

Квантовая проводимость в одиночных и связанных квантово-размерных частицах узкозонных полупроводников

© М.В. Гавриков, Е.Г. Глуховской, Н.Д. Жуков

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

E-mail: maks.gavrikov.96@gmail.com

Поступила в Редакцию 5 мая 2023 г.

В окончательной редакции 29 июня 2023 г.

Принята к публикации 6 июля 2023 г.

Изготовлена и исследована органомодифицированная упорядоченная слоистая структура с трехмерной плотной упаковкой на основе коллоидных квантово-размерных частиц полупроводников InSb, PbS, Ленгмюра–Блоджетт. По вольт-амперным характеристикам одноэлектронного транспорта в модели наночастицы с линейной цепочкой квантово-размерных частиц поперек слоев установлены лимитирующие проводимость процессы — эмиссионно-инжекционное туннелирование из зонда в наночастицу, движение в наночастице, определяемое установлением в ней электронного волнового процесса, туннелирование через нанозазор между наночастицами. На вольт-амперной характеристике наблюдаются квазипериодические осцилляции тока и резонансные пики квантовой проводимости, оцененные в модели квантовой нити. При четном числе слоев (квантово-размерных частиц 2 или 4) по вольт-амперным характеристикам определялись ослабление размерного квантования и уменьшение тока, обусловленные слабым взаимодействием наночастиц. При нечетном числе (3 или 5) наноцепочка действует как единая квантовая нить с проявлениями на вольт-амперной характеристике, подобными случаям одной квантово-размерной частицы. В этом случае движение электрона может быть рассмотрено как одноэлектронная зарядовая волна.

Ключевые слова: наночастица, квантовая точка, квантово-размерная частица, квантовая нить, квантовая проводимость, электронное туннелирование, электронный волновой процесс, токовый квантовый резонанс, коллоидный синтез, метод Ленгмюра–Блоджетта, многослойная наноструктура, линейная наночастица.

DOI: 10.21883/FTP.2023.05.56200.27k

1. Введение

Научные и практические проблемы создания элементной базы для развивающихся в последние годы направлений нанoeлектроники продолжают быть актуальными. Развитие технологий изготовления наноструктур сделало возможными исследования и разработки базовых элементов в виде систем упорядоченных квантовых точек в контакте с микро- и нанoeлектродами [1–4]. Кроме прикладного значения этих исследований они вызывают большой научный интерес с точки зрения фундаментальных физических эффектов и теории происходящих в них процессов [5]. Даже относительно простые системы, включающие лишь несколько конфигуративно расположенных квантовых точек, демонстрируют большое число квантовых эффектов, не всегда имеющих прямые аналоги в объемных материалах [3,6–10].

Принципиальное значение имеют технологические способы изготовления наноструктур как на основе традиционной микroeлектроники, так, в особенности, и на основе новых приемов молекулярной электроники [11–13]. Эффект органомодификации позволяет интегрировать и многослойно формировать наночастицы за счет усиления ван-дер-ваальсовых взаимодействий, что приводит к сольбилизации наночастиц и повышению сродства между ними [14,15].

2. Методика эксперимента

Важным для этих исследований является многообразие вариантов нанообъектов, форм и способов их исполнений. В данной работе нами экспериментально исследованы и объяснены свойства электронной проводимости линейно последовательно выстроенных от одной до пяти полупроводниковых коллоидных квантово-размерных частиц (QP) в межэлектродном нанозазоре сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). Эксперименты проведены на случайных выборках большого числа (более 200) образцов QP путем их коллоидного синтеза, контроля формы и размеров нанокристаллов на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ), электронрентгеновского контроля состава на сканирующем электронном микроскопе, осаждения на диэлектрическую подложку с проводящим оксид индия-олово (ITO)-слоем по технологии пленок Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ), измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ) одиночных QP и их линеек в герметичной компактной камере зондового микроскопа. Методические подробности синтеза QP, контроля их свойств и измерений ВАХ описаны в наших работах [10,16,17]. Для исследований использованы QP на основе наиболее изучаемых в нанотехнологии полупроводников — CdSe, PbS, InSb.

Измерения ВАХ проводились на сканирующем зондовом микроскопе SOLVERNano в условиях герметич-

Сводка основных данных

	m/m_0	a_0 , нм	a_n , нм	\tilde{E}_{kn} , эВ		C	p_1 ,	p_2 ,	p_3 ,	p_4 ,	p_5 ,
				$\tilde{E}_{k=1,n}$	$\tilde{E}_{k=2,n}$		%				
QP–CdSe	0.13	0.430	2.0–4.0	0.2–0.7	0.8–3.0	0.9	10	0	20	10	15
QP–PbS	0.080	0.593	2.5–4.5	0.2–0.8	0.8–3.2	1.1	20	15	20	10	15
QP–InSb	0.013	0.649	3.5–7.5	0.5–2.0	2.0–8.0	2.5	45	35	65	30	45

ности его камеры и величин наноззора зонд-образец ~ 5 нм при полярности „минус“ на зонде. Модель тока состояла в следующем [9]. Электрон эмитируется из зонда и инжектируется в наночастицу, преодолевая некий потенциальный барьер. Этот процесс мы называем эмиссионно-туннельным и описываем его выражением для тока $I_{et} \sim \exp(\alpha V)$. Затем электрон совершает закономерное движение в наночастице, так что его ВАХ имеет вид $I_{QP} \sim V^\gamma$, и, наконец, туннелирует в ПТО-электрод, преодолевая межзеренный барьер, так что его ВАХ аппроксимируется формулой $I_t \sim \exp(-\beta/V)$. Каждый из этих трех процессов может быть лимитирующим и определить форму ВАХ на ее отдельных участках.

3. Результаты и обсуждение

Основные данные отражены в таблице. Используемые в работе параметры полупроводников — постоянная решетки a_0 и отношение эффективной массы m к массе „покоя“ m_0 электрона — получены из интернет-справочника [18]. В таблице обозначены и приведены: a_n — измеренные по ПЭМ-снимкам интервалы значений размеров наночастиц; $\tilde{E}_{kn} \sim 0.35k^2(m/m_0)^{-1}a_n^{-2}$ — значения энергии размерного квантования, получаемые решением уравнения Шредингера для линейного одноэлектронного движения, k — квантовое число; энергия — в эВ, размеры — в нм [9]. Значения \tilde{E}_{kn} определяются резонансом электронного волнового процесса [19] и рассчитываются в зависимости от типа полупроводника (значений m/m_0) и размеров QP (см. таблицу).

Формирование пленочной структуры проводилось методом ПЛБ, основанным на свойствах амфифильности молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ) и их самоорганизации на границе раздела фаз „газ–жидкость“, что позволяет получать плотно упакованный молекулярный монослой (МС) [20]. В качестве органической матрицы использована арахиновая кислота. Рабочий раствор представлял собой смесь молекул органической матрицы и наночастиц различного состава.

Для выявления состояния плотной упаковки монослоя он предварительно исследовался методом изотерм сжатия. Для этого раствор смеси ПАВ и наночастиц в хлороформе наносили на поверхность водной субфазы. Спустя время, необходимое для испарения растворителя, слой сжимали подвижными барьерами. При сжатии регистрировались положения барьеров, определялись площадь, занимаемая МС, и поверхностное давление,

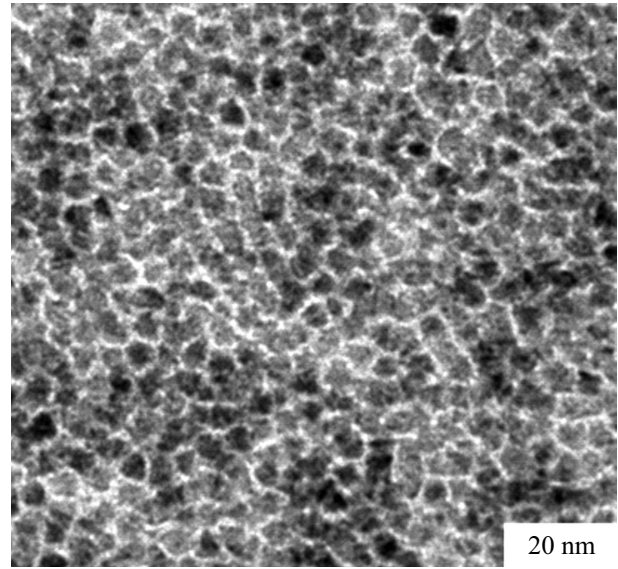


Рис. 1. Типичный фрагментарный ПЭМ-снимок наночастиц на пленке Ленгмюра–Блоджетт (на примере QP–InSb).

измеряемое весами Вильгельми. Определялось давление, необходимое для поддержания в момент переноса МС — в диапазоне 15–20 мН/м². Контроль плотности упаковки наночастиц осуществлялся несколькими способами: электронной просвечивающей микроскопии, а также по изменению поверхностного натяжения, оптической (под углом Брюстера) и сканирующей зондовой микроскопии.

На рис. 1 приведена типичная картина ПЭМ-фрагмента, которая отражает плотно упакованную структуру монослоя QP. При этом зазор между наночастицами в основном не превышает десятой доли их размера. Таким образом, с помощью метода ПЛБ удается сформировать органомодифицированную упорядоченную слоистую структуру с плотной упаковкой полупроводниковых коллоидных наночастиц, подобно тому, как это сделано в ряде работ для наночастиц непроводниковых материалов [14,15].

На рис. 2, а приведены типичные варианты ВАХ, имеющих, в том числе, особенности в виде отдельных пиков и квазипериодических пульсаций тока (кривые 1–4). Кривые 1 и 2 — тестовые, показывающие отсутствие наблюдаемых особенностей для простых вариантов. Различия по типам ВАХ (кривые 1–4, рис. 2, а) мы объяс-

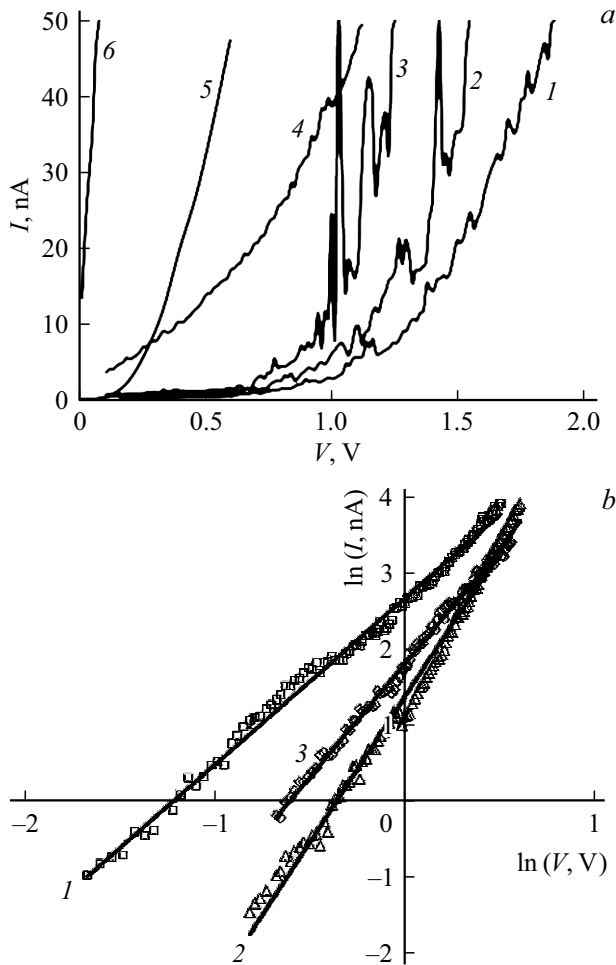


Рис. 2. Типичные варианты ВАХ. *a* — (1–4): ВАХ образцов QP; 5 — ВАХ туннельно-эмиссионного тока микронных частиц InSb; 6 — ВАХ туннельного контакта к слою ИТО. *b* — ВАХ в логарифмических координатах: 1 — QP–CdSe, 2 — QP–PbS, 3 — QP–InSb.

нием степенью проявления размерного квантования [9]: кривые 1 и 4 — слабое, 2 и 3 — сильное. При этом при сильном влиянии проявляются резонансные свойства в виде резких пиков тока на ВАХ. Степень этих проявлений определяется типом полупроводника и размерами наночастиц — для разных случаев может быть оценена параметром $C \sim (m/m_0)^{-1} a_n^{-2}$ [21]. В таблице приведены рассчитанные для максимума кривой распределения a_n , значения параметра C и сопоставляемые им экспериментальные данные процентной доли p_i числа образцов с хорошо выраженным резонансом в общем их количестве для одиночных QP (p_1) в одном (первом) нанослое и последовательно для нескольких слоев — $N \sim 2, 3, 4, 5$. При этом наблюдается тенденция волнообразного изменения p_i с минимумами для четных N .

ВАХ со слабым проявлением размерного квантования имели вид кривых типа 1 и 4 (рис. 2, *a*). При этом для образцов QP–CdSe до 80% было ВАХ типа кривой 4. В то время как таковые практически не

проявлялись для образцов QP–PbS и QP–InSb. Кроме того, ВАХ типа кривой 4 аппроксимировались экспонентами $I_{et} \sim \exp(\alpha V)$ и $I_t \sim \exp(-\beta/V)$ с параметрами $\alpha \sim 10 \text{ В}^{-1}$ и $\beta \sim 2 \text{ В}$. ВАХ типа кривой 1 практически не наблюдались для QP–CdSe, но доминировали для QP–PbS и особенно QP–InSb. При этом ВАХ хорошо аппроксимировались зависимостью $I_{QP} \sim V^\gamma$ с параметром $\gamma \sim 2$ для QP–CdSe и ~ 3 для QP–PbS и QP–InSb (рис. 2, *b*). Такая степенная зависимость (с коэффициентом γ от 2 до 3) объясняется моделью ограничения тока пространственным зарядом, подобной для одноэлектронного процесса кулоновской блокады [9]. При этом параметр γ больше для случаев с лучшими характеристиками размерного квантования. С ростом числа слоев γ уменьшается, причем сильнее для случаев четных N . Например, для QP–InSb для разных N –1, $\gamma \sim 3.0$; 2, $\gamma \sim 2.3$; 3, $\gamma \sim 2.45$; 4, $\gamma \sim 2.25$; 5, $\gamma \sim 2.5$.

В определенных интервалах напряжения наблюдалась характерная особенность зависимости ВАХ от числа монослоев N в образцах: для их четного числа значения тока уменьшались, для нечетного — увеличивались (рис. 3, *a*).

Пики тока на ВАХ (кривые 2 и 3 рис. 2, *a*) определяются энергией поля в условиях резонанса электронного волнового процесса [19]. На рис. 3, *b* приведена типичная картина зависимости от N проводимости образцов $dI/dV = G_B$ в энергетических зонах резонанса. Резонансные пики одноэлектронной проводимости линейной цепочки QP мы трактуем как квантовую проводимость в модели квантовой нити [22]. С учетом одноэлектронного характера тока $G \sim K^{-1} q^2/h \sim 4 \cdot 10^{-5} K^{-1} \cdot \text{См}$, где q — заряд электрона, K — число квантовых ступенек. В качестве числа квантовых ступенек в единичной QP можно принять отношение a_n/a_0 , а во всей цепочке — Na_n/a_0 [21]. В нашем случае $a_n/a_0 \sim 10$, а $K = Na_n/a_0 \sim (10-50)$. Тогда должно быть: $G \sim (1-4) \cdot 10^{-6} \text{ См}$. Как показывают графики рис. 3, значения $G \sim (1-2) \cdot 10^{-6} \text{ См}$, что хорошо соответствует расчету, если учитывать, что интервал дифференцирования ($\sim 30 \text{ мВ}$) практически равен ширине резонансного пика, или в отдельных случаях даже несколько больше нее.

Наблюдаемые зависимости ВАХ можно объяснить в предположении следующей физической модели. При четном числе N электронное взаимодействие между QP проявляется слабо. Они действуют как бы независимо. Поэтому ток через QP последовательно 2-х или 4-х слоев уменьшается, как через последовательно включенные сопротивления, на зависимостях наблюдаются провалы тока для N , равные 2 или 4 (рис. 3, *a*). При их независимом действии характеристике квантовой проводимости образуются простым смешиванием и имеют более сложную картину (рис. 3, $N = 2$ и $N = 4$). Для случаев нечетных чисел N (1, 3 и 5) QP в межслойной линейке действуют согласованно как единая квантовая нить, и наблюдается „идеальная“ картина квантовой проводимости (рис. 3, $N = 1, 3, 5$).

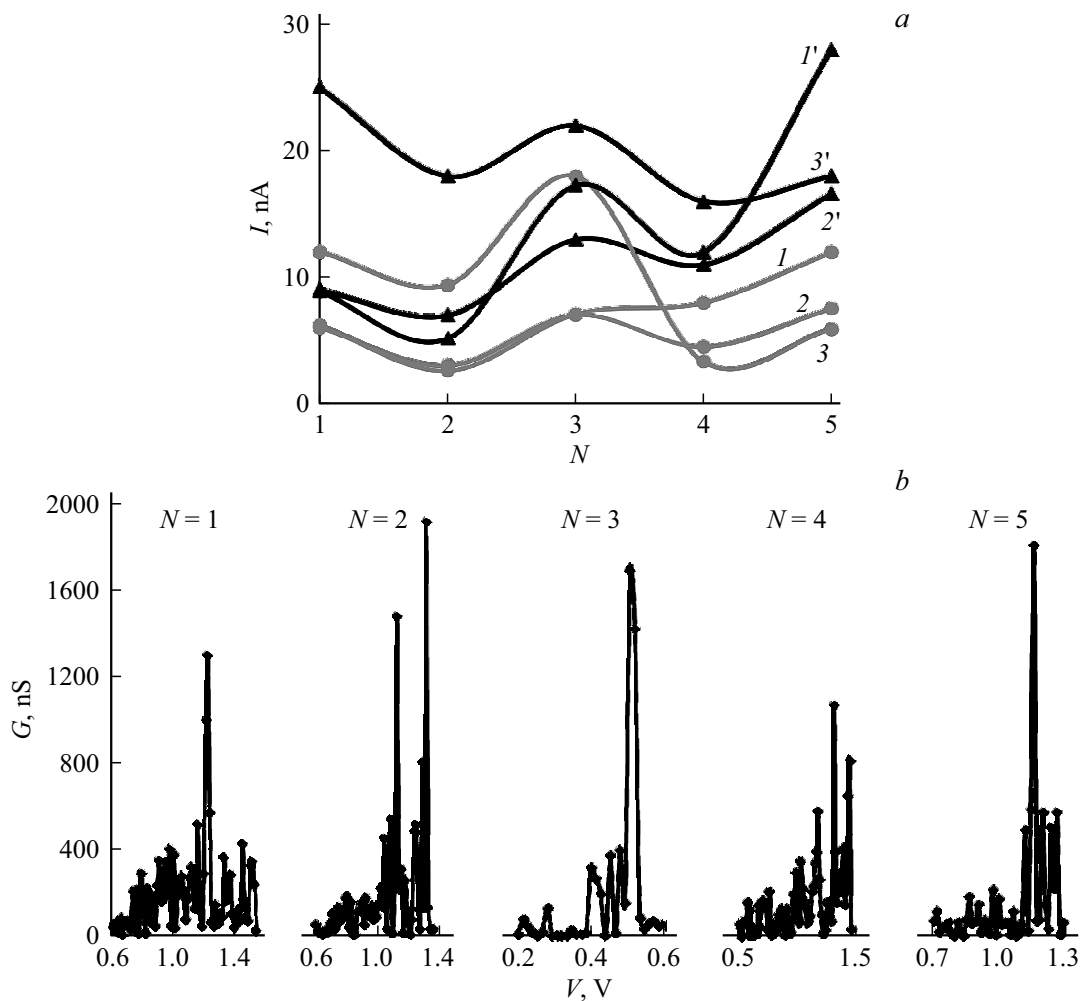


Рис. 3. Зависимости ВАХ от количества монослоев N . *a* — зависимости тока: $1, 1'$ — PQ–CdSe, $2, 2'$ — PQ–PbS, $3, 3'$ — PQ–InSb; $1, 2, 3$ — при $V \sim (0.6–0.8)$ В, $1', 2', 3'$ — при $V \sim (1–1.5)$ В. *b* — резонансные пики дифференциальной проводимости (на примере образца QP–InSb).

Для объяснения такого случая электронного взаимодействия наночастиц мы предположили, что простую линейную последовательность QR нужно рассматривать как единую квантовую нить с потенциальными барьерами в узлах — точках расположения QR. Для этого случая необходимо решить уравнение Шредингера одноэлектронного транспорта. Пренебрегая тонкими эффектами взаимодействия электронов с решеткой, можно полагать, что возможен резонанс электронного волнового процесса в случаях целого числа полуволин де Бройля на всю длину квантовой нити. Для нечетного числа точек N число промежутков — четное, поэтому именно в этом случае создаются предпочтительные условия образования резонанса. При этом сам электронный процесс вдоль квантовой нити можно рассматривать как одноэлектронную зарядовую волну. Представляется весьма интересным создание теории такого волнового процесса, подобно тому, как это сделано для макроскопического случая волн пространственного заряда [23].

4. Заключение

Таким образом, в работе изготовлена и исследована органомодифицированная упорядоченная слоистая (от 1 до 5 слоев) наноструктура с трехмерной плотной упаковкой на основе коллоидных квантово-размерных частиц полупроводников InSb, PbS, CdSe и органических пленок Ленгмюра–Блоджетт. Исследован одноэлектронный транспорт в модели наночастицы с линейной цепочкой наночастиц поперек слоев в межэлектродном нанозазоре сканирующего зондового микроскопа. По вольт-амперным характеристикам установлены лимитирующие процессы транспорта — эмиссионно-инжекционное туннелирование из зонда в наночастицу, движение в наночастице, определяемое установлением в ней электронного волнового процесса, туннелирование через нанозазор между наночастицами. Определены параметры проявления размерного квантования в зависимости от варианта полупроводника и размеров квантово-размерных частиц и количества слоев в наноструктуре. На ВАХ

наблюдаются квазипериодические осцилляции тока и резонансные пики квантовой проводимости, оцененные в модели квантовой нити. При нечетном числе (3 или 5) слоев наноцепочка действует как единая квантовая нить с проявлениями на ВАХ, подобными случаям одной наночастицы. В этом случае движение электрона может быть рассмотрено как одноэлектронная зарядовая волна.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20057) и Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов. *Успехи химии*, **85** (12), 1297 (2016). doi: 10.1070/RCR4656
- [2] M. Alizadeh-Ghods, M. Pourhassan-Moghaddam, A. Zavari-Nematabad, B. Walker, N. Annabi, A. Akbarzadeh. *Part. Part. Syst. Charact.*, **36**, 1800302 (2019). doi: 10.1002/ppsc.201800302
- [3] L. Jacak, P. Hawrylak, A. Wojs. *Quantum dots* (Berlin, Springer Science & Business Media, 2013).
- [4] N.D. Zhukov, I.T. Yagudin, N.P. Aban'shin, D.S. Mosiyash. *Techn. Phys. Lett.*, **46** (11), 1088 (2020). doi: 10.1134/S1063785020110152
- [5] V.S. Protsenko, A.A. Katanin. *Phys. Rev. B*, **99** (16), 165114 (2019). doi: 10.1103/PhysRevB.99.165114
- [6] I. Ozfidan, A.H. Trojnar, M. Korkusinski, P. Hawrylak. *Solid State Commun.*, **172**, 15 (2013). doi: 10.1016/j.ssc.2013.08.011
- [7] A.E. Miroschnichenko, S. Flach, Y.S. Kivshar. *Rev. Mod. Phys.*, **82** (3), 2257 (2010). doi: 10.1103/RevModPhys.82.2257
- [8] R. Zitko, J. Bonca. *Phys. Rev. B*, **76** (24), 241305 (2007). doi: 10.1103/PhysRevB.76.241305
- [9] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков. *Письма ЖТФ*, **48** (8), 18 (2022). doi: 10.21883/PJTF.2022.08.52361.19090
- [10] С.А. Сергеев, М.В. Гавриков, Н.Д. Жуков. *Письма ЖТФ*, **48** (9), 32 (2022). doi: 10.21883/PJTF.2022.09.52448.19115
- [11] И.И. Абрамов. *Нано- и микросистемная техника*, **3**, 57 (2007).
- [12] A.J. Al-Alwani, K.I. Kosolarova, A.S. Chumakov, V.O. Lykyanova, I.A. Gorbachev, A.V. Kazak, A.I. Smirnova, S.N. Shtykov, N.V. Usoltseva, E.G. Glukhovskoy. *BioNanoSci.*, **8** (4), 1081 (2018). doi: 10.1007/s12668-018-0537-0
- [13] O.A. Shinkarenko, R.A. Safonov, A.S. Kolesnikova, A.J. Al-Alwani, M.V. Pozharov, E.G. Glukhovskoy. *Appl. Surf. Sci.*, **424**, 177 (2017). doi: 10.1016/j.apsusc.2017.02.256
- [14] M. Iizuka, Yu. Shidara, A. Fujimori. Graduate School of Sci. and Eng., Saitama University, 225, MATEC Web Conf. (Japan), **97**, 1 (2017). doi: 10.1051/mateconf/20179801001
- [15] T. Yamamoto, Y. Umemura, O. Sato, Y. Einaga. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16065 (2005). doi: 10.1021/ja053131e
- [16] Н.Д. Жуков, Т.Д. Смирнова, А.А. Хазанов, О.Ю. Цветкова, С.Н. Штыков. *ФТП*, **55** (12), 1203 (2021). doi: 10.21883/FTR.2021.12.51706.9704
- [17] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков. *Международ. науч.-исслед. журн.*, **8** (110), 19 (2021). doi: 10.23670/IRJ.2021.110.8.004
- [18] <http://xumuk.ru/encyklopedia>
- [19] Г.Ф. Глинский. *Письма ЖТФ*, **44** (6), 17 (2018). doi: 10.21883/PJTF.2018.06.45763.17113
- [20] I.A. Gorbachev, S.N. Shtykov, G. Brezesinski, E.G. Glukhovskoy. *SpringerScience+BusinessMediaNewYork*, **7**, 686 (2017). doi: 10.1007/s12668-017-0404-4
- [21] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, С.Н. Штыков. *ФТП*, **56** (6), 552 (2022). doi: 10.21883/FTR.2022.06.52588.9809
- [22] Н.Т. Баграев, А.Д. Буравлев, Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, В. Гельхофф, В.К. Иванов, И.А. Шелых. *ФТП*, **36** (4), 462 (2002).
- [23] В.В. Брыксин, П. Кляйнерт, М.П. Петров. *ФТТ*, **45** (11), 1946 (2003).

Редактор Г.А. Оганесян

Quantum conductivity in single and coupled quantum-size particles of narrow-gap semiconductors

M.V. Gavrikov, E.G. Glukhovskoy, N.D. Zhukov

Saratov State University,
410012 Saratov, Russia

Abstract An organo-modified ordered layered structure with three-dimensional close packing based on colloidal quantum-sized particles (QP) of InSb, PbS, CdSe semiconductors and Langmuir–Blodgett films has been fabricated and studied. According to the current-voltage characteristics (CVC) of single-electron transport in the model of a nanocell with a linear chain QP across the layers, the processes limiting conductivity were established: emission-injection tunneling from a probe into a nanoparticle, motion in a nanoparticle determined by the establishment of an electronic wave process in it, and tunneling through a nanogap between nanoparticles. Quasi-periodic oscillations of the current and resonant peaks of quantum conductivity are observed on the I–V characteristics, which were estimated in the quantum wire model. For an even number of layers (QP, 2, or 4), the I–V characteristics were used to determine the attenuation of size quantization and the decrease in current due to the weak interaction of nanoparticles. With an odd number (3 or 5), the nanochain acts as a single quantum thread with manifestations on the CVC similar to the cases of one QP. In this case, the motion of an electron can be considered as a one-electron charge wave.