

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Электропроводность массива квантовых точек

К.В. Рейх

Массивы квантовых точек (QD), т.е. полупроводниковых наночастиц с типичными размерами 3–10 нм, перестали быть объектом только научных исследований и стали использоваться в электронных приборах. Привлекательность квантовых точек определяется в основном их оптическими свойствами, зависящими от размера QD. В обзоре рассмотрены электронные свойства таких массивов. Во многом эти свойства наследуют свойства объёмных полупроводников, но в ряде случаев существенно отличаются из-за дискретности размеров и специфического беспорядка в массиве: различия по размерам и расстоянию между QD, а также количеству доноров. В частности, переход металл–диэлектрик в таких массивах происходит при намного большей концентрации доноров, нежели в объёмном материале, а характер прыжковой проводимости в диэлектрической фазе существенно зависит от типа беспорядка, эффектов квантового конфайнмента, кулоновской блокады, интеграла перекрытия между точками.

Ключевые слова: квантовые точки, нанокристаллы, квантовый конфайнмент, электронный транспорт, переход металл–диэлектрик, кулоновское взаимодействие, кулоновская блокада

PACS numbers: 71.30.+h, 72.10.–d, 72.15.Rn, 72.20.Ee, 72.80.Ng,
73.21.La, 73.22.–f, 73.23.Hk, 73.40.Gk, 81.07.Bc

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.08.038649>

Содержание

1. Введение (1062).
 2. Получение массива квантовых точек (1064).
 3. Модель и основные параметры квантовой точки (1066).
 - 3.1. Кинетическая энергия. 3.2. Электростатическая энергия.
 - 3.3. Условия применимости модели.
 4. Массив квантовых точек (1067).
 - 4.1. Диэлектрическая постоянная. 4.2. Интеграл перекрытия.
 - 4.3. Беспорядок в массиве квантовых точек. 4.4. Плотность состояний. 4.5. Локализационная длина.
 5. Переход металл–диэлектрик (1074).
 - 5.1. Геометрический беспорядок в массиве квантовых точек.
 - 5.2. Легированный массив квантовых точек.
 6. Диэлектрическая фаза (1076).
 - 6.1. Температурная зависимость проводимости. 6.2. Легированные массивы квантовых точек. 6.3. Распределение заряда в полевом транзисторе. 6.4. Беспорядок по размерам и по расстояниям между квантовыми точками. 6.5. Проводимость в полевом транзисторе. 6.6. Легирование с поверхности.
 7. Заключение (1082).
- Список литературы (1083).

1. Введение

Предлагаемый читателю обзор посвящён рассмотрению современных подходов к описанию проводимости массивов квантовых точек (QD) — полупроводниковых наночастиц с типичными размерами D менее 10 нм.

Не ослабевающий в течение последних десятилетий интерес к этим объектам связан с возможностью варьирования оптических свойств QD путём изменения размеров, наряду с относительно простой технологией их промышленного производства [1]. Именно спектральная зависимость оптического поглощения от размера QD первоначально инициировала исследование этих объектов и была продемонстрирована на разных полупроводниковых материалах, в том числе в кремниевых QD [2].

Квантовые точки "появились на сцене" более 40 лет назад, когда их оптические свойства были впервые описаны экспериментально [3, 4]. Теоретическое объяснение наблюдаемых оптических эффектов появилось практически сразу [5]. Сегодня, несмотря на уже многолетние исследования и достигнутые результаты, эта область физики переживает расцвет. Новыми направлениями применений QD стали солнечные батареи [6], светодиоды [7, 8], биомаркеры [9], источники и приёмники инфракрасного излучения [10, 11]. Прогресс в исследовании оптических свойств QD изложен в целом ряде обзоров [9, 12–14]. Нельзя не отметить, что дисплеи на основе QD перестали быть предметом разработок [15] и производятся компанией Samsung (Южная Корея).

В то же время для многих применений в оптоэлектронных устройствах существенными являются не только оптические свойства, но и электропроводность массива квантовых точек. В частности, коэффициент полезного

К.В. Рейх. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
ул. Политехническая 26, 194021 Санкт-Петербург,
Российская Федерация
E-mail: Reich@mail.ioffe.ru

Статья поступила 4 июля 2019 г.,
после доработки 25 августа 2019 г.

действия солнечных элементов на основе квантовых точек ограничен подвижностью дырок и электронов [16]. Однако электропроводность массива QD изучена значительно меньше.

Если для анализа оптических свойств вполне можно ограничиться рассмотрением одной квантовой точки, то для описания электронных свойств необходимо рассматривать их совокупность — массив QD. Именно в этом с физической точки зрения заключается сегодняшняя проблема исследования электропроводности массива QD.

Стоит отметить, что электронные свойства отдельных наночастиц были широко исследованы в последние 20 лет. Например, было показано, что принципиальным элементом электронного транспорта через наночастицу является кулоновская блокада [17]. Этот классический эффект учитывает тот простой факт, что дополнительный электрон может быть добавлен в наночастицу, только если его энергии достаточно для преодоления кулоновского отталкивания от других электронов. Логическим продолжением явилось рассмотрение двух наночастиц [18] и, наконец, массива наночастиц. Анализ электронного транспорта в массиве металлических наночастиц представлен в обзорах [19, 20]. По сравнению с металлическими наночастицами в массиве полупроводниковых QD существенную роль играет эффект квантового конфайнмента, за счёт которого кинетическая энергия электронов в таких точках квантуется. Энергия квантования может быть существенно больше энергии кулоновской блокады. Кроме того, количество электронов в таких точках может варьироваться в широком диапазоне и достигать 50 электронов на квантовую точку [21].

Далее мы сосредоточимся на анализе недавно полученных результатов исследования проводимости массива полупроводниковых QD, при этом рассмотрим в основном теоретические результаты; экспериментальные данные отражены в обзорах [22–24].

В настоящем обзоре рассматриваются два типа массивов QD. В первом случае квантовые точки отделены друг от друга лигандами, покрывающими их поверхность (рис. 1а). Очевидно, что для увеличения проводимости массива необходимо уменьшать расстояние между точками s , т.е. уменьшать длину этих лигандов [25]. В пределе можно избавиться от лигандов и эпитаксиально

срастить QD с друг другом так, что они будут касаться своими гранями [26–28]. Это приводит нас ко второму случаю — массивов квантовых точек с соприкасающимися гранями, которые имеют типичный размер $\rho \sim 1$ нм (рис. 1б). Очевидно, что увеличение области контактов приводит к возрастанию проводимости массива, но к исчезновению его уникальных оптических свойств.

Как и в случае объёмного полупроводника, для того чтобы изменить проводящие свойства, необходимо ввести электроны в полупроводниковые QD, в противном случае они представляют собой диэлектрик. Легирование квантовых точек является в этой области основной проблемой [29], которая была решена совсем недавно. Этим объясняются некоторые трудности при сопоставлении развитой теории с ограниченным числом экспериментальных данных.

Индуктировать электроны в зоне проводимости квантовых точек удалось несколькими путями. Во-первых, удалось провести легирование QD в широком диапазоне концентраций [21]. Во-вторых, возможно индуцировать электроны с помощью эффекта поля, т.е. создать полевой транзистор с квантовыми точками [30–32]. В-третьих, для индуцирования достаточно большого количества электронов в QD возможно использовать электрохимический способ — ионную жидкость [33].

В разделе 2 обзора более детально обсуждается роль лигандов, трудности легирования QD и методы измерения проводимости массивов.

Очевидно, что свойства массива QD определяются свойствами отдельных квантовых точек. Поэтому в разделе 3 рассматривается отдельная QD. С точки зрения транспортных свойств массива QD важны две энергетические величины: кулоновская энергия E_C , необходимая для переноса одного элементарного заряда на квантовую точку, связанная с кулоновской блокадой, и величина кванта кинетической энергии электрона в таких точках Δ . В основном мы сосредоточимся на случае, когда $\Delta \gg E_C$, поскольку именно в этом случае свойства массива QD существенно отличаются от свойств массива металлических точек.

Параметры массива могут существенно отличаться от параметров отдельной QD. Так, диэлектрическая проницаемость отдельной квантовой точки κ_{QD} может быть существенно выше диэлектрической проницаемости всего массива κ . Наиболее существенным и принципиальным отличием массива от отдельной QD является появление беспорядка. QD могут отличаться друг от друга по размерам, числу доноров в каждой точке, по расстоянию s между соседями. Из-за этого плотность состояний в массиве $g(\varepsilon)$ и положение уровня Ферми ε_F существенно отличаются от таковых в отдельной QD. Как правило, беспорядок приводит к локализации электронов в квантовых точках, когда разброс энергетических уровней в системе γ больше интеграла перекрытия t между QD. В разделе 4 обсуждаются указанные параметры массива QD.

Когда $t \simeq \gamma$, в массиве QD происходит переход из диэлектрического состояния в металлическое. До настоящего времени возможность такого перехода вызывает сомнения у ряда исследователей [34]. Мы рассмотрим условия для такого перехода при наличии беспорядка по размерам и расстоянию между QD, когда электроны в массиве индуцируются за счёт эффекта поля в структуре полевого транзистора.

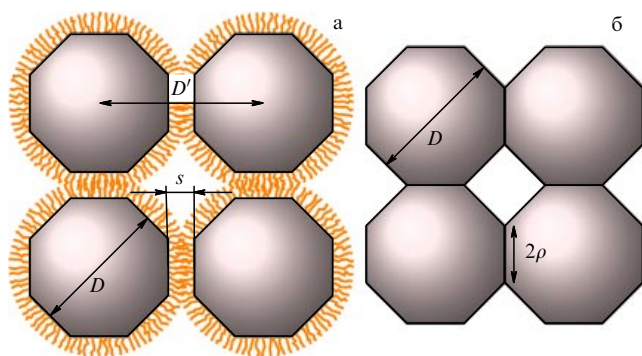


Рис. 1. Схематичное изображение массивов квантовых точек. (а) QD с типичным размером $D \sim 10$ нм, из-за лигандов QD находятся на расстоянии $s \sim 1$ нм, при этом расстояние между центрами точек $D' = D + s$. (б) QD без лигандов касаются своими гранями с типичным размером $\rho \sim 1$ нм.

Для легированных массивов QD эти условия существенно изменяются, так как появляется дополнительный тип беспорядка, связанный с вариацией числа доноров от точки к точке. Известно, что в объёмном полупроводнике с диэлектрической проницаемостью κ_{QD} и эффективной электронной массой m переход происходит при концентрации доноров $na_{\text{B}}^3 = 0,02$ [35], где $a_{\text{B}} = \hbar^2 \kappa_{\text{QD}} / me^2$ — боровский радиус (здесь и далее используется система единиц СГС). Для касающихся гранями легированных QD с концентрацией доноров n возможно наблюдение перехода диэлектрик – металл при критическом размере грани ρ_{c} [21]

$$n\rho_{\text{c}}^3 \simeq 1. \quad (1)$$

Отсюда видно, что при $\rho_{\text{c}} \sim 1$ нм уровень легирования должен быть огромным: $n \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Такого перехода пока наблюдать не удалось, однако вблизи перехода экспериментально наблюдается характерный скейлинг проводимости [36], сходный с ситуацией в объёмных материалах. Детали перехода диэлектрик – металл в массиве полупроводниковых кристаллов изложены в разделе 5 обзора.

Из-за отмеченного эффекта кулоновской блокады даже массив металлических наночастиц, как правило, является диэлектриком, т.е. его проводимость G экспоненциально падает с температурой T [37]. Поэтому неудивительно, что в большинстве случаев массив легированных полупроводниковых QD является диэлектриком, его проводимость следует закону

$$G \propto \exp\left(-\left(\frac{E_0}{kT}\right)^p\right), \quad (2)$$

где коэффициенты E_0 и p определяются транспортным механизмом, который, в свою очередь, зависит от параметров массива и температурного интервала.

Например, в массиве легированных QD при низких температурах, как правило, наблюдается закон Эфроса – Шкловского (ES): показатель степенной зависимости $p = 1/2$, при высоких температурах — активационный транспорт, $p = 1$, при промежуточных температурах — моттовский транспорт, $p = 1/4$ (рис. 2).

В полевом транзисторе проводимость (и подвижность) также существенно зависят от числа индуцированных электронов. В таком устройстве мы уделим особое внимание влиянию на электропроводность беспорядка по расстоянию между QD. Мы обсудим особенности, связанные с электрохимическим способом легирования. Как и в объёмных полупроводниках, такой процесс аналогичен легированию с поверхности [41]. Интересно, что в случае электрохимического легирования можно наблюдать зависимость (2) с показателем экспоненты $p = 2/3$ (см. рис. 2, случай $p = 2/3$), которой нет общепризнанного объяснения. Указанные вопросы рассмотрены в разделе 6 обзора.

Переходя к изложению перечисленных разделов обзора, отметим, что мы будем говорить об электронном транспорте в массиве QD, хотя все выводы применимы и для дырочного транспорта.

2. Получение массива квантовых точек

Технология выращивания QD рассмотрена в целом ряде обзоров [22, 42–45]. В данном разделе изложены основные представления о получении массивов QD и проиллюстрированы сложности легирования таких материалов, а также возможные способы преодоления этих трудностей.

Большая часть исследуемых сегодня QD получена в жидкой фазе из соединений типа A_2B_6 и A_3B_5 . Как правило, при этом процессе прекурсор (соль A) быстро вводится в сильно нагретый растворитель с соединением B . При последующем охлаждении образуются квантовые точки [46]. Важно отметить, что для такого процесса необходимо присутствие в растворе органических поверхностно-активных веществ — лигандов, которые присоединяются к растущим QD и препятствуют их агрегации. Подчёркнём, что именно лиганды регулируют кинетику роста QD. Данная технология широко развита и позволяет вырастить квантовые точки любой формы и размеров [45]. Кроме того, лиганды позволяют уменьшить количество поверхностных состояний в QD, которые существенно затрудняют процессы электронного транспорта.

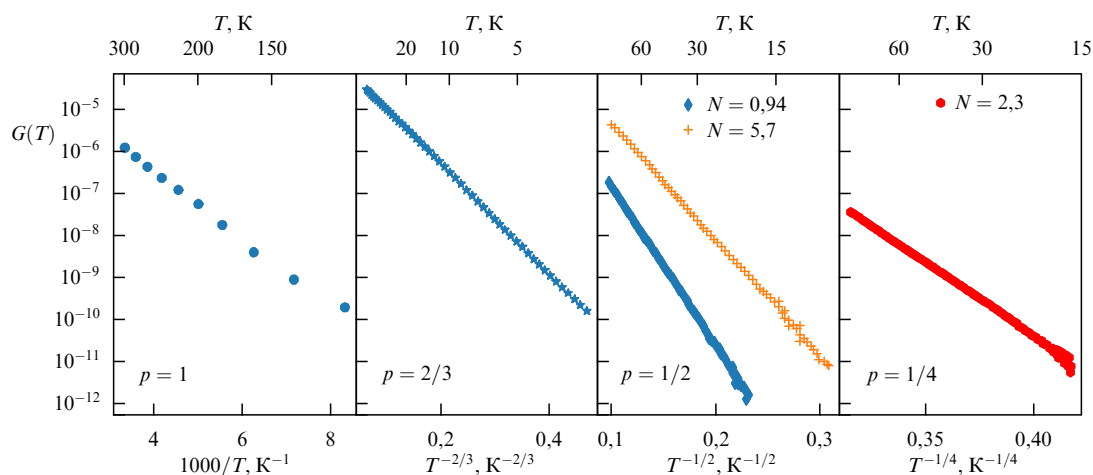


Рис. 2. Примеры типичных экспериментальных зависимостей проводимости массива QD от температуры $G(T)$. Данные для активационной зависимости с показателем степени $p = 1$ взяты из работы [38], данные для $p = 2/3$ — из работы [39]. Зависимости ES $p = 1/2$ и Мотта $p = 1/4$ приведены из работы [40]. Во всех случаях экспериментальные данные спрямляются в координатах $\ln G - T^{-p}$.

Недостатки этого метода вытекают из его достоинств. С одной стороны, поверхность полученных QD покрыта лигандами и, следовательно, расстояние между соседними квантовыми точками s достаточно большое, что, как отмечалось выше, препятствует электронному транспорту. Эта проблема может быть частично решена, если после синтеза QD химически заменить лиганды на более короткие. Такой метод приводит к повышению проводимости системы [22].

С другой стороны, таким методом сложно получить сильно легированные QD. При температуре синтеза около 300 °С кристаллы проходят "самоочистку" [29], при котором примеси выходят на поверхность. Этот недостаток частично можно преодолеть, если донорами являются сами лиганды на поверхности [47, 48].

Для достижения высокой степени легирования QD при кристаллизации из жидкой фазы предлагается и ряд иных подходов [49], однако достичь высокой степени легирования (десяток доноров на квантовую точку) до настоящего времени не удалось.

Другой подход состоит в получении QD из газовой фазы. Этот метод предполагает использование низкотемпературной плазмы [50]. Электроны в такой плазме имеют температуру около 10^4 К, столкновение электронов с молекулами приводит к эффективной диссоциации и ионизации газа-прекурсора. Образованные ионы и радикалы формируют наночастицы. Хотя электронная температура велика, температура образованных частиц достаточно мала. Добавление в газовую фазу компонентов, являющихся донорами, позволяет достичь высоких концентраций доноров в QD. Причина состоит в том, что низкая температура QD недостаточна для диффузии доноров на поверхность [51].

Достижению высокой концентрации электронов в объёме квантовых точек могут препятствовать поверхностные состояния, концентрация которых в QD велика [8]. Поэтому среднее число глубоких поверхностных состояний, которые могут захватить электроны из зоны проводимости, должно быть существенно меньше, чем среднее число доноров в QD. Развитие технологии направлено на снижение концентрации поверхностных состояний. Так, использование неорганических лигандов позволило снизить плотность глубоких поверхностных состояний на порядок, до 10^{10} см $^{-2}$ эВ $^{-1}$ [52, 53]. Технологический прогресс позволяет надеяться на решение этой проблемы, и далее в теоретическом анализе мы не будем рассматривать эффекты, связанные с поверхностными состояниями.

Следующим этапом создания массива QD является их осаждение на подложку. При этом упорядочение массива может происходить несколькими путями, и одни и те же QD могут упаковываться в одномерные, двумерные или трёхмерные структуры [54] в зависимости от условий осаждения. Квантовые точки, покрытые лигандами, могут создавать двумерные сверхрешётки [44, 55], как это схематично показано на рис. 1а.

Основная задача состоит в обеспечении высокой проводимости получаемого массива в целом. В случае, если QD имеют правильную огранку, одним из способов увеличения проводимости является удаление лигандов с поверхности QD. Такой способ получения "чистой" поверхности граней и реализации непосредственного контакта между гранями QD позволяет создавать сверхрешётки касающихся точек [26, 56–58], как это схематично показано на рис. 1б.

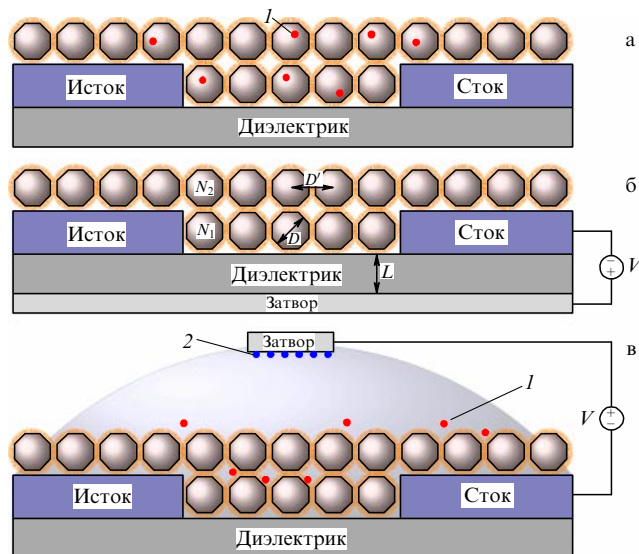


Рис. 3. Различные конфигурации массива QD для измерения проводимости. Во всех трёх случаях массив расположен на подложке с контактами стока и истока. (а) Легированный массив QD. Красными точками 1 показаны доноры. (б) Полевой транзистор. При приложении напряжения V электроны аккумулируются в первых двух слоях QD, ближайших к затвору. Среднее число электронов в первом и втором слое обозначено как N_1 и N_2 . (в) Полевой транзистор с использованием ионной жидкости (электролита) в качестве подзатворного диэлектрика. При приложении напряжения V отрицательные ионы дрейфуют к затвору (синие точки 2), положительные ионы дрейфуют к массиву QD (красные точки 1) и в массиве QD индуцируются электроны.

Очевидно, что получение упорядоченной решётки из QD — сложная технологическая задача. Обычно при осаждении объёмных массивов (плёнок) QD создают случайную плотную упаковку [59].

Далее в теоретических расчётах мы будем подразумевать, что квантовые точки упорядочиваются в кубическую решётку, при этом математические выкладки существенно упрощаются. Важно, однако, отметить, что изменение типа решётки не влияет на полученные выводы и приводит только к незначительному изменению коэффициентов в формулах.

Измерение проводимости массива QD можно проводить в трёх различных конфигурациях.

Для массива легированных QD можно использовать самую простую конфигурацию (рис. 3а): достаточно расположить массив на подложке и нанести контакты стока и истока. Отметим, что, как будет показано ниже, легирование QD вносит неустраняемый беспорядок.

Для нелегированного массива QD необходимо индуцировать электроны, что можно реализовать за счёт эффекта поля в структуре полевого транзистора (рис. 3б). При этом, как будет показано, электроны индуцируются только в первых двух слоях, близких к затвору.

Индуцировать электроны как в массиве QD, так и в тонких плёнках [60] возможно также за счёт ионной жидкости [33, 61], которая состоит из равного числа положительных (катионов) и отрицательных (анионов) ионов. При приложении к затвору напряжения V (рис. 3в) при комнатной температуре анионы из ионной жидкости дрейфуют к затвору, в то время как катионы — к массиву QD, проникая в глубину массива, тем самым нейтрализуя индуцированный заряд электронов в массиве. Заме-

тим, что речь идёт только о незначительной доле дополнительных ионов вблизи поверхности, в целом в каждой области жидкости положительные ионы уравновешены отрицательными ионами. Измерение электропроводности осуществляется при температурах ниже комнатной, когда ионная жидкость замораживается и не проводит. Таким образом, использование ионной жидкости по своему действию аналогично легированию с поверхности [41]. Система с ионной жидкостью в качестве диэлектрика позволяет индуцировать в QD намного большее число электронов, что является существенным преимуществом по сравнению с традиционной структурой полевого транзистора. При этом ионы, в отличие от доноров, могут перераспределяться от точки к точке, уменьшая соответствующий беспорядок.

3. Модель и основные параметры квантовой точки

Зонная структура отдельной наночастицы наследует свойства зонной структуры материала, из которого она сделана, и может быть достаточно сложной. В частности, важную роль может играть спин-орбитальное и кристаллическое расщепление. Тем не менее, в отличие от оптических эффектов, влияние этих факторов на электронный транспорт в эксперименте до настоящего времени не было обнаружено. Поэтому в излагаемой ниже теории мы будем рассматривать только простую параболическую модель зонной структуры QD.

В данном разделе мы сосредоточимся на отдельной QD и рассмотрим основные энергетические параметры модели: кинетическую энергию электрона E_Q и энергию, необходимую для добавления одного электрона к нейтральной квантовой точке E_c , которая называется энергией зарядки.

3.1. Кинетическая энергия

В зоне проводимости квантовых точек вследствие их малых размеров возможные значения кинетической энергии электронов E_Q квантуются (рис. 4).

В рассматриваемой модели мы также предполагаем, что QD представляют собой сферы с диаметром D , а волновая функция на границе поверхности квантовой точки близка к нулю из-за большой величины работы выхода ϕ .

С учётом сделанных предположений кинетическую энергию N -го электрона, добавленного в QD, в простой зонной модели можно записать в виде

$$E_Q(N) = \frac{\hbar^2}{mD^2} \begin{cases} 0, & N = 0 \\ 19,74, & N = 1, 2 \quad (1s) \\ 40,38, & 3 \leq N \leq 8 \quad (1p) \\ \dots \end{cases} \quad (3)$$

Отсюда следует, что первые два электрона, добавленные в QD, заполняют уровень 1s, следующие шесть электронов — уровень 1p. Для простоты можно считать, что энергетический зазор между квантовыми уровнями одинаковый и равен $\Delta = E_Q(3) - E_Q(2) \simeq 20\hbar^2/mD^2$.

Отметим, что формула (3) справедлива в приближении эффективной массы, когда $\Delta \ll E_g$, E_g — ширина запрещённой зоны полупроводника. В противном случае необходимо использовать другое приближение: уровни расположены эквидистантно с энергетическим зазором $\Delta \simeq \hbar^2 c/D$, где $c \simeq 10^8$ см с⁻¹ [13].

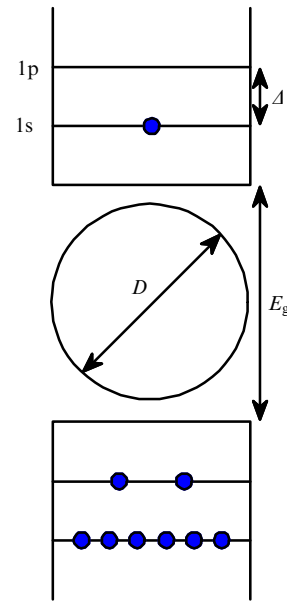


Рис. 4. Уровни энергии в сферической квантовой точке в простой параболической модели. Зона проводимости и валентная зона в объёмном полупроводнике разделены запрещённой зоной E_g . За счёт малого диаметра квантовой точки D уровни кинетической энергии в QD квантуются согласно (3). Первый уровень квантования обозначен 1s, следующий 1p. Энергетический зазор между всеми квантовыми уровнями Δ незначительно варьируется от уровня к уровню.

При больших числах заполнения N величина E_Q становится равной энергии Ферми $E_F = (3\pi^2)^{1/3} \hbar^2 n^{2/3}/2m$, где $n = 6N/\pi D^3$ — концентрация электронов в квантовой точке. В этом случае для оценки будет использоваться выражение $E_Q \simeq E_F \simeq N^{2/3} \Delta$, которое даже при $N = 1$ даёт хорошее приближение. При этом длина волны электрона на уровне Ферми λ_F связана с волновым вектором k_F и концентрацией электронов следующим образом: $\lambda_F \sim k_F^{-1} \sim n^{-1/3}$.

При $N \gg 1$ количество электронов в QD можно измерить по оптическому поглощению. Действительно, при малых N возможны оптические переходы с занятого уровня 1s на уровень 1p. Энергия этого перехода равна Δ , однако для $N \gg a_B/D$ в оптике можно наблюдать плазмонное поглощение на частоте $\omega_p \sim \sqrt{Ne^2/\kappa_Q D m D^3}$. Переход между двумя режимами экспериментально наблюдался в [62] и происходит, когда $\hbar\omega_p$ становится сравнимой с величиной Δ .

3.2. Электростатическая энергия

Рассмотрим теперь энергию, необходимую для изменения заряда квантовой точки.

Расчёт этой энергии достаточно сложен, если доноры в QD располагаются случайным образом. Однако существует простое приближение, работающее до тех пор, пока диэлектрическая постоянная QD κ_{QD} существенно больше средней диэлектрической постоянной κ всего массива QD в целом, т.е. $\kappa_{QD} \gg \kappa$.

Большая величина κ_{QD} подразумевает, что любой внутренний заряд q полностью компенсируется диэлектрическим откликом QD, что приводит к перераспределению большей части заряда $q(\kappa_{QD} - \kappa)/\kappa_{QD} \simeq q$ на поверхность QD. В этом смысле для расчёта кулоновского взаимодействия каждую QD можно рассматривать как

Таблица. Основные параметры массива квантовых точек

QD	a_B , нм	Δ , эВ	κ	E_c , мэВ	Δ/E_c	t , мэВ
Si	2,0	0,2	3,1	87,7	2,3	1,4
CdSe	4,4	0,5	2,8	97,1	5,1	3,4
PbS	98,2	0,1	68,7	6,3	16	0,7

металлический шар. В частности, энергия QD с зарядом q равна $qe^2/\kappa D$, что аналогично приближению постоянного взаимодействия [63].

В этом приближении энергия, необходимая для добавления одного электрона к нейтральной квантовой точке, равна

$$E_c = \frac{e^2}{\kappa D}. \quad (4)$$

Вычисление κ будет изложено в разделе 4.1. Относительно оценки величины κ_{QD} отметим, что κ_{QD} совпадает с диэлектрической проницаемостью объёмного материала. Доводом в пользу такого подхода является то, что при уменьшении размеров квантовых точек их диэлектрическая проницаемость практически не изменяется. Так, в [64] на примере кремниевой QD показано, что при уменьшении диаметра от четырёх до двух нанометров диэлектрическая постоянная изменяется незначительно: уменьшается от 10 до 8. Это уменьшение связано [65] с дисперсионной зависимостью диэлектрической проницаемости в объёмном материале $\kappa_0(k)$, так что $\kappa_{QD} \sim \kappa_0(1/D)$.

Для дальнейшего обсуждения электропроводности массива QD полезно привести оценки основных характеристик массива касающихся QD из некоторых материалов. В представленной таблице вместо диэлектрической постоянной материала QD (κ_{QD}) и эффективной массы электрона взяты средние геометрические соответствующих параметров из [66]. Для оценок считается, что QD имеют типичный размер $D = 5$ нм, касаются гранями с типичным размером $\rho = 1$ нм, диэлектрическая постоянная среды $\kappa_i = 1$, a_B — боровский радиус, Δ — разность энергий между 1s- и 1p-уровнями (3). Диэлектрическая постоянная для массива QD κ рассчитана по формуле Максвелла — Гарнетта (9). E_c — энергия зарядки (4), t — интеграл перекрытия (11). Для QD из PbS при расчёте Δ учитывалась непараболичность зонной структуры, для расчёта диэлектрической проницаемости использовалась формула (8).

3.3. Условия применимости модели

Если электроны в QD появляются за счёт легирования, то возникают следующие условия применимости рассматриваемой модели.

Электроны могут быть локализованы на донорах. Для применимости модели волновые функции электронов должны быть делокализованы в квантовой точке, и выражение для кинетической энергии (3) справедливо, когда $D < 6a_B$ [67]. Это условие вытекает из простого соображения, что кинетическая энергия электрона в квантовой яме Δ должна быть больше, чем кулоновский потенциал, удерживающий электрон на доноре, $e^2/\kappa_{QD}a_B$.

Уровни энергий (3) в квантовой точке многократно вырождены. Однако при сильном легировании, когда

число электронов

$$N \gg \left(\frac{a_B}{D}\right)^3, \quad (5)$$

вырождение энергетических уровней снимается. Фактически при этом условии можно считать частицы металлическими со случайным распределением уровней по энергии и типичным расстоянием между ними $\delta = \Delta/N^{1/3}$. Такому случаю посвящено большое количество работ (см., например, [19, 68]). Поясним выполнение этого условия.

Действительно, при сильном легировании среднее число доноров и электронов совпадает. Для больших N (5) необходимо учитывать случайное распределение доноров в QD, которое создаёт типичное электрическое поле $\mathcal{E} = \sqrt{Ne}/\kappa_{QD}D^2$. В этом электрическом поле происходит штарковское расщепление уровней. Отметим, что матричный элемент потенциала электрического поля равен $e\mathcal{E}D$ только для переходов с изменением орбитального квантового числа на единицу, в остальных случаях он равен нулю. Поскольку энергетический зазор между такими уровнями порядка $N^{1/3}\Delta$, то типичное штарковское расщепление уровней во втором порядке теории возмущений составляет $(e\mathcal{E}D)^2/N^{1/3}\Delta$. Штарковское расщепление уровней начинает играть роль и становится сравнимым с величиной Δ , когда выполняется условие (5).

Как отмечалось выше, QD могут иметь характерную огранку с типичным размером граней ρ . При этом, конечно же, сильное вырождение уровней, присущее сферически симметричной квантовой точке (3), снимается. Для низких уровней это несущественно. Эффект важен для высоких уровней, когда типичное расщепление уровней соизмеримо с Δ , это происходит при $\lambda_F \ll \rho$. Как будет показано далее, при таком условии массив касающихся QD будет находиться в металлическом состоянии, в котором детальное расположение уровней в отдельной квантовой точке неважно. При этом же условии массив некасающихся точек может не быть в металлическом состоянии. Оценка для наивысшего заполненного уровня $E_Q \simeq E_F$ остаётся верной, поэтому эффекты, рассмотренные в данном обзоре, будут иметь место.

4. Массив квантовых точек

4.1. Диэлектрическая постоянная

При переходе от одиночной квантовой точки к массиву необходимо рассмотреть целый ряд новых условий и параметров. Напомним, что для простоты изложения мы рассматриваем массив, в котором QD упорядочены в простую кубическую решётку с периодом $D' \simeq D \gg s$ (рис. 1a).

Прежде всего, необходимо учесть, что диэлектрическая проницаемость массива κ может существенно отличаться от диэлектрической проницаемости материала квантовой точки. В общем случае κ зависит от κ_{QD} , диэлектрической проницаемости среды κ_i , в которую массив погружён, и объёмной доли квантовых точек в массиве f . Отметим, что для простой кубической решётки квантовых точек, расстояние между которыми $s > 0$ (см. рис. 1), $f = \pi D/6(D + s)$.

Выявлению зависимости $\kappa(\kappa_{QD}, \kappa_i, f)$ посвящён ряд работ [69]. Можно получить оценки при различном

соотношении параметров. В [70] рассмотрен предельный случай, допускающий точное решение при любом значении f , но при малом различии диэлектрических проницаемостей: $\kappa_{\text{QD}}/\kappa_i \simeq 1$. При таком приближении оказывается возможным записать выражение для κ в виде

$$\kappa^{1/3} = (1-f)\kappa_i^{1/3} + f\kappa_{\text{QD}}^{1/3}. \quad (6)$$

При малых концентрациях $f \ll 1$ и при любых отношениях диэлектрических проницаемостей

$$\kappa = \kappa_i + f \frac{3(\kappa_{\text{QD}} - \kappa_i)\kappa_i}{\kappa_{\text{QD}} + 2\kappa_i}. \quad (7)$$

В случае, когда наночастицы касаются друг друга, $f \simeq \pi/6$, и при этом диэлектрическая проницаемость их велика, $\kappa_{\text{QD}}/\kappa_i \gg 1$, было получено другое соотношение [71], зависящее от параметра $s = D' - D$:

$$\kappa(s) = \begin{cases} \frac{\pi}{2} \kappa_i \left(\frac{D}{2s + 2\delta} \right)^{1/3}, & s > 0, \\ \kappa_{\text{QD}} \sqrt{2 \frac{|s| + \delta}{D}}, & s < 0, \end{cases} \quad (8)$$

$\delta \simeq 0,8D(\kappa_i/\kappa_{\text{QD}})^{6/5}$. Здесь область отрицательных s соответствует касающимся по граням квантовым точкам. При этом типичный размер грани $\rho = \sqrt{|s|D/2}$.

Приведённые результаты являются точными при указанных условиях, в отличие от часто используемых выражений теории среднего поля — приближения Максвелла–Гарнетта [69]

$$\kappa = \kappa_i \frac{\kappa_{\text{QD}} + 2\kappa_i + 2f(\kappa_{\text{QD}} - \kappa_i)}{\kappa_{\text{QD}} + 2\kappa_i - f(\kappa_{\text{QD}} - \kappa_i)} \quad (9)$$

и Бруггемана [69]

$$(1-f) \frac{\kappa_i - \kappa}{\kappa_i + 2\kappa} + f \frac{\kappa_{\text{QD}} - \kappa}{\kappa_{\text{QD}} + 2\kappa} = 0. \quad (10)$$

Полезно сравнить применимость разных подходов для оценки κ с известными численными результатами [72, 73], полученными для кубического массива шаров при $\kappa_{\text{QD}} = 30$, $\kappa_{\text{QD}} = 10$ и $\kappa_i = 1$.

Эти данные представлены на рис. 5 вместе с приведёнными зависимостями (6)–(10). Видно, что зависимости достаточно хорошо описывают численные результаты в области своей применимости.

В случае не слишком большого различия диэлектрических проницаемостей, $\kappa_{\text{QD}}/\kappa_i = 10$, формула Максвелла–Гарнетта прекрасно работает, при этом выражение (8) даёт плохое описание и не приведено на рис. 5б. В случае больших диэлектрических проницаемостей только формула (8) даёт удовлетворительный результат, когда QD касаются друг друга ($s = 0$, $f = \pi/6$).

Обсуждённые в этом разделе подходы, строго говоря, применимы для расчёта диэлектрических проницаемостей в системе плоского конденсатора, т.е. на больших расстояниях. Именно эта диэлектрическая постоянная входит в рассмотрение проводимости в диэлектрическом состоянии массива QD, при котором прыжки происходят на большие расстояния. На малых расстояниях поле в массиве существенно неоднородно, это может заметно повлиять на энергию зарядки нейтральной квантовой точки E_c . В работе [71] было рассмотрено

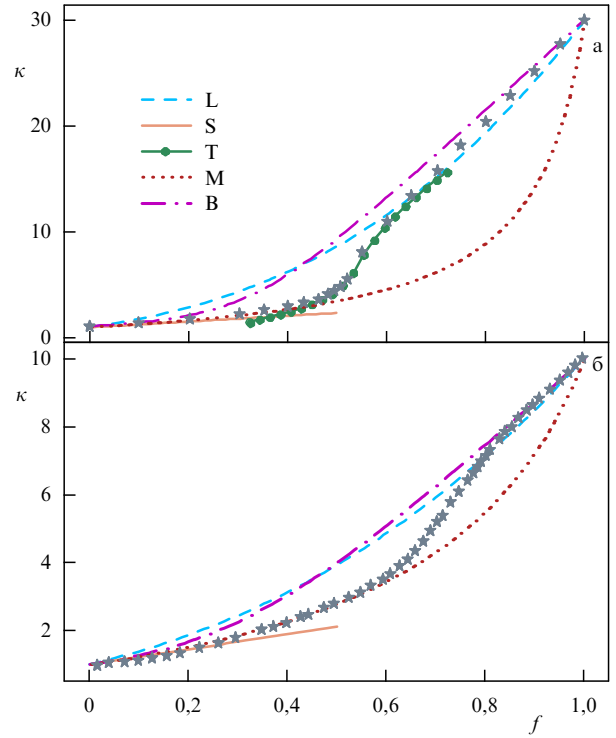


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости массива QD κ от диэлектрической проницаемости QD κ_{QD} и доли QD f при диэлектрической проницаемости среды $\kappa_i = 1$. Численные расчёты из статей [72, 73] показаны звёздочками: (а) $\kappa_{\text{QD}} = 30$, (б) $\kappa_{\text{QD}} = 10$. Зависимости (6)–(10) показаны линиями L, S, T, M, B соответственно.

влияние этого эффекта в самом неблагоприятном случае: для касающихся QD и в случае больших диэлектрических проницаемостей, $\kappa_{\text{QD}} \gg \kappa$. Оказалось, что значение E_c приблизительно на 50 % больше, чем получается из выражения (4). Точный коэффициент зависит от типа решётки. Например, для простой кубической решётки, как показано в работе [71], этот коэффициент составляет 1,6. Именно таким образом рассчитана величина E_c для PbS, которая приведена в таблице. Для простоты, не теряя общности сделанных выводов, мы будем пренебрегать этим коэффициентом.

4.2. Интеграл перекрытия

Для описания транспортных свойств массива квантовых точек необходимо знание интеграла перекрытия t между двумя QD.

В массиве QD каждый энергетический уровень (3) расщепляется, при этом величина расщепления $\simeq t$. Однако, даже если QD соприкасаются, то, как правило, $t \ll \Delta$, и в первом приближении можно считать, что спектр (3) изменяется незначительно. В приближении $t \ll \Delta$, при условии, что электрон находится на нижнем энергетическом уровне $1s$ и QD касаются гранями с типичным размером ρ (рис. 6), в [74] получено:

$$t = \frac{8}{3\pi} \Delta \left(\frac{\rho}{D} \right)^3. \quad (11)$$

При выводе выражения для t необходимо решить задачу о прохождении волны с $\lambda \sim D$ (λ — длина волны) через отверстие радиусом $\rho \ll D$. Эта задача имеет давнюю историю: для акустических волн она была решена

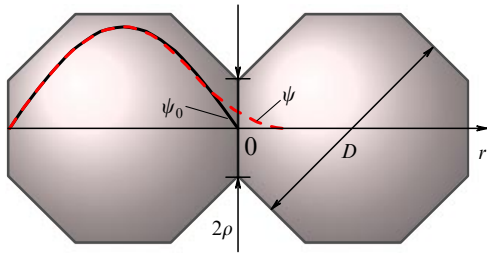


Рис. 6. Квантовые точки с типичным размером D касаются по граням с типичным размером ρ в плоскости $r = 0$. Если QD не касаются друг друга, то волновая функция электрона на 1s-уровне ψ_0 обращается в нуль на границе. При касании точек волновая функция электрона ψ "протекает" в соседнюю QD, затухая на расстоянии ρ .

Рэлеем [75], для сверхвысокочастотных — Бете [76]. Левин и Швингер решили эту задачу в общем случае для скалярной плоской волны [77]. Ниже приводится вывод выражения (11) с точностью до численного коэффициента.

Обозначим волновую функцию электрона в 1s-состоянии в изолированной квантовой точке как ψ_0 (см. рис. 6). Нормировка на объём даёт типичное значение волновой функции $\psi_0^2 D^3 \sim 1$, при этом она обращается в нуль на поверхности QD. Перейдём к рассмотрению двух QD, которые касаются друг друга по граням с размером ρ в плоскости $r = 0$. Обращение ψ_0 в нуль на границе QD приводит к тому, что интеграл перекрытия между волновой функцией ψ_0 в "правой" и "левой" QD равен нулю. Так что для расчёта t необходимо учитывать, что волновая функция ψ электрона, который находится в левой QD, распространяется в соседнюю правую QD через площадь контакта. Такой подход был применён, например, для расчёта состояний H_2^+ в работах [78, 79]. В плоскости $r = 0$ и в правой квантовой точке волновая функция ψ не обращается в нуль и затухает на типичном расстоянии ρ . При этом производная $\partial\psi/\partial r \simeq \partial\psi_0/\partial r$ в плоскости $r = 0$ и слабо зависит от ρ . Поэтому значение волновой функции в плоскости можно оценить по порядку величины как

$$\psi(r=0) \simeq \rho \frac{\partial\psi_0}{\partial r} \simeq \frac{\rho}{D^{5/2}}.$$

Матричный элемент t для электрона определяется формулой Бардина [80, 81]:

$$t = \frac{\hbar^2}{m} \int \psi^* \frac{\partial}{\partial r} \psi dS,$$

где интегрирование производится по площади контакта S в плоскости $r = 0$. Фактически это отражает то, что матричный элемент $t = \hbar/\tau \sim \int j dS$ связан с временем колебаний электрона между квантовыми точками τ и потоком электронной плотности через границу j .

Подставляя выражения для волновой функции и её производной в формулу Бардина, мы получаем выражение (11).

Результат (11) был обобщён в [82] на три практически важных случая: электроны находятся не только на 1s уровне, QD не касаются по граням, а находятся на расстоянии s , массы электронов в квантовой точке m и окружающей среде m^* различны.

В первом случае нужно учесть, что волновой вектор электронов на более высоком уровне $k_F = \lambda_F^{-1} \gg D^{-1}$,

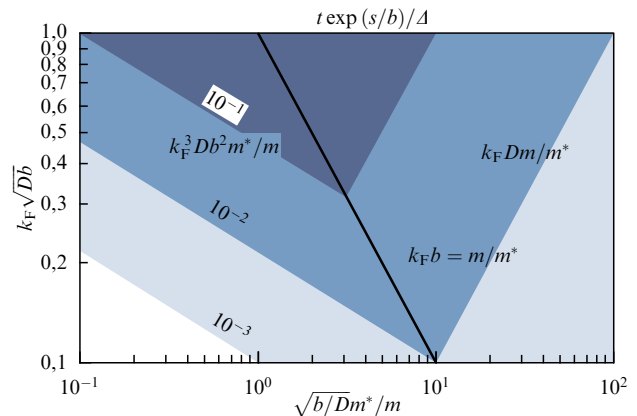


Рис. 7. Схематическая зависимость (13) интеграла перекрытия t от волнового вектора k_F электрона в квантовой точке, b — длина затухания волновой функции в окружающей среде, m/m^* — отношение эффективной массы в QD к массе в окружающей среде, s — расстояние между QD. Разным цветом выделены области, в которых t изменяется на порядок величины. Жирной линией показаны параметры, при которых происходит переход от одного режима к другому ($k_F b = m/m^*$).

тогда t можно записать в виде

$$t \sim \Delta (k_F \rho)^3. \quad (12)$$

Во втором случае квантовые точки можно рассматривать как сферы. Из-за конечного расстояния $s = D' - D$ между QD волновые функции экспоненциально затухают, а с ними и $t \propto \exp(-s/b)$, здесь $b = \hbar/\sqrt{2m^* \phi}$ — длина затухания волновой функции электрона в окружающей квантовую точку среде, определяемая конечной работой выхода ϕ электрона из QD.

В общем случае результат для t можно представить в виде

$$t \simeq \Delta \exp\left(-\frac{s}{b}\right) \begin{cases} k_F^3 b^2 D \frac{m^*}{m}, & \frac{m^*}{m} \ll \frac{1}{k_F b}, \\ k_F D \frac{m}{m^*}, & \frac{m^*}{m} \gg \frac{1}{k_F b}. \end{cases} \quad (13)$$

Заметим, что для первого энергетического уровня $k_F \sim 1/D$, при условии большой работы выхода электрона из квантовой точки, $\phi \gg \Delta$, выражение (13) с точностью до численных коэффициентов даёт такой же результат, что и в статье [83].

Качественно ход зависимости t от отношения масс m^*/m и волнового вектора k_F изображён на рис. 7. Видно, что только в узком диапазоне параметров значение t близко к максимальному.

Подчёркнём, что для сферических частиц в случае $m^*/m \ll (k_F b)^{-1}$ выражение для t всё ещё можно записать в виде (12) с $\rho = \rho_b = \exp(-s/3b)(b^2 D m^*/m)^{1/3}$. Также выражение (12) легко обобщить на двумерный случай: например, для касающихся графеновых квантовых точек $t \sim \Delta (k_F \rho)^2$.

В общем случае имеем: для того чтобы увеличить интеграл перекрытия, необходимо увеличить количество электронов в квантовых точках, например, путём легирования.

Описанный подход не учитывает всех деталей зонной структуры материалов и формы QD.

В ряде работ [57, 84, 85] методом сильной связи были рассчитаны зонные диаграммы решётки касающихся кристаллов PbSe и CdSe. Сравним результат расчёта t из выражения (11) с полученным в работе [57] для квантовых точек CdSe.

Такое сравнение можно сделать после перевода параметров расчёта [57] в соответствующие величины рассматриваемой модели. Для энергетического зазора между квантовыми уровнями Δ такой перевод даёт $\Delta \simeq 0,4$ эВ. Квантовые точки в [57] соприкасаются гранями. Полагая, что площадь касания равна πr^2 , находим, что $\rho/D \simeq 0,25$. Согласно формуле (11) получаем ширину зоны в квадратной решётке $8t \simeq 0,041$ эВ, что всего лишь в два раза меньше, чем результат, полученный в работе [57]. Такое различие можно объяснить несферичностью частиц, а также тем, что формула (11) является точной только в пределе $\rho \ll D$.

Зная интеграл перекрытия между частицами, легко рассчитать зонную структуру для электронов в массиве QD. Однако такой подход не учитывает важное наличие беспорядка в системе, которое в некоторых случаях неустранимо. Перейдём к анализу такой ситуации.

4.3. Беспорядок в массиве квантовых точек

В отсутствие беспорядка при наличии сколь угодно малого интеграла перекрытия энергетические зоны массива формируются из квантовых уровней отдельных QD. Беспорядок препятствует этому. В самом простом случае геометрического беспорядка меняются размеры QD или расстояние между QD (случаи а и б на рис. 8).

Остановимся на этих случаях подробнее.

Начнём с первого варианта, показанного на рис. 8а. Диаметр частицы может варьироваться от частицы к частице, $D = \bar{D} \pm \delta D$, при современной технологии возможно достичь среднеквадратического отклонения диаметра квантовых точек в 5%: $\alpha = \delta D / \bar{D} = 0,05$ [45, 86]. Отметим, что указанная точность для частиц диаметром 5 нм соответствует вариации в один атомный слой [87]. Такой разброс диаметров должен привести к разбросу энергий $E_Q = \bar{E}_Q \pm \gamma_A$ от частицы к частице относительно среднего значения $\bar{E}_Q$, где

$$\gamma_A = 4\alpha \bar{E}_Q \simeq \alpha N^{2/3} \Delta. \quad (14)$$

Такой беспорядок аналогичен модели беспорядка Андерсона.

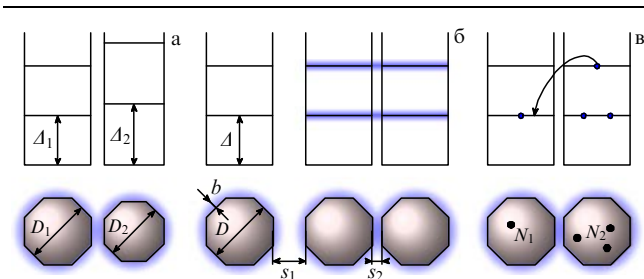


Рис. 8. Три возможных типа беспорядка в массиве QD. Типичный размер квантовой точки — D , расстояние между QD — s . Волновая функция электронов затухает на расстоянии b , что иллюстрируется синей областью, окружающей QD. Кинетическая энергия электронов в QD квантуется согласно (3). Типичное расстояние между уровнями энергий — Δ . Первый тип беспорядка (а) связан с вариациями диаметров QD, второй (б) — с вариацией расстояний, третий (в) — с вариацией количества доноров в QD.

В случае, когда QD покрыты лигандами, расстояние $s = \bar{s} \pm \delta s$ между ними может варьироваться относительно среднего $\bar{s}$, например из-за разной плотности лигандов на гранях или за счёт температурных флуктуаций.

Такой случай (рис. 8б) изменения расстояний близок к модели беспорядка Лифшица [88]. По аналогии с этой моделью можно отметить следующее. Перекрытие волновых функций ближайших QD приводит к сдвигу квантовых уровней. Эти сдвиги будут разными для разных квантовых точек, так как каждая QD находится в разном окружении. Такой разброс расстояний должен привести к разбросу энергий $E_Q = \bar{E}_Q \pm \gamma_L$ от частицы к частице, где

$$\gamma_L \sim t(\bar{s}). \quad (15)$$

В приведённых случаях рассматривалась одноэлектронная задача. Такой подход применим при индуцировании электронов в полевом транзисторе на основе массива QD (см. далее в разделах 6.3–6.5).

При легировании возможно появление другого беспорядка, показанного на рис. 8в, связанного с невозможностью достижения равного числа доноров примеси в каждой QD. Перейдём к рассмотрению такого случая.

Вроятность того, что квантовая точка имеет точно N_d доноров, задаётся распределением Пуассона:

$$P(N_d) = \frac{N_d^{N_d}}{N_d!} \exp(-N). \quad (16)$$

Вариация количества доноров от точки к точке будет $N_d = N \pm \sqrt{N}$; напомним, что среднее число доноров равно среднему числу электронов в квантовых точках N (далее мы будем использовать для этих чисел обозначение N). Вариация N_d приведёт к вариации уровня Ферми в отдельных QD: $\delta E_F \simeq E_F / \sqrt{N} \simeq N^{1/6} \Delta$.

В массиве QD уровень Ферми должен быть общим, значит, электроны будут перераспределяться между QD, что в свою очередь приведёт к тому, что в некоторых квантовых точках количество электронов не будет равно количеству доноров и такие QD окажутся заряженными (рис. 8в). В результате окажется, что массив состоит из случайно заряженных QD в случайном кулоновском поле.

Оценим типичный заряд квантовой точки Q , когда уровень Ферми выравнивается [82]. Перераспределение электронов останавливается, когда начальные флуктуации уровня Ферми в отдельных точках δE_F скомпенсированы кулоновским потенциалом каждой отдельной QD: $QE_c \simeq \delta E_F$, получаем $Q \simeq N^{1/6} \Delta / E_c$. Это выражение для Q верно в случае, когда $N^{-1/6} \ll \Delta / E_c \ll N^{1/3}$, неравенства соответствуют двум ограничениям на Q . Во-первых, Q не может быть меньше единицы. Во-вторых, Q не может быть больше начальной флуктуации электронов в квантовых точках $\sqrt{N}$, соответствующей флуктуации доноров (см. выше). При большом отношении $\Delta / E_c \gg N^{1/3}$ кулоновские эффекты не важны, и электроны перераспределяются свободно, т.е. $Q \sim \sqrt{N}$. Наконец, при $\Delta / E_c \ll N^{-1/6}$ кулоновские эффекты настолько сильны, что перезарядки не происходит: $Q = 0$.

Мы будем проводить оценки в предположении, что $\kappa_{QD} \simeq \kappa$, поскольку детального анализа перераспределения заряда с учётом различия двух диэлектрических постоянных в литературе не проводилось. В этом приближении условие $\Delta / E_c \ll N^{1/3}$ аналогично условию (5), в котором QD можно рассматривать как металлические.

Оценим флуктуацию случайного кулоновского потенциала в интересующем нас случае, когда $\Delta/E_c \gg N^{1/3}$. При этом массив QD можно рассматривать как сильно легированный полупроводник с концентрацией электронов $n \simeq N/D^3$, плотностью состояний на уровне Ферми $g \sim n/E_F \sim N^{1/3}/\Delta D$ и радиусом экранирования

$$r_0 = \sqrt{\frac{\kappa}{4\pi e^2 g}}, \quad (17)$$

т.е. $r_0 \sim D\sqrt{\Delta/N^{1/3}E_c} \gg D$.

Флуктуации потенциала $e^2\sqrt{nr_0^3/\kappa r_0}$ приводят к сдвигу энергетических уровней в одних QD относительно других на величину

$$\gamma_s = N^{5/12} E_c \left(\frac{\Delta}{E_c} \right)^{1/4}. \quad (18)$$

С экспериментальной точки зрения интересно обсудить вопрос, можно ли обнаружить эффект перераспределения электронов по квантовому выходу фотолуминесценции массива QD.

Известно, что наличие в квантовой точке дополнительного электрона приводит к безызлучательной оже-рекомбинации фотовозбуждённой электронно-дырочной пары. В таком процессе энергия аннигиляции пары переносится на дополнительный электрон. Поскольку скорость безызлучательных оже-процессов намного больше скорости излучательной рекомбинации [89], даже один лишний электрон может погасить фотолуминесценцию от квантовой точки с вероятностью почти 100 %. Другими словами, только "пустые" QD, т.е. без электрона, вносят вклад в фотолуминесценцию. Теоретически этот вопрос был исследован для массива легированных QD в работе [90], где показано, что при среднем числе доноров больше двух, $N > 2$, массив QD не даёт фотолуминесценцию. Аналогичный вопрос о тушении фотолуминесценции дополнительными электронами, индуцированными в полевом транзисторе, исследован экспериментально в [91].

К важным типам беспорядка в массиве QD можно отнести наличие примесей в среде, в которую погружён массив. Так, возможно легировать QD через лиганды на поверхности [47, 48]. Такой тип беспорядка играет решающую роль в электронном транспорте в металлических наночастицах [19, 92]. Остановимся на его рассмотрении немного подробнее (рис. 9) [92, 93]. Приведённые здесь соображения, строго говоря, справедливы для металлических наночастиц. Однако в случае, когда диэлектрическая проницаемость массива κ существенно меньше диэлектрической проницаемости материала QD κ_{QD} , квантовые точки можно в первом приближении рассматривать как металлические.

Рассмотрим донор у поверхности двух QD в среде, в которой $\kappa \ll \kappa_{QD}$. Положительный заряд донора $+e$ создаёт отрицательный заряд изображения в соседних точках $-q_{A,B}$, так что $q_A + q_B = +e$. Так как QD должны быть в целом нейтральными, равный, но положительный заряд $q_{A,B}$ появляется в центре каждой точки. Потенциал от донора и двух его образов короткодействующий, поэтому им можно пренебречь. На распределение электронов влияет только потенциал, который создаётся зарядами в центре. Таким образом, изначальный положительный заряд донора фракционализировался (разделился)

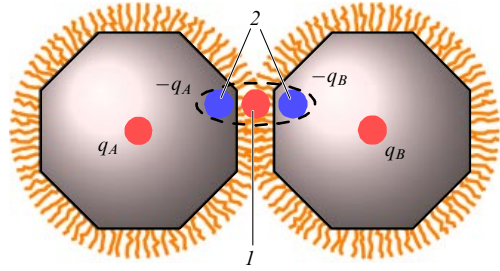


Рис. 9. (В цвете онлайн.) Фракционализированный заряд поверхностного донора в массиве квантовых точек. Положительный заряд донора $+e$ (изображён красным, 1) за счёт сил изображения индуцирует отрицательные заряды $q_{A,B}$ в соседних QD (изображено синим, 2), которые полностью нейтрализуют положительный заряд донора $q_A + q_B = +e$, так как $\kappa \ll \kappa_{QD}$. При этом образуются положительные заряды $q_{A,B}$ в центре соответствующих QD.

на нецелые заряды $q_{A,B}$. Очевидно, что когда вокруг QD много доноров, их фракционализированные заряды складываются. Наконец, нужно помнить, что каждый донор приносит в массив по электрону. Эти электроны перераспределяются в массиве QD так, чтобы их суммарная энергия была минимальной. Таким образом, данный беспорядок во многом аналогичен беспорядку, возникающему при легировании массива QD.

Мы рассмотрели основные типы беспорядка, однако нельзя исключить и другие. Например, в решётке из касающихся QD из PbSe возможен беспорядок, связанный с изменением знака интеграла перекрытия t [94] от одной точки к другой. Это также может приводить к локализации электронов.

Стоит отметить, что различные типы беспорядка могут быть связаны друг с другом. Например, беспорядок по размерам QD неминуемо приводит и к беспорядку по расстоянию между QD [87].

4.4. Плотность состояний

В QD распределение плотности состояний по энергии представляет собой пики с периодом Δ (рис. 10). Геометрический беспорядок приводит к уширению пиков, при этом ширина пика равна большему из двух значений γ_A, γ_L (рис. 10a).

При легировании плотность состояний массива $g(\varepsilon)$ существенно отлична от плотности состояний в отдельных QD. Перейдём к рассмотрению $g(\varepsilon)$ вблизи уровня Ферми ε_F в этом случае.

Сначала рассмотрим случай отсутствия беспорядка в системе, т.е. в каждой QD количество электронов и доноров равно друг другу.

Рассмотрим такой случай с QD, содержащими только пять доноров [93], где уровень Ферми совпадает с уровнем 1p отдельной QD, т.е. $\varepsilon_F = E_Q(n=5)$ (рис. 10б). При перемещении электрона из одной QD в другую на бесконечно большое расстояние эти точки будут противоположно заряжены и энергия каждой заряженной QD равна E_c . Таким образом, плотность состояний симметрична относительно уровня Ферми и состоит из двух δ -пигов при $\varepsilon = \varepsilon_F \pm E_c$.

Рассмотрим более реалистичный случай, когда числа электронов и доноров в отдельной QD не совпадают. Проанализируем, как такой беспорядок влияет на плотность состояний [93]. Очевидно, что при малом количестве доноров, $N \ll 1$, ситуация сильно не изменяется по

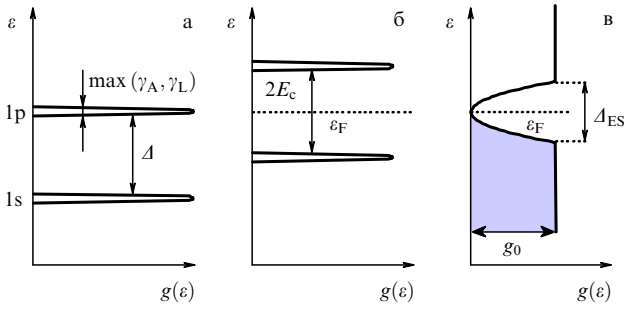


Рис. 10. Плотность состояний $g(\varepsilon)$ в системе квантовых точек. В отдельной QD уровни энергии распределены практически периодически с периодом Δ . (а) Без учёта кулоновских эффектов каждый из пиков уширяется из-за геометрического беспорядка. (б) При учёте кулоновского взаимодействия вблизи уровня Ферми ε_F появляются два пика с энергиями $\pm E_C$. (в) При сильном беспорядке плотность состояний размывается, однако на уровне Ферми возникает кулоновская щель шириной Δ_{ES} .

сравнению со случаем отсутствия беспорядка. Действительно, при условии $N \ll 1$ практически отсутствуют QD, в которых число доноров больше трёх, согласно распределению (16) число QD составляет $N^3/6 \ll 1$. Это означает, что практически нет электронов, способных занять $1p$ электронную оболочку, и соответственно нет перераспределения электронов по QD. В этом случае, аналогично предыдущему, плотность состояний также представляет собой два δ -пика при $\varepsilon = \varepsilon_F \pm E_C$, где уровень Ферми совпадает с уровнем $1s$.

Хотя мы ограничились случаем $\Delta \gg N^{1/3}E_C$, можно также сделать вывод о том, что случится при обратном соотношении, когда QD металлические. В этом случае также нет перезарядки системы, все QD нейтральны и для перемещения электрона необходимо перезарядить две квантовые точки, т.е. $g(\varepsilon) = \delta(\varepsilon_F \pm E_C)$.

В работе [93] численно был рассмотрен общий случай $N \gg 1$. Результаты [93] согласуются с полученными позднее в более общем виде [82]. Далее мы ограничимся только рассмотрением результатов последней работы.

В [82] рассмотрена ситуация двух типов беспорядка: беспорядка по размерам и по количеству доноров для системы QD с типичным размером ρ , касающихся по граням.

Напомним, что QD, которые не касаются по граням, также можно рассматривать как касающиеся с эффективным радиусом касания $\rho = \rho_b$ (см. раздел 4.2).

Полученные результаты проиллюстрированы на рис. 11. Поясним основные выводы.

Начнём со случая $\alpha(D/\rho)^2 \gg 1$, показанного на рис. 11а. Видно четыре выделенные области параметров: I (диэлектрик), OI (осциллирующий диэлектрик), M (металл), I' (диэлектрик с металлическими QD). Каждая область определялась по виду плотности состояний.

В области, помеченной на фазовой диаграмме OI, имеем $\gamma_S, \gamma_A \ll \Delta$, беспорядок достаточно мал, так что плотность состояний в системе представляет собой пики с периодом Δ и с шириной, равной большому из двух значений γ_S, γ_A .

В области I один из беспорядков настолько силён, что плотность состояний практически равномерна. Так, к примеру, при $\gamma_A \gg \Delta$, т.е. при $N > \alpha^{-3/2}$, вариация энергии E_Q от точки к точке больше Δ . Уровни E_Q в каждой точке расположены практически периодически, поэтому,

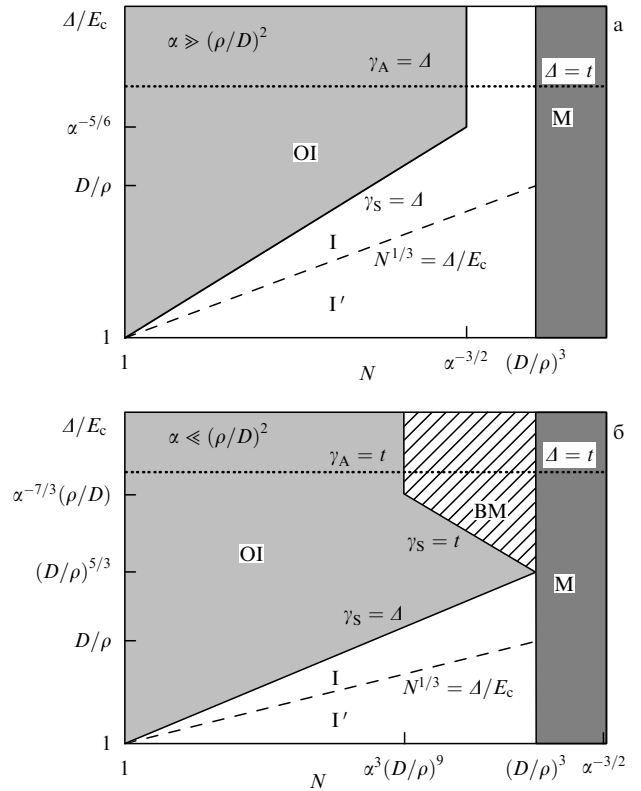


Рис. 11. Возможные состояния массива QD размером D , касающихся по граням с размером ρ в зависимости от параметров Δ/E_C и N для большого (а) и малого (б) беспорядков по размерам α . На рисунке введены следующие обозначения: I — диэлектрик, OI — осциллирующий диэлектрик, M — металл, I' — диэлектрик с металлическими QD, BM — мерцающий металл. Верхняя штриховая линия проведена при значениях, при которых на рис. 12 построена локализационная длина ξ . Возле каждой линии, отделяющей состояния, приведено соответствующее ей уравнение.

какой бы сдвиг уровней от точки к точке ни наблюдался, разница между энергиями точек не может превышать Δ ; в результате плотность состояний в массиве QD равномерна.

Область I' аналогична области I, однако QD ведут себя как металлические (см. (5)).

В областях OI и I массив QD находится в диэлектрическом состоянии, однако в OI проводящие свойства существенно зависят от положения уровня Ферми. Подробное рассмотрение этого случая будет проведено в разделе 4.5.

В области M при $N \gg (D/\rho)^3$, когда $\Delta \ll t$ (см. (1) и (11)), система находится в металлическом состоянии (см. далее раздел 5). Плотность состояний практически равномерна по всему энергетическому спектру.

Рисунок 11б иллюстрирует другой случай: $\alpha(D/\rho)^2 \ll 1$.

Как и в предыдущем случае, существуют четыре области параметров I и OI, M, I', но появляется дополнительная область BM, границы которой определяются условиями $\gamma_S = t, \gamma_A = t, \Delta = t$. В этой области плотность состояний имеет периодические пики с шириной, равной большому из двух значений γ_S, γ_A и с периодом Δ . Отличие от фазы OI состоит в том, что, когда уровень Ферми находится в середине такого пика (так как $t > \gamma_S, \gamma_A$), электроны делокализованы. Поэтому эта область названа "мерцающий металл" (blinking metal) [82], так как металлические свойства проявляются только при

определённом положении уровня Ферми. Заметим, что в хорошо известном квантовом эффекте Холла также наблюдается подобное поведение [95].

В приведённом рассмотрении были использованы два приближения для плотности состояний массива QD: обращается в нуль плотность состояний между зонами, соответствующими уровням 1s, 1p квантовых точек; не учитываются корреляции в положениях электронов. В действительности даже в области ОI, где плотность состояний периодически меняется, в середине между зонами плотность состояний хотя и мала, но отлична от нуля.

Все описанные рассуждения и расчёты для плотности состояний велись в одноэлектронном приближении. Численные расчёты показывают [93], что в массиве QD, так же как и в объёмных полупроводниках, учёт электрон-электронного взаимодействия изменяет одночастичную плотность состояний вблизи уровня Ферми. А именно, вблизи уровня Ферми ε_F плотность состояний $g(\varepsilon)$ должна обращаться в нуль быстрее, чем ε^2 [96], если за точку отсчёта взять $\varepsilon_F = 0$ (рис. 10в). Поясним это утверждение, рассмотрев электронную систему в равновесии, когда все электроны имеют энергию, меньшую или равную ε_F . Переместим электрон с энергией $\varepsilon_1 < \varepsilon_F$ на расстояние r из одной QD в другую. Новое состояние электрона будет иметь большую энергию $\varepsilon_2 > \varepsilon_F$. При этом переносе образуется дырка, к которой электрон притягивается, что понижает энергию электрона на величину $e^2/\kappa r$. Поэтому для выполнения условия равновесия в системе необходимо, чтобы $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - e^2/\kappa r > 0$. Это означает, что все электронные состояния в объёме r^3 отделены по энергии друг от друга как минимум на $\varepsilon \sim e^2/\kappa r$, тогда плотность состояний

$$g(\varepsilon) \sim \frac{1}{\varepsilon r^3} \sim \frac{\kappa^3 \varepsilon^2}{e^6}. \quad (19)$$

Отсюда видно, что вследствие электрон-электронных корреляций присутствие в системе постоянной плотности состояний g_0 приведёт к образованию кулоновской щели на уровне Ферми шириной $\Delta_{ES} = (g_0 e^6 / \kappa^3)^{1/2}$.

4.5. Локализационная длина

Одной из важных характеристик массива QD является локализационная длина ξ , показывающая типичное расстояние, на котором электрон локализован. Например, в слаболегированном объёмном полупроводнике электроны локализованы вблизи доноров, так что $\xi \simeq a_B$. В массиве QD это равенство не выполняется, и в данном разделе мы обсудим поведение ξ .

До сих пор мы имели дело с волновой функцией для электрона в отдельной квантовой точке. В массиве QD волновая функция электрона затухает на больших расстояниях $r \gg D$ от квантовой точки как $\Psi \sim \exp(-r/\xi)$. Здесь нужно отметить, что, как будет показано далее, ξ влияет, но не определяет длину прыжка для электрона в прыжковой проводимости. Длина прыжка, по своему смыслу, не может быть меньше D , но ξ может быть меньше D . Более того, может показаться, что ξ должно быть порядка длины затухания волновой функции электрона в окружающей среде, вне квантовой точки $\xi \simeq b \ll D$. На самом деле, даже если QD не касаются друг друга по граням, $\xi \gg b$, при условии, что $D' \simeq D \gg s$. Фактически при туннелировании на расстояние s из одной QD в другую электрон перемещается на расстояние $D' \simeq D$. При этом амплитуда плотности вероятности уменьшает-

ся на $t/\delta E$, где δE — разница между энергиями соседних QD. При туннелировании на расстояние $r \gg D$ электрон протуннелирует через $M = r/D$ квантовых точек и его волновая функция затухает в $(t/\delta E)^M$ раз. Перепишем это в виде $(t/\delta E)^M = \exp(-r/\xi)$, получаем

$$\xi = \frac{D}{\ln(\delta E/t)}. \quad (20)$$

Даже для экспоненциально малого интеграла перекрытия, $t \sim \exp(-s/b)$, получаем [93]:

$$\xi \simeq \frac{D}{s} b \gg b. \quad (21)$$

Отсюда видно, что для рассматриваемого случая, когда размер точки больше расстояния между квантовыми точками, $D \gg s$, величина ξ больше длины затухания волновой функции в окружающей среде b : $\xi \gg b$.

Из выражения (20) видно, что локализационная длина зависит от параметров системы, она определяется как беспорядком в системе, который задаёт δE , так и интегралом перекрытия t .

Детально локализационная длина проанализирована в случае, когда в массиве касающихся QD есть только два типа беспорядка: по размерам и по количеству примесей [82]. Рассмотрим этот случай подробнее при больших Δ/E_c , которые отмечены на рис. 11 штриховой линией. Проанализируем результат для большого и малого беспорядка по размеру (рис. 12).

В случае больших беспорядков $\alpha \gg (\rho/D)^2$, когда уровень Ферми близок к квантовым уровням изолированной квантовой точки, $\delta E \sim \gamma_A \ll \Delta$, локализационная длина достигает максимума:

$$\xi \simeq \frac{D}{\ln(\alpha D^3 / N^{1/3} \rho^3)}. \quad (22)$$

Когда уровень Ферми находится в середине зоны между квантовыми уровнями, $\delta E \sim \Delta$, локализационная длина достигает своего минимума:

$$\xi \simeq \frac{D}{\ln(1/n\rho^3)}. \quad (23)$$

Следовательно, локализационная длина колеблется между минимумом и максимумом с периодом $N^{1/3}$, как показано на рис. 12а. Именно поэтому такая фаза называется осциллирующий диэлектрик — ОI. Как будет показано ниже, проводимость массива QD также должна осциллировать с увеличением N . Такое поведение проводимости наблюдалось, например, в массиве квантовых точек CdSe [40].

В случае $\alpha \ll (\rho/D)^2$, как было отмечено выше, возможны ситуации, когда уровень Ферми попадает в дело локализованные состояния $t > \gamma_A, \gamma_S$. В такие моменты локализационная длина расходится, массив QD становится металлическим. Когда уровень Ферми выходит из таких состояний, локализационная длина становится конечной. Это происходит, когда массив QD находится в состоянии ВМ. Наконец, когда $t > \Delta$ (т.е. выполнено условие (1)), система становится металлической и локализационная длина расходится (рис. 12б).

Выше мы рассматривали туннелирование электрона из одной квантовой точки в другую; при этом QD остаётся в том же квантовом состоянии. Такой случай аналогичен процессу упругого "сотуннелирования" (cotunneling) в металлических наночастицах [97]. Для метал-

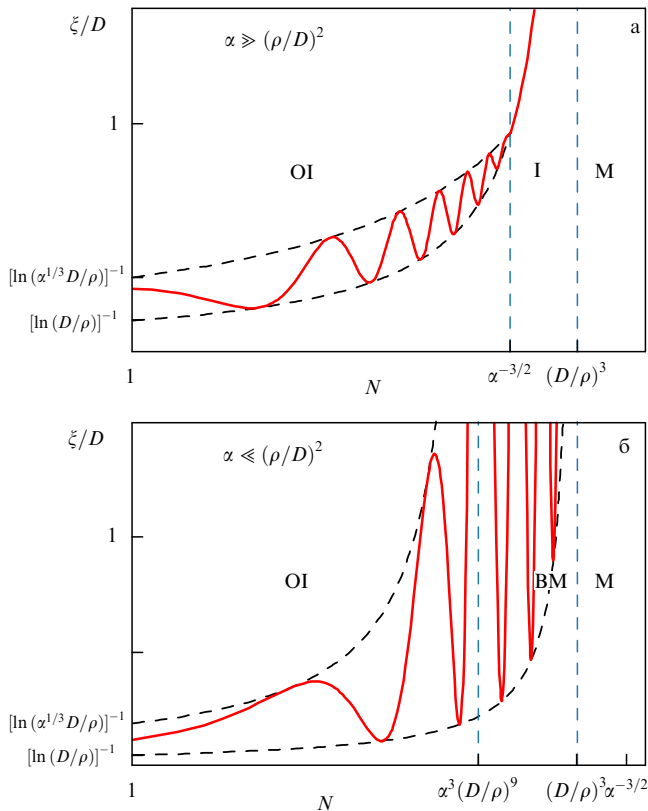


Рис. 12. Типичная зависимость локализационной длины ξ от числа электронов N для QD размером D , касающихся по границам с размером ρ , для большого (а) и малого (б) беспорядков по размерам α . Выбранный для рассмотрения параметр A/E_c обозначен штриховой линией на рис. 11, при этом состояние массива QD меняется от OI до M. Выражения для максимального (22) и минимального (23) значения ξ показаны штриховой линией. Видно, что ξ колеблется между максимальным и минимальным значениями. При приближении к состояниям M, BM максимальное значение ξ расходится.

лических наночастиц также рассматривалось неупругое сотуннелирование [68, 98, 99].

При неупругом сотуннелировании электрон оставляет за собой возбуждённую электронно-дырочную пару. До настоящего времени последний случай для квантовых точек не рассматривался. Из рассмотрения металлических частиц мы можем заключить, что эффект неупругого сотуннелирования начинает играть роль при высоких температурах, при этом величина ξ должна зависеть от температуры.

В принципе, вблизи перехода диэлектрик–металл выражение (20) неверно. Оно выведено при учёте туннелирования от одной QD к другой через одну последовательность QD и не учитывает тот факт, что вблизи перехода количество таких путей множится. Однако, как будет показано далее, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что вблизи перехода $\xi \sim (n\rho_c^3 - n\rho^3)^{-1}$, т.е. ξ имеет такую же асимптотику, как и в выражении (23).

5. Переход металл–диэлектрик

Хотя квантовые точки сами по себе являются полупроводниками, при определённых условиях массив QD может быть металлом, происходит переход диэлектрик–металл. Это означает, что электронные состояния не локализованы в одной точке, а делокализованы по

всему массиву. Задача о переходе диэлектрик–металл в системе QD является фундаментальной [34, 83, 100]. В случае, когда в массиве QD присутствует только геометрический беспорядок, указанная задача соответствует рассмотренной для переходов Андерсона и Лифшица [96]. При легировании QD появляется новый критерий перехода, отличный от условия Мотта для перехода диэлектрик–металл в легированных полупроводниках. Далее мы рассмотрим условия разных типов переходов металл–диэлектрик в массиве QD: в случаях геометрического беспорядка и при легировании.

5.1. Геометрический беспорядок в массиве квантовых точек

При наличии только вариации по размеру D , как мы отмечали ранее, энергия электронов в QD изменяется от точки к точке на величину γ_A . Андерсоновская делокализация будет происходить, когда $t \gg \gamma_A$, численный коэффициент в этом соотношении определяется типом решётки (рис. 13).

При наличии только вариаций по расстоянию s перекрытие волновых функций ближайших квантовых точек приводит к сдвигу квантовых уровней. Эти сдвиги будут разными для разных QD, так как каждая QD находится в разном окружении. Квантовые состояния будут распределены одинаково между всеми QD только в случае, когда все расстояния между QD будут одинаковыми с точностью до длины затухания волновой функции электрона b . Иными словами, делокализация электронов (переход Лифшица) должна происходить, когда среднеквадратичная флуктуация расстояний между QD существенно меньше b : $\delta s \ll b$. Поскольку b может составлять единицы ангстрем, это условие достаточно жёсткое. Численный коэффициент для данного критерия зависит от типа решётки (см. рис. 13).

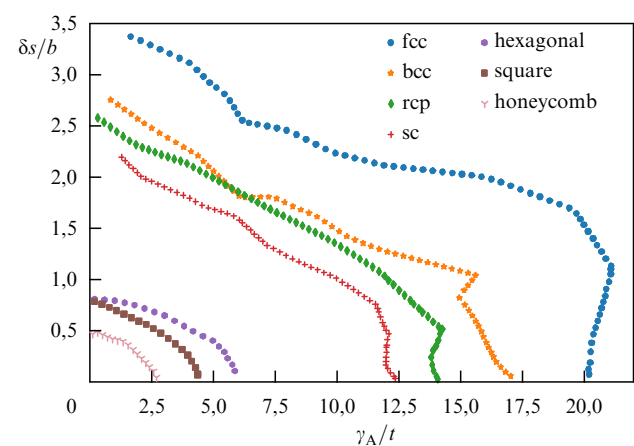


Рис. 13. Границы области параметров γ_A/t , $\delta s/b$, в которых существуют делокализованные состояния в массиве QD для разных типов решёток. Данные из работы [101]. При малых значениях γ_A/t , $\delta s/b$, т.е. по левую сторону от границы, в массиве QD существуют делокализованные состояния. По правую сторону от границы все электронные состояния в массиве локализованы. Представлены результаты для следующих трёхмерных решёток: hcp — случайная плотная упаковка, fcc, bcc, sc — соответственно гранецентрированная, объёмноцентрированная и простая кубическая решётка, а также двумерных решёток: гексагональной (hexagonal), шестиугольной (honeycomb) и квадратной (square). Результаты, полученные в [101] для коэффициента γ_A/t при $\delta s = 0$, соответствуют известным данным [96].

В работе [101] совместно рассматривались два геометрических беспорядка и были рассчитаны точные значения коэффициентов $\delta s/b$ и γ_A/t , при которых происходит переход из делокализованного состояния в локализованное. Результаты этих расчётов для разных решёток также представлены на рис. 13.

Из рисунка 13 видно, что существование делокализованных состояний электронов зависит от числа ближайших соседей у QD в массиве: чем больше число соседей, тем в большей области параметров ($\delta s/b, \gamma_A/t$) могут реализоваться делокализованные состояния. Так, в гранцентрированной кубической решётке (fcc) число соседей равно двенадцати, в то время как в шестиугольной (honeycomb) — только трём, и для этих случаев области возможных параметров для делокализации отличаются в семь раз.

В теоретической работе [83], где более подробно рассмотрен интеграл перекрытия между квантовыми точками, покрытыми лигандами, утверждается, что практически возможно создать массив QD, в которых существуют делокализованные электроны, т.е. в которых $t \gg \gamma_A$. Такое утверждение отчасти подтверждается экспериментально наблюдаемой подвижностью, которая слабо зависит от температуры, т.е. не убывает экспоненциально до нуля [59, 102]. Однако вопрос о том, является ли такой факт явным доказательством перехода массива в металлическую фазу, остаётся открытым. Например, в работе [103] утверждается, что при уменьшении температуры расстояние s между QD, окружёнными лигандами, уменьшается. Проводимость массива G экспоненциально зависит от этого расстояния и, тем самым, может увеличиваться при уменьшении температуры. Ярким доказательством перехода диэлектрик — металл или приближения к нему явилось бы следование проводимости массива скейлинговой гипотезе, как это было продемонстрировано на примере легированного массива QD. Перейдём к рассмотрению этого вопроса.

5.2. Легированный массив квантовых точек

Хорошо известно, что при легировании объёмного полупроводника переход металл — диэлектрик происходит при концентрациях доноров n_M , определяемых критерием Мотта $n_M a_B^3 = 0,02$ [104], т.е. когда среднее расстояние между донорами $n_M^{-1/3}$ становится сравнимым с локализационной длиной электрона на доноре $\xi \approx a_B$. Данная зависимость хорошо работает для многих материалов и доноров при изменении a_B на три порядка [35]. Ясно, что в системе QD данный критерий не должен работать из-за малого значения интеграла перекрытия t . Если QD соприкасаются, то возможно получить критерий перехода (1).

Качественно критерий (1) можно объяснить следующим образом. При больших концентрациях доноров металлическими являются не только отдельные QD, но и весь массив. Поэтому проводимость между двумя металлическими QD может быть рассчитана по формуле Шарвина [105]:

$$G \sim \frac{e^2}{h} (k_F \rho)^2. \quad (24)$$

Поскольку переход из металлической фазы в диэлектрическую происходит, когда проводимость становится сопоставимой с минимальной металлической проводимостью, т.е. $G = e^2/h$ [19, 106], то в точке перехода

$k_F \rho \simeq 1$. Таким образом, переход происходит, когда типичная длина волны электрона $\lambda_F \simeq k_F^{-1}$ сопоставима с типичным размером контакта между QD. Последнее можно переписать в виде (1), учитывая связь между концентрацией электронов n и k_F .

Отметим, что мы можем получить тот же критерий (1), рассмотрев случай, когда интеграл перекрытия t , определяемый формулой (11), становится равным расстоянию между квантовыми уровнями Δ . Из анализа выражения (24) также непосредственно следует, что в металлической фазе проводимость образца должна зависеть от концентрации как $G \sim n^{2/3}$.

Формуле Шарвина (24) можно дать два следующих объяснения. Первое основано на формуле Ландауэра [107]: за счёт контакта между двумя металлическими QD площадью $S \sim \rho^2$ возникает $(k_F \rho)^2$ каналов проводимости, каждый из которых даёт вклад e^2/h . Второе — классическое: при приложении напряжения V между двумя QD электроны приобретают дрейфовую скорость v по направлению к контакту $v/v_F = eV/\epsilon_F$, где v_F , ϵ_F — скорость и энергия Ферми в QD соответственно. Зная ток через контакт $envS$, легко получить выражение для проводимости контакта (24).

При увеличении ρ критерий (1) должен переходить в критерий Мотта. Было показано [82], что такой переход происходит при $\rho \simeq D$.

Вблизи перехода металл — диэлектрик локализационная длина ξ должна быть много больше расстояния между квантовыми точками, $\xi \gg D'$. Как следствие, физика перехода металл — диэлектрик должна быть качественно такой же, как и в объёмном материале, и следовать скейлинговой гипотезе [108]. В нашем случае это означает, что при приближении параметра $n\rho^3$ к критическому значению (1) локализационная длина должна расходиться как $\xi \sim (n\rho_c^3 - n\rho^3)^{-\nu}$, где ν — критический индекс. При этом удельная проводимость в точке перехода должна иметь вид $\sigma_c = e^2/h L_\phi$, где L_ϕ — размер области фазовой когерентности, которая определяется процессами электрон-фононного или электрон-электронного рассеяния: $L_\phi \sim T^{-1/z}$ (z — второй критический индекс). Такая подстановка даёт значение удельной проводимости в точке перехода $\sigma_c \sim T^{1/z}$, а вблизи перехода удельная проводимость должна следовать универсальному закону:

$$\sigma = \sigma_c F\left(\frac{n\rho_c^3 - n\rho^3}{T^{1/z\nu}}\right), \quad (25)$$

в котором функция F имеет две ветви, соответствующие диэлектрическому и металлическому состояниям.

Экспериментальные данные [21, 36, 109] о проводимости массива квантовых точек ZnO и Si вблизи перехода металл — диэлектрик свидетельствуют о том, что ни в каких экспериментах не достигается металлическое состояние. В работе [36] удалось оказаться вблизи перехода в диэлектрической фазе (рис. 14) в результате увеличения n и ρ (наблюдалась только одна ветвь зависимости (25)). Из аппроксимации данных получено $z \simeq 2$ и $\nu \simeq 1$. Отметим, что переход металл — диэлектрик в объёмном кремнии характеризуется $z \simeq 2$ и $\nu \simeq 1,6$ [110]. Величина $z = 2$ характерна для электронной системы с учётом кулоновского взаимодействия [111].

В эксперименте переход диэлектрик — металл не наблюдается при концентрации, в несколько раз большей, чем даёт оценка по формуле (1). Возможно, это связано с

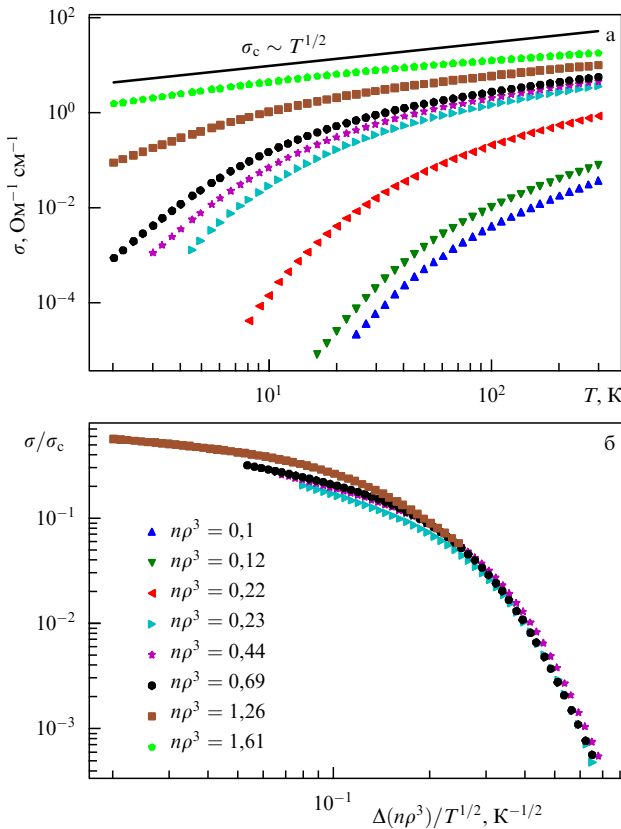


Рис. 14. (а) Зависимость удельной проводимости σ массива касающихся квантовых точек ZnO от температуры T при разных размерах касающихся граней ρ и концентрациях электронов n . Данные взяты из работы [36]. Линия $\sigma_c \sim T^{1/2}$ показывает зависимость проводимости в точке перехода. Видно, что при $n\rho^3 = 1,6$ проводимость массива близка к теоретически предсказанной. (б) Для образцов с наибольшей σ удельная проводимость перестроена в соответствии со скейлинговой гипотезой (25). Считалось, что σ_c определяет образец с наибольшей проводимостью ($n\rho_c^3 = 1,61$).

тем, что при выводе (1) геометрия массива QD предполагалась идеальной. Отклонение от идеальной геометрии, например, разворот QD друг относительно друга, приведёт к дополнительному рассеянию электрона в контактах между QD, уменьшению t и увеличению критической концентрации.

Отметим, что первое сообщение о достижении перехода в металлическую фазу в массиве QD появилось совсем недавно [112].

6. Диэлектрическая фаза

6.1. Температурная зависимость проводимости

Из представленного анализа видно, почему все экспериментальные данные, как правило, оперируют с массивами QD, находящихся в диэлектрической фазе. Электронная проводимость G при понижении температуры T в такой фазе стремится к нулю экспоненциально, т.е. по закону (2), где коэффициенты p и E_0 определяются транспортным механизмом. Чаще всего в эксперименте проводимость имеет активационный характер, $p = 1$, или следует закону Эфроса–Шкловского (ES), $p = 1/2$, но в некоторых случаях наблюдается и зависимость, подчиняющаяся закону Мотта: $p = 1/4$. Таким образом, все

типы зависимостей проводимости массивов QD от температуры в диэлектрической фазе характерны и для легированных объёмных полупроводников, где их объяснение хорошо известно.

Объяснение этих зависимостей основано на рассмотрении массива QD в виде сетки эффективных сопротивлений. Сопротивление в этой сетке между любыми двумя квантовыми точками i и j может быть определено как усреднённый по времени темп электронных переходов между квантовыми точками i и j , поделённый на величину электрического поля в пределе малых полей. Именно так это сделано в канонической сетке сопротивлений Миллера–Абрагамса [96, 113].

Исходя из приведённых соображений выражение для сопротивления между i -й и j -й QD можно записать в виде

$$R_{ij} = R_0 \exp \left(\frac{2r_{ij}}{\xi} + \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right), \quad (26)$$

где R_0 — предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры. Первый член в экспоненте определяет подавление вероятности туннелирования с расстоянием r , ξ — локализационная длина, описанная в разделе (4.5).

Поскольку в i -й и в j -й QD электрон оказывается в разных энергетических состояниях, для перехода из i -й в j -ю QD ему необходима энергия ε_{ij} , которую можно получить за счёт поглощения фона. Второй член в (26) показывает вероятность такого процесса.

После расчётов всех сопротивлений R_{ij} между всеми квантовыми точками можно найти сопротивление всего массива, используя перколяционный подход [96].

Напомним основы теории перколяции. Выберем значение сопротивления R_c , сохраним все сопротивления сетки, для которых $R_{ij} < R_c$, и разорвём все связи между QD, для которых $R_{ij} > R_c$ (т.е. положим $R_{ij} = \infty$). При увеличении R_c от нулевого значения в какой-то момент образуется бесконечный кластер — критическая подсетка, соединяющая квантовые точки. Сопротивление всей системы окажется равным R_c — сопротивлению этой критической подсетки. Дальнейшее увеличение R_c уже не может существенно изменить общего сопротивления сетки, несмотря на увеличение её густоты. Новые цепочки, несмотря на их большое число, практически не меняют сопротивление, поскольку они зашунтированы критической подсеткой с существенно меньшим сопротивлением (в соответствии с выражением (26)). Таким образом, именно критическая подсетка определяет электропроводность случайной сетки сопротивлений. Нельзя не отметить, что для массива QD такая критическая подсетка, а также её изменение при изменении температуры экспериментально наблюдалась в работе [114]. Далее в разделе 6.4 мы покажем, как применять перколяционный подход для вывода менее известных зависимостей.

Дадим более простое объяснение появлению зависимостей типа (2), используя аргументацию Мотта.

Температурная зависимость (2), по существу, обусловлена плотностью состояний вблизи уровня Ферми системы. Так, если плотность состояний имеет вполне определённую величину щели, например состоит из периодических дельта-функций (рис. 10б), то зависимость проводимости от температуры имеет активационный характер. В этом случае проводимость определяется форму-

лой (2) с $p = 1$ и величиной E_0 , равной энергетическому зазору между уровнем Ферми и первым незаполненным уровнем. Как правило, для квантовых точек E_0 по порядку величины равно E_c или Δ . При этом прыжки происходят между соседними QD, поскольку прыжки на дальних соседей не могут уменьшить энергию, требуемую для прыжка, как это происходит в случаях, представленных далее.

Рассмотрим случай постоянной плотности состояний $g(\varepsilon) = g_0$ вблизи уровня Ферми. На соседних QD энергия ε_{ij} достаточно большая по сравнению с температурой T , так что вероятность прыжков на них крайне мала: $\exp(-\varepsilon_{ij}/kT)$. В то же время на более далёких QD энергия ε_{ij} может быть малой, но вероятность протуннелировать на дальнюю QD также мала: $\exp(-r_{ij}/\xi)$. Таким образом, возникает конкуренция между двумя процессами. "Далёкий прыжок" маловероятен, но чем дальше прыжок, тем с большей вероятностью электрон может найти QD с малой ε_{ij} .

Поясним, почему в этом случае $p = 1/4$. Рассмотрим электроны с энергиями $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_M$ в узкой полоске вблизи уровня Ферми. Все эти электроны находятся в квантовых точках, концентрация которых равна $N(\varepsilon_M) = g_0 \varepsilon_M$, среднее расстояние между такими QD $r_{ij} = N^{-1/3}(\varepsilon_M)$. Из (26) получаем сопротивление, которое могут обеспечить прыжки по QD, принадлежащим рассматриваемой энергетической полоске:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{2}{N^{1/3}(\varepsilon_M)\xi} + \frac{\varepsilon_M}{kT}\right). \quad (27)$$

Благодаря конкуренции между двумя процессами сопротивление имеет узкий минимум при $\varepsilon_M \sim (kT)^{3/4}/(g_0\xi^3)^{1/4}$. В транспорте участвуют только электроны в этой полосе энергий ε_M , и сопротивление определяется формулой (2) с $p = 1/4$ и $E_0 = \varepsilon_M \sim (g_0\xi^3)^{-1}$. Коэффициент в последнем соотношении определяется теорией протекания, для объёмного полупроводника он равен 28,3 [96], для массива QD должен быть таким же. Длина типичного прыжка по порядку величины равна $r_M \sim N^{-1/3}(\varepsilon_M) \sim \xi(\varepsilon_M/kT)^{1/4}$.

Как было обсуждено в разделе 4.4, вблизи уровня Ферми за счёт электрон-электронных корреляций образуется кулоновская щель. Используя плотность состояний вблизи уровня Ферми (19) и тот же аргумент, приведённый выше, мы получим, что проводимость определяется формулой (2) с $p = 1/2$ и $E_0 = E_{ES} \sim e^2/\kappa\xi$. Коэффициент в последнем соотношении определяется теорией протекания, для объёмного полупроводника он равен 2,7 [96], для массива QD он должен быть таким же. Типичная длина прыжка при этом составляет $r_{ES} = \xi(E_{ES}/kT)^{1/2}/4$, а типичная энергия электронов, которые участвуют в транспорте, $\varepsilon_{ES} = (E_{ES}kT)^{1/2}/2$.

В общем случае следование проводимости массива QD тому или иному закону $G(T)$ определяется параметрами массива, которые мы рассмотрели выше, и температурным интервалом.

Для примера рассмотрим систему с плотностью состояний $g(\varepsilon)$, изображённую на рис. 10в.

Наблюдаемый транспорт в массиве QD в зависимости от температуры T и плотности состояний g_0 представлен схематически на рис. 15, как это сделано в работе [40].

При низких температурах, $kT \ll E_{ES}^2/\varepsilon_M$, скачки происходят на далёкие расстояния: $r_{ES} \gg r_M$ в полосе энергий $\varepsilon_M \ll E_{ES} \ll \Delta_{ES}$. В этой области энергий плотность со-

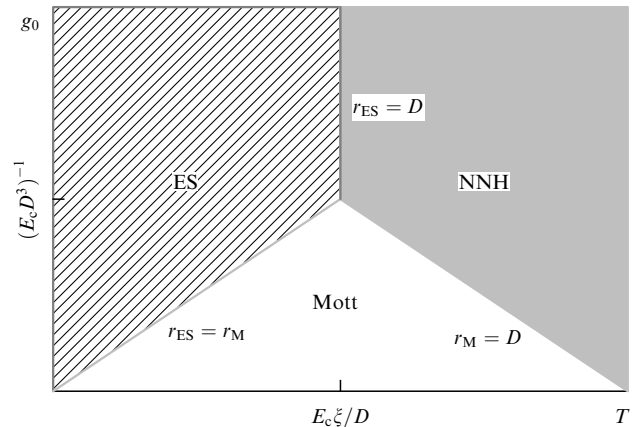


Рис. 15. Схематическое представление экспериментально наблюдаемых видов зависимостей проводимости массива квантовых точек $G(T)$ в разных температурных интервалах T и при разных плотностях состояний g_0 . При низких температурах наблюдается транспорт по механизму Эфроса – Шкловского (ES), $p = 1/2$, при малых плотностях состояний и промежуточных температурах транспорт следует закону Мотта, $p = 1/4$. При высоких температурах наблюдаются прыжки на ближайших соседей (NNH), $p = 1$. Температурные зависимости переходят друг в друга, когда типичные длины прыжков r_{ES} , r_M становятся сопоставимыми друг с другом или с диаметром квантовой точки D .

стояний и температурная зависимость проводимости определяются соотношениями (19) и (2) с $p = 1/2$ соответственно.

При больших температурах, $kT \gg E_{ES}^2/\varepsilon_M$, происходит переход от проводимости ES к проводимости Мотта. Большинство прыжков происходит на расстоянии $r_M \gg r_{ES}$ в полосе энергий $\varepsilon_M \gg \varepsilon_{ES} \gg \Delta_{ES}$. Плотность состояний постоянна и температурная зависимость проводимости определяется выражением (2) с $p = 1/4$.

В обоих случаях прыжки осуществляются на большие расстояния по сравнению с размером квантовой точки, $r_{ES,M} \gg D$. При больших температурах $r_{ES,M} \simeq D$, т.е. прыжки осуществляются на соседние QD и проводимость, как правило, имеет активационный характер, $p = 1$ (см. далее раздел 6.4).

В следующих разделах мы перейдём к описанию особенностей проводимости в некоторых интересных структурах с массивами QD.

6.2. Легированные массивы квантовых точек

Активационная зависимость проводимости массива QD от температуры наблюдалась в случае, когда среднее число доноров $N \ll 1$ [38], при этом энергия активации $E_0 = E_c$ (см. рис. 2).

Объяснение того, что $E_0 = E_c$, достаточно простое. В основном состоянии системы каждый электрон находится на одной из тех немногочисленных QD, в которой содержится донор, при этом каждая QD электронейтральна. Когда такая донорсодержащая QD ионизируется и электрон переходит в удалённую QD, которая не содержит донора, электрон освобождается от донора и может "совершать прыжки" между ближайшими соседними QD. Такие электроны ответственны за проводимость массива в целом. В этом ионизированном состоянии система имеет пары заряженных QD: одну с положительным донором, а другую с отрицательным электроном. Таким образом, процесс ионизации требует энергии $2E_c$.

В равновесии такие процессы ионизации происходят с той же скоростью, что и процессы обратной рекомбинации. Поскольку скорость рекомбинации пропорциональна n^2 , где n — концентрация свободных электронов на пустых QD, то в результате уравнивания энергия активации равна E_c .

Перейдём к рассмотрению случая сильнолегированных квантовых точек из Si и ZnO. Si (как и ZnO) имеет достаточно большую эффективную массу (см. таблицу), отношение $\Delta/E_c \simeq 2 \ll D/\rho$ мало. Поэтому случайный кулоновский потенциал является главным источником беспорядка в такой системе. Это соответствует нижней части диаграммы, показанной на рис. 11а, б. При увеличении N , как следует из этой диаграммы, массив QD должен переходить из состояний ОI в состояние I.

В состоянии ОI, когда уровень Ферми находится практически в середине зоны Δ между энергетическими оболочками (например, 1s и 1p), плотность состояний мала и должен наблюдаться моттовский характер проводимости при экспериментально достижимых температурах.

При увеличении N уровень Ферми совпадает по энергии с квантовым уровнем (например, 1p), где плотность состояний велика. В этом случае за счёт электрон-электронных корреляций на уровне Ферми образуется кулоновская щель, которая приводит к транспорту по закону ES.

Таким образом, при увеличении N должен наблюдаться переход от моттовского к ES-характеру проводимости при одновременном уменьшении сопротивления образца. Именно такой переход наблюдался в работе [115].

Из тех же соображений в состоянии I, когда плотность состояний практически равномерна, проводимость должна следовать закону ES при любых N .

В работах по сильнолегированным Si [21] и ZnO [36] проводимость следовала закону ES, так как массив квантовых точек, по-видимому, находился в состоянии I. Массив из таких QD никогда не может быть в состоянии "мерцающий металл" (BM), поскольку для этого необходимо выполнение условия $\Delta/E_c > (D/\rho)^{5/3}$ (рис. 11б), т.е. чтобы $D \sim \rho$. Отметим, что в работе [21] также продемонстрирована зависимость (21) для ξ . Увеличение толщины слоя оксида на поверхности квантовых точек Si (увеличение s) приводило к уменьшению ξ .

Транспорт по механизму ES наблюдался также в работах [116, 117], где исследовались двумерные массивы квантовых точек Ge на подложке из Si, введение носителей заряда осуществлялось путём создания в Si дельта-слоя бора. В результате дырки переходили в Ge, а дельта-слой бора заряжался отрицательно. При заполнении $N \simeq 2$ локализационная длина ξ резко уменьшалась. В этом случае отношение Δ/E_c достаточно велико, так что система находилась в состоянии ОI, наблюдалась характерная осцилляция локализационной длины (а с ней и проводимости) при изменении среднего числа зарядов N в системе. Однако моттовский транспорт в случае, когда уровень Ферми находился между уровнями 1s и 1p отдельных частиц, не наблюдался. Также стоит отметить, что в этой системе при больших N проводимость следовала скейлинговой гипотезе [118].

6.3. Распределение заряда в полевом транзисторе

В структуре полевого транзистора можно представить два типа беспорядка: по размерам и по расстояниям

между QD. В работе [119] был рассмотрен случай произвольного беспорядка по размерам при температурах $kT \ll E_c$, при которых проводимость определяется скачками на соседние QD. Мы сосредоточимся на случае $\Delta \gg E_c \gg \gamma_A \gg t$. Этот случай соответствует малому беспорядку в системе Δ , $E_c \gg \gamma_A$, когда беспорядок не играет существенной роли в распределении электронов. Однако, так как $\gamma_A \gg t$, беспорядок в системе оказывается намного больше, чем интеграл перекрытия между соседними QD, и переход металл–диэлектрик отсутствует.

Особенность системы QD в полевом транзисторе состоит в том, что только малая часть массива QD, расположенных непосредственно под полевым электродом (рис. 3б), участвует в проводимости. Толщина этой приповерхностной области фактически определяется радиусом экранирования r_0 (17).

В первом приближении можно использовать упрощённый подход, представляя массив QD как обычный объёмный полупроводник в МДП-системе (металл–диэлектрик–полупроводник) [32, 120]. Так, если поверхностная концентрация электронов равна n_s , то характерная трёхмерная концентрация $n \sim n_s/r_0$. С учётом того, что плотность состояний $g \sim n/E_F \sim mn^{1/3}/\hbar^2$, получаем:

$$r_s = \left(\frac{225\pi}{8} \right)^{1/5} \frac{a_B}{(n_s a_B^2)^{1/5}}. \quad (28)$$

Численный коэффициент в этом выражении был найден в работе [121]. При разумных экспериментальных значениях концентраций n_s величина $r_s \sim a_B \simeq 1$ нм; это означает, что все электроны находятся в первом слое QD.

В приведённом выводе выражения (28) не учитывается дискретность зарядов и наличие дискретных уровней энергий. Учёт этих двух факторов [119] показал, что большинство электронов при разумных значениях параметров могут находиться не в одном, а в первых двух слоях массива QD, ближайших к затвору.

Действительно, если воспользоваться для оценки радиуса экранирования выражением (17), то можно рассмотреть два случая: $\Delta \ll E_c$ и $\Delta \gg E_c$.

При $\Delta \ll E_c$ параметр E_c — единственная типичная энергия в системе, и плотность состояний на уровне Ферми $g \sim 1/E_c D'^3$; тогда получаем $r_0 \simeq D'/2\sqrt{\pi}$. Это означает, что электроны заполняют только первый слой.

Для $\Delta \gg E_c$ энергия Δ — другая типичная величина энергии, и r_0 увеличивается как $D'\sqrt{\Delta}/2\sqrt{\pi}$. Однако для реалистичных значений $E_c \ll \Delta \ll 20E_c$ все электроны находятся на первых двух слоях массива QD. В этом случае из соотношения (17) также можно получить картину, отражающую изменения при постепенном увеличении количества электронов (рис. 16а). При малом количестве электронов они заполняют 1s-уровень первого слоя QD и уровень Ферми совпадает с этим уровнем. При увеличении количества электронов уровень Ферми попадает в зону между уровнями 1s и 1p первого слоя QD, $g = 0$, и электроны заполняют 1s-уровень второго слоя. При дальнейшем увеличении количества электронов уровень Ферми попадает на 1p-уровень первого слоя QD. Плотность состояний на нём большая, так что все электроны возвращаются обратно на первый слой QD.

Приведённые оценки позволяют в дальнейшем анализе ограничиться рассмотрением проводимости только двух слоёв QD, ближайших к затвору.

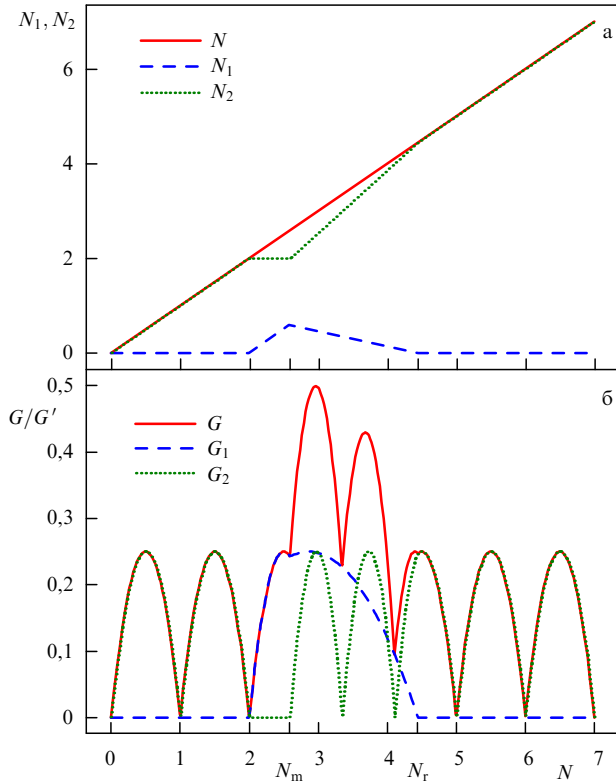


Рис. 16. (а) Распределение электронов между первым и вторым слоями в массиве QD в системе полевого транзистора. $N_{1,2}$ — среднее количество электронов в первом и втором слоях соответственно. $N = N_1 + N_2$. При $N < 2$ заполняется только первый слой, при $2 < N < N_m$ электроны заполняют второй слой, при $N_m < N < N_r$ электроны возвращаются со второго слоя на первый. (б) Зависимость проводимости $G_{1,2}$ первого и второго слоя, а также суммарная проводимость массива QD в системе полевого транзистора. Предполагается, что $T \ll E_c$, т.е. процессы перескока электронов на QD с дополнительным электроном считаются маловероятными.

Обозначим среднее число электронов в QD на первом и втором слоях как N_1 и N_2 соответственно. Они связаны с приложенным напряжением на затворе V :

$$N_1 + N_2 \left(1 + \frac{D'}{L}\right) = \frac{V\kappa}{4\pi d(e/D'^2)}, \quad (29)$$

где L — толщина подзатворного диэлектрика (рис. 3б).

Ниже мы определим зависимость проводимости каждого из слоёв $G_{1,2}(N)$ и суммарную проводимость $G(N)$ как функцию $N = N_1 + N_2$. Поскольку в эксперименте проводимость изучается как функция напряжения, полезно привести связь между N и V . Для $L \gg D'$ получаем $N = V\kappa/4\pi L(e/D'^2)$.

Прежде всего из рис. 16 видно, что второй слой заполняется только при $N > 2$, в полном соответствии с описанным рассмотрением. Второй слой начинает заполняться, только когда уровень $1s$ первого слоя QD заполнен.

Интересно отметить, что при $N > N_r$ все электроны вновь оказываются только на первом слое. Действительно, для перемещения электрона под действием электрического поля с первого слоя на второй необходимо совершить работу против внешнего поля, по порядку равную NE_c . При этом выигрывается энергия Δ , так как

электрон не переходит на $1r$ -уровень в первом слое. Как следствие, при $N > N_r \simeq \Delta/E_c$ все электроны расположены на первом слое. Более детальный расчёт показывает, что

$$N_r = \frac{\Delta/E_c}{(D/D')(2\pi - \alpha) - 2}, \quad (30)$$

где α зависит от типа решётки, и для кубической решётки $\alpha \simeq 2,37$.

Диапазон $2 < N < N_r$, в котором электроны находятся между двумя слоями, существует только при $\Delta > \Delta_c$. В этом диапазоне N сначала происходит рост числа электронов во втором слое $N_2 = N - 2$, пока $2 < N < N_m$, где

$$N_m = \frac{\Delta/E_c + 4 + 2\alpha D/D'}{2\pi D/D'}, \quad (31)$$

а затем количество электронов во втором слое линейно снижается до нуля.

Значение Δ_c можно найти из условия, что $N_r = 2$:

$$\Delta_c = E_c \frac{D}{D'} (4\pi - 2\alpha) - 4. \quad (32)$$

6.4. Беспорядок по размерам и по расстояниям между квантовыми точками

В опубликованных работах не рассматривалось влияние беспорядка в распределении расстояний между QD на проводимость массива QD.

Здесь мы рассмотрим случай такого беспорядка с одновременным учётом беспорядка по размерам по аналогии со случаем металлических частиц [122–124]. Проанализируем проводимость G' массива QD в системе полевого транзистора, когда число электронов достаточно мало, для высоких температур, при которых наблюдаются прыжки на ближайших соседей.

Предположим, что расстояния между QD распределены равномерно от нуля до s_m , где s_m — максимальное расстояние между соседними QD. Также положим, что разброс по энергиям электронов от точки к точке за счёт вариации по размерам равномерен в интервале от нуля до $2\gamma_A$. Не представляет труда сделать обобщения рассмотренного ниже подхода при любом характере распределения.

Приведём сразу конечный результат для проводимости массива QD при наличии рассматриваемых двух типов беспорядка:

$$\ln \frac{G'}{G_0} = \begin{cases} -\left(P_c \frac{2s_m}{\xi} + \frac{1}{2} \frac{2\gamma_A}{kT}\right), & T \geq T_h \\ -\sqrt{2P_c \frac{2s_m}{\xi} \frac{2\gamma_A}{kT}}, & T_l \leq T \leq T_h \\ -\left(P_c \frac{2\gamma_A}{kT} + \frac{1}{2} \frac{2s_m}{\xi}\right), & T \leq T_l. \end{cases} \quad (33)$$

$G_0 = R_0^{-1}$ — размерный множитель, P_c — перколяционный порог, зависящий от типа упаковки квантовых точек в решётку, значения P_c для разных решёток приведены в [96]. Мы ограничимся приближением $P_c \simeq 2/Z$, где Z — количество ближайших соседей квантовой точки. Такое приближение означает, что при перколяции каждая QD должна быть связана с двумя соседними. Выражение (33)

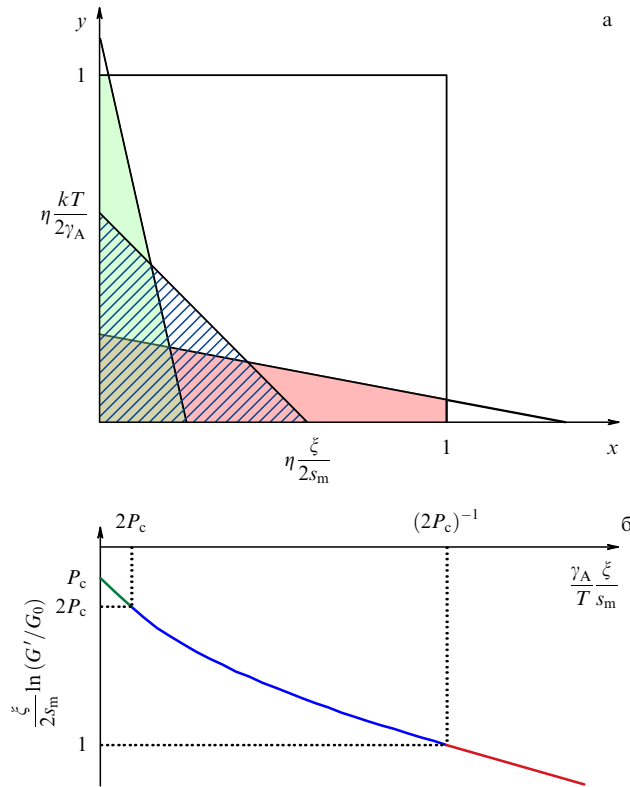


Рис. 17. (В цвете онлайн.) (а) Площадь заштрихованной области равна вероятности $P(\eta)$ того, что сумма двух случайных величин x, y (36), распределённых равномерно на интервале $[0, 1]$, меньше η . (б) Зависимость проводимости G' от температуры T для массива QD с порогом протекания P_c в случае наличия беспорядка по размерам и по расстоянию между QD. При расчётах считалось, что расстояния распределены равномерно от нуля до s_m , где s_m — максимальное расстояние между соседними QD. Разброс по энергиям электронов от точки к точке за счёт вариации по размерам равномерен в интервале от нуля до $2\gamma_A$.

верно для решёток, в которых $P_c \leq 0,5$, не представляет труда сделать обобщение этого результата на другие решётки. Температуры T_h и T_l определяются условием, что проводимость является непрерывной функцией от температуры в точках $T = T_h, T_l$:

$$kT_l = \frac{1}{2P_c} 2\gamma_A \frac{\xi}{2s_m},$$

$$kT_h = 4P_c \gamma_A \frac{\xi}{2s_m}.$$

Зависимость $\ln(G'/G_0)$ от температуры показана на рис. 17б.

Для вывода выражения (33) воспользуемся теорией перколяции для сетки сопротивлений [96].

Запишем сопротивления R_{ij} между квантовыми точками i и j в виде (см. (26))

$$R_{ij} = R_0 \exp(\eta_{ij}), \quad (34)$$

где

$$\eta_{ij} = \frac{2s_m}{\xi} x_{ij} + \frac{2\gamma_A}{kT} y_{ij}, \quad (35)$$

x и y — безразмерные случайные величины, равномерно распределённые в интервале $[0, 1]$.

Сначала рассмотрим случай больших температур $kT \gg kT_h, \gamma_A$, когда вторым членом в выражении (35) можно пренебречь, и рассчитаем проводимость системы с использованием перколяционной теории.

Выберем η и заменим все сопротивления с $\eta_{ij} > \eta$ бесконечными сопротивлениями, т.е. разобьём цепь. Все сопротивления с $x_{ij} 2s_m / \xi < \eta$ остаются в сетке сопротивлений. Случайное сопротивление не разорвано с вероятностью $P(\eta) = \eta \xi / 2s_m$. Другими словами, $P(\eta)$ — это вероятность того, что случайная величина x , равномерно распределённая в области $[0, 1]$, меньше чем $\eta \xi / 2s_m$.

Если η мало, то $P(\eta)$ также мало, и связанные сопротивления формируют изолированные кластеры. При увеличении η и достижении критического значения η_c формируется бесконечный кластер сопротивлений. В этот момент $P(\eta)$ равна перколяционному порогу P_c . Критическое значение η_c определяется из условия $P_c = \eta_c \xi / 2s_m$, а соответствующая проводимость при условии $\gamma_A / k, T_h \ll T$ определяется формулой (33), в которой опущен член γ_A / kT .

Рассмотрим теперь промежуточный случай $T_l \leq T \leq T_h$, когда слагаемые в (35) одного порядка. Все сопротивления с

$$\frac{2s_m}{\xi} x + \frac{2\gamma_A}{kT} y < \eta \quad (36)$$

участвуют в сети и не разорваны. В этом случае необходимо найти вероятность $P(\eta)$ того, что сумма $x(2s_m/\xi) + y(2\gamma_A/kT)$ двух равномерно распределённых на промежутке $[0, 1]$ случайных величин x и y меньше η . Это означает, что $P(\eta)$ определяет вероятность того, что случайная точка с координатами x, y находится в заштрихованном треугольнике, обозначенном на рис. 17а. Эта вероятность равна

$$P(\eta) = \frac{\eta^2}{2(2s_m/\xi)(2\gamma_A/kT)}.$$

Величина η_c находится из условия $P(\eta_c) = P_c$, и проводимость сетки сопротивлений при условии $T_l \leq T \leq T_h$ определяется формулой (33).

В случае малых температур, $T \leq T_l$, величина $\eta \xi / 2s_m$ может быть больше единицы. Тогда $P(\eta)$ определяет вероятность того, что случайная точка с координатами x, y находится в области в форме трапеции, обозначенной на рис. 17а зелёным цветом.

Эта вероятность равна

$$P(\eta) = \frac{1}{4} \frac{kT}{\gamma_A} \left(2\eta - \frac{2s_m}{\xi} \right),$$

поэтому проводимость сетки сопротивлений при условии $T < T_l$ определяется формулой (33).

Тот же подход можно применить и к высоким температурам, $T > T_h$. Отсюда окончательно получаем выражение (33).

Таким образом, как следует из выражения (33), даже для активационного транспорта, когда прыжки происходят на ближайших соседей, зависимость проводимости от температуры определяется выражением (2) с $p \neq 1$. При существенно меньших температурах $kT \ll \gamma_A$ необходимо учитывать возможность электрона прыгать через одну, две и большее число QD. В конечном счёте это

приведёт к моттовскому транспорту или к транспорту ES, если учитывать электрон-электронные корреляции.

Главным недостатком приведённого рассмотрения является то, что распределение расстояний между QD в массиве не установлено ни экспериментально, ни теоретически. Расстояния между QD во многом обусловлены взаимодействием лигандов на поверхности квантовых точек. Хотя задача о случайной упаковке твёрдых сфер была решена достаточно давно [125], упаковка сфер, покрытых "пружинами", не изучена. Используя разное распределение расстояний в массиве QD, можно получить любую зависимость проводимости от температуры в области $T_l \leq T \leq T_h$.

6.5. Проводимость в полевом транзисторе

Как уже отмечалось, в массиве QD зависимости $N_1(N)$ и $N_2(N)$ немонокотонны, что приводит и к немонокотонной зависимости проводимости (рис. 166). Рассмотрим проводимость для случая относительно высоких температур при $\gamma_A \ll kT \ll E_c$, Δ , когда преобладают прыжки на соседние QD, но при этом мала вероятность прыжков на QD, занятые электронами.

Как показывают численные расчёты по методу Кирхгофа в работе [119], проводимость всего массива QD равна сумме проводимостей участвующих слоёв, которые можно рассчитать независимо друг от друга, зная числа заполнения, т.е. $G = G_1(N_1) + G_2(N_2)$. Данный результат можно понять следующим образом: проводимость между всеми парами соседних QD в одном слое одинакова. Соответственно существует одинаковый и постоянный градиент электрохимического потенциала вдоль слоя и нет переноса электронов между двумя слоями QD. Ситуация полностью аналогична уравновешенному мостовому соединению.

Рассмотрим первый слой при $0 < N_1 < 1$. Каждая QD содержит электрон с вероятностью N_1 и не содержит с вероятностью $1 - N_1$. Вероятность прыжка на соседнюю QD, у которой уже есть электрон, пропорциональна $\exp(-E_c/kT) \ll 1$, т.е. этим процессом можно пренебречь. Это означает, что только прыжки между занятыми и свободными соседними QD дают вклад в проводимость, следовательно, проводимость пропорциональна числу занятых и свободных QD: $G_1(N_1) = G'_1 N_1(1 - N_1)$. Температурная зависимость проводимости G' рассмотрена в разделе 6.4.

Для $1 < N_1 < 2$ все QD содержат по меньшей мере один электрон и только некоторые содержат два электрона. Только этот второй электрон перемещается между QD. Повторяя тот же аргумент, можно заключить, что $G_1(N_1) = G'_1(N_1 - 1)(2 - N_1)$. Повторяя данные соображения для $N_1 > 2$, а также для второго слоя, можно считать проводимость системы QD, которая показана на рис. 166.

Учёт беспорядка по размерам [119] не приводит к заметному отличию результатов, качественная картина сохраняется вплоть до $\gamma_A \simeq E_c$. Отличие состоит только в том, что при $N = 1, 3, 4 \dots$ проводимость не снижается до нуля, как это показано на рис. 166, а лишь незначительно уменьшается.

В работе [126] методом Монте-Карло рассмотрен объёмный массив QD, в котором задано среднее число электронов N . При этом учитывался беспорядок по размерам и рассчитывался коэффициент туннелирования между QD. Качественно приведённый анализ применим

и для такого случая: проводимость в массиве QD меняется периодически с увеличением среднего числа электронов в квантовых точках N .

Перейдём к рассмотрению экспериментальных данных для массива QD, в котором электроны индуцированы эффектом поля.

Из анализа, проведённого в начале этого раздела, видно, что в отсутствие беспорядка активационная зависимость проводимости от температуры должна наблюдаться при целочисленных $N = 1, 3, 4 \dots$ с энергией активации $E_0 = E_c$ и $E_0 = \Delta$ для $N = 2$. Активационная зависимость может наблюдаться за счёт беспорядка по размерам, при этом $E_0 = \gamma_A$ (см. раздел 6.4) или, так же как в случае со слаболегированными массивами (см. раздел 6.2), за счёт неконтролируемых доноров примеси. При этом надо иметь в виду, что достижение больших чисел заполнения $N > 2$ в полевом транзисторе является практически невыполнимой задачей, так как для этого напряжение на затворе V_g должно быть слишком велико.

В экспериментальной работе [127] исследовался полевой транзистор на QD из PbSe. При малых V_g большинство дырок в массиве появлялось в результате активации с неконтролируемых акцепторов ε_A , при этом дыркам необходимо преодолевать разброс по энергии от точки к точке γ_A вследствие беспорядка по размерам. В результате энергия активации оказалась равной сумме этих двух энергий: $E_0 \simeq \varepsilon_A + \gamma_A$. При уменьшении V_g дырками заполнялся 1s-уровень первого слоя QD. При этом энергия активации уменьшалась, поскольку не нужно было активировать дырки с акцепторов: $E_0 \simeq \gamma_A$.

Влияние лигандов на транспорт было также изучено экспериментально в похожих QD из PbS [128]. Аналогичная зависимость E_0 от V_g наблюдалась, когда QD были покрыты теми же лигандами, что и в случае PbSe. Заменяя лиганды на более короткие, при низких температурах удалось наблюдать моттовский механизм электронной проводимости, при этом прыжки происходят по зоне, образуемой акцепторами. Сокращение s привело к увеличению ξ , и прыжки стали возможны на дальних соседях. В этом случае моттовский характер проводимости можно объяснить тем, что диэлектрическая проницаемость QD велика ($\kappa_{QD} \simeq 170$), соответственно и диэлектрическая проницаемость массива κ большая. Это приводит к подавлению кулоновских эффектов, и ES-транспорт можно было бы наблюдать только при очень низких температурах.

Можно отметить неразрешённое противоречие двух работ [127, 128] и работы [129], где в полевом транзисторе с QD из PbSe, покрытых длинными лигандами, в той же области температур наблюдался транспорт ES.

Важной характеристикой полевого транзистора является подвижность зарядов, которая для реальных $N \ll 1$ определяется отношением G'/en . Максимальная подвижность по порядку величины в таких структурах равна $10 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [32, 59, 130]. При этом стоит учитывать, что подвижность экспоненциально зависит от расстояния s между QD, как это экспериментально продемонстрировано в работе [130], где измерялась длина покрывающих частицу лигандов.

Изучение транспорта в массиве QD при малых числах заполнения N можно проводить, изучая динамику фотовозбуждённых электронов путём измерения коэффициента диффузии [103, 131] и последующего расчёта подвижности. Оказалось, что подвижность таких электро-

нов в массиве QD по порядку величины составляет около $10^{-1} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [132], что согласуется с типичными значениями подвижности в массиве QD [130]. Отметим, что на динамику фотовозбуждённых электронов существенно влияет беспорядок не только по размерам, но и по расстояниям между QD [133].

6.6. Легирование с поверхности

Перейдём к описанию особенностей транспорта в массиве QD, в котором электроны индуцированы ионной жидкостью. Как было отмечено в разделе 2, такое индуцирование аналогично легированию с поверхности каждой квантовой точки (рис. 3в), но имеются два отличия. Первое — кулоновский потенциал всех ионов ионной жидкости создаёт дополнительный беспорядок в системе, что было экспериментально показано на примере объёмного полупроводника [134]. Однако можно ожидать, что это влияние достаточно слабое и его можно не учитывать.

Второе — температуры, при которых происходит затвердевание жидкости, могут быть сравнимы с кулоновским потенциалом в системе γ_s , что приводит к корреляции в положении ионов. Эти корреляции уменьшают роль кулоновского беспорядка и увеличивают роль геометрического беспорядка [82, 93]. В частности, на диаграмме рис. 11 при $\alpha(D/\rho)^2 \gg 1$ область параметров, в которых существует состояние ОI, расширяется, а область параметров, в которых существует состояние I, сужается. При $\alpha(D/\rho)^2 \ll 1$ обе области сужаются, так что остаётся только состояние ВМ.

В работах [40, 135] экспериментально исследовалась проводимость массива QD при больших концентрациях электронов $N \lesssim 6$ (см. рис. 2). В целом, полученные данные согласуются с диаграммами на рис. 11, 12. Массив QD находится в состоянии ОI, где плотность состояний периодична по энергии, при этом максимумы совпадают с уровнями $1s$ и $1p$ отдельной QD. Когда уровень Ферми совпадает с этими максимумами, $N \neq 2$, транспорт подчиняется закону ES (см. рис. 2, случай $p = 1/2$), в противном случае при $N \simeq 2$ уровень Ферми находится в середине между квантовыми уровнями $1s$ и $1p$, где плотность состояний минимальна и наблюдается транспорт по закону Мотта (см. рис. 2, случай $p = 1/4$). Отметим при этом, что локализационная длина минимальна, как следует из диаграммы на рис. 12.

Наконец, при малых концентрациях, $N \simeq 1$, так же как и в рассмотренном случае легированного массива QD, в работе [136] наблюдался активационный транспорт. При этом энергия активации $E_0 = E_c$ и изменяется обратно пропорционально диаметру частиц D . Последнее следует из формулы (4).

Существуют два сообщения [39, 61] об экспериментах, в которых в массиве QD наблюдалась нетипичная зависимость проводимости от температуры с $p = 2/3$ (см. рис. 2, случай $p = 2/3$). Механизмы её появления неизвестны. Эта зависимость проявляется при индуцировании электронов ионной жидкостью [61] или при легировании с поверхности при относительно низких температурах [39]. Иными словами, такая зависимость наблюдается в случаях, когда отталкивание между донорами может быть важным. Поскольку зависимость $p = 2/3$ наблюдается при изменении проводимости на пять порядков, её трудно объяснить переходом между зависимостью ES при низких температурах ($p = 1/2$) и актива-

ционным транспортом при высоких температурах ($p = 1$). Кроме того, такая зависимость наблюдается при достаточно большой проводимости плёнок. Если попытаться аппроксимировать эти экспериментальные данные зависимостью ES, то получаемая локализационная длина ξ оказывается существенно больше размера частиц D . Это означает, что массив QD находится вблизи перехода металл–диэлектрик. Возможно, появление такой зависимости является интересной особенностью массивов QD вблизи перехода металл–диэлектрик с коррелированными донорами.

7. Заключение

Физические свойства массивов квантовых точек активно исследуются в последнее десятилетие, что во многом связано с возможностью варьирования оптических свойств при изменении размеров. Однако детальному изучению механизмов электронной проводимости уделялось меньше внимания. В настоящем обзоре дано последовательное теоретическое описание механизмов электропроводности в массивах QD. Существенное место уделено подробному описанию основных параметров, характеризующих такой массив. Обсуждён беспорядок в квантовых точках, связанный с различием по размерам, расстоянию и количеству доноров, а также влияние беспорядка на переход металл–диэлектрик и электронный транспорт в диэлектрической фазе.

Показано, что массив QD существенно отличается от массива металлических QD из-за эффекта квантового конфайнмента, который оказывается более существенным по сравнению с эффектом кулоновской блокады. Более того, количество электронов в таких точках варьируется в широком диапазоне вследствие беспорядка по количеству доноров в QD, чего нет в металлических наночастицах. В некотором смысле система QD аналогична системе наночастиц, созданных из разных металлов с разной работой выхода. Важное место в обзоре заняло описание микроскопических величин, таких как локализационная длина ξ , интеграл перекрытия t , плотность состояний $g(\varepsilon)$. Это позволило описать переход металл–диэлектрик и электронный транспорт в диэлектрической фазе более детально, чем в системе металлических наночастиц. Разработанные в обзоре подходы для расчёта этих величин также могут быть использованы для металлических наночастиц.

Показано, как и каким образом теория проводимости объёмных полупроводников может быть модифицирована для описания электронного транспорта в массиве QD. Все основные теоретические выводы сопоставлены с экспериментальными результатами исследования транспорта в массивах QD. Такое сопоставление показывает, что развитые в последние годы теоретические подходы, в частности [21, 82], хорошо объясняют наблюдаемые закономерности проводимости массивов QD.

Необходимо отметить, что теоретическое описание механизма электронного транспорта в объёмных полупроводниках или в массиве металлических наночастиц представляет собой цельную и завершённую картину. Этого в настоящее время нельзя сказать о механизме электронного транспорта в массиве полупроводниковых QD, к которому ещё остаётся ряд вопросов. В частности, теоретического рассмотрения требуют наблюдаемая линейная зависимость магнетосопротивления для сильно-

легированных квантовых точек [137], особенности шума — обратно пропорциональная зависимость константы Хоуге от проводимости [138]. Наконец, на электронный транспорт в массиве QD существенное влияние оказывают поверхностные состояния [8], однако теоретическому рассмотрению этого влияния не уделено достаточного внимания.

Следует также заметить, что распределение по расстояниям между QD может существенно изменить характер электронного транспорта, как это видно из раздела 6.4. Даже при высоких температурах зависимость проводимости от температуры может определяться выражением (2) с $p \neq 1$. К сожалению, отсутствуют экспериментальные данные с подробным изучением упаковок QD в массиве, неизвестно распределение расстояний между QD.

Остаётся непонятным появление зависимости (2) с $p = 2/3$ в массиве QD (см. раздел 6.6). Это тем более удивительно, что такая зависимость проявляется, когда система находится вблизи перехода диэлектрик — металл, когда, казалось бы, система должна следовать скейлинговому закону.

Развитие изложенной в обзоре теории ставит вопрос о подходах к теоретическому описанию транспорта других квазичастиц в массиве QD, например экситонов [139–142].

Нам представляется, что перечисленные задачи могут быть решены на основе теории, основные подходы которой изложены в данном обзоре.

Благодарности. Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность Б.И. Шкловскому, постоянные обсуждения с которым привели к появлению данного обзора, А.Я. Вулю за многолетнюю поддержку, Н.С. Аверкиеву, который инициировал эту работу, а также П.И. Арсееву за обсуждение и полезные советы.

Список литературы

- Kagan C R et al. *Science* **353** aac5523 (2016)
- Pi X D et al. *Nanotechnology* **19** 245603 (2008)
- Екимов А И, Онущенко А А, Цехомский В А *Физика и химия стекла* **6** 511 (1980)
- Rossetti R, Nakahara S, Brus L E *J. Chem. Phys.* **79** 1086 (1983)
- Эфрос Ал Л, Эфрос А Л *ФТП* **16** 1209 (1982); Efros Al L, Efros A L *Sov. Phys. Semicond.* **16** 772 (1982)
- Chuang C-H M et al. *Nat. Mater.* **13** 796 (2014)
- Sun L et al. *Nat. Nanotechnol.* **7** 369 (2012)
- Pal B N et al. *Adv. Funct. Mater.* **22** 1741 (2012)
- Kairdolf B A et al. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **6** 143 (2013)
- Keuleyan S et al. *Nature Photon.* **5** 489 (2011)
- Jeong K S, Guyot-Sionnest P *ACS Nano* **10** 2225 (2016)
- Разумов В Ф *УФН* **186** 1368 (2016); Razumov V F *Phys. Usp.* **59** 1258 (2016)
- Efros Al L, Rosen M *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30** 475 (2000)
- Klimov V I *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 635 (2007)
- Shirasaki Y et al. *Nat. Photon.* **7** 13 (2013)
- Lan X, Masala S, Sargent E H *Nat. Mater.* **13** 233 (2014)
- Averin D V, Likharev K K *J. Low Temp. Phys.* **62** 345 (1986)
- van der Wiel W G et al. *Rev. Mod. Phys.* **75** 1 (2002)
- Beloborodov I S et al. *Rev. Mod. Phys.* **79** 469 (2007)
- Zabet-Khosousi A, Dhirani A-A *Chem. Rev.* **108** 4072 (2008)
- Chen T et al. *Nat. Mater.* **15** 299 (2016)
- Kagan C R, Murray C B *Nat. Nanotechnol.* **10** 1013 (2015)
- Zhu J, Hersam M C *Adv. Mater.* **29** 1603895 (2017)
- Kagan C R *Chem. Soc. Rev.* **48** 1626 (2019)
- Kim J-Y, Kotov N A *Chem. Mater.* **26** 134 (2014)
- Whitham K et al. *Nat. Mater.* **15** 557 (2016)
- Trembl B E et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 13500 (2017)
- Ondry J C, Hauwiler M R, Alivisatos A P *ACS Nano* **12** 3178 (2018)
- Norris D J, Efros Al L, Erwin S C *Science* **319** 1776 (2008)
- Choi J-H et al. *Science* **352** 205 (2016)
- Jang J et al. *Nano Lett.* **15** 6309 (2015)
- Liu Y et al. *Nano Lett.* **13** 1578 (2013)
- Yu D, Wang C, Guyot-Sionnest P *Science* **300** 1277 (2003)
- Guyot-Sionnest P *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 1169 (2012)
- Edwards P P, Ramakrishnan T V, Rao C N R *J. Phys. Chem.* **99** 5228 (1995)
- Greenberg B L et al. *Nano Lett.* **17** 4634 (2017)
- Moreira H et al. *Phys. Rev. Lett.* **107** 176803 (2011)
- Chen T et al. *J. Phys. Chem. C* **118** 19580 (2014)
- Turk M E et al. *Nano Lett.* **14** 5948 (2014)
- Liu H, Pourret A, Guyot-Sionnest P *ACS Nano* **4** 5211 (2010)
- Nelson J et al. *Phys. Rev. B* **92** 085424 (2015)
- Шкляев А А, Ичикава М *УФН* **178** 139 (2008); Shklyayev A A, Ichikawa M *Phys. Usp.* **51** 133 (2008)
- Леденцов Н Н и др. *УФН* **166** 423 (1996); Ledentsov N N et al. *Phys. Usp.* **39** 393 (1996)
- Boles M A, Engel M, Talapin D V *Chem. Rev.* **116** 11220 (2016)
- Murray C B, Kagan C R, Bawendi M G *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30** 545 (2000)
- Talapin D V et al. *Chem. Rev.* **110** 389 (2010)
- Shim M, Guyot-Sionnest P *Nature* **407** 981 (2000)
- Talapin D V, Murray C B *Science* **310** 86 (2005)
- Makkar M, Viswanatha R *RSC Adv.* **8** 223 (2018)
- Kortshagen U R et al. *Chem. Rev.* **116** 11061 (2016)
- Greenberg B L et al. *Nano Lett.* **15** 8162 (2015)
- Moroz P et al. *ACS Nano* **7** 6964 (2013)
- Ip A H et al. *Nat. Nanotechnol.* **7** 577 (2012)
- Nagaoka Y et al. *Nature* **561** 378 (2018)
- Urban J J et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128** 3248 (2006)
- Baumgardner W J, Whitham K, Hanrath T *Nano Lett.* **13** 3225 (2013)
- Kalesaki E et al. *Phys. Rev. B* **88** 115431 (2013)
- Sandeep C S S et al. *ACS Nano* **8** 11499 (2014)
- Choi J-H et al. *Nano Lett.* **12** 2631 (2012)
- Goldman A M *Annu. Rev. Mater. Res.* **44** 45 (2014)
- Houtepen A J, Kockmann D, Vanmaekelbergh D *Nano Lett.* **8** 3516 (2008)
- Martinez B et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 36173 (2017)
- Meir Y, Wingreen N S, Lee P A *Phys. Rev. Lett.* **66** 3048 (1991)
- Wang L W, Zunger A *Phys. Rev. Lett.* **73** 1039 (1994)
- Delerue C, Lannoo M, Allan G *Phys. Rev. B* **68** 115411 (2003)
- Madelung O *Semiconductors: Data Handbook* (Berlin: Springer, 2013)
- Ekimov A I et al. *J. Luminescence* **46** 83 (1990)
- Feigel'man M V, Ioselevich A S *Письма в ЖЭТФ* **81** 341 (2005); *JETP Lett.* **81** 277 (2005)
- Landauer R *AIP Conf. Proc.* **40** 2 (1978)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Физматлит, 2004); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Electrodynamics of Continuous Media* (Oxford: Butterworth-Heinemann, 1980)
- Reich K V, Shklovskii B I *Appl. Phys. Lett.* **108** 113104 (2016)
- Sareni B et al. *J. Appl. Phys.* **80** 1688 (1996)
- Shen L C et al. *J. Appl. Phys.* **67** 7071 (1990)
- Reich K V, Shklovskii B I *ACS Nano* **10** 10267 (2016)
- Lord Rayleigh F R S *Philos. Mag.* **5** 43 259 (1897)
- Bethe H A *Phys. Rev.* **66** 163 (1944)
- Levine H, Schwinger J *Phys. Rev.* **74** 958 (1948)
- Горьков Л П, Питаевский Л П *Докл. АН СССР* **151** 822 (1963); Gor'kov L P, Pitaevskii L P *Sov. Phys. Dokl.* **8** 788 (1964)
- Herring C, Flicker M *Phys. Rev.* **134** A362 (1964)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика (нерелятивистская теория)* (М.: Физматлит, 2004); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory* (Oxford: Butterworth-Heinemann, 1977)
- Bardeen J *Phys. Rev. Lett.* **6** 57 (1961)
- Fu H, Reich K V, Shklovskii B I *Phys. Rev. B* **93** 125430 (2016)

83. Shabaev A, Efros A L, Efros A L *Nano Lett.* **13** 5454 (2013)
84. Kalesaki E et al. *Phys. Rev. X* **4** 011010 (2014)
85. Tadjine A, Delerue C *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 8177 (2018)
86. Murray C B, Norris D J, Bawendi M G *J. Am. Chem. Soc.* **115** 8706 (1993)
87. Savitzky B H et al. *Nano Lett.* **16** 5714 (2016)
88. Лифшиц И М *УФН* **83** 617 (1964); Lifshitz I M *Sov. Phys. Usp.* **7** 549 (1965)
89. Klimov V I *Science* **287** 1011 (2000)
90. Reich K V et al. *Phys. Rev. B* **88** 245311 (2013)
91. Bae W K et al. *Nat. Commun.* **4** 2661 (2013)
92. Zhang J, Shklovskii B I *Phys. Rev. B* **70** 115317 (2004)
93. Skinner B, Chen T, Shklovskii B I *Phys. Rev. B* **85** 205316 (2012)
94. Tadjine A, Delerue C *Phys. Rev. B* **98** 125412 (2018)
95. Долгополов В Т *УФН* **184** 113 (2014); Dolgoplov V T *Phys. Usp.* **57** 105 (2014)
96. Shklovskii B I, Efros A L *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Berlin: Springer-Verlag, 1984)
97. Averin D V, Nazarov Yu V *Phys. Rev. Lett.* **65** 2446 (1990)
98. Beloborodov I S, Lopatin A V, Vinokur V M *Phys. Rev. B* **72** 125121 (2005)
99. Tran T B et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 076806 (2005)
100. Scheele M Z. *Phys. Chem.* **229** 167 (2015)
101. Yang J, Wise F W *J. Phys. Chem. C* **119** 3338 (2015)
102. Lee J S et al. *Nat. Nanotechnol.* **6** 348 (2011)
103. Gilmore R H et al. *ACS Nano* **12** 7741 (2018)
104. Mott N F *Rev. Mod. Phys.* **40** 677 (1968)
105. Шарвин Ю В *ЖЭТФ* **48** 984 (1965); Sharvin Yu V *JETP* **21** 655 (1965)
106. Matveev K A *Phys. Rev. B* **51** 1743 (1995)
107. Nazarov Yu V, Blanter Ya M *Quantum Transport: Introduction to Nanoscience* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2009)
108. Гантмахер В Ф, Долгополов В Т *УФН* **178** 3 (2008); Gantmakher V F, Dolgoplov V T *Phys. Usp.* **178** 3 (2008)
109. Lanigan D, Thimsen E *ACS Nano* **10** 6744 (2016)
110. Bogdanovich S, Sarachik M P, Bhatt R N *Phys. Rev. Lett.* **82** 137 (1999)
111. Lee M et al. *Phys. Rev. B* **60** 1582 (1999)
112. Greenberg B L et al. *Sci. Adv.* **5** 1462 (2019)
113. Miller A, Abrahams E *Phys. Rev.* **120** 745 (1960)
114. Chen Q, Guest J R, Thimsen E *J. Phys. Chem. C* **121** 15619 (2017)
115. Benton B T et al. *Nanotechnology* **29** 415202 (2018)
116. Якимов А И и др. *Письма в ЖЭТФ* **77** 445 (2003); Yakimov A I et al. *JETP Lett.* **77** 376 (2003)
117. Якимов А И и др. *Письма в ЖЭТФ* **78** 276 (2003); Yakimov A I et al. *JETP Lett.* **78** 241 (2003)
118. Stepina N P et al. *Phys. Rev. B* **80** 125308 (2009)
119. Reich K V, Chen T, Shklovskii B I *Phys. Rev. B* **89** 235303 (2014)
120. Hetsch F et al. *Mater. Today* **16** 312 (2013)
121. Reich K V, Schechter M, Shklovskii B I *Phys. Rev. B* **91** 115303 (2015)
122. Müller K-H, Yajadda M M A *J. Appl. Phys.* **111** 123705 (2012)
123. Müller K-H et al. *Phys. Rev. B* **66** 075417 (2002)
124. Šimánek E *Solid State Commun.* **40** 1021 (1981)
125. Scott G G D *Nature* **194** 956 (1962)
126. Chandler R E et al. *Phys. Rev. B* **75** 085325 (2007)
127. Mentzel T S et al. *Phys. Rev. B* **77** 075316 (2008)
128. Ray N et al. *Nano Lett.* **15** 4401 (2015)
129. Romero H E, Drndic M *Phys. Rev. Lett.* **95** 156801 (2005)
130. Liu Y et al. *Nano Lett.* **10** 1960 (2010)
131. Zhitomirsky D et al. *ACS Nano* **7** 5282 (2013)
132. Proppe A H et al. *Nano Lett.* **18** 7052 (2018)
133. Gilmore R H et al. *Nano Lett.* **17** 893 (2017)
134. Petach T A et al. *ACS Nano* **11** 8395 (2017)
135. Yu D et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 216802 (2004)
136. Kang M S et al. *Nano Lett.* **10** 3727 (2010)
137. Liu H, Guyot-Sionnest P *J. Phys. Chem. C* **119** 14797 (2015)
138. Liu H, Lhuillier E, Guyot-Sionnest P *J. Appl. Phys.* **115** 154309 (2014)
139. Kholmicheva N et al. *ACS Energy Lett.* **2** 154 (2016)
140. Moroz P, Romero L R, Zamkov M *Chem. Commun.* **55** 3033 (2019)
141. Chen W et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 2058 (2019)
142. Azzaro M S et al. *Nano Lett.* **18** 3259 (2018)

Conductivity of quantum dot arrays

K.V. Reich

*Ioffe Institute,
ul. Politekhnikeskaya 26, 194021 St. Petersburg, Russian Federation
E-mail: Reich@mail.ioffe.ru*

Arrays of quantum dots (QDs), i.e., semiconducting nanoparticles with typical sizes of 3–10 nm, have become more than merely an object of scientific research; they are now used in electronic devices. They are appealing mainly due to their optical properties, which depend on the QD size. Here, we consider the electronic properties of such arrays. These properties typically inherit the properties of bulk semiconductors, but in some cases can be substantially different due to the discreteness of sizes and a particular type of disorder in the array: the difference in size and spacing among QDs, as well as the number of donors. Notably, in such arrays, the metal–dielectric transition occurs at a much higher concentration of donors than in the bulk material. The nature of hopping conductivity in the dielectric phase strongly depends on the disorder type, quantum confinement effects, the Coulomb blockade, and the overlap integral of QDs.

Keywords: quantum dot, nanoparticle, quantum confinement, electron transport, metal–insulator transition, Coulomb interaction, Coulomb blockade

PACS numbers: **71.30.+h**, **72.10.–d**, 72.15.Rn, 72.20.Ee, 72.80.Ng, 73.21.La, **73.22.–f**, 73.23.Hk, 73.40.Gk, 81.07.Bc

Bibliography — 142 references

Received 4 July 2019, revised 25 August 2019

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (10) 1062–1084 (2020)

Physics–Uspekhi **63** (10) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.08.038649>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.08.038649>