение.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.22.51725.18927

В последние годы большое число научных публикаций посвящено коллоидным квантовым точкам (QD) в основном с использованием относительно широкозонных полупроводников — халькогенидов кадмия [1]. При этом главной современной тенденцией являются синтез и исследования наноразмерных образований различных форм: полигональные и большие QD, нанонити, нанопластики, наносвертки и др. [2]. В более ранних работах основная направленность исследований и приложений QD была связана с их излучательным свойством — фотолюминесценцией. Разнообразие форм и размеров создает возможности для развития вариантов приложений, в частности, в микро- и нанoeлектронике [3].

Квантовая точка является нульмерным физическим объектом. Коллоидные QD — на самом деле трехмерные образования, квантово-размерные частицы (QP). Размеры квантования в них определяются параметрами квантовой модели, в частности длиной волны де Бройля для электрона в полупроводнике — $\Lambda = h(2m\mathcal{E})^{-1/2}$, где h — постоянная Планка, m — эффективная масса электрона, а \mathcal{E} — его кинетическая энергия. Размеры QP a_i должны быть не больше Λ .

Для квантово-размерной частицы в отличие от квантовой точки принципиальное значение имеют ее кристаллическая структура и анизотропия свойств. Особый интерес при этом представляют узкозонные полупроводники, имеющие высокие значения параметров размерного квантования благодаря специфике зонной структуры. Так, для InSb, для которого характерна экстремально малая величина эффективной массы m ($m \sim 0.014m_0$,

m_0 — масса „покоя“ электрона), размер квантования может достигать $60\ \text{nm}$ [4], а для PbS ($m/m_0 \sim 0.07$) — $25\ \text{nm}$ [5]. В связи с этим QP по сравнению с QD будут иметь особенности свойств, в частности излучательных. Если в QD относительно широкозонных полупроводников, например CdSe, фотолюминесценция определяется экситонной моделью и имеет высокие уровни интенсивности, то для узкозонных, например InSb и PbS, она многократно слабее и обусловлена другими механизмами [6].

Целью настоящей работы является исследование особенностей излучательных свойств наиболее изучаемых квантово-размерных частиц на основе узкозонных полупроводников: QP-PbS и QP-InSb. QP изготавливались методом коллоидного синтеза [7] и исследовались методами фотолюминесценции [6], просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) [8] и с помощью анализа вольт-амперных характеристик (ВАХ) [9].

Исследования на просвечивающем электронном микроскопе Libra-120 (Carl Zeiss, Германия) показали, что нанокристаллы QP имеют формы с полигональной огранкой (рис. 1, а), соответствующие сингонии кристаллической решетки полупроводников. Это должно привести к проявлению обычных для кристаллов свойств, таких как анизотропия, влияние параметров зонной структуры, квантово-размерные эффекты и др.

Измерения размеров наночастиц проводились по ТЕМ-снямкам на случайных выборках при большом увеличении на экране компьютера рядами по 100 частиц подряд. Было установлено, что для случаев медленной

(квазиравновесной) кристаллизации наблюдалось распределение с двумя максимумами (рис. 1, *b*, кривая 1). Это может быть связано с неізотропным ростом кристаллитов, определяемым анизотропией термодинамических свойств кристаллической решетки.

В случае распределения по размерам с двумя максимумами для QP-PbS наблюдались два максимума на спектральной кривой фотолюминесценции (рис. 1, *b*, кривая 3). Температурная зависимость интенсивности излучения при этом имела аномальный характер (рис. 2). Для QP-InSb измерения фотолюминесценции не анализировались из-за очень малой интенсивности.

По теории трехмерной квантово-размерной частицы, в модели глубокой протяженной потенциальной ямы и в приближении эффективной массы энергетический спектр разрешенных электронных состояний находится с помощью решения уравнения Шредингера и представляется в виде [10]:

$$\mathcal{E}_{glp} = h^2(8m)^{-1}(g^2a_x^{-2} + l^2a_y^{-2} + p^2a_z^{-2}),$$

где $g, l, p = 1, 2, 3, \dots$ — квантовые числа; a_x, a_y, a_z — размеры квантовой ячейки вдоль осей x, y, z соответственно. Для случая кубической симметрии ($a_x = a_y = a_z = a$)

$$\mathcal{E}_{glp} = 3h^2(8ma^2)^{-1}(g^2 + l^2 + p^2).$$

Для энергетического уровня невозбужденного состояния $\mathcal{E}_1 = 3h^2(8ma^2)^{-1} \approx (m/m_0)^{-1}a^{-2}$ (\mathcal{E} — [eV], a — [nm]). Рассчитанные по этой формуле спектральные зависимости фотолюминесценции (рис. 1, *b*, кривая 2) имеют хорошее совпадение в максимумах при значениях $m/m_0 \sim 0.07$ для первого максимума и $m/m_0 \sim 0.1$ для второго. Эти величины m/m_0 с учетом анизотропии свойств совпадают с известными значениями для пленочного и объемного сульфида свинца [5,11].

При фотолюминесценции электроны возбуждаются квантами большой энергии из валентной зоны в зону проводимости, термализуясь и взаимодействуя с дырками, например образуя экситоны, рекомбинируют, излучая фотоны. В узкозонных полупроводниках из-за высокой подвижности электронов (малых значений m/m_0) вероятность образования экситонов при комнатной температуре пренебрежимо мала. В этом случае необходимы другие варианты возбуждения. Мы использовали вариант эмиссионно-инжекционного механизма в мультимерной микроструктуре, описанный в наших работах [12,13]. Под действием приложенного к микроструктуре поля электрон в возбужденном состоянии претерпевает эмиссию из той или иной QP в нанозазор, а затем — инжекцию в соседнюю QP, в которой он переходит в невозбужденное состояние. Мы предполагаем, что при этом должна излучиться энергия в виде квантов $h\nu = \mathcal{E}_i \approx (m/m_0)^{-1}a_i^{-2}$. Например, при $a = 5$ nm длина волны излучения должна быть $\sim 3 \mu\text{m}$ для QP-PbS и $\sim 20 \mu\text{m}$ для QP-InSb. В связи с этим

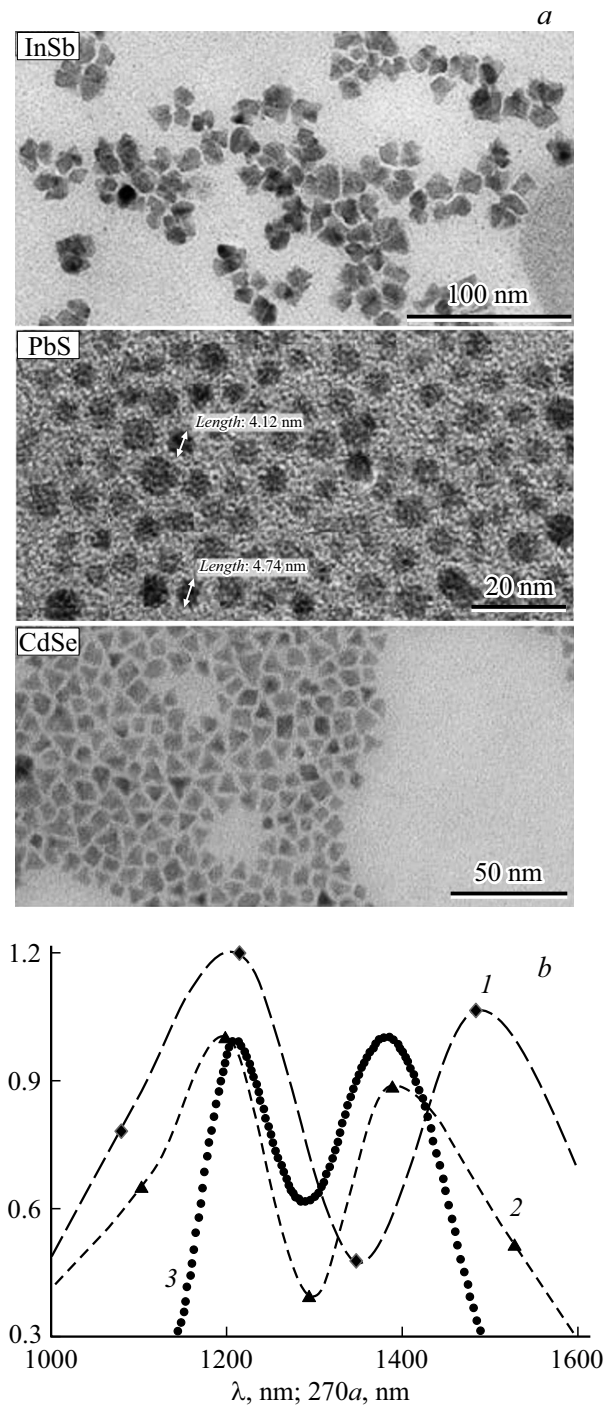


Рис. 1. *a* — фрагменты ТЕМ-снимков QP-InSb, QP-PbS, а также QD-CdSe из работы [8] (для сравнения); *b* — экспериментальная (1) зависимость распределения размеров частиц для QP-PbS ($270a$ по оси абсцисс) и спектры фотолюминесценции (2, 3) для QP-PbS (λ по оси абсцисс).

интересно было получить излучение в длинноволновом (инфракрасном и терагерцевом) диапазоне, для чего использованы QP-InSb с относительно большими размерами, синтезированные и исследованные нами в работе [14].

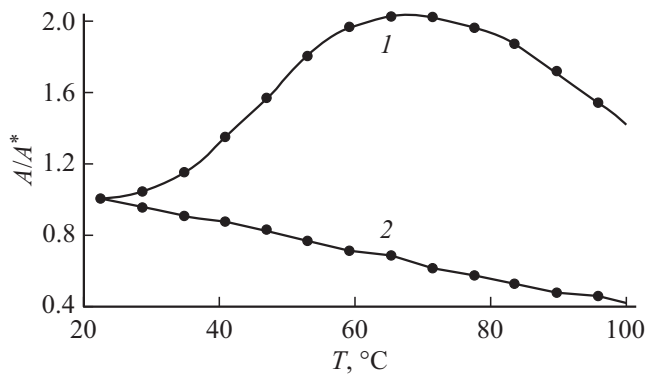


Рис. 2. Температурные зависимости отношения интенсивности A фотолюминесценции в спектральном максимуме к интенсивности A^* при температуре 22°C : 1 — для QP-PbS (аномальная), 2 — для QD-CdSe (нормальная).

Регистрация спектра и интенсивности длинноволнового (терагерцевого) излучения — довольно сложная научно-техническая задача, которой посвящено большое количество исследований [15]. Наибольшие трудности возникают при детектировании слабых сигналов, как в нашем случае. Конструкции фотодетекторов сложны технически и практически малодоступны. Отсутствие излучения в менее длинноволновом диапазоне (до $3\ \mu\text{m}$) и фотопроводимости (до $20\ \mu\text{m}$) нами надежно проверялось на спектральном комплексе на базе монохроматора МДР-41 со сменными дифракционными решетками и необходимым подбором источников и фотодетекторов [16].

В том случае, если предложенная нами микроструктура излучает, на основе принципа взаимности она должна на это же излучение и реагировать, т. е. быть адекватным фотоприемником. Нами были проведены соответствующие эксперименты.

Были взяты два одинаковых образца QP-InSb, изготовленных по методу, описанному в нашей работе [13], из которых один выполнял роль излучателя, а другой — приемника. На излучатель подавали постоянное питающее напряжение V_{\pm} , а на приемнике измеряли ВАХ методом, описанным в [13]. Было обеспечено и проверено отсутствие нежелательного (электрического и емкостного) взаимодействия образцов с гарантией того, что влияние одного на другой могло происходить только благодаря электромагнитному излучению. Была проведена оценка влияния тепловой радиации за счет нагрева излучателя и установлено, что оно в нашем случае пренебрежимо мало.

На рис. 3 представлены результаты измерений ВАХ. При повышении питающего напряжения V_{\pm} на излучателе с 30 до 100 В наблюдались заметное увеличение тока приемника и его всплеск при напряжении $V_{\pm} = 60\ \text{V}$ (рис. 3, *a*). Исследования ВАХ в разных координатах (рис. 3, *b*) с учетом модели одноэлектронного транспорта [10] показали, что лимитирующим его механизмом в

структуре приемника QP-InSb для случаев V_{\pm} , равного 30 и 100 В, является ток, ограниченный локализованным в QP зарядом, а для $V_{\pm} = 60\ \text{V}$ — эмиссия из QP. Это может означать, что при относительно слабом воздействии в структуре приемника ограничивают процесс транспорта инжектированных и термализуемых в QP электронов, а при более сильном — процесс эмиссии в межзеренные нанозазоры.

Особенность QP с совершенной кристаллической структурой проявляется в том, что квантуется не только энергия, но и импульс электрона, т. е. его движение происходит в порядке, определяемом свойствами зоны Бриллюэна. В этом случае можно принять, что резонансное движение электрона в QP линейно, и применить модель одномерного гармонического осциллятора [17].

Резкое возрастание тока приемника для случая напряжения $V_{\pm} = 60\ \text{V}$ (рис. 3, *a*) мы объясняем увеличением интенсивности излучения за счет возможного энерге-

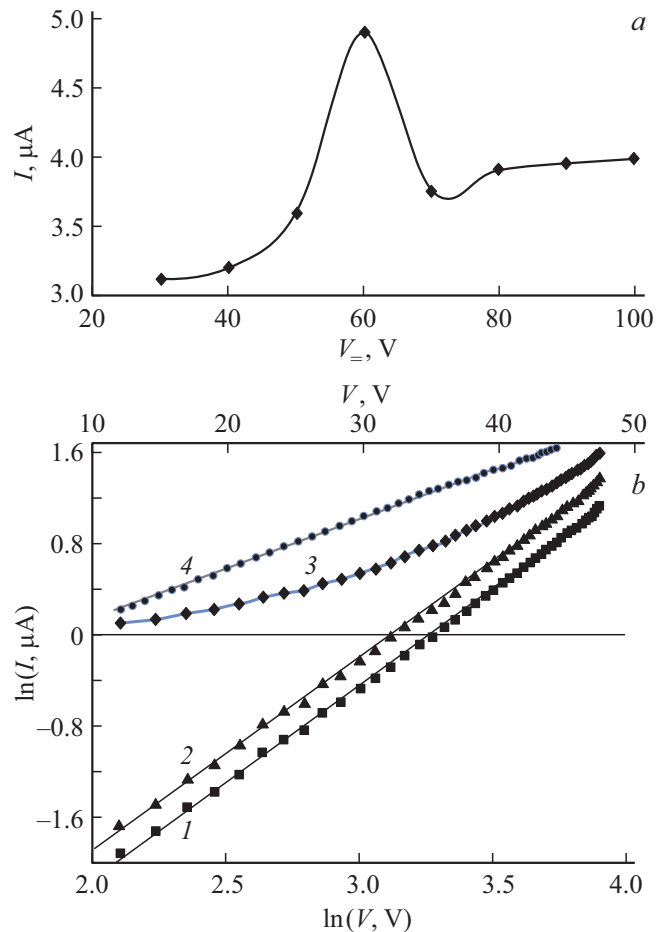


Рис. 3. *a* — зависимость тока приемника при $V = 50\ \text{V}$ от напряжения V_{\pm} на излучателе; *b* — ВАХ приемника при различных значениях V_{\pm} (в скобках указаны параметры линейной аппроксимации) в координатах $\ln I \sim \ln V$: 1 — $V_{\pm} = 30\ \text{V}$ ($y = 1.693x - 5.513$, $R^2 = 0.997$), 2 — $V_{\pm} = 100\ \text{V}$ ($y = 1.693x - 5.265$, $R^2 = 0.997$), 3 — $V_{\pm} = 60\ \text{V}$, а также в координатах $\ln I \sim V$: 4 — $V_{\pm} = 60\ \text{V}$ ($y = 0.036x - 0.181$, $R^2 = 0.999$).

тического перехода квантового осциллятора на первый резонансный уровень ($n = 1$). По формуле энергии квантового осциллятора $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0(n + 1/2)$ [17] интенсивность излучения (в нашем случае тока приемника) должна возрасти примерно в 1.5 раза, что и наблюдается на рис. 3, а: отношение величин тока для случаев $V_{\pm} = 60$ и 30 В равно $\sim 5 : 3$.

Изготовленные и проверенные нами структуры с QD-CdSe и QP-PbS не проявляли обсуждаемого эффекта длинноволнового излучения и фотопроводимости.

Таким образом, в представлении квантово-размерной частицы как квантового осциллятора благодаря разнице важнейшего свойства электронов, характеризующего их подвижность, — эффективной массы m/m_0 — в QP-InSb, имеющих самые малые значения m/m_0 (~ 0.014), в отличие от QD-CdSe ($m/m_0 \sim 0.15$) проявляется длинноволновое излучение, но отсутствует фотолуминесценция. Для QP-PbS, имеющих промежуточное значение параметра $m/m_0 \sim 0.07$, оба эффекта (длинноволновое излучение и фотопроводимость) проявляются плохо, хотя фотолуминесценция несколько лучше. При этом наблюдается аномальная температурная зависимость, которую мы объясняем конкурирующим влиянием квантово-размерного и экситонного механизмов. При продолжении исследований для усиления длинноволнового излучения и его регистрации должны быть проведены оптимизация структуры QP и спектральные измерения непосредственно в терагерцевом диапазоне.

Благодарности

Авторы благодарны А.Г. Рокашу за полезные советы.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта 20-07-00603-а.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Alizadeh-Ghods, M. Pourhassan-Moghaddam, A. Zavari-Nematabad, B. Walker, N. Annabi, A. Akbarzadeh, *Part. Part. Syst. Charact.*, **36** (2), 180030 (2019). DOI: 10.1002/ppsc.201800302
- [2] D. Porotnikov, M. Zamkov, *J. Phys. Chem. C*, **124** (40), 21895 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06868
- [3] N. Sitapure, N. Varadan, S. Malani, P. Goswami, M.A.K. Kerawalla, *Int. J. Adv. Res. Eng. Appl. Sci.*, **5** (6), 29 (2016). <https://garph.co.uk/IJAREAS/June2016/3.pdf>
- [4] S. Tamang, K. Kim, H. Choi, Y. Kim, S. Jeong, *Dalton Trans.*, **44** (38), 16923 (2015). DOI: 10.1039/c5dt02181b
- [5] С.И. Садовников, Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель, *ФТП*, **44** (10), 1394 (2010). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/7252>
- [6] Н.Д. Жуков, Д.В. Крыльский, М.И. Шишкин, А.А. Хазанов, *ФТП*, **53** (8), 1103 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.08.48002.9037
- [7] Д.В. Крыльский, Н.Д. Жуков, *Письма в ЖТФ*, **45** (16), 10 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.16.48147.17665
- [8] А.В. Кацаба, В.В. Федянин, С.А. Амброзевич, А.Г. Витухновский, А.Н. Лобанов, А.С. Селюков, Р.Б. Васильев, И.Г. Саматов, П.Н. Брунков, *ФТП*, **47** (10), 1339 (2013). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/5094>
- [9] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, Д.В. Крыльский, *Письма в ЖТФ*, **46** (17), 47 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.17.49895.18355
- [10] В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин, *Основы нанозлектроники* (Логос, М., 2006).
- [11] Е.В. Марасва, *Получение и исследование наноструктурированных поликристаллических слоев и систем с квантовыми точками на основе халькогенидов свинца*, канд. дис. (СПбГЭТУ „ЛЭТИ“), СПб., 2014).
- [12] Н.Д. Жуков, В.Ф. Кабанов, А.И. Михайлов, Д.С. Мосияш, А.А. Хазанов, М.И. Шишкин, *ФТП*, **52** (1), 83 (2018). DOI: 10.21883/FTP.2018.01.45323.8515
- [13] Н.Д. Жуков, И.Т. Ягудин, Н.П. Абанышин, Д.С. Мосияш, *Письма в ЖТФ*, **46** (21), 40 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.21.50196.18392
- [14] Д.В. Крыльский, Н.Д. Жуков, *Письма в ЖТФ*, **46** (18), 15 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.18.49995.18358
- [15] И.С. Гибин, П.Е. Котляр, *Успехи прикладной физики*, **6** (2), 117 (2018). <http://advance.orion-ir.ru/UPF-18/2/UPF-6-2-117.pdf>
- [16] Н.Д. Жуков, М.И. Шишкин, А.Г. Роках, *Письма в ЖТФ*, **44** (8), 102 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.08.45973.17010
- [17] Л.К. Мартинсон, Е.В. Смирнов. *Квантовая физика* [Электронный ресурс]. URL: http://fn.bmstu.ru/data-physics/library/physbook/tom5/ch4/texthtml/ch4_5.htm