

07:08

Размерное квантование и зарядовая неустойчивость в коллоидных квантовых точках узкозонных полупроводников

© С.А. Сергеев, М.В. Гавриков, Н.Д. Жуков

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

Поступило в Редакцию 23 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 1 марта 2022 г.

Принято к публикации 16 марта 2022 г.

По вольт-амперным характеристикам и спектрам поглощения коллоидных квантовых точек InSb, PbS, HgSe на случайных выборках определены и исследованы проявления зарядовой неустойчивости, выраженные в виде одиночных пиков тока и квазипериодических отклонений от монотонной зависимости вольт-амперных характеристик. Результаты объяснены размерным электронным квантованием в модели глубокой протяженной потенциальной ямы и зависимостью от соотношений размера квантования и длины волны де Бройля для электрона. Экспериментально подтверждено проявление блоховских осцилляций. Значения энергии спектральных пиков поглощения в основном коррелируют с пиками на вольт-амперных кривых.

Ключевые слова: квантовая точка, нанокристалл, размерное квантование, квантовый отбор, кулоновское ограничение, блоховские осцилляции.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.09.52448.19115

Большая часть научных публикаций по синтезу и свойствам коллоидных квантовых точек (QD) посвящена вариантам на основе относительно широкозонных полупроводников, прежде всего халькогенидов кадмия, что обусловлено, в частности, их применением в качестве фотолюминофоров [1–3]. В последние годы, однако, повысился интерес к QD на основе узкозонных и бесщелевых полупроводников, что может существенно расширить области их применения. Положительной особенностью этих вариантов QD являются их высокие параметры размерного квантования вследствие предельно малых величин эффективной массы носителей заряда. Для полноценного физического проявления и практического использования размерного квантования квантовые точки должны иметь предельно малую дисперсию размеров в широком диапазоне их значений, совершенную кристаллическую структуру, контролируемую по свойствам поверхность (такие QD называют нанокристаллами) [4]. Получение нанокристаллов, однако, осложняется рядом проблем. В частности, тем, что в процессе роста при синтезе размер совершенного нанокристалла ограничен изменением величины его поверхностной энергии, уменьшающейся до значения энергии ван-дер-Ваальса, когда начинается неконтролируемое присоединение к нанокристаллу „чужих“ атомов и молекул [5]. При этом чем уже ширина запрещенной зоны, т.е. чем больше постоянная решетки и меньше энергия связи атомов в ней, тем меньше предельные размеры a_{\max} нанокристалла. По оценке, подобной сделанной в [5], для QD-PbS $a_{\max} \sim 6$ nm, для QD-InSb $a_{\max} \sim 5$ nm, для QD-HgSe $a_{\max} \sim 4$ nm.

Размерное квантование в QD является фундаментальным явлением, определяющим их свойства и обуславливающим их особенности. Одной из таких осо-

бенностей является осциллирующий характер уровня фотолюминесценции, подробно рассмотренный в обзоре литературы, сделанном в [6]. Прохождение электрона через квантовую точку приводит к осцилляции тока, вызванной зарядовой неустойчивостью, что подтверждается теорией [7–9] и экспериментами [10,11]. Однако если особенности свойств фотолюминесценции, имеющие практическое значение для применения в люминофорах, исследованы в большом числе работ, то публикации по осцилляциям тока и зарядовой неустойчивости малочисленны, хотя они имеют важное значение для науки и приложений в нанoeлектронике.

В связи с изложенным выше в настоящей работе проведено исследование влияния размерного квантования на свойства электронного транспорта и для подтверждения его квантовой природы выполнено сопоставление спектров поглощения ИК-излучения в QD узкозонных полупроводников: сульфида свинца, антимонида индия и селенида ртути.

Используемые в работе параметры полупроводников: ширина запрещенной зоны E_g , отношение эффективной массы электрона m к массе свободного электрона m_0 , постоянная решетки a_0 . Для PbS $E_g \sim 0.41$ eV, $m/m_0 \sim 0.08$, $a_0 \sim 0.593$ nm; для InSb — $E_g \sim 0.17$ eV, $m/m_0 \sim 0.013$, $a_0 \sim 0.649$ nm; для HgSe — $E_g \sim 0.07$ eV, $m/m_0 \sim 0.045$, $a_0 \sim 0.585$ nm [12]. Корректность применимости параметров объемных полупроводников к наночастицам доказывается, как обычно, соответствием взаимосвязей получаемых результатов, в частности энергии и эффективной массы электрона [7,11,13,14].

Образцы изготовлены по технологии, описанной в наших работах [5,13], с подбором необходимых условий для разных вариантов составов. Каждая партия образцов контролировалась на случайной выборке QD

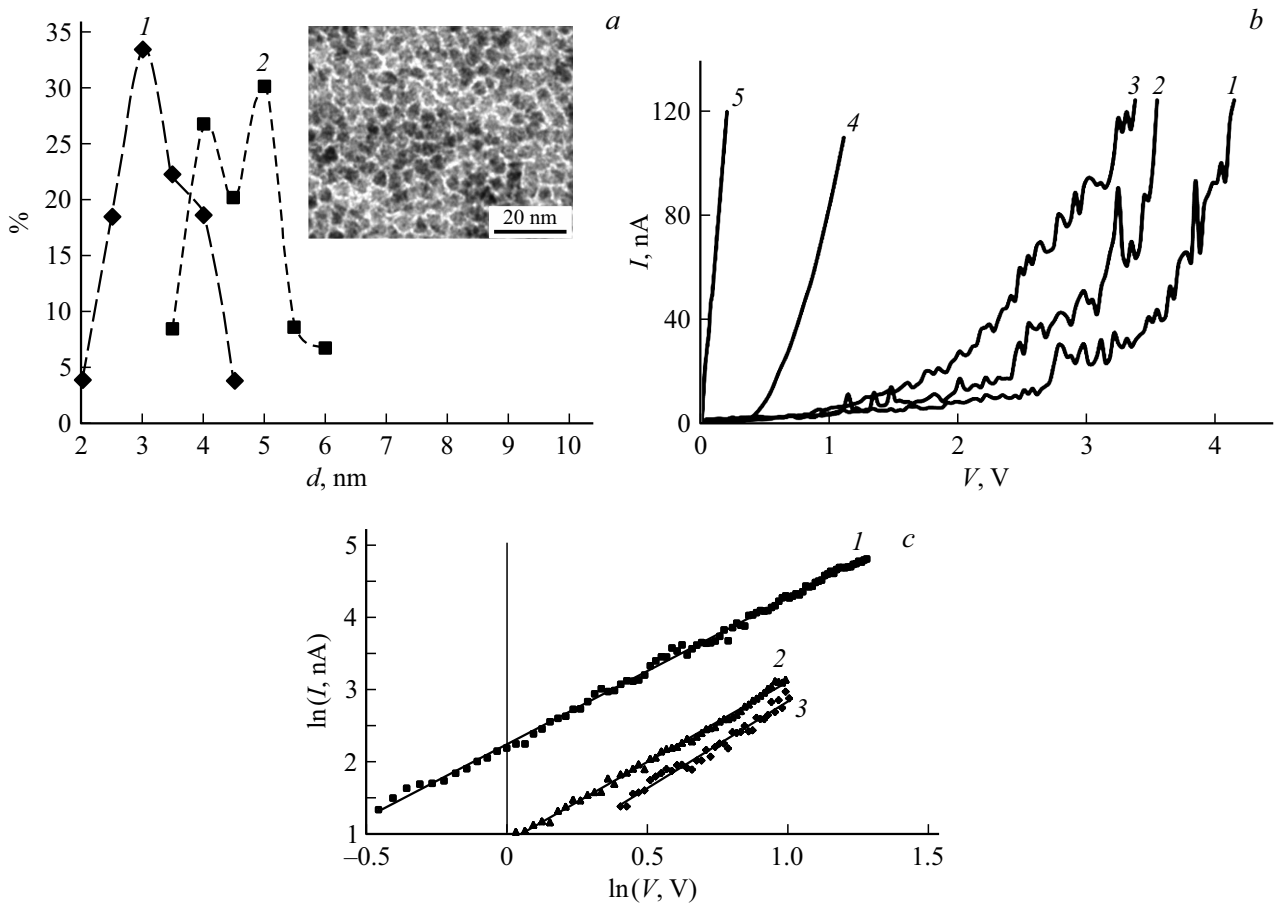


Рис. 1. *a* — типичные распределение по размерам и фрагментарный ПЭМ-снимок (на вставке). *b* — типичные ВАХ: 1 — InSb, 2 — HgSe, 3 — PbS, 4 — тест-образец микро-InSb, 5 — тест-образец ИТО; *c* — соответствие зависимости $I \sim V^\beta$: 1 — PbS, $\beta \sim 2.04$; 2 — HgSe, $\beta \sim 2.25$; 3 — InSb, $\beta \sim 2.41$.

методами сканирующей электронной микроскопии (по стехиометрическому составу) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (по форме и размерам). Для измерений отбирались образцы нанокристаллов полигональной граненой формы с минимальной медианной дисперсией (не более $\pm 5\%$) размеров (рис. 1, *a*).

Исследование проведено на основе измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ) методом сканирующей зондовой микроскопии, описанным и развитым в наших работах [11,14]. Непосредственно перед измерениями QD освобождали от лигандов отделением осадка центрифугированием и редиспергированием в хлороформе или этаноле и высаживали островковым монослоем на стеклянную подложку с проводящим слоем оксида индия-олова (ИТО) по технологии пленок Ленгмюра–Блоджетт [15]. На каждом образце измерялось не менее 20 точек-частиц случайных выборок. Всего по каждому из трех типов образцов было измерено не менее 150 точек-частиц. Спектры поглощения измерялись на ИК-фурье-спектрометре IRAffinity-1 (Shimadzu Corp., Japan). Образцы для измерений готовились осаждением на кремниевую подложку капельным методом с длительной сушкой с подогревом.

Свойства размерного квантования в квантовой точке определяются характером движения в ней электрона, описываемого уравнением Шредингера. В литературе накоплен большой теоретический материал для разных вариантов квантово-размерных структур (см., например, работы [7,8,16,17]). С использованием упрощающих моделей находятся решения в виде волновой функции Ψ_n и ее собственных значений — дискретного спектра энергии \tilde{E}_n . Рассмотрение квантовой точки как глубокой протяженной прямоугольной потенциальной ямы V_0 в идеальной кристаллической структуре и зонах Бриллюэна в условиях, когда все размеры a наночастицы меньше длины волны де Бройля для электрона Λ , позволяет использовать вариант решения для одномерного линейного случая в виде $\Psi_n \sim 8mV_0(h^2n^2)^{-1} \sin(nx/x_0)$, $\Lambda \sim h[2m(E_g + \tilde{E}_n)]^{-1/2}$, а выражение для \tilde{E}_n имеет вид

$$\tilde{E}_n \sim h^2n^2(8mx_0^2)^{-1} \sim 0.35n^2(a^2m/m_0)^{-1}, \quad (1)$$

где h — постоянная Планка, a — линейный размер области квантования, $n = 1, 2, 3, \dots$ — квантовые числа; при вычислениях \tilde{E}_n и E_g выражаются в электрон-вольтах, a и Λ — в нанометрах.

В квантовой точке происходит отбор устойчивых состояний электрона так, чтобы на линейной дистанции его движения между границами QD укладывалось целое число полувольт Ψ_n . Всякое влияющее энергетическое воздействие на электрон в QD приводит к его переходу из одного устойчивого состояния в другое. При этом сам процесс перехода имеет характер зарядовой неустойчивости, приводящей к нестабильности тока. Устойчивость состояния движущегося электрона и периодичность его стоячей волны могут означать, что его движение между границами QD в этом состоянии имеет резонансный характер. В нашем случае нанокристаллы имеют решетки с параллельными плоскостями, и можно рассматривать вариант линейного резонансного движения электрона проводимости как периодически-колебательный процесс между плоскостями параллелепипеда с максимальным расстоянием между ними, равным одному из размеров QD. При этом одномерный характер движения электрона и условие квантования $a \leq \Lambda$ приводят к тому, что в квантовой точке в каждый момент времени может находиться только один электрон, а процесс тока является одноэлектронным (поэлектронным).

Для исследованных образцов наблюдались ВАХ двух типов: с квазипериодическими отклонениями от монотонности (рис. 1, *b*) и с выбросами тока в виде отдельно расположенных пиков (рис. 2, *a*). Дополнительно были измерены туннельно-токовые ВАХ тест-образцов: слоя ГТО (кривая 5 на рис. 1, *b*) и микрочастиц InSb (кривая 4 на рис. 1, *b*).

ВАХ первого типа мы объясняем характером движения электрона в QD с размерами $a \geq \Lambda$ в рамках модели блоховских осцилляций [18]. Основным препятствием для их наблюдения является рассеяние электронов на дефектах кристаллической решетки и фононах. Однако в QD с размерами $a \sim \Lambda$ электрон движется баллистически и, возможно, квазирезонансно, как бы „не реагируя“ на структурные помехи, а характер его движения определяется квантовым отбором импульса в зоне Бриллюэна. Эти обстоятельства могут свидетельствовать о реальной возможности наблюдения действия блоховских осцилляций в QD при энергетических воздействиях на электрон. Энергетический шаг $\Delta V \sim \Delta \tilde{E}$ такой осцилляции на ВАХ можно вычислить дифференцированием выражения (1) для энергии электрона как функции дистанции: $\Delta \tilde{E} \sim 0.7a^{-3}(m/m_0)^{-1}\Delta a$. Полагая Δa равной постоянной решетки нанокристалла (QD), можно вычислить $\Delta \tilde{E}$ по данным, полученным из кривых, представленных на рис. 1, *b*. Для QD-InSb (кривая 1 на рис. 1, *b*) $\Delta V \sim \Delta \tilde{E} \sim 0.11$ eV, $a \sim 6.7$ nm; для QD-HgSe (кривая 2 на рис. 1, *b*) $\Delta V \sim \Delta \tilde{E} \sim 0.10$ eV, $a \sim 4.5$ nm; для QD-PbS (кривая 3 на рис. 1, *b*) $\Delta V \sim \Delta \tilde{E} \sim 0.08$ eV, $a \sim 3.9$ nm.

Наблюдаемые на ВАХ осцилляции тока являются следствием тонкого физического процесса — зарядовой неустойчивости, обусловленной квантовой перестройкой при воздействии энергией электрического поля на носители заряда. Общий же характер ВАХ определяется движением электрона внутри QD и эмиссией из нее.

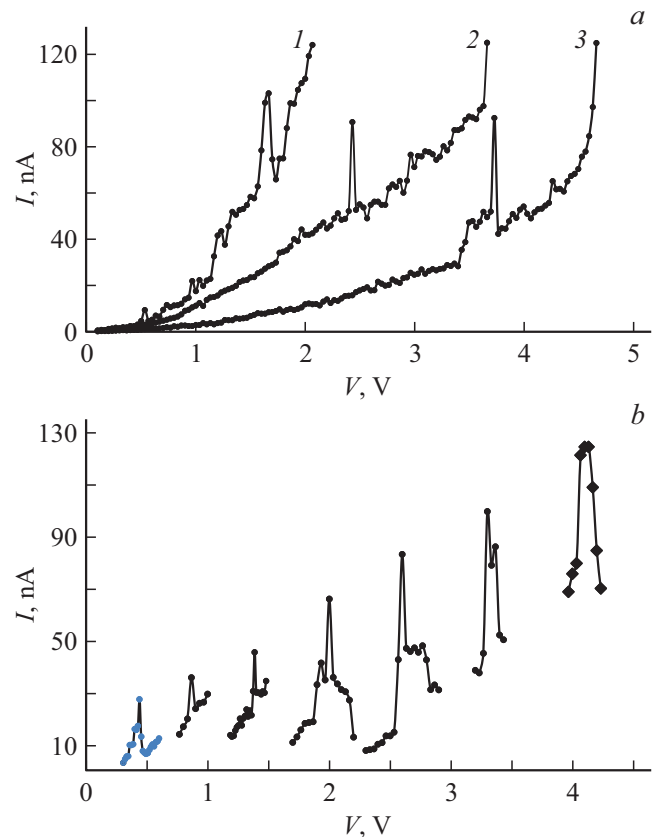


Рис. 2. *a* — ВАХ: 1 — QD-PbS, 2 — QD-HgSe, 3 — QD-InSb; *b* — фрагменты ВАХ QD-InSb.

Как показано в наших работах [11,19], эти явления обусловлены механизмами кулоновского ограничения в QD и туннелирования через ее граничные барьеры. На рис. 1, *c* представлены ВАХ в координатах, характеризующих ограничение тока зарядом — $I \sim V^\beta$. При этом найденные значения $\beta \sim (2-2.5)$ соответствуют модели кулоновского ограничения тока [11,19].

При подаче напряжения V от нуля и выше электрон, инжектируясь из электрода в QD, переходит в устойчивое резонансное состояние $n = 1$. На ВАХ проявляется первый пик тока V_1 (рис. 2, *a*). При увеличении V электрон выходит из этого состояния, туннелирует через границу, создавая ток, пока последующий электрон не перейдет в устойчивое резонансное состояние $n = 2$. На ВАХ при этом проявляется второй пик тока V_2 . Появление пиков тока следующих порядков возможно уже в условиях надбарьерного пролета и потенциала, большего, чем работа выхода, и по теории маловероятно [17].

На рис. 2, *b* в качестве примера представлена последовательность пиков тока в виде фрагментов ВАХ для QD-InSb. В таблице для всех вариантов приведены значения величин напряжения точек пиков тока V_n и размеры длины дистанции квантования a , вычисленные по формуле (1) в предположении, что $\tilde{E}_n \sim V_n$. При этом проверялось выполнение соотношения $a < \Lambda$. Кроме

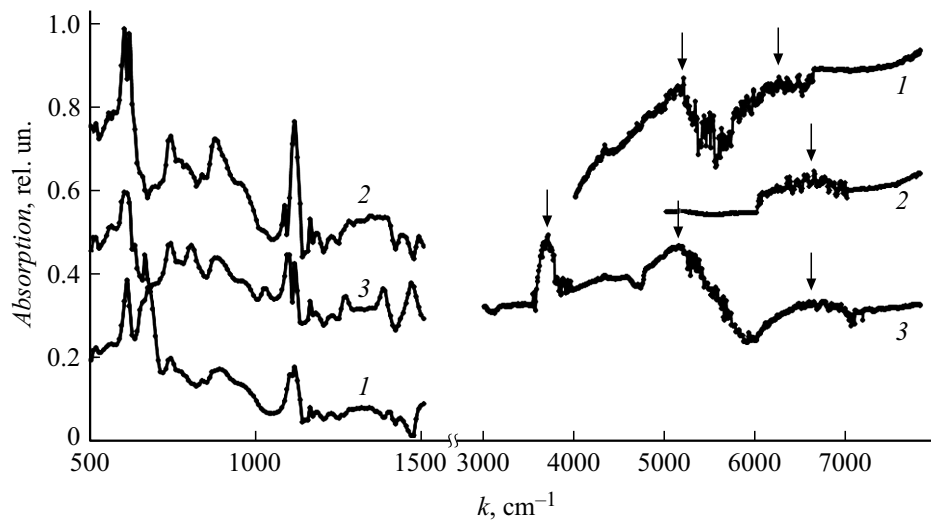


Рис. 3. Спектры поглощения: 1 — QD-InSb, 2 — QD-PbS, 3 — QD-HgSe.

Данные по энергии электрона \tilde{E}_n в состояниях токовых (λ_{vac}) и спектральных (λ_{abs}) пиков и вычисленные по формуле (1) значения размера квантования a

QD	Параметр	$n = 1$			$n = 2$			
		PbS	\tilde{E}_n , eV	0.51	0.87		1.23	1.85
	a , nm	3.0	2.4		3.8	3.1	2.6	2.4
	p , %	22	20		32			
	λ_{vac} , nm	1350	969		1377			
	λ_{abs} , nm	1380	1450		1750			
HgSe	\tilde{E}_n , eV	0.27	0.65	0.75	1.07	1.43	1.87	2.43
	a , nm	5.4	3.5	3.3	5.4	4.6	4.0	3.6
	p , %	18	17	10	27	17		
	λ_{vac} , nm	3647	1870	1550	1550	1125		
	λ_{abs} , nm	3700	1940	1660	1660			
InSb	\tilde{E}_n , eV	0.44	0.87		1.39	2.0	2.6	3.3
	a , nm	7.4	5.6		8.8	7.4	6.4	5.8
	p , %	7	38		24	19		
	λ_{vac} , nm	2030	1192		1185	838		
	λ_{abs} , nm	1960	1250		1660			

того, приведены процентные доли p числа значений найденного параметра a в общем числе ВАХ образцов.

На рис. 3 представлены типичные спектры поглощения образцов (стрелками обозначены спектральные пики). Использование этих результатов и расчеты энергии электрона по формуле (1) для квантовых точек каждого полупроводника позволили установить, что спектры обусловлены размерами QD, распределение которых имеет один (распределение 1 на рис. 1, а) или два горба (распределение 2 на рис. 1, а) [5,20]. В соответствии с зависимостью энергии от размера по формуле (1) разброс по энергии (и длине волны) должен быть в 2 раза больше, чем разброс по размеру a , т.е. в нашем случае $\pm 10\%$,

что оценочно и наблюдается для обозначенных пиков на рис. 3. Поэтому в качестве характерных точек для значений длины волны λ определены край поглощения и один или два горба на кривых на рис. 3. В таблице приведены характерные значения λ , найденные из вольт-амперных (λ_{vac}) и спектральных (λ_{abs}) зависимостей. Эти значения обусловлены межзонными ($n = 1$) и, возможно, внутризонными ($n = 2$) переходами. При этом варианты высоких значений \tilde{E}_n при $n = 2$ (три правых столбца таблицы) встречаются редко ($p < 10\%$), и соответствующие спектральные пики проявляются слабо. Это редкое проявление объясняется малой вероятностью образования устойчивой моды высокого порядка и в отдельных случаях малыми количествами частиц в их размерном распределении.

На рис. 3 в области крайне длинных волн наблюдаются характерные пики с интервалами примерно 0.1 eV. Анализ показал, что их можно отнести к внутррезонансным переходам. При этом возможен срыв резонанса при воздействии квантами с энергией менее 0.1 eV, что приведет к обнулению соответствующих пиков тока. Все эти возможные явления могут быть использованы для пофотонной регистрации квантов излучения в спектральном диапазоне более $10 \mu\text{m}$.

Таким образом, прохождение электрона через квантовую точку как глубокую протяженную потенциальную яму приводит к квазипериодическим осцилляциям и пикам тока на ВАХ со значениями энергии (напряжения), коррелирующими со спектрами поглощения и вычислениями по формуле собственных функций решения уравнения Шредингера. Эти проявления определяются механизмом размерного квантования и состоянием периодически-колебательного резонансного движения электрона между границами QD, а квазипериодическая модуляция может быть объяснена моделью блоховских осцилляций.

Благодарности

Авторы благодарны О.Ю. Цветковой за изготовление образцов.

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] D. Porotnikov, M. Zamkov, J. Phys. Chem. C, **124** (40), 21895 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06868
- [2] M. Alizadeh-Ghods, M. Pourhassan-Moghaddam, A. Zavari-Nematabad, B. Walker, N. Annabi, A. Akbarzadeh, Part. Part. Syst. Charact., **36** (2), 1800302 (2019). DOI: 10.1002/ppsc.201800302
- [3] С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов, Успехи химии, **85** (12), 1297 (2016). [S.B. Brichkin, V.F. Razumov, Russ. Chem. Rev., **85** (12), 1297 (2016). DOI: 10.1070/RCR4656].
- [4] M.C. Weidman, M.E. Beck, R.S. Hoffman, F. Prins, W.A. Tisdale, ACS Nano, **8** (6), 6363 (2014). DOI: 10.1021/nn5018654
- [5] Н.Д. Жуков, Т.Д. Смирнова, А.А. Хазанов, О.Ю. Цветкова, С.Н. Штыков, ФТП, **55** (12), 1203 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.12.51706.9704
- [6] А.С. Перепелица, *Оптические свойства локализованных состояний в коллоидных квантовых точках сульфидов кадмия и серебра*, канд. дис. (Воронеж. гос. ун-т, Воронеж, 2017).
- [7] В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин, *Основы нанозлектроники* (Логос, М., 2006).
- [8] G. Kirczenow, Phys. Rev. B, **98** (16), 165430 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.98.165430
- [9] A.K. Giri, H.K. Pandey, A.R. Singh, P.R. Singh, Int. J. Eng. Res. Technol., **8** (8), 280 (2019). IJERTV8IS080071
- [10] K. Shibata, H. Yuan, Y. Iwasa, K. Hirakawa, Nature Commun., **4**, 2664 (2013). DOI: 10.1038/ncomms3664
- [11] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, В.Ф. Кабанов, И.Т. Ягудин, ФТП, **55** (4), 319 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.04.50732.9552 [N.D. Zhukov, M.V. Gavrikov, V.F. Kabanov, I.T. Yagudin, Semiconductors (2022). DOI: 10.1134/S1063782621040199].
- [12] <http://xumuk.ru/encyklopedia>
- [13] Д.В. Крыльский, Н.Д. Жуков, Письма в ЖТФ, **46** (18), 15 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.18.49995.18358 [D.V. Krylsky, N.D. Zhukov, Tech. Phys. Lett., **46** (9), 901 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020090205].
- [14] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, Междунар. науч.-исслед. журн., № 8(110), 19 (2021). DOI: 10.23670/IRJ.2021.110.8.004
- [15] А.Ж.К. Аль-Алвани, А.С. Чумаков, М.В. Гавриков, Д.Н. Браташов, М.В. Пожаров, А.С. Колесникова, Е.Г. Глуховской, Изв. Юго-Запад. гос. ун-та. Сер. Техника и технологии, **9** (1), 56 (2019).
- [16] F.A. Serrano, S.-H. Dong, J. Quantum Chem., **113** (20), 2282 (2013). DOI: 10.1002/qua.24449
- [17] В.Н. Давыдов, О.Ф. Задорожный, О.А. Каранкевич, Изв. вузов. Физика, **62** (3), 99 (2019). DOI: 10.17223/00213411/62/3/99 [V.N. Davydov, O.F. Zadorozhny, O.A. Karankevich, Russ. Phys. J., **62** (3), 499 (2019). DOI: 10.1007/s11182-019-01737-5].
- [18] Р.А. Сурис, И.А. Дмитриев, УФН, **173** (7), 769 (2003). DOI: 10.3367/UFNr.0173.200307h.0769 [R.A. Suris, I.A. Dmitriev, Phys. Usp., **46** (7), 745 (2003). DOI: 10.1070/PU2003v046n07ABEH001608].
- [19] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, Д.В. Крыльский, Письма в ЖТФ, **46** (17), 47 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.17.49895.18355 [N.D. Zhukov, M.V. Gavrikov, D.V. Kryl'skii, Tech. Phys. Lett., **46** (9), 881 (2020). DOI: 10.1134/S106378502009014X].
- [20] Н.Д. Жуков, С.А. Сергеев, А.А. Хазанов, И.Т. Ягудин, Письма в ЖТФ, **47** (22), 37 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.22.51725.18927