

## О возможности однофотонной проводимости в наноячейке с коллоидной квантовой точкой

Н. Д. Жуков, М. В. Гавриков, А. Г. Роках

*В квантоворазмерных частицах полупроводников CdSe, PbS, HgSe, InSb наблюдается высокая, с кратностью до двух порядков, фотопроводимость для межзонных переходов неравновесных носителей, обусловленная снятием или ослаблением блокировки кулоновским ограничением и одноэлектронным током. В условиях размерного квантования наблюдаемые резонансные токовые пики обнуляются или сдвигаются в сторону меньших энергий. Энергетический минимум регистрируемых при этом квантов равен примерно 100 мэВ. Полученные результаты могут иметь применение в неохлаждаемых ИК-детекторах, в том числе однофотонных.*

*Ключевые слова:* коллоидная квантовая точка, квантоворазмерная частица, размерное квантование, одноэлектронный ток, однофотонный процесс, межзонные и внутризонные переходы, фотопроводимость, кулоновское ограничение.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-5-32-37

### Введение

В последние годы активно развивается направление исследований фотопроводящих гибридных наноструктур с использованием полупроводниковых квантовых точек, например – продольная фотопроводимость структур с квантовыми точками [1]; ИК-детекторы в планарной наноструктуре на самоорганизующихся квантовых точках InAs, демонстрирующие высокие параметры при нормальной температуре [2]; монолитно интегрируемые с кремниевой электроникой ИК-фотодетекторы

с нанокристаллами PbS, обладающие без охлаждения высокой чувствительностью и обнаружительной способностью [3]; фотопроводящие микроантенны с квантовыми точками InAs на подложке GaAs, эффективно генерирующие терагерцовое излучение [4].

В то же время активно развивается направление однофотоники, в котором исследуются и разрабатываются, в частности, однофотонные источники света на основе полупроводниковых квантовых точек [5] и ИК-детекторы на основе охлаждаемых лавинных фотодиодов InGaAs/InP или сверхпроводящих нанопроволок [6].

Во всех указанных работах используются закономерно расположенные ансамбли наночастиц или nanoостровков, в основном квантовых точек, в определённой технологической структуре и условиях их электрон-фотонного взаимодействия. Представляет, однако, научный и практический интерес наноструктура с одиночной наночастицей, когда проявляется одноэлектронная проводимость и возможны однофотонные процессы [7, 8]. При этом прикладной интерес представляют «большие» квантовые точки, которые мы называем квантоворазмерными частицами,

**Жуков Николай Дмитриевич**<sup>1</sup>, доцент, в.н.с., к.ф.-м.н.  
E-mail: ndzhukov@rambler.ru

**Гавриков Максим Владимирович**<sup>1,2</sup>, инженер, аспирант.  
E-mail: maks.gavrikov.96@gmail.com

**Роках Александр Григорьевич**<sup>2</sup>, д.ф.-м.н., профессор.  
E-mail: rokakhag@mail.ru

<sup>1</sup> ООО НПП ВОЛГА.

Россия, 410033, Саратовская область, г. Саратов, просп. им. 50 лет Октября, 101, офис 31.

<sup>2</sup> Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского.  
Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

Статья поступила в редакцию 31 мая 2022 г.

© Жуков Н. Д., Гавриков М. В., Роках А. Г., 2022

позволяющие использовать относительно простые технологические методы и физические модели в отличие, например, от «искусственных молекул», принципиально действующих в условиях электронной связи и межатомной гибридизации взаимосвязанных квантовых точек [9].

Одной из проблем рассматриваемого направления является поиск решений по адресному размещению QP в межэлектродном нанозазоре, что позволит иметь наночастицы одиночных наночастиц как элементы электронных наносхем [10, 11].

### Методики изготовления и измерений характеристик образцов

Квантоворазмерные частицы (QP) синтезированы методом коллоидной химии, описанной в её многообразии в наших работах [12–14]. При этом для разных вариантов составов и размеров QP дополнительно подбирали необходимые условия синтеза. Каждую партию образцов контролировали на случайной выборке QP путём ТЕМ-контроля формы и размеров нанокристаллов, электрон-рентгеновского контроля состава. Кроме технологии синтеза, принципиально важными в работе были подготовка образцов в виде монослоя наночастиц методом плёнок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) [15].

Ранее нами установлено, что с использованием методов управляемого синтеза удаётся надёжно получать полупроводниковые нанокристаллы совершенной кристаллической структуры и стехиометрического состава [12]. Однако, основным параметром, влияющим значительно на свойства QP, являются их размеры, объективно получаемые с относительно большими разбросами и плохо управляемые технологически [14]. Частично эту проблему удаётся решать путём сортировки синтезированных наночастиц, самоорганизующихся в условиях их нанесения на подложку методом ПЛБ [15]. При этом приходится вводить разбраковку образцов на всех стадиях их использования. Тем не менее, реально получаемые QP имеют многообразие и большой диапазон характеристик и параметров. Решение проблемы стабильности свойств QP, видимо, будет возможно в условиях нормального производства.

В нашей работе исследуется фотопроводимость одиночных полупроводниковых (CdSe, PbS, HgSe, InSb) квантоворазмерных частиц, расположенных в межзондовом нанозазоре туннельного микроскопа, на основе измерений вольтамперных характеристик (ВАХ) по ранее отработанной нами методике [16]. Эксперименты проведены на случайных выборках большого числа (более 200) одиночных QP с их отбором партиями по выше указанной методике.

Для измерений влияния света на проводимость одиночных QP в компактной герметичной камере туннельного микроскопа в условиях однофотонного, точнее, пофотонного, воздействия использованы светодиоды широкого спектрального ряда ( $\mu\text{m}$ ) – blu-0,41, green-0,53, red-0,64, IR-1-0,94, IR-2-1,2, энергии фотонов которых превосходят значения спектральных полос межзонного поглощения полупроводников. Интенсивность светового потока в пересчёте на число фотонов была не менее  $10^{19} (\text{cp}\cdot\text{c})^{-1}$ , а для проникновения в наночастицу –  $\sim 10^6 (\text{c})^{-1}$ . В предположении, что каждый активный фотон генерирует в наночастице неравновесную электрон-дырочную пару с типичным для полупроводников временем жизни  $\sim 10^{-6}$  с, число постоянных неравновесных электронов в ней будет  $\sim (0,1-1)$ . С учётом значений подвижности электронов ( $10^2-10^4$ )  $\text{cm}^2(\text{B}\cdot\text{c})^{-1}$ , и реальных величин поля ( $10^7-10^8$ ) В/см фототок может иметь величины порядка единиц наноампер, надёжно измеряемых в наших экспериментальных условиях.

### Результаты измерений и их обсуждение

Основные полученные количественные результаты приведены в таблице. Используемые в работе параметры полупроводников – ширина запрещённой зоны  $E_g$ , постоянная решётки  $a_0$  и отношение эффективной массы электрона  $m$  к массе свободного электрона  $m_0$  – получены из интернет-справочника [17]. В таблице обозначены и приведены:  $a_n$  – измеренные по ТЕМ-снямкам значения размеров наночастиц, в том числе,  $a_m$  – в максимуме кривой распределения (основные оценки и расчёты выполнены для значений  $a_m$ );  $E_n \sim (E_g + \tilde{E}_n)$  – значения энергии оптических переходов, где:  $\tilde{E}_n \sim 0,35n^2(m/m_0)^{-1} a_n^{-2}$  – значе-

ния энергии размерного квантования, получаемые решением уравнения Шрёдингера,  $n$  – квантовое число; энергия – в электрон-вольтах, размеры – в нанометрах [8].

На рис. 1 приведены типичные ВАХ одиночных QP и спектры поглощения в слое наночастиц. Кривые 4 и 5 на рис. 1 приведены как проверочные тестовые.

Различия по типам ВАХ (кр. 1–3) мы объясняем степенью проявления размерного квантования [8]: кривые 1 – сильное, 2 и 3 – слабое. При этом степень его влияния определяется типом полупроводника (значениями  $m/m_0$ ), размерами наночастиц, и для разных

случаев может быть оценена условной величиной, пропорциональной  $\tilde{E}_n$ , а именно –  $C \sim (m/m_0)^{-1} a_n^{-2}$ . В таблице приведены рассчитанные значения параметра  $C$  и сопоставляемые им экспериментальные данные процентной доли  $p_{\text{dar}}$  числа образцов с явно выраженным резонансом в общем их количестве.

На рис. 2 приведены типичные ВАХ для вариантов 2 и 3 (кр. 2 и 3, рис. 1а) одиночных QP для спектральной области межзонных переходов (рис. 1б). ВАХ строились для всех случаев парами, как крайние в интервалах статистических изменений. Анализ всех вариантов измерений показал ряд особенностей.

Таблица

Сводка основных данных

	$E_g$ , эВ	$m/m_0$	$a_0$ , нм	$a_n$ , нм	$a_m$ , нм	$\tilde{E}_n$ , эВ			$C$	$p_{\text{dar}}$ , %	$p_{\text{lig}}$ , %	$\Delta\tilde{E}_n$ , эВ	$\Delta E$ , эВ
						$\tilde{E}_{n=1}$	$\tilde{E}_{n=2}$	экспер.					
QD-CdSe	1,74	0,13	0,430	2,0-3,5	3,0	0,30	1,20	0,26	1,2	25	41	0,11	0,4-1,3
QD-PbS	0,41	0,080	0,593	2,5-4,0	3,0	0,51	2,05	0,57	1,4	24	28	0,15	0,5-1,4
QD-HgSe	0,07	0,045	0,585	3,5-5,5	4,0	0,49	1,94	0,60	1,5	39	32	0,12	0,4-1,2
QD-InSb	0,17	0,013	0,649	4,5-7,5	5,5	0,89	3,56	0,83	2,5	58	49	0,21	0,8-2,5

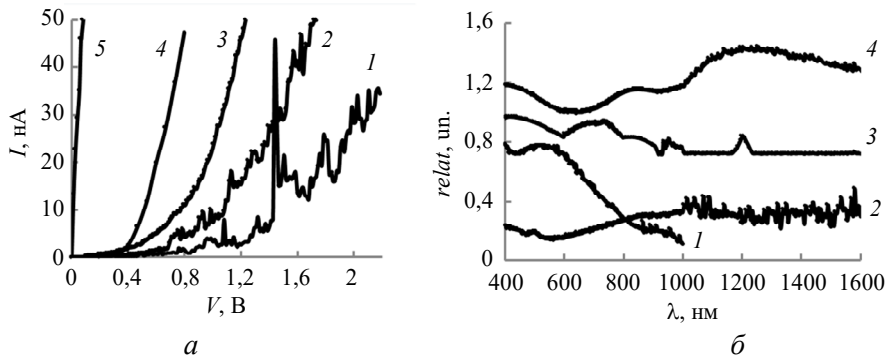


Рис. 1. а – типичные ВАХ: 1–3 – квантоворазмерные частицы; 4 – микрочастицы; 5 – ITO; б – спектры поглощения: 1 QP-CdSe, 2 – QP-HgSe, 3 – QP-PbS, 4 – QP-InSb

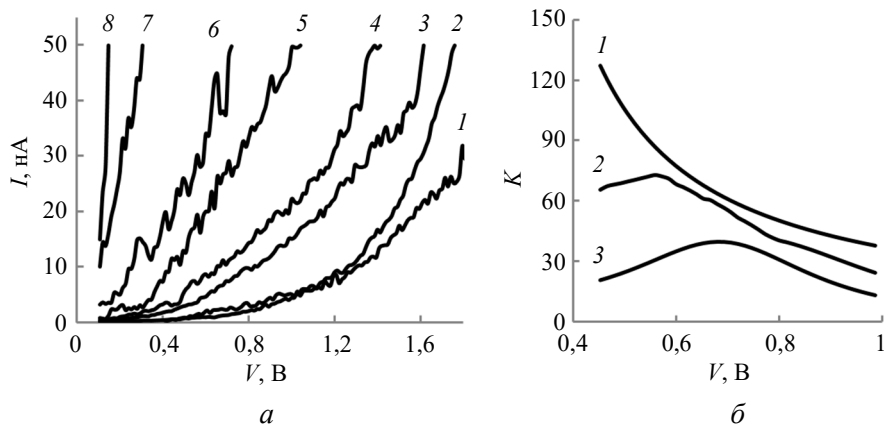


Рис. 2. а – типичные ВАХ одиночных QP для спектральной области межзонных переходов: QP-InSb: 1–2 – dark; 5–6 – IR-2; QP-CdSe: 3–4 – dark; 7–8 – red; б – кратность превышения фототока над темновым током: 1 – QP-CdSe; 2 – QP-PbS; 3 – QP-InSb

Проявляется фотопроводимость с кратностью изменения до двух порядков (рис. 2б), когда её можно назвать аномально высокой (гигантской, [18]). Определяющим условием проявления такой проводимости является близость спектральных интервалов возбуждения и поглощения. При этом кратность  $K$  изменений фототока над темновым током тем больше, чем меньше проявляется размерное квантование (меньше  $p_{\text{dar}}$  и  $C$ ). Кроме того, квазипериодические осцилляции тока при освещении могут сохраняться или даже усиливаться. Физический смысл проявления указанных особенностей, на наш взгляд, заключается в действии конкуренции фотопроводимости и размерного квантования. Как показывают наши исследования [7, 8], при размерном квантовании проявляются факторы существенного ограничения движения неравновесного электрона в QR – кулоновское ограничение и одноэлектронный ток. При возбуждении светом генерируются неравновесные электрон-дырочные пары, обеспечивая зарядовую нейтральность QR и, тем самым, полностью или частично блокируя одноэлектронные ограничивающие действия. В результате размерное квантование частично или полностью снимается, а ток через QR сильно возрастает. При этом предельные значения спектральных интервалов фототока определяются, прежде всего, шириной запрещённой зоны полупроводника, а фоточувствительность, благодаря нетепловому механизму процесса, практически может не зависеть от температуры. Кроме того, темновой ток может быть практически равен нулю в силу того, что QR не имеет равновесных электронов проводимости. Всё это позволит иметь неохлаждаемые фотопроводники с высокой чувствительностью для ближнего и среднего ИК-спектров.

ВАХ типа кривых 1 (рис. 1а) образуются в результате квантово-размерного ограничения движения электрона в QR, сопряжённого с явно- или квази-выраженным резонансом электронного волнового процесса. Образование или ослабление резонансного пика на ВАХ происходит при воздействии на электрон изменяющейся энергии электрического поля или световой волны. Воздействие на эти образцы светом любого из использованных спектральных вариантов, как показал тщательный анализ, не приводит к изменениям ВАХ, подобным рис. 2а – случаям образцов с

отсутствием или слабым проявлением резонанса. Это можно объяснить тем, что инжектированный в QR электрон в резонансном состоянии блокирует межзонные переходы валентных электронов (межзонная кулоновская блокада). Зато, легко происходят его внутризонные переходы из одного устойчивого состояния в другое.

На рис. 3 показаны изменения ВАХ, обусловленные такими переходами при освещении. Наблюдаются два варианта изменений: 1) сдвиг пиков в сторону меньших значений напряжения (кривые 1 и 1'); 2) исчезновение пика (кривые 2 и 2'). В первом случае – добавка электрону световой энергии приводит к возникновению резонанса при меньших напряжениях. При этом электрон остаётся в том же квантовом состоянии  $n = 1$ . Во втором – электрон должен перейти из квантового состояния  $n = 2$  с относительно большой энергией в состояние  $n = 1$  – с малой. Для такого перехода энергии квантов недостаточно. По этой же причине при освещении процентная доля  $p_{\text{lig}}$  образцов с меньшим условным параметром  $C$  увеличивается, а с большим – уменьшается (таблица).

Значения энергии переходов по ВАХ (рис. 3 – 0,4–0,6 эВ) меньше энергии воздействующих квантов (~1 эВ) и существенно меньше энергии внутризонных переходов  $\tilde{E}_{n=2} - \tilde{E}_{n=1}$  (таблица). В отличие от механизма межподзонных поглощения и переходов [19], с учётом того, что инжектированный в QR неравновесный электрон не является свободным, можно сделать предположение о модели «разогрева» светом квазисвязанного электрона. Её суть состоит в том, что при воздействии светом электрон переходит из одного устойчивого состояния в другое размерными шагами величиной, равной постоянной решётки. При этом энергетический шаг  $\Delta\tilde{E}_n$  можно задать в виде дифференциала  $\Delta\tilde{E}_n \sim (d\tilde{E}_n/da_n)a_0 \sim 0,7n^2(a_n)^{-3}(m/m_0)^{-1}a_0$ , а энергию перехода для резонанса  $n = 1 - \Delta V \sim \Delta E \sim \Delta\tilde{E}_n(a_n/a_0) \sim 0,7(a_n)^{-2}(m/m_0)^{-1}$ . Вычисленные значения  $\Delta\tilde{E}_n$  и  $\Delta E$  приведены в таблице и примерно соответствуют экспериментальным данным.

Отметим, что выход из резонансного состояния, то есть обнуление токового пика, происходит на первом шаге. Это означает, что эффект может быть чувствителен к квантам с энергией, примерно равной  $\Delta\tilde{E}_n \sim 0,1$  эВ или в дине волны – ~10  $\mu\text{m}$ .

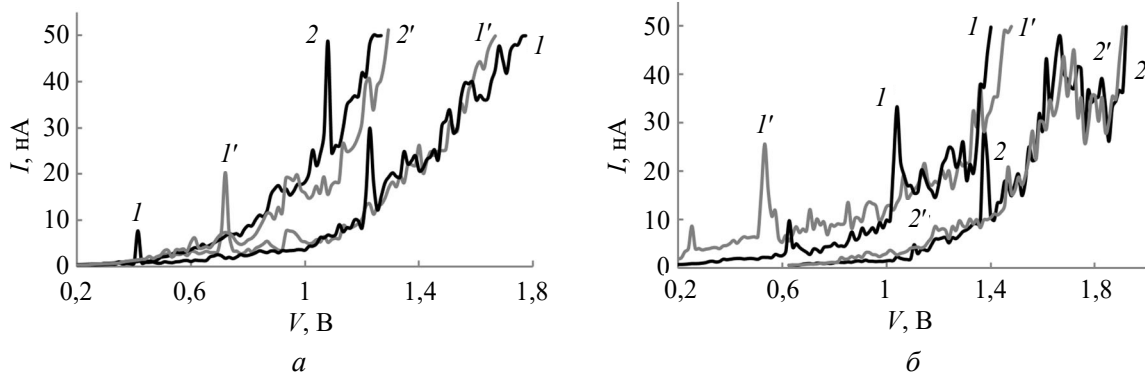


Рис. 3. ВАХ в случаях внутризонных переходов: а – PbS; б – InSb. Кривые 1, 2 – темновая, 1, 2' – световая (IR-2)

### Заключение

Таким образом, в квантоворазмерных частицах полупроводников CdSe, PbS, HgSe, InSb наблюдается аномально высокая фотопроводимость для межзонных переходов неравновесных носителей, обусловленная снятием или ослаблением блокировки кулоновским ограничением и одноэлектронным током. В условиях размерного квантования наблюдаемые резонансные токовые пики обнуляются или сдвигаются в сторону меньших энергий. Энергетический минимум регистрируемых квантов при этом примерно равен 100 мэВ. Полученные результаты могут иметь применение в неохлаждаемых ИК-детекторах, в том числе однофотонных.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-07-00603.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Паневин В. Ю., Софронов А. Н., Воробьев Л. Е. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 12. С. 1599.
2. Finkman E., Maimon S., Immer V. et al. // Physica E. 2000. Vol. 7. P. 139.
3. Iacovo A., Venettacci C., Colace L., Scopa L., Foglia S. // Scientific Reports. 2016. Vol. 6. P. 37913.
4. Gorodetsky A., Leite I. T., Rafailov E. U. et al. // Appl. Phys. Lett. 2021. Vol. 119. P. 111102.
5. Senellart P., Solomon G., White A. // Nature Nanotechnology. 2017. Vol. 12. P. 1026.
6. Sanguinetti B., Amri E., Richou F. // Photonics. 2017. Vol. 63. № 3. P. 56.
7. Zhukov N. D., Gavrikov M. V., Kryl'skii D. V. // Technical Physics Letters. 2020. Vol. 46. № 9. P. 881.
8. Жуков Н. Д., Гавриков М. В. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 8. С. 18.
9. Cui J., Panfil Y. E., Koley S. et al. // Cite This: Acc. Chem. Res. 2021. Vol. 54. P. 1178. DOI: 10.1021/acs.accounts.0c00691).
10. Zhukov N. D., Yagudin I. T., Abanshin N. P., Mosiyash D. S. // Technical Physics Letters. 2020. Vol. 46. № 11. P. 1088.
11. Гавриков М. В., Глуховской Е. Г., Жуков Н. Д., Ягудин И. Т. / Заявка на изобретение РФ 2021123783. <https://new.fips.ru/registers-doc-iew/fips>
12. Жуков Н. Д., Смирнова Т. Д., Хазанов А. А., Цветкова О. Ю., Штыков С. Н. // Физика и техника полупроводников. 2021. Т. 55. № 12. С. 1203.
13. Жуков Н. Д., Цветкова О. Ю., Гавриков М. В., Роках А. Г., Смирнова Т. Д., Штыков С. Н. // Физика и техника полупроводников. 2022. Т. 56. № 4. С. 401.
14. Жуков Н. Д., Гавриков М. В., Штыков С. Н. // Физика и техника полупроводников. 2022. Т. 56. № 6. С. 552.
15. Gorbachev I. A., Shtykov S. N., Brezesinski G., Glukhovskoy E. G. // Bionanoscience. 2017. Vol. 7. P. 686.
16. Жуков Н. Д., Гавриков М. В. // Международный научно-исследовательский журнал. 2021. № 8 (110). С. 19.
17. интернет-ресурс: <http://xumuk.ru/encyklopedia>
18. Акимов А. Н., Климов А. Э., Морозов С. В., Супрун С. П., Эпов В. С., Иконников А. В., Фадеев М. А., Румянцев В. В. // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 12. С. 1713.
19. Воробьев Л. Е., Паневин В. Ю., Федосов Н. К., Фирсов Д. А., Шальгин В. А., Hanna S., Seilmeier A., Moutanis Kh., Julien F., Жуков А. Е., Устинов В. М. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 1. С. 119.

## On the possibility of single-photon conduction in a nanocell with a colloidal quantum dot

N. D. Zhukov<sup>1</sup>, M. V. Gavrikov<sup>1,2</sup>, and A. G. Rokakh<sup>2</sup>

<sup>1</sup> NPP Volga Limited Liability Company  
101 Prospekt im. 50 let Oktyabrya, office 31, Saratov, 410033, Russia

<sup>2</sup> Saratov State University  
83 Astrakhanskaya st., Saratov, 410012, Russia

Received May 31, 2022

*In quantum-sized particles of semiconductors CdSe, PbS, HgSe, InSb, a high, up to two orders of magnitude, photoconductivity for interband transitions of nonequilibrium carriers is observed, due to the removal or weakening of the blocking by the Coulomb limitation and the single-electron current. Under the size quantization conditions, the observed resonant current peaks are nullified or shifted towards lower energies. The energy minimum of the quanta recorded in this case is approximately 100 meV. The results obtained can be used in uncooled IR detectors, including single-photon ones.*

**Keywords:** colloidal quantum dot, quantum size particle, size quantization, one-electron current, one-photon process, interband and intraband transitions, photoconductivity, Coulomb limitation.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-5-32-37

### REFERENCES

1. V. Yu. Panevin, A. N. Sofronov, and L. E. Vorobyov, *Physics and Technology of Semiconductors* **47** (12), 1599 (2013).
2. E. Finkman, S. Maimon, V. Immer et al., *Physica E* **7**, 139 (2000).
3. A. Iacovo, C. Venettacci, L. Colace, L. Scopa, and S. Foglia, *Scientific Reports* **6**, 37913 (2016).
4. A. Gorodetsky, I. T. Leite, E. U. Rafailov et al., *Appl. Phys. Lett.* **119**, 111102 (2021).
5. P. Senellart, G. Solomon, and A. White, *Nature Nanotechnology* **12**, 1026 (2017).
6. B. Sanguinetti, E. Amri, and F. Richou, *Photonics* **63** (3), 56 (2017).
7. N. D. Zhukov, M. V. Gavrikov, and D. V. Kryl'skii, *Technical Physics Letters* **46** (9), 881 (2020).
8. N. D. Zhukov and M. V. Gavrikov, *Technical Physics Letters* **48** (8), 18 (2022).
9. J. Cui, Y. E. Panfil, S. Koley et al., *Acc. Chem. Res.* **54**, 1178 (2021).
10. N. D. Zhukov, I. T. Yagudin, N. P. Abanshin, and D. S. Mosiyash. *Technical Physics Letters* **46** (11), 1088 (2020).
11. M. V. Gavrikov, E. G. Glukhovskoy, N. D. Zhukov, and I. T. Yagudin. Application for invention 2021123783. <https://new.fips.ru/registers-doc-iew/fips>
12. N. D. Zhukov, T. D. Smirnova, A. A. Khazanov, O. Yu. Tsvetkova, and S. N. Shtykov, *Semiconductors* **55** (12), 1203 (2021).
13. N. D. Zhukov, O. Yu. Tsvetkova, M. V. Gavrikov, A. G. Rokach, T. D. Smirnova, and S. N. Shtykov, *Semiconductors* **56** (4), 401 (2022).
14. N. D. Zhukov, M. V. Gavrikov, and S. N. Shtykov, *Semiconductors* **56** (4), 269 (2022).
15. I. A. Gorbachev, S. N. Shtykov, G. Brezesinski, and E. G. Glukhovskoy, *Bionanoscience* **7**, 686 (2017).
16. N. D. Zhukov and M. V. Gavrikov, *International Research Journal*, No. 8 (110), 19 (2021).
17. <http://xumuk.ru/encyklopedia>
18. A. N. Akimov, A. E. Klimov, S. V. Morozov, S. P. Suprun, V. S. Epov, A. V. Ikonnikov, M. A. Fadeev, and V. V. Rumyantsev, *Semiconductors* **50** (12), 1713 (2016).
19. L. E. Vorobyov, V. Yu. Panevin, N. K. Fedosov, D. A. Firsov, V. A. Shalygin, S. Hanna, A. Seilmeier, Kh. Moumanis, F. Julien, A. E. Zhukov, and V. M. Ustinov, *Solid State Physics* **46** (1), 119 (2004).