

Электронный транспорт через нанокристаллы тетраэдрической формы CdTe/CdSeР. В. Захаров^{1,2, a} В. В. Шорохов^{1,3} А. С. Трифонов^{2,3,4} Р. Б. Васильев^{5,6}¹ *Физический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*² *Институт ядерной физики имени Скобелева, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*³ *Центр квантовых технологий МГУ имени М. В. Ломоносова. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*⁴ *Институт радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН. Россия, 125009, Москва, ул. Моховая, д. 11, стр. 7.*⁵ *Факультет наук о материалах, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*⁶ *Химический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

Статья поступила 27.03.2018, принята к публикации 10.05.2018.

Разработана квазиодномерная аналитическая модель электронного переноса в системе игла сканирующего туннельного микроскопа, нанокристалл тетрапода CdTe/CdSe, кристаллическая подложка. На основе разработанной модели исследовано влияние концентрации носителей заряда в тетраподе, его зонной структуры, геометрии и пространственной ориентации относительно подложки на вольт-амперные характеристики. Путем численного моделирования определены основные классы вольт-амперных характеристик, которые могут быть измерены в эксперименте. Определенные таким образом классы вольт-амперных характеристик непосредственно связаны с пространственной ориентацией тетраподов и их размерами. На основе сделанной классификации вольт-амперных характеристик из массива ранее измеренных характеристик выделены те, которые соответствуют транспорту электронов через тетрапод с иглы сканирующего туннельного микроскопа в подложку. Путем сопоставления численно рассчитанных характеристик с экспериментальными характеристиками определены параметры разработанной модели, которые дают наилучшее совпадение.

Ключевые слова: тетраподы, нанокристаллы, туннельный эффект, электронный транспорт, вольт-амперная характеристика.

УДК: 538.9. PACS: 73.63.Bd, 73.40.Gk, 68.37.Ef.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые нанокристаллы с характерными размерами от единиц до нескольких десятков нанометров, сложным пространственным строением и атомным составом обладают достаточно необычными размерно-зависимыми оптическими и электрическими свойствами, которые определяются эффектами туннелирования электронов и размерного квантования электронного энергетического спектра [1–5]. Высококачественные нанокристаллы с атомной структурой близкой к идеальной получают методами коллоидной химии [6–11]. Полупроводниковые нанокристаллы могут быть использованы в качестве функционального материала для элементов наноэлектроники и фотовольтаики и для создания метаматериалов [12–14].

Одним из интересных классов полупроводниковых наноструктур являются разветвленные наночастицы, например тетраподы [15, 16], октаподы [17] и гиперразветвленные наночастицы [18]. Среди работ по таким нанокристаллам большой научный интерес проявляется к изучению свойств электрической проводимости разветвленных нанокристаллов-тетраподов как теоретическими, так и экспериментальными методами [16, 19–21]. Наночастицы с формой тетрапода состоят из четырех лучей, соединенных под тетраэдрическим углом $\phi = 100^\circ - 110^\circ$ в центральной точке. Тетраподы могут как иметь однородный химический состав, так и состоять из нескольких различных областей. Отличительной особенностью таких

нанокристаллов является высокое отношение числа поверхностных атомов к полному их числу ($> 20\%$). Благодаря своей форме и большому числу поверхностных атомов тетраподы могут быть использованы для построения оптоэлектронных устройств, например солнечных батарей [13, 22], светоизлучающих диодов и одноэлектронных устройств с несколькими активными зарядовыми центрами [19].

Одним из способов экспериментальной характеристики нанокристаллов тетраподов является исследование свойств их электрической проводимости. Для этой цели экспериментально измеряются вольт-амперные характеристики (ВАХ) одиночных наночастиц, иммобилизованных на поверхности проводящей подложки с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [21]. Ранее таким способом были экспериментально изучены одиночные наночастицы-тетраподы CdTe и CdTe/CdSe [20] на поверхности золота и титана [21]. По результатам этих работ остался открытым вопрос, как по результатам СТМ спектроскопии идентифицировать кристаллы тетраподов на поверхности проводящей подложки. По этой причине теоретическое изучение переноса электрического заряда через одиночные наночастицы представляет как фундаментальный, так и большой практический интерес [19, 23, 24].

В работе разработана квазиодномерная модель электронного переноса через одиночные кристаллы нанотетраподов CdTe/CdSe и с помощью численного расчета исследованы свойства их электрической проводимости.

^a E-mail: zakharov.rv14@physics.msu.ru

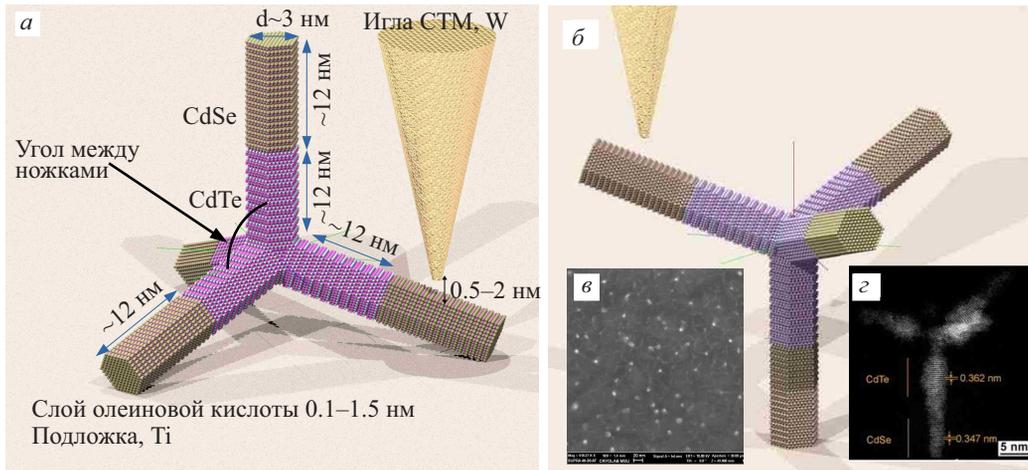


Рис. 1. *a* — Пространственная структура модельного идеального тетрапода CdTe/CdSe на поверхности кристаллической подложки. Тетрапод ориентирован ножкой вверх. В правом верхнем углу схематично изображено острие металлической иглы СТМ; *б* — пространственная структура модельного идеального тетрапода CdTe/CdSe на поверхности кристаллической подложки. Тетрапод ориентирован ножкой вниз. В левом верхнем углу схематично изображено острие металлической иглы СТМ; *в* — изображение реальных тетраподов CdTe/CdSe на кристаллической подложке, полученное сканирующим электронным микроскопом; *г* — изображение реального тетрапода CdTe/CdSe, полученного с помощью просвечивающего электронного микроскопа

1. МОДЕЛЬ РАССМАТРИВАЕМОЙ СИСТЕМЫ

Для исследования свойств электрической проводимости одиночных нанокристаллов тетраподов CdTe/CdSe разработана физическая модель, в состав которой входят следующие составные части: проводящая подложка, монослой олеиновой кислоты, нанокристалл тетрапода CdTe/CdSe, вакуумный туннельный барьер и игла СТМ. На рис. 1, *a* представлена пространственная структура модельного идеального тетрапода CdTe/CdSe, расположенного на поверхности твердотельной подложки. На рис. 2, *б, в* приведены полученные в эксперименте изображения тетраподов со сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов [20]. Подробно система рассмотрена в приложении 1.

Основная часть модельных расчетов была проведена при модельной температуре $T = 300$ К. Для расчета некоторых вольт-амперных кривых была использована модельная температура, близкая к абсолютному нулю, $T = 0$ К, для того, чтобы лучше отобразить микроструктуру токовых ступенек ВАХ.

В данной работе использовалось феноменологическое квазиклассическое приближение, в котором электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне рассматривались как некоторая жидкость. В таком приближении электронная или дырочная плотность может меняться и перераспределяться под действием внешнего электрического поля в объеме тетрапода на любую долю элементарного заряда. Под таким перераспределением подразумевается поляризационное и вероятностное перераспределение заряда соответствующих носителей, для которых выполняется условие нормировки на полный заряд

$$\int_V \rho_e(\mathbf{r})dV = Q_e, \quad \int_V \rho_p(\mathbf{r})dV = Q_p. \quad (1)$$

Такой подход позволяет использовать квазиклассические уравнения переноса для определения равновесного распределения электронной плотности внутри объема

тетрапода в зависимости от приложенного внешнего электрического поля.

Для определения начального распределения электронной и дырочной плотности была сделана оценка концентрации собственных носителей заряда, электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Оценка концентрации носителей была сделана по формуле

$$n_e = \int_{E_c}^{\infty} f(E, T) \frac{dN}{dE} dE, \quad (2)$$

$$n_p = \int_{-\infty}^{E_v} f(-E, T) \frac{dN}{dE} dE,$$

где E_c и E_v — дно зоны проводимости и потолок валентной зоны соответственно, $f(E, T)$ — функция распределения Ферми, dN/dE — плотность состояний. Концентрацией несобственных носителей заряда в данной работе мы пренебрегли.

На рис. 2 приведена зонная диаграмма структуры, при этом ось z все время направлена вдоль одной из ножек тетрапода, т. е. имеет изгиб в центре. Из-за этого в центре тетрапода есть излом профиля диаграммы (т. к. проекция поля меняется при повороте ножки). Зона проводимости у CdTe выше, чем у CdSe, поэтому внутри тетрапода образуется второй барьер. При достаточно большом напряжении он исчезает и это влияет на вольт-амперные характеристики тетрапода.

Изменение концентрации свободных носителей заряда (дырок и электронов) при некотором внешнем поле E описывается следующими самосогласованными уравнениями [25–27]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \mu_n \left(E \frac{\partial n}{\partial z} + n \frac{\partial E}{\partial z} \right) + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + G_n - \frac{n - n_0}{t_n}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\mu_p \left(E \frac{\partial p}{\partial z} + n \frac{\partial E}{\partial z} \right) + D_p \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} + G_p - \frac{p - p_0}{t_p},$$

где n и p — концентрации электронов и дырок, μ_n и μ_p — их подвижности, D_n и D_p — их коэффици-

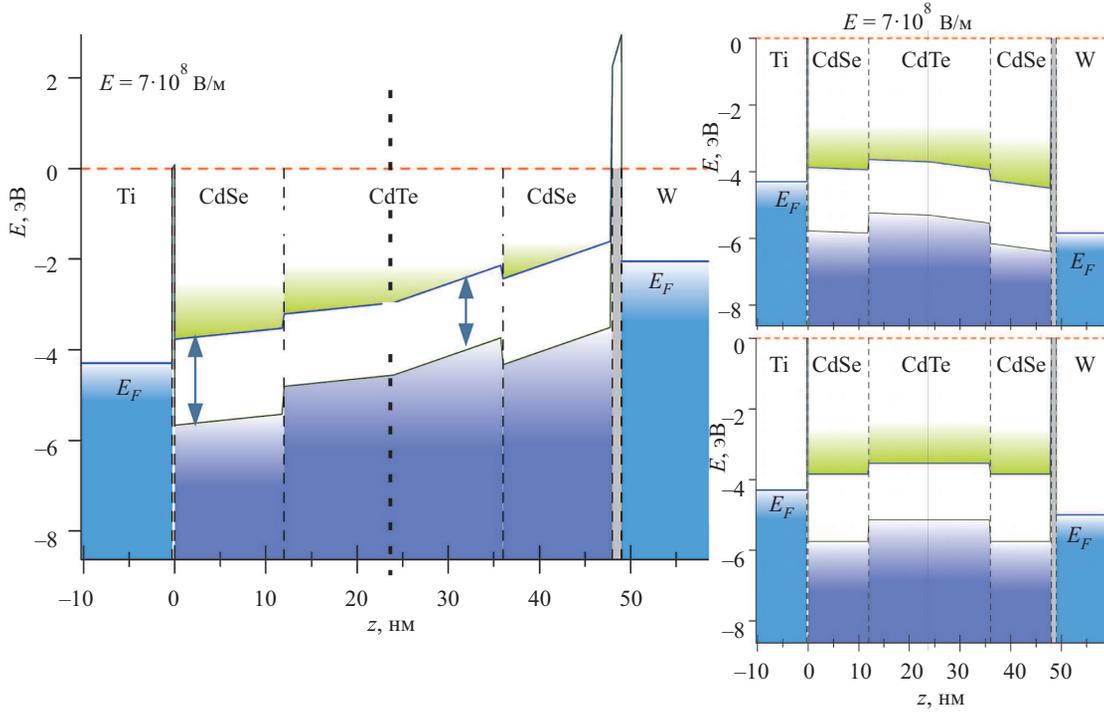


Рис. 2. Зонная диаграмма: слева при положительном внешнем поле, справа при обратной полярности, справа снизу при поле = 0

енты диффузии, G_n и G_p — коэффициенты рождения, t_n и t_p — характерные времена рекомбинации.

Будем считать, что процесс переноса электронов баллистический. Как дальнейшее уточнение модели может быть использование модели релаксации носителей за счет процессов рассеяния.

Расчет коэффициентов прозрачности потенциальной структуры тетрапода производился методом матрицы переноса [28]:

$$\begin{pmatrix} \Psi_{j+1}^+ \\ \Psi_{j+1}^- \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \alpha_j & 1 - \alpha_j \\ 1 - \alpha_j & 1 + \alpha_j \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} e^{i(k_j - k_{j+1})\Delta z} & 0 \\ 0 & e^{-i(k_j - k_{j+1})\Delta z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_j^+ \\ \Psi_j^- \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где $\alpha_j = \frac{k_j}{k_{j+1}}$, $k_j = \sqrt{\frac{2m_j^*(E_{el} - U_j)}{\hbar^2}}$, а m_j^* — эффективная масса электрона. Вероятность прохождения структуры тетрапода (прозрачность) — отношение проходящего и прошедшего потоков, $T = \frac{j_N}{j_0} = \frac{k_N |\Psi_N^+|^2}{k_0 |\Psi_0^+|^2}$.

Туннельная проводимость рассчитывалась по формуле Ландауэра (следующей из формулы Тсу—Есаки при постоянной плотности поперечных мод [29]):

$$G = \frac{2e^2}{h} \frac{dn_{\perp}}{dE} \int_{-\infty}^{\infty} T(\varepsilon) (f(\varepsilon) - f(\varepsilon + eV_T)) d\varepsilon, \quad (5)$$

где $\frac{dn_{\perp}}{dE}$ — плотность поперечно квантованных мод, $f(\varepsilon)$ — распределение Ферми—Дирака для соответствующей температуры, $T(\varepsilon)$ — прозрачность структуры. Ток ищется численным интегрированием проводимости, учитывая $I(V_T = 0) = 0$.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Возмущение поля носителями заряда

Если задано некоторое внешнее поле E и известны текущие концентрации электронов (n) и дырок (p), то для расчета эффективного поля, в котором находятся подвижные носители заряда, необходимо решить уравнение Пуассона $\epsilon \epsilon_0 \Delta \varphi = (n - p)e$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды. Приближенно считая ножку тетрапода цилиндрической радиуса R , можно перейти к квазиодномерному распределению электрического поля. Направим ось z вдоль ножки. Тогда потенциал в точке z_0 от элемента толщины h (вдоль оси z) в точке z_i , т. е. на расстоянии $\Delta z_i = |z_0 - z_i|$:

$$\varphi_0^i(\Delta z_i, h, r) = \int_0^h dh \int_0^R dr \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho_i(r) \cdot 2\pi\Delta z_i r}{\sqrt{r^2 + \Delta z_i^2}}, \quad (6)$$

где ρ — объемная плотность заряда (Кл/м³). Считая, что заряд тетрапода равномерно распределен по поперечному сечению ножки, вклад в электрическое поле в точке z_0 от элемента толщиной h , находящегося в точке z_i есть

$$\Delta E(\Delta z_i) = -\frac{2\pi\rho}{4\pi\epsilon_0} \left(\left(\sqrt{(\Delta z_i + h)^2 + R^2} - \Delta z_i - h \right) - \left(\sqrt{\Delta z_i^2 + R^2} - \Delta z_i \right) \right). \quad (7)$$

Результирующий вектор напряженности электрического поля в элементе z_0 :

$$E(z_0) = \sum_{i=1}^n \Delta E(\Delta z_i) \cdot \text{sign}(z_0 - z_i). \quad (8)$$

Рассматриваемый тетрапод состоит из четырех ножек. Поле от своей ножки можно рассчитать в одномерной модели, описанной выше, а проекцию поля

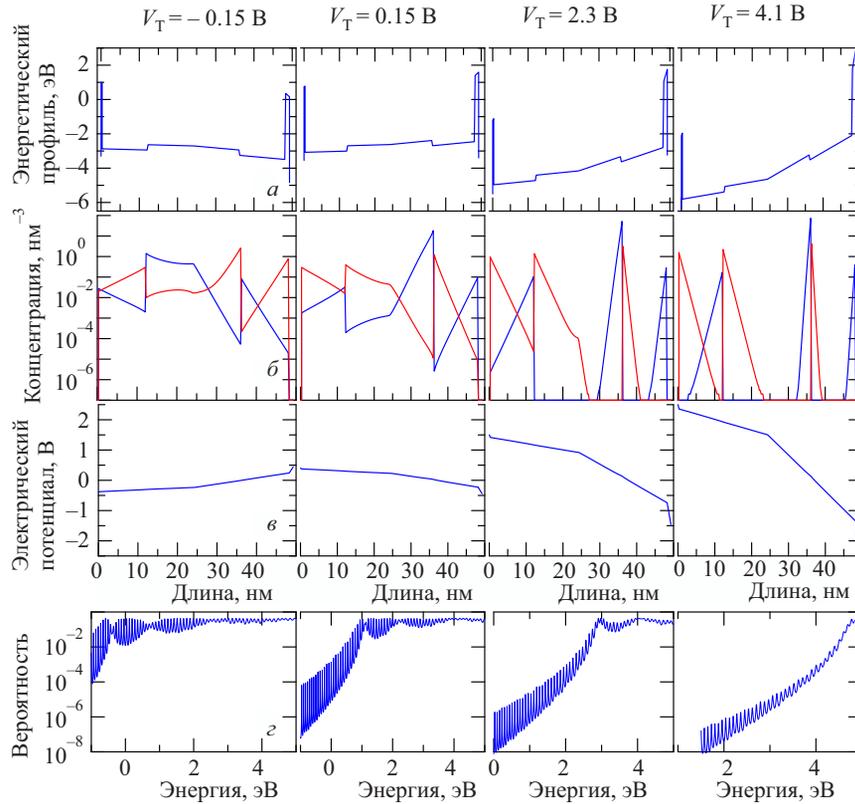


Рис. 3. Зависимости (а) эффективного потенциала, (б) концентраций дырок (синий) и электронов (красный), (в) электрического потенциала от координаты вдоль тетрапода (эта ось искривлена и идет вдоль одной из трех ножек, а затем по центральной ножке), (г) вероятности туннелирования через тетрапод от энергии электрона при четырех разностях потенциалов: -1.5 В, 0.15 В, 2.3 В и 4.1 В

на ось z на определенной ножке от другой ножки будем рассчитывать, считая элементы другой ножки точечными зарядами. Так как углы ножек с поверхностью малы $\alpha = (4^\circ - 19^\circ)$, то поле от других ножек на определенной будет мало и неточность такого расчета несущественна.

2.2. Туннельный ток

Для расчета электрического тока через тетрапод на первом этапе задавалась величина напряженности внешнего электрического поля E_0 . Для решения уравнения (3) использовалась явная разностная схема. Самосогласованное поле рассчитывалось в соответствии с методом, описанном в разд. 2.1. Далее путем рекуррентной процедуры определялось стационарное распределение носителей заряда путем сравнения распределения носителей на последовательных шагах расчета. На основе стационарного распределения электрического заряда в тетрапode вычислялся эффективный электрический потенциал вдоль оси системы.

Установившиеся концентрации носителей при некоторых внешних полях, эффективный профиль энергии и вклад электрического поля показаны на рис. 3, а, б, в. Так как концентрации и профили поля одинаковы в 3 ножках прилегающих к подложке в силу симметрии, то все профили изображены вдоль оси z с перегибом в центре тетрапода (т.е. ось z проходит через ось симметрии одной из ножек, прилегающих к подложке и через ось симметрии верхней ножки). Видно, что носители заряда скапливаются в основном у границ зон. Но концентрации носителей в рассматриваемой структуре 10^{17} см^{-3} не вносят существенных измене-

ний в электрический потенциал. При концентрациях, увеличенных в 100 раз, будут появляться существенные искажения в профиле потенциала.

По эффективному профилю потенциала по методу матрицы переноса (4) считалась прозрачность структуры $T(\varepsilon)$ для разных энергий электрона. Шаг по энергии динамически менялся, так как зависимость $T(\varepsilon)$ нелинейна и имеет резонансные пики. Как только относительное изменение T на некотором шаге превышало 20%, энергия бралась равной энергии на предыдущем шаге, шаг по энергии уменьшался в 2 раза, если относительное изменение было меньше 5% шаг по энергии увеличивался в 2 раза. Далее по формуле Ландауэра (5) численным интегрированием считался ток. Для повышения точности расчетов вблизи резонансов $T(\varepsilon)$ был разработан метод, описанный в разд. 2.3.

Для оценки изменения концентрации носителей заряда внутри тетрапода в процессе их переноса необходимо оценить плотность поперечных квантованных мод (см. приложение 1), которые находятся между химическими потенциалами подложки и иглы СТМ. Кроме того, для оценки возможности накопления носителей заряда внутри тетрапода будем исходить из идеальности внутренней структуры тетрапода, т.е. отсутствия дефектов кристаллической решетки и примесей. Число таких мод и прозрачности барьеров позволяют оценить поток входящих и уходящих электронов. Полное число состояний внутри тетрапода можно оценить как

$$n = \frac{2m^*SeV_T}{\pi\hbar^2} \sum_{n_{\perp}} \Delta n_{\parallel}(n_{\perp}, V_T), \quad (9)$$

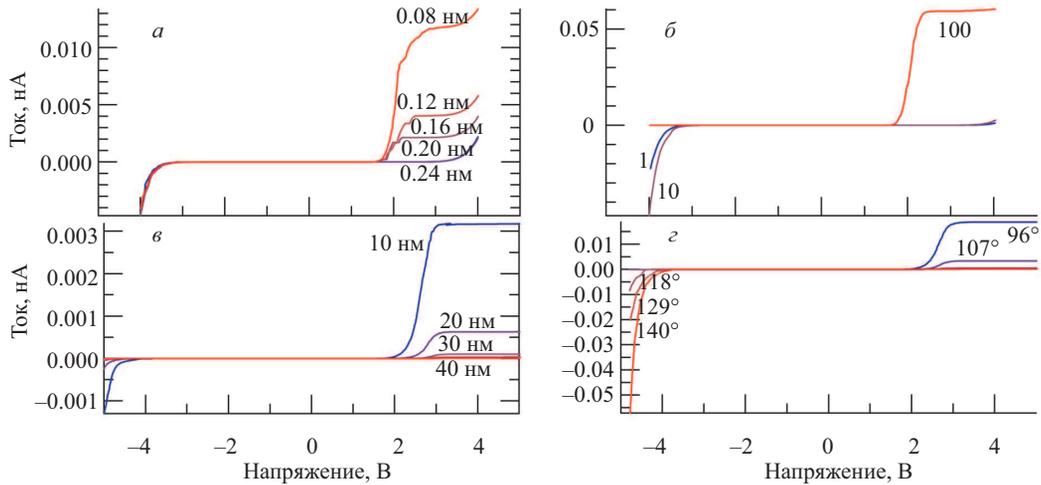


Рис. 4. Зависимости тока от напряжения, при изменении различных параметров (синий — первый предел, красный — второй предел): *a* — зависимость от толщины олеиновой кислоты в диапазоне от 0.24 нм до 0.08 нм с шагом 0.04 нм; *b* — зависимость от концентрации, увеличенной в 1, 10, 100 раз; *c* — зависимость от длины центральной части CdTe: от 10 нм до 40 нм с шагом 10 нм; *c* — зависимость от угла между ножками от 96° до 140° с шагом 11° при $T = 0$ К

что при напряжении 1 В дает оценку на общее число состояний носителей заряда в диапазоне энергии от дна зоны проводимости до химического потенциала подложки или иглы СТМ $n \sim 200$.

2.3. Учет резонансного поведения прозрачности.

На графиках вероятности прохождения T от энергии электронов E (рис. 3, *z*) виден излом — при этой энергии электроны проходят над барьером CdTe. Также наблюдаются периодичные узкие пики, достигающие до 1, аппроксимируемые формулой Брейта—Вигнера в случае структуры с одной или двумя квантовыми ямами [30, 31]. Они связаны с квазистационарными состояниями, которые образуются за счет резонансных состояний электронов между туннельными барьерами подложки и иглы СТМ. Считая распределение Ферми—Дирака примерно постоянным вблизи пика, можно получить аналитическое выражение интеграла (5) вблизи пиков

$$\int_{E_{\text{peak}} - \delta E}^{E_{\text{peak}} + \delta E} T(E) dE = \frac{2}{\sqrt{k}} \arctan \sqrt{k} \delta E. \quad (10)$$

Как видно на рис. 3, *z*, численный расчет пиков $T(\varepsilon)$ даже с динамическим шагом не доводит их до 1, так как они крайне узкие. Поведение пиков T описывается формулой Брейта—Вигнера $T(\varepsilon) = \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (\varepsilon - \varepsilon_{\text{peak}})^2}$. В областях, где T становилась сильно нелинейной (шаг по энергии сильно уменьшался), возможно существование пика. Для точной идентификации пика строилась зависимость $\ln T$ от $\ln(\varepsilon - \varepsilon_{\text{peak}})$ при $T \ll 1$. Если эта зависимость линейна и рассчитанный по МНК коэффициент равен -2 ± 0.1 , то это действительно резонанс прозрачности. Большинство кандидатов на пики удовлетворяли этому условию, а для остальных рассчитанный по МНК коэффициент существенно отличался от 2.

Было обнаружено, что пики прозрачности дают наиболее существенный вклад в проводимость, то есть ток появляется преимущественно за счет резонансного туннелирования между подложкой и иглой СТМ.

Основной сложностью при рассмотрении такой структуры является то, что используется квазиодномерный метод расчета прозрачности потенциальной структуры тетрапода, который не предусматривает включение в такой расчет точки разветвления. Квазиодномерная модель тетрапода с 3 ножками рассмотрена в приложении 3.

2.4. Анализ вольт-амперных характеристик и сравнение с экспериментом

Ток был рассчитан теоретически и измерен экспериментально в системе, модель которой описана в разд. 2 и показана схематично на рис. 2, включающей подложку, слой олеиновой кислоты, тетрапод и иглу СТМ.

На всех расчетных графиках (рис. 4) присутствует ступенька, появляющаяся при напряжении 2–6 В как в прямом, так и в обратном направлении, длиной ~ 0.5 –1 В (при этом происходит резкий спад дифференциальной проводимости). При этом как после, так и до ступеньки происходит быстрое нелинейное возрастание тока. При сильном увеличении масштаба можно заметить небольшие ступенчатые скачки тока, которые появляются из-за резонансного туннелирования электронов.

Величина барьера олеиновой кислоты влияет на положение ступеньки (причем чем меньше барьер, тем раньше появится). Аналогично установлено, что толщина вакуумного барьера также влияет на положение ступеньки в обратном направлении.

На графике (рис. 4, *b*) проверялось влияние концентрации внутренних носителей на вид графиков ВАХ. Было установлено, что только при увеличении концентраций носителей до 10^{19} см^{-3} график существенно меняет вид. Тетраподы, с которыми проводились эксперименты не были специально допированы и концентрации свободных носителей заряда в них, не превышали 10^{17} см^{-3} .

Длина части ножек CdTe (варьируемая в диапазоне 10–50 нм) слабо влияет на форму ВАХ (рис. 4, *в*), но существенно изменяет амплитуду тока.

В идеальном тетрапode угол тетраэдрический, но из-за действия электростатического поля ножки тетрапода

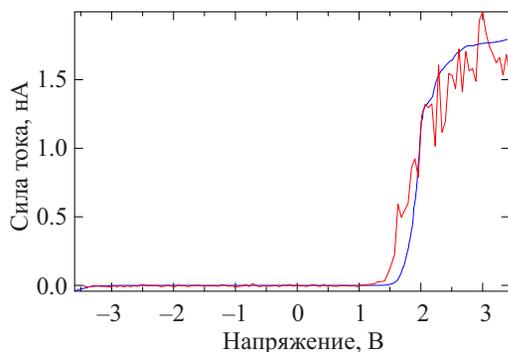


Рис. 5. Рассчитанная (синяя) и измеренная в сканирующем туннельном микроскопе (красная) вольт-амперные характеристики. Параметры расчета: туннельный зазор между иглой сканирующего туннельного микроскопа и тетраподом 1 нм, толщина олеиновой кислоты 0.28 нм, длины ножек тетрапода CdSe/CdTe/CdSe 12/24/12 нм, концентрации в CdSe электронов 10^{17} см^{-3} , дырок 10^{16} см^{-3} , в CdTe электронов 10^{17} см^{-3} , дырок $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Параметры измерения: туннельное напряжение 300 мВ, туннельный ток 0.2 нА

могут прогибаться [32]. Обнаружено, что угол между ножками тетрапода CdSe/CdTe влияет на симметрию ВАХ (рис. 4, з). При углах, близких к 90° , проводимость при положительном поле на много порядков выше. При 130° ВАХ почти симметричен. Симметрия графиков также зависит от толщины барьеров, но не сильно.

Было проведено сравнение рассчитанных ВАХ с экспериментальными результатами, полученными ранее [21]. На рис. 5 представлены измеренная и рассчитанная ВАХ для случая положения иглы точно над верхней ножкой при параметрах, указанных в подписи к рисунку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе разработана квазиодномерная модель транспорта электронов через нанокристаллы тетраподов CdSe/CdTe. На основе разработанной модели проведено исследование зависимости свойств электрической проводимости нанокристаллов тетраподов CdTe/CdSe от их геометрических параметров (длины и радиуса ножек, тетраэдрического угла), концентрации носителей заряда, пространственной ориентации относительно кристаллической подложки и ширины олеинового и вакуумного туннельных барьеров.

Установлено, что в нормальных условиях, которые соответствуют реальному эксперименту, концентрация носителей заряда в тетрапode почти не оказывают влияния на форму зависимости электрической проводимости от приложенного напряжения смещения. Тем не менее увеличение концентрации носителей заряда в 100 раз по сравнению с нормальной уже существенно изменяет форму зависимости электрической проводимости от приложенного напряжения, что определяется появлением дополнительных кулоновских барьеров в местах скопления носителей заряда.

Выявлено, что величина тетраэдрического угла является определяющей для симметрии вольт-амперных характеристик. При угле между ножками, близком к $\phi = 90^\circ$, токи при одном напряжении будут на несколько порядков больше токов при обратном напряжении.

При низких температурах вольт-амперные характеристики нанокристалла тетрапода CdTe/CdSe содержат большое количество малых токовых ступенек на разных масштабах напряжений смещения, наличие которых определяется дополнительными отражениями на гетеропереходах, возле которых образуются дополнительные локальные туннельные барьеры и потенциальные ямы.

Характерной особенностью для вольт-амперных характеристик тетраподов CdTe/CdSe является наличие крупномасштабной токовой ступеньки в области положительных напряжений смещения от 2 до 5 В. При напряжениях смещения больше этого порогового значения ток практически перестает возрастать на промежутке порядка 0.5 – 1 В. Определяющим фактором в положении такой ступеньки является ширина туннельных барьеров, образованных олеиновой кислотой на поверхности подложки и вакуумного промежутка между иглой СТМ и нанокристаллом тетрапода. Данная ступенька может быть использована для однозначной идентификации нанокристаллов тетраподов на подложках при их исследовании методами сканирующей туннельной микроскопии. Среди большого числа ранее измеренных вольт-амперных характеристик нанокристаллов тетраподов CdTe/CdSe методами СТМ удалось обнаружить большое количество экспериментальных кривых с такими характерными ступеньками.

Полученные путем численного расчета вольт-амперные характеристики с хорошей степенью точности согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Работа выполнена при равной финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-52-12031 ННИО_а) и Российского научного фонда (грант № 16-12-00072).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Talapin D. V., Lee J.-S., Kovalenko M. V., Shevchenko E. V. // Chem. Rev. 2010. **110**. P. 389.
2. Lan X., Masala S., Sargent E. H. // Nature Materials. 2014. **13**. P. 233.
3. Hetsch F., Zhao N., Kershaw S. V., Rogach A. L. // Materials Today 2013. **16**. P. 312.
4. Shirasaki Y., Supran G. J., Bawendi M. G., Bulovic V. // Nature Photonics. 2013. **7**. P. 13.
5. Vasiliev R. B., Dirin D. N., Gaskov A. M. // Russian Chemical Reviews 2011. **80**. C. 1139.
6. Manna L., Scher E. C., Alivisatos A. P. // J. of the Am. Chem. Soc. 2000. **122**. P. 12700.
7. Kuno M., Ahmad O., Protasenko V. et al. // Chemistry of Materials. 2006. **18**. P. 5722.
8. Ithurria S., Dubertret B. // J. of the Am. Chem. Soc. 2008. **130**. P. 16504.
9. Ithurria S. et al. // Nature Materials. 2011. **10**. P. 936.
10. Schlenskaya N. N. et al. // Chemistry of Materials. 2017. **29**. P. 579.
11. Vasiliev R. B. et al. // 2018. Chemistry of Materials.
12. Huynh W. U., Peng X., Alivisatos A. P. // Proc. Electrochem. Soc. 1999. **99**. P. 11.
13. Sun B., Marx E., Greenham N. C. Nano Letters. 2003. **3**. P. 961.
14. Wang H. et al. // J. of Mater. Chem. 2012. **22**. P. 12532.
15. Manna L., Milliron D. J., Meisel A. et al. // Nature Materials. 2003. **2**. P. 382.
16. Milliron D. J. et al. // Nature. 2004. **430**. P. 190.

17. *Deka S. et al. // Nano Letters. 2010. 10. P. 3770.*
18. *Kanaras A. G., Sönnichsen C., Liu H., Alivisatos A. P. // Nano Letters. 2005. 5. P. 2164.*
19. *Cui Y., Banin U., Björk M. T., Alivisatos A. P. // Nano Letters. 2005. 5. P. 1519.*
20. *Vasiliev R. B. et al. // J. of Mater. Res. 2011. 26. P. 1621.*
21. *Trifonov A. et al. // Radioengineering 2013. 35. P. 40.*
22. *Gur I., Fromer N. A., Alivisatos A. P. // J. of Phys. Chem. B. 2006. 110. P. 25543.*
23. *Steinberg H. et al. // Nano Letters. 2009. 9. P. 3671.*
24. *Steinberg H. et al. // Nano Letters. 2010. 10. P. 2416. PMID: 20507148.*
25. *Canali C., Nava F., Ottaviani G., Paorici C. // Solid State Commun. 1972. 11. P. 105.*
26. *Sattler K. Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots. Handbook of Nanophysics CRC Press, 2010.*
27. *Sze S. Physics of Semiconductor Devices. Wiley-Interscience publication John Wiley, Sons, 1981.*
28. *Harwit A., Harris J. S., Kapitulnik A. // J. of Appl. Phys. 1986. 60. P. 3211.*
29. *Tsu R., Esaki L. // Appl. Phys. Lett. 1973. 22. P. 562.*
30. *Liu H. // Superlattices and Microstructures 1987. 3. P. 379.*
31. *Jonson M., Grincwajg A. // Appl. Phys. Lett. 1987. 51. P. 1729.*
32. *Fang L. et al. // J. of Chem. Phys. 2007. 127.*
33. *Yamada S. // J. of the Phys. Soc. Japan. 1960. 15. P. 1940.*

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

1. Подробное описание исследуемой системы

В качестве подложки в экспериментах [21] были использованы проводящие золотые и титановые подложки. В предложенной модели учет материала подложки осуществлен с помощью модельного параметра — положения уровня Ферми $E_{F,sub}$ и плотности электронных состояний ρ_{el} у поверхности. Модельные значения положений уровней Ферми этих материалов были определены из табличных данных $E_{F,Au} = 4.3$ эВ и $E_{F,Ti} = 3.95$ эВ.

Монослой олеиновой кислоты создает туннельный барьер между подложкой и тетраподом. Пространственная ширина такого туннельного барьера в предложенной модели равна толщине монослоя олеиновой кислоты, а энергетическая высота определяется как разность положением LUMO плотноупакованного молекулярного слоя и уровня ферми металла. В проведенных экспериментах [21] монослой олеиновой кислоты был необходим для удержания кристаллов тетраподов на поверхности подложки в атмосфере. Модельными параметрами монослоя олеиновой кислоты были выбраны: ширина монослоя L_A и величина относительной диэлектрической проницаемости ϵ_A . Для величины относительной диэлектрической проницаемости были взяты табличные данные $\epsilon_A = 2.46$. Определенное таким образом значение диэлектрической проницаемости необходимо для учета эффекта поляризации молекул кислоты во внешнем электрическом поле, создаваемом иглой СТМ. Ширина монослоя олеиновой кислоты в расчетах варьировалась в диапазоне $L_A = 0.1 - 1.5$ нм.

В данной работе изучались тетраподы с гетеропереходом, центральная часть которых состоит из соединения CdTe и имеет кристаллическую структуру типа вюрцита, а окончания ножек состоят из соединения CdSe и имеют структуру сфалерита. Геометрические

характеристики нанокристалла тетрапода CdTe/CdSe существенно зависят от способа его синтеза и условий роста. Среди его основных характеристик можно выделить: тетраэдрический угол между ножками ϕ , радиус ножек R , полную длину ножек L , длину составных частей ножки тетрапода L_{CdTe} и L_{CdSe} , для которых выполняется условие

$$L = L_{CdTe} + L_{CdSe}. \quad (11)$$

Полная модельная длина ножек варьировалась в диапазоне $L = 20 - 150$ нм. В качестве базового значения в данной работе длина составных частей была принята равной $L_{CdTe} = L_{CdSe} = 12$ нм, что соответствует реальной экспериментальной ситуации [15, 16, 20, 33]. Также в работе были исследованы свойства электрической проводимости тетраподов CdTe/CdSe в зависимости от их ориентации относительно подложки. Были рассмотрены 3 возможные ориентации: тетрапод опирается на три ножки, повернут и стоит на двух ножках, перевернут и стоит на одной ножке. Стоит отметить, что для первых двух случаев ножки тетрапода, контактирующие с подложкой, эквивалентны друг другу относительно поворота вокруг оси третьего и второго порядка перпендикулярной подложке соответственно, что было учтено в численном расчете ВАХ.

В общем случае радиус ножек может плавно меняться от центра тетрапода до окончания ножек, что требует задания определения функции $R(z)$, где z — координата вдоль оси ножки тетрапода. В данной работе изменение радиуса вдоль ножки не учитывалось и радиус ножки считался одинаковым по всей ее длине, но при этом мог быть изменен как модельный параметр. Диапазон значений радиуса ножек тетрапода был определен как $R = 1.0 - 3$ нм. Возможны и более сложные геометрические конфигурации кристаллов нанокристаллов тетраподов, вызванные механическим стрессом, в которых их ножки могут быть изогнуты [32]. Такая изогнутость неизбежно приведет к усложнению формы эффективного потенциала, в котором двигаются электроны, в тетраподо.

Между иглой СТМ и тетраподом образуется второй туннельный барьер, ширина этого барьера определяется режимом работы сканирующего туннельного микроскопа и может составлять $L_{vacuum} = 0.5 - 3$ нм. Высота этого туннельного барьера определяется положением уровня Ферми иглы СТМ относительно континуума.

Для тетрапода с полной длиной одной ножки $L = 24$ нм и диаметром $d = 3$ нм, объем ножки можно оценить как $V \approx 1.7 \cdot 10^{-19}$ см³. В табл. 1 представлены оценки на число состояний в единице объема, полученные на основе выражения (2). Для приведенных оценок плотности состояний на единицу объема получается около 1.4 электрона на концевую половинку ножки тетрапода. В центральной части тетрапода с учетом четырех ножек при таких размерах находится около трех электронов. Под электронной жидкостью и столь малыми значениями числа электронов мы подразумеваем поляризационный заряд внутри тетрапода, связанный с соответствующими носителями. Для концентрации плотности заряда на единицу длины можно сделать следующую оценку:

$$\frac{dN_e}{dz} = 0.001 \text{ нм}^{-1}. \quad (12)$$

Табл. 1. Оценка числа электронных и дырочных состояний на единицу объема dN_e/dV и dN_p/dV и на единицу длины ножки dN_e/dz и dN_p/dz для различных частей тетрапода CdSe/CdTe

Части тетрапода	dN_e/dV	dN_p/dV	dN_e/dz	dN_p/dz
CdSe	$10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}$	$10^{17}-5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$	$0.001-0.01 \text{ нм}^{-1}$	$0.001-0.005 \text{ нм}^{-1}$
CdTe	$10^{17}-5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$	$10^{17}-5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$	$0.001-0.005 \text{ нм}^{-1}$	$0.001-0.005 \text{ нм}^{-1}$

Табл. 2. Эффективная масса (m^*), подвижность электронов и дырок (μ) и относительная диэлектрическая проницаемость в различных частях тетрапода CdTe/CdSe

Части тетрапода	m_e^*	m_p^*	μ_e	μ_p	ϵ
CdSe	$0.13m_e$	$0.45m_e$	$620 \text{ см}^2 \cdot (\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$	$14 \text{ см}^2 \cdot (\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$	10
CdTe	$0.13m_e$	$0.35m_e$	$1200 \text{ см}^2 \cdot (\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$	$50 \text{ см}^2 \cdot (\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$	10
Олеиновая кислота					2.34

Для численных расчетов нами было использовано суммарное количество электронного заряда в тетраподе $Q_e = 1e-3e$.

2. Оценка плотности состояний

Плотность поперечных квантованных мод без учета вырождения по спину может быть оценена на основе двухмерного прямоугольного потенциального ящика с площадью основания S , равной площади поперечного сечения ножки тетрапода. Оценочная плотность поперечных квантованных мод тетрапода

$$\frac{dn_{\perp}}{dE} = \frac{2m^*S}{\pi\hbar^2}, \quad (13)$$

где m^* — эффективная масса электронов. Число поперечно квантованных мод, которые находятся между химическими потенциалами подложки и иглы СТМ на один вольт приложенного напряжения смещения, можно оценить как

$$\frac{\Delta n_{\perp}}{\Delta V_T} = \frac{dn_{\perp}}{dE} e = \frac{2m^*Se}{\pi\hbar^2}. \quad (14)$$

Для тетрапода, поперечный размер ножки которого равен 4 нм, эта величина составляет $\Delta n_{\perp} \sim 5 \text{ V}^{-1}$.

Число продольных состояний, которые находятся в диапазоне от энергии поперечно-квантованной моды до химического потенциала иглы СТМ или подложки, на каждой поперечно-квантованной моде с учетом спина может быть также оценена из модели потенциального ящика как

$$\Delta n_{\parallel}(n_{\perp}, V_T) = \Theta(E_{n_{\perp}} + eV_T - E_c) \times \frac{2L}{\hbar\pi} \sqrt{2m^*(E_{n_{\perp}} + \eta eV_T - E_c)}, \quad (15)$$

где $\Theta(\dots)$ — функция Хевисайда, E_c — дно зоны проводимости ножки тетрапода, которое, конечно же, разное для различных ее частей, но для оценки можно взять некоторую усредненную характеристику. η — коэффициент деления напряжения, который определяется геометрией тетрапода и туннельных барьеров и положением дна зоны проводимости внутри тетрапода. Число продольных состояний на одной поперечной моде в диапазоне напряжений 1 В для одной ножки тетрапода с характерной длиной 50 нм составляет $\Delta n_{\parallel} \sim 40$.

3. Учет реальной геометрии тетрапода

Далее рассмотрим квазиодномерную модель тетрапода с 3 ножками. Обозначим точку разветвления как z_b . Пусть слева от этой точки находятся 2 ножки тетрапода, которые далее будут обозначать индексами $(l, 1)$ и $(l, 2)$, а ножку справа — r .

Поскольку в реальном эксперименте будет работать закон Кирхгофа для суммы токов в точке разветвления, то следует ожидать, что плотность токов вероятности в точке разветвления тоже должна удовлетворять аналогу закона Кирхгофа

$$j_{l,1}(z_b) + j_{l,2}(z_b) = j_r(z_b). \quad (16)$$

Это уравнение будет выполняться, если потребовать непрерывности первой производной волновой функции слева и справа в виде

$$\left. \frac{\partial \Psi_{l,1}(z)}{\partial z} \right|_{z=z_b} + \left. \frac{\partial \Psi_{l,2}(z)}{\partial z} \right|_{z=z_b} = \left. \frac{\partial \Psi_r(z)}{\partial z} \right|_{z=z_b}. \quad (17)$$

Поскольку тетрапод, как предполагается, имеет симметричную структуру, то должно выполняться условие

$$\left. \frac{\partial \Psi_{l,1}(z)}{\partial z} \right|_{z=z_b} = \left. \frac{\partial \Psi_{l,2}(z)}{\partial z} \right|_{z=z_b} = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial \Psi_r(z)}{\partial z} \right|_{z=z_b}. \quad (18)$$

Распределение плотности вероятности должно быть непрерывно в точке разветвления, поскольку нет физических причин, которые могли бы привести к образованию ее скачка. Следовательно, волновая функция также должна меняться непрерывным образом. Из этого следует, что волновая функция должна удовлетворять следующему условию:

$$\Psi_{l,1}(z)|_{z=z_b} = \Psi_{l,2}(z)|_{z=z_b} = \frac{1}{2} \Psi_r(z)|_{z=z_b}. \quad (19)$$

Используя все вышесказанное, граничные условия для перехода из левой ножки тетрапода с индексом «1» в правую ножку можно записать в матричной форме

$$\begin{pmatrix} \Psi_r^+(z_b) \\ \Psi_r^-(z_b) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{k_r + k_{l,1}}{k_r} & \frac{k_r - k_{l,1}}{k_r} \\ \frac{k_r - k_{l,1}}{k_r} & \frac{k_r + k_{l,1}}{k_r} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_{l,1}^+(z_b) \\ \Psi_{l,1}^-(z_b) \end{pmatrix}. \quad (20)$$

Если обозначить вероятность прохождения через ножку с индексом «1» как T_1 , через ножку с индексом «2» как — T_2 , а вероятность отражения — как R , условие нормировки записывается следующим образом

$$T_1 + T_2 + R = 1. \quad (21)$$

Определяя эти вероятности стандартным образом как отношение входящего и выходящего потоков, можно считать вероятность прохождения такой структуры, равной $2T_1$.

Для процесса в обратном направлении аналогичное условие нормировки вероятностей записывается как

$$\mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2 + T = 1. \quad (22)$$

The Transport of Electrons through Tetrapod-Shaped CdTe/CdSe Nanocrystals

R. V. Zakharov^{1,2,a}, V. V. Shorokhov^{1,5}, A. S. Trifonov^{2,5,6}, R. B. Vasiliev^{3,4}

¹*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.*

²*Scobel'syn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.*

³*Faculty of Materials Science, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.*

⁴*Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.*

⁵*Quantum technology centre, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.*

⁶*Kotel'nikov Institute of Radioengineering and Electronics, (IRE RAS). Moscow 125009, Russia.*

E-mail: ^azakharov.rv14@physics.msu.ru.

A quasi-one-dimensional model was developed for the transport of electrons in the scanning tunneling microscope needle–CdTe/CdSe tetrapod-shaped nanocrystal system. This model was used as a basis to study the effect of the concentration of charge carriers in the tetrapod and its energy band structure, the geometry, and the spatial orientation with respect to the substrate on the voltage–current characteristics. The major classes of voltage–current characteristics that could be experimentally measured were determined by numerical modeling. The thus-determined classes of voltage–current characteristics were immediately related with the spatial orientation and sizes of tetrapods. This classification of voltage–current characteristics was used to separate the voltage–current characteristics, which corresponded to the transport of electrons from the scanning microscope needle through the tetrapod into the substrate, from the array of previously measured characteristics. The numerically calculated and experimental characteristics were compared with each other to determine the best-fit parameters of this model.

Keywords: tetrapods, nanocrystals, tunnel effect, electron transport, voltage–current characteristic.

PACS: 73.63.Bd, 73.40.Gk, 68.37.Ef.

Received 27 March 2018.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2018. **73**, No. 6. Pp. 659–668.

Сведения об авторах

1. Захаров Роман Викторович — студент; e-mail: zakharov.rv14@physics.msu.ru.
2. Шорохов Владислав Владимирович — канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: v.shorokhov@gmail.com.
3. Трифонов Артем Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: artem73@gmail.com.
4. Васильев Роман Борисович — канд. хим. наук, доцент; e-mail: romvas@inorg.chem.msu.ru.