

Квантовые эффекты в наносистемах



Тимошенко Виктор Юрьевич

*Московский Государственный Университет
имени М. В. Ломоносова, Физический факультет
Научно-Образовательный Центр по нанотехнологиям*

Содержание

1. **Введение:** немного истории, нанофизика, нанотехнологии, наноэлектроника.
2. **Основные идеи и принципы квантовой механики:** волновые свойства частиц, соотношение неопределенностей Гейзенберга, уравнение Шредингера, спин частицы, принцип Паули.
3. **Квазичастицы** в твердом теле и в наноструктурированных материалах.
4. **Квантовый размерный эффект.** Квантовые ямы, нити и точки. Реальные нанокристаллы (нитевидные кристаллы, нанотрубки, тонкие пленки и гетероструктуры).
5. **Оптические свойства** квантовых точек и других наноструктур.
6. **Электропроводность наносистем.** Туннелирование и кулоновская блокада. Одноэлектроника.
7. **Квантовые эффекты в магнитном поле.** Квантовый эффект Холла, эффект Ааронова-Бома.
8. **Спинтроника** нанобъектов.
9. **Заключение.**

Нанотехнологии и физика

1. В **1959 г.** Нобелевский лауреат по физике **Ричард Фейнман** прочитал лекцию с аллегорическим названием **“Внизу полным-полно места”** (There is plenty of rooms at the bottom. In minituarization). Р.Фейнман рассказал аудитории о фантастических перспективах, которые сулит изготовления материалов и устройств на атомном и молекулярном уровнях.
2. Многие свойства твердых тел (температура плавления, электропроводность, область прозрачности, магнетизм и др.) при уменьшении кристалла до размеров **10-20 нм и меньше** начинают зависеть от размера частицы. Таким образом, появляется возможность создавать новые материалы не путем изменения химического состава компонентов, а в результате регулирования размеров и формы частиц, составляющих систему.

Немного истории...

Реально работы в области **нанотехнологий** начались с 80-х годов XX века. Наиболее выдающиеся достижения в этой области отмечены Нобелевскими премиями по физике:

1985 г. – за открытие квантового эффекта Холла;

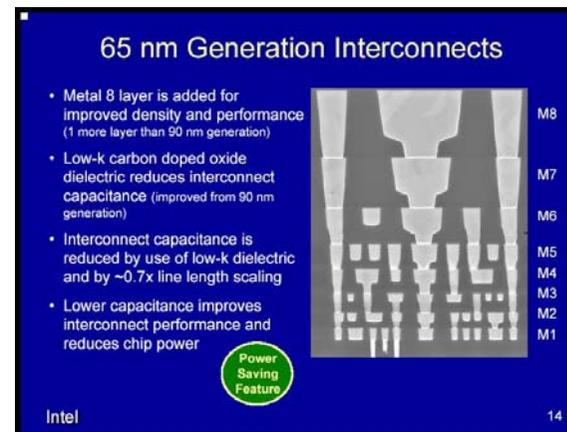
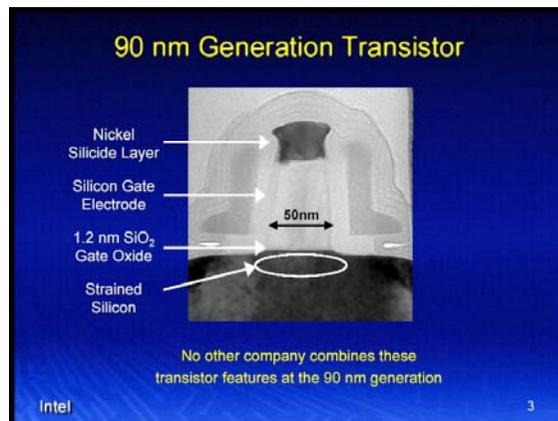
1986 г. – за создание методов электронной и туннельной микроскопии высокого разрешения;

1998 г. – за открытие дробного квантового эффекта Холла;

2000 г. – за создание полупроводниковых гетероструктур и разработку полупроводниковых интегральных схем.

Наноэлектроника

1. Последняя треть XX века и начало XXI проходят под знаком все возрастающего влияния микроэлектроники на общество. Это связано с небывалыми достижениями **вычислительной техники, информатики, средств связи** – областей техники, целиком базирующихся на **полупроводниковой микроэлектронике**.
2. С начала 80-х годов, когда появились первые интегральные микросхемы, размеры транзисторов уменьшились от 1 мм до десятков нм. Сейчас освоена технология **90 нм** и **65 нм**, когда на одном кристалле располагаются порядка **10^9 транзисторов**. Начали производиться устройства с размером элементов **45 нм**. Прогноз на 2010 г. предсказывает уменьшение отдельных элементов до **30 нм**. Это тот фундаментальный предел, за которым и начинается нанофизика. Начинают появляться в полной мере **квантовые эффекты**, а электропроводность определяется квантово-механической интерференцией электронных волн.



Основные идеи и принципы квантовой механики

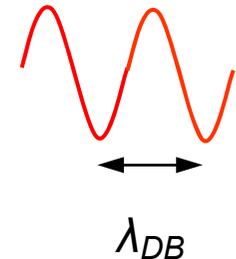
Волновые свойства частиц

Луи де Бройль: “корпускулярно-волновой дуализм”

частица – волна, волна – частица



?



Длина волны де Бройля:

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{p}$$

$h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с - постоянная Планка

p – импульс (для частицы: $p = mv$)

Например,

1) Свободный электрон $m_0 = 9.1 \cdot 10^{-31}$ кг при $T_{\text{комн}} = 300$ К :

$$\lambda_{DB} \approx 3 \text{ нм}$$

2) Микроб с $m = 10^{-15}$ кг , $v = 1$ мкм/с : $\lambda_{DB} \approx 0.001 \text{ нм}$

Основы квантовой механики

Соотношение неопределенностей Гейзенберга

Для координаты и импульса:

$$\Delta x \Delta p_x \geq h$$

! Размер волны не измерить точно на длинах:

$$\Delta x \geq h / \Delta p_x \geq \lambda_{DB}$$

Для энергии и времени:

$$\Delta E \Delta t \geq h$$

! Энергию волны не измерить точно на временах, меньше периода волны :

$$\Delta t \geq h / \Delta E \geq 1 / \nu = T$$

$$E = E_0 + \Delta E$$

*! Энергия частицы-волны не равна 0,
даже если ее энергия покоя $E_0 = 0$!*

Основы квантовой механики

Волновая функция и уравнение Шредингера

Состояние частицы описывается волновой функцией:

$$\Psi(x, y, z, t)$$

Волновая функция имеет комплексный характер: $\Psi = Ae^{i\varphi}$,

A – амплитуда, φ – фаза, $e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\sin\varphi$, $i = \sqrt{-1}$

Вероятность Δw найти частицу в объеме ΔV :

$$\Delta w = |\Psi|^2 \Delta V = A^2 \Delta V !$$

Уравнение Шредингера (для частицы массой m в стационарном поле с потенциальной энергией $U(x)$):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi'' + (U(x) - E)\Psi = 0$$

Если $U(x) = \text{const}$, то получим уравнение колебаний (!) :

$$\Psi'' + \Omega^2 \Psi = 0$$

$$\Omega = \sqrt{2m(E - U)}/\hbar$$

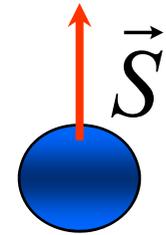
Основы квантовой механики

Спин частицы и принцип Паули

Многие частицы обладают собственным моментом количества движения - **спином** .

Для **электрона** его значение равно:
или просто $S = \frac{1}{2}$, в единицах \hbar .

$$S = \frac{1}{2} \hbar = \frac{h}{4\pi}$$



Проекция спина электрона на некоторую ось z принимает значения: $S_z = -\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}$

- ! Спину соответствует **собственный магнитный момент**, а значит появляется **добавочная энергия частицы в магнитном поле** !

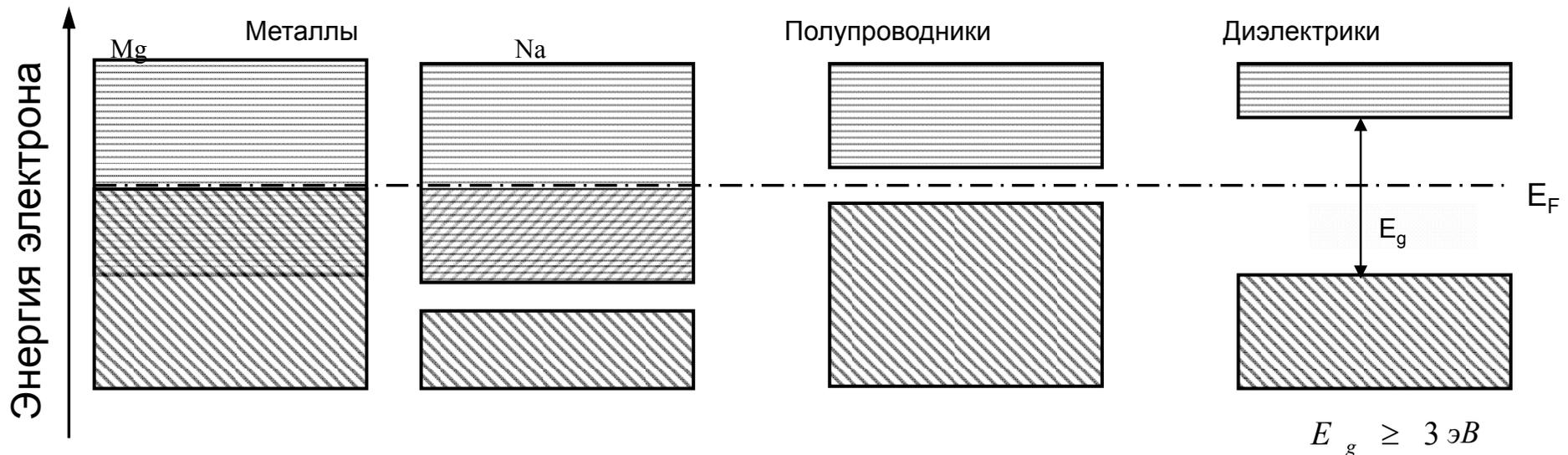
Принцип Паули: в атоме в каждом состоянии с квантовыми числами (n, l, m) может находиться не более 2-х электронов с противоположными проекциями спина.

- ! Принцип Паули позволяет объяснить внутреннюю структуру атомов и обосновать построение периодической системы элементов Д.И.Менделеева.

Элементы квантовой теории твердых тел

Виды твердых тел и квазичастиц

По своим электронным свойствам твердые тела подразделяются на **металлы, полупроводники и диэлектрики**, что схематично можно представить на упрощенной **зонной схеме**:



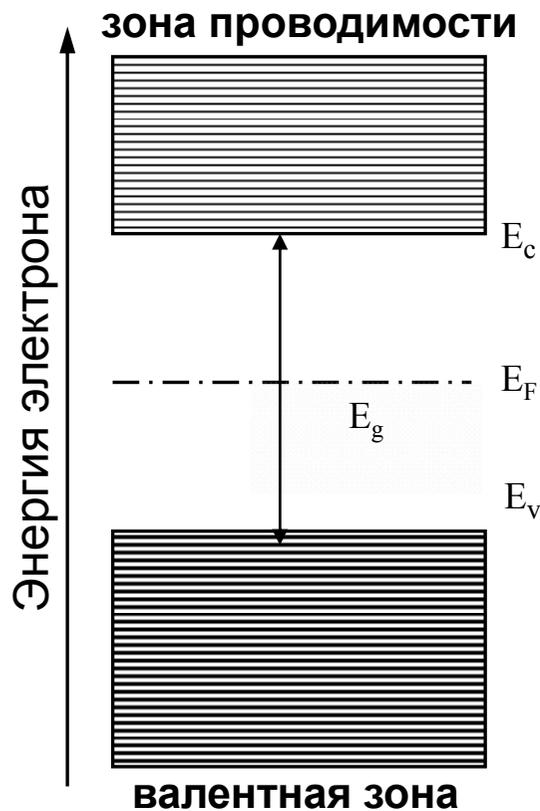
Вследствие взаимодействий с большим числом атомов в твердом теле существуют не изолированные свободные электроны, а квазичастицы: **электроны проводимости** ($q_e = -e = -1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$) и незаполненные места в валентной зоне - **дырки** ($q_h = e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$).

Эффективные массы **электронов и дырок**: $m^* = (0.1 - 2)m_0$

Колебаниям атомов в твердом теле соответствует квазичастицы – **фононы**.

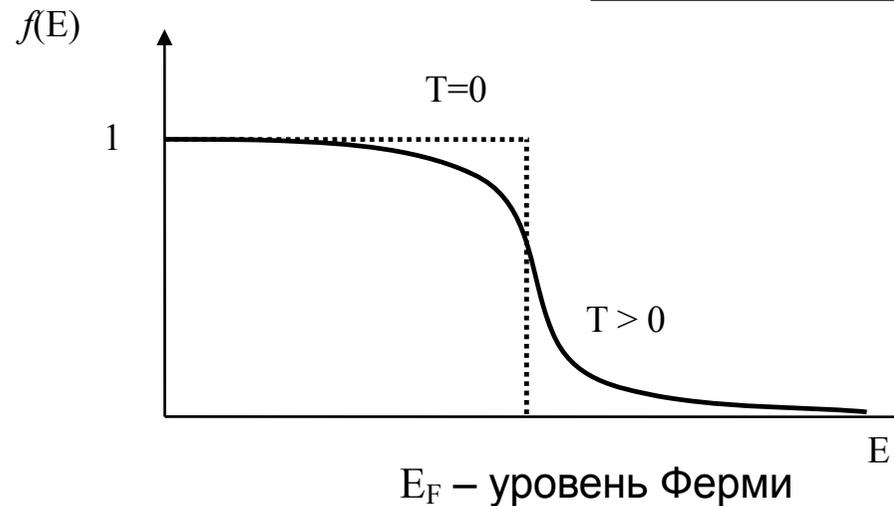
Элементы квантовой теории твердых тел

Упрощенная зонная диаграмма полупроводника и функция заполнения состояний



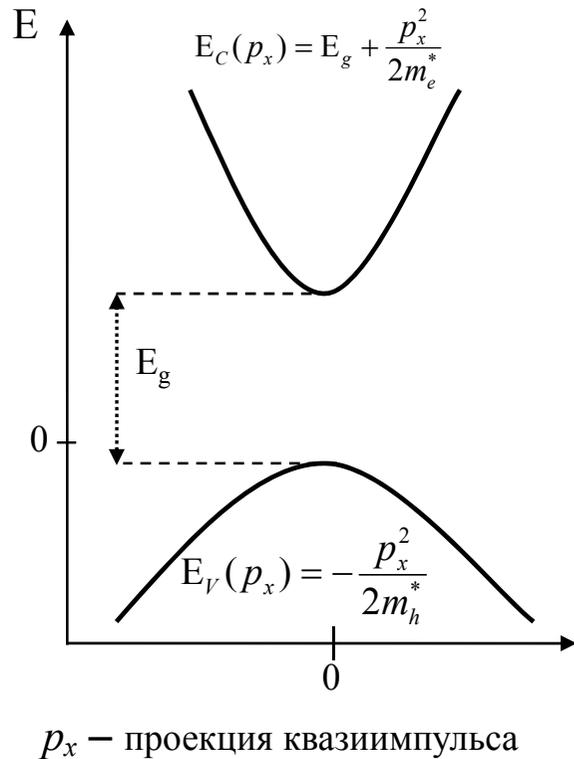
Статистика Ферми-Дирака:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1}$$



Электроны имеют полуцелый спин, они подчиняются статистике Ферми-Дирака.

Зависимость энергии электрона от квазиимпульса вблизи краев зон в полупроводниковом кристалле (законы дисперсии для прямозонного полупроводника)



$$E_C(\vec{p}) = E_g + \frac{p^2}{2m_e^*} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$

$$E_V(\vec{p}) = -\frac{p^2}{2m_h^*} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}$$

Квазиимпульс : $\vec{p} = \hbar \vec{k}$

Квазиволновой вектор: \vec{k}

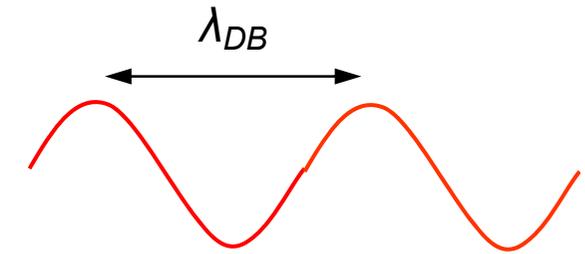
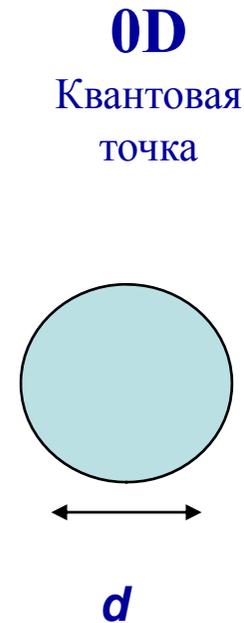
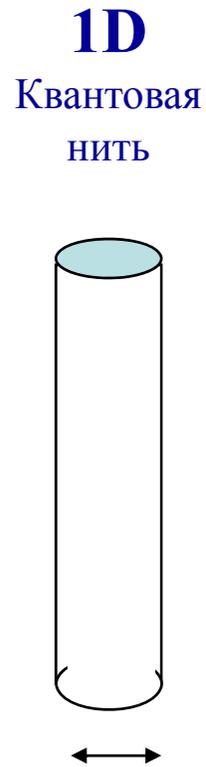
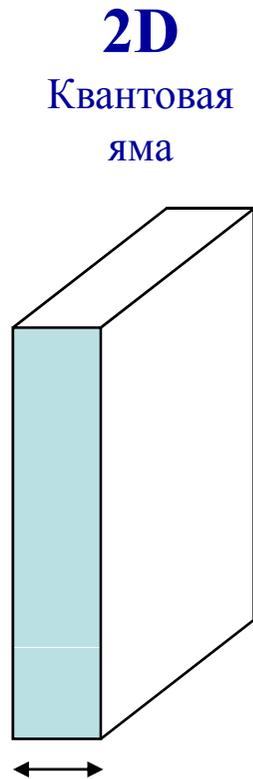
$$k = \frac{2\pi}{\lambda_e} \Rightarrow p = \hbar \frac{2\pi}{\lambda_e} = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{2\pi}{\lambda_e} = \frac{h}{\lambda_e}$$

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u(\vec{r})$$

$$\lambda_e \rightarrow \lambda_{DB}$$

Электроны в кристалле – квазичастицы-волны, которые иногда называются блоховскими волнами, по имени ученого Ф.Блоха.

Основные типы идеальных твердотельных наноструктур



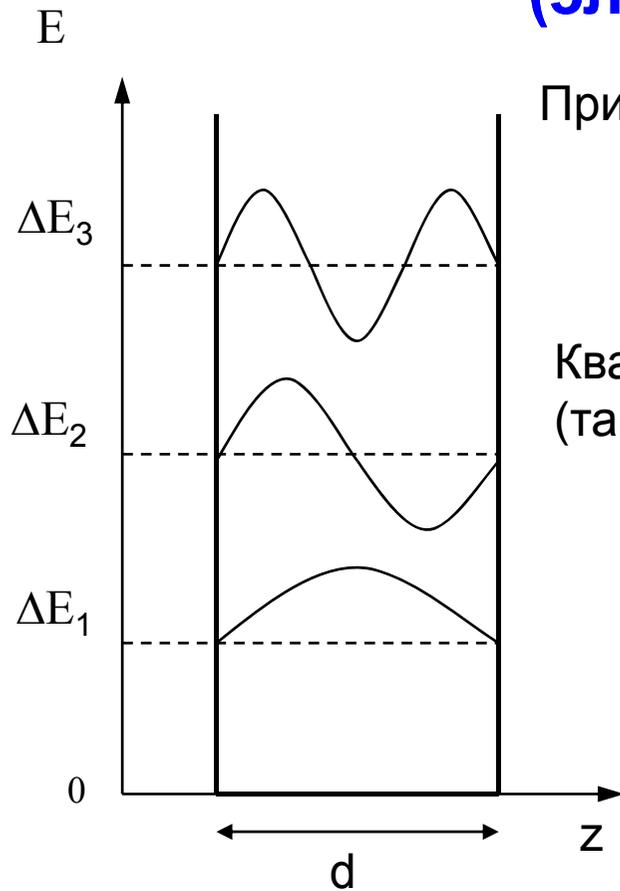
$$d \sim \lambda_{DB} = h / p$$

p – квазиимпульс
электрона или
дырки в кристалле

d Для электрона в полупроводнике с $m_e^* = (0.1-1) m_0$: $3 \text{ нм} < \lambda_{DB} < 30 \text{ нм}$

В наноструктурах с минимальными размерами 1 -100 нм электроны, дырки и другие квазичастицы будут испытывать ограничения при движении, что приводит к квантовому размерному эффекту.

Квантовый размерный эффект для электронов в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками (электрон в квантовой яме)



При отражении от стенок ямы возникают стоячие волны:

$$\frac{1}{2} n \lambda_e = d \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Квазиимпульс p_e в направлении z квантуется (так называемое **вторичное квантование**)

$$p_{ez} = \frac{h}{\lambda_e} = \frac{h}{2d} n$$

Квантово-размерная добавка к энергии частицы:

$$\Delta E_{en} = \frac{p_{ez}^2}{2m_e^*} = \frac{h^2}{8m_e^* d^2} n^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e^* d^2} n^2$$

Уровни размерного квантования $n = 1, 2, 3, \dots$ с энергиями : $\Delta E_1, \Delta E_2, \Delta E_3, \dots$

Квантовый размерный эффект в квантовой яме (прямозонный полупроводник)

Полная энергия электрона: $E_e(\vec{p}) = E_e(\hbar\vec{k})$

$$E_e(\vec{p}) = E_c(p_x, p_y) + \Delta E_e = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m_e^*} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e^* d^2} n^2$$

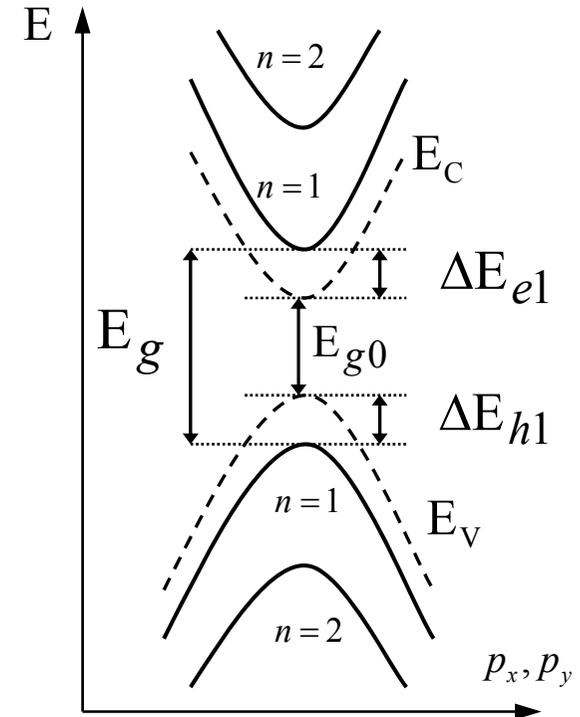
Полная энергия дырки:

$$E_h(\vec{p}) = E_v(p_x, p_y) + \Delta E_h = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m_h^*} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_h^* d^2} n^2$$

Квантово-размерное увеличение ширины запрещенной зоны (n=1):

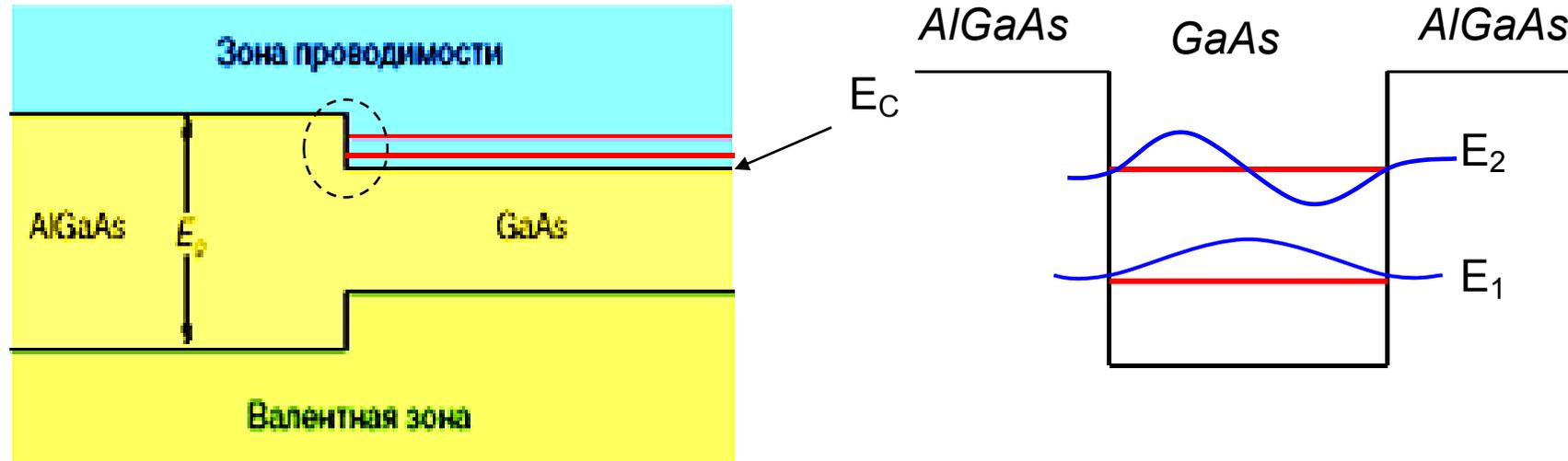
$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g = E_{g0} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2 m_r^*}$$

Приведенная масса: $\frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$



Квантово-размерная добавка к ширине запрещенной зоны возрастает обратно пропорционально квадрату ширины квантовой ямы d .

Квантовые ямы в полупроводниковых гетероструктурах

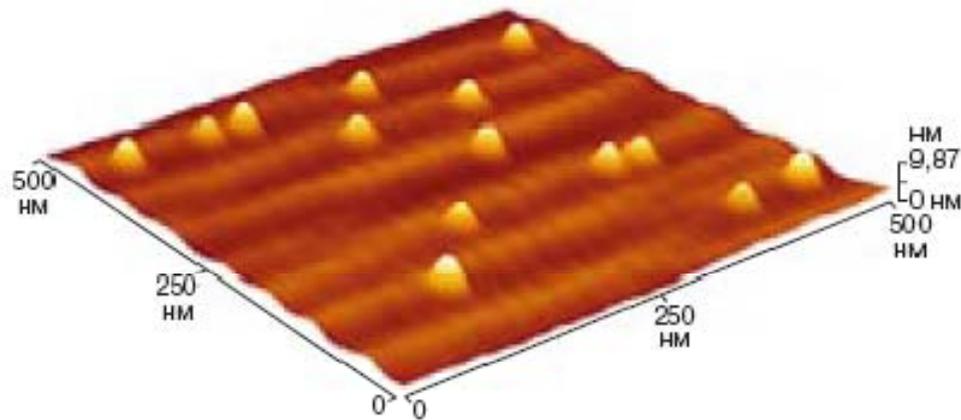


Структура из двух различных полупроводников (с разными ширинами запрещенной зоны) называется **гетероструктурой**,

Квантовая яма образуется в слое полупроводника с узкой запрещенной зоной, заключенном между двумя полупроводниками, обладающими более широкой запрещенной зоной.

За исследования в области создания и применения гетероструктур российскому ученому Ж.И.Алферову была вручена Нобелевская премия (2002 г.).

Самоорганизованные квантовые точки



Изображение в атомно-силовом микроскопе **самоорганизованных квантовых точек InP** на поверхности GaAs. Механизм роста Странского-Крастанова.

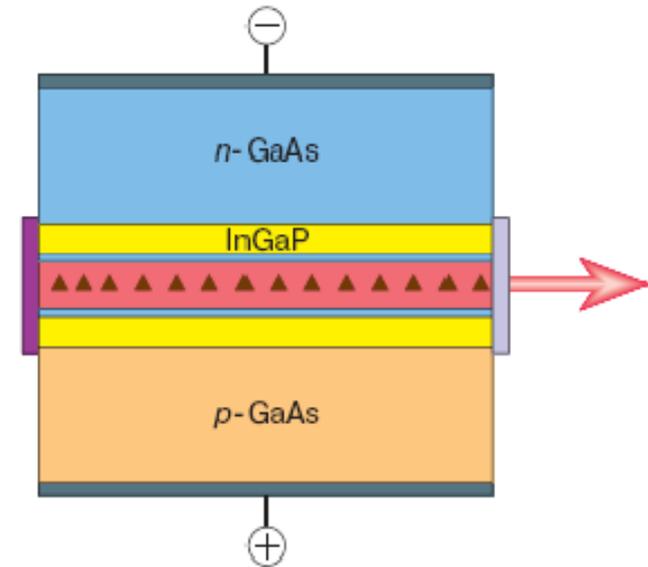
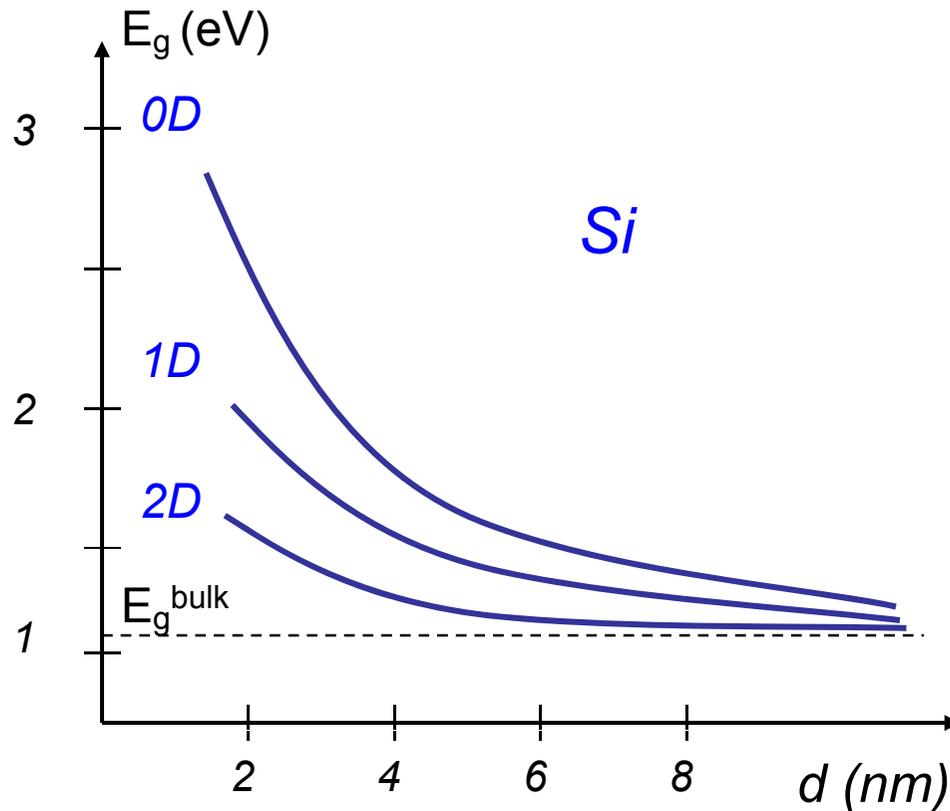


Схема **инжекционного лазера** на квантовых точках.

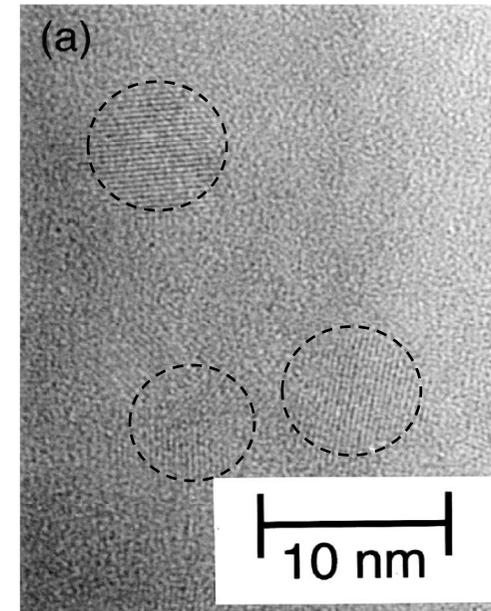
Гетероструктуры с самоорганизованными квантовыми точками являются следующим за планарными гетероструктурами этапом **наноинженерии** электронных и оптических свойств полупроводников.

Квантовый размерный эффект в кремниевых нанокристаллах

Расчет методом эффективной массы



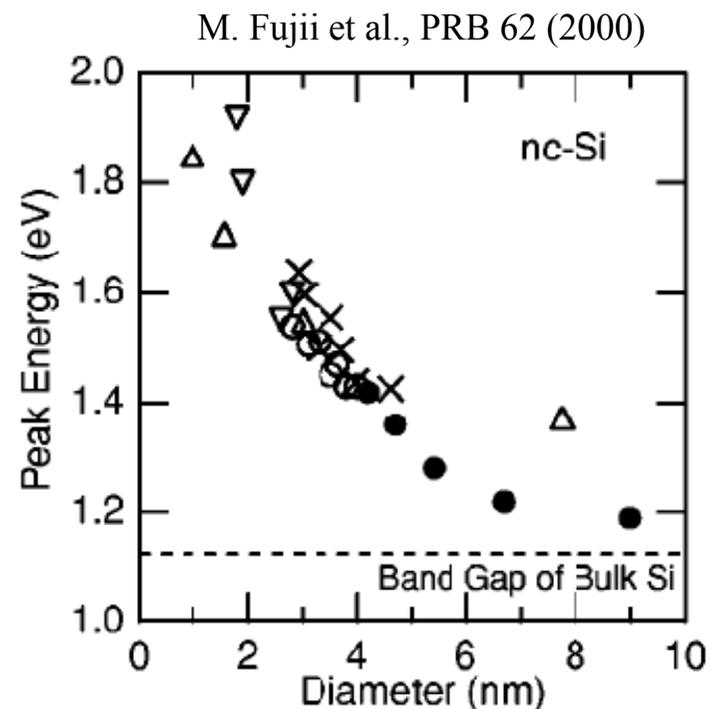
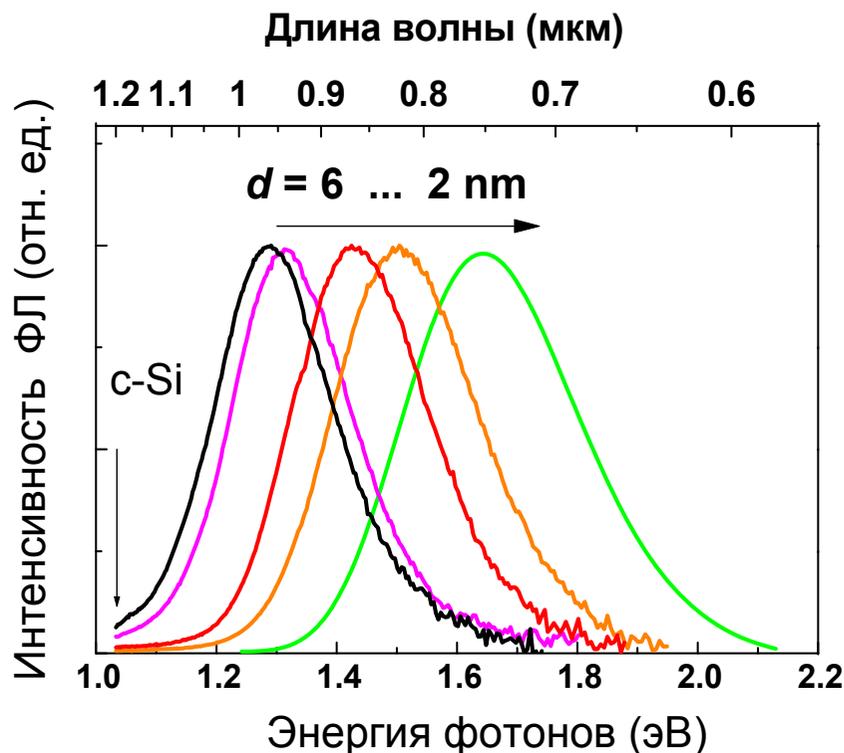
Нанокристаллы Si в SiO_2



M. Fujii et al., J. Appl. Phys. (1998).

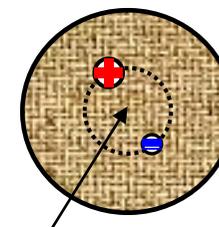
Квантово-размерный эффект для запрещенной зоны усиливается при переходе от 2D к 0D (понижении размерности наноструктуры)

Спектры фотолюминесценции нанокристаллов Si в матрице диоксида кремния



$$h\nu_{PL} = E_{g0} + \Delta E - E_{exc}$$

С уменьшением размеров нанокристаллов Si спектр их люминесценции сдвигается в высокоэнергетичную (коротковолновую) область вследствие квантового размерного эффекта. Кулоновское взаимодействие электронов и дырок в нанокристалле приводит к возникновению экситона (E_{exc}), что несколько ослабляет квантово-размерный сдвиг полосы люминесценции.



ЭКСИТОН

Применения в кремниевой оптоэлектронике

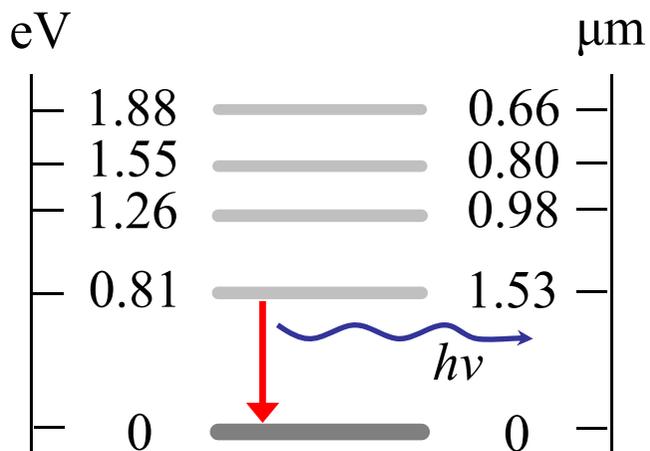
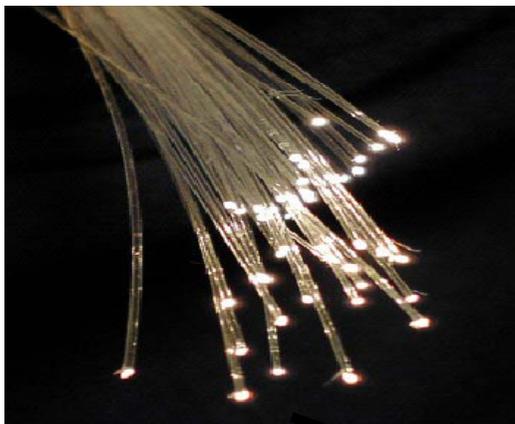
1. Основным материалом для создания интегральных схем был, есть и будет в течение очень длительного времени кремний (**Si**).
2. Однако, применение этого материала в оптоэлектронике ограничено устройствами, детектирующими излучение. Особенности энергетического спектра электронов в кремнии не позволяют создавать эффективный излучатель света (светодиод или лазер).
3. Зачем создавать светоизлучающие структуры на основе кремния, когда давно изготавливаются и отлично работают светодиоды на основе материалов A^3B^5 (GaAs, GaP и т.д.)?

Интеграция с наноэлектроникой

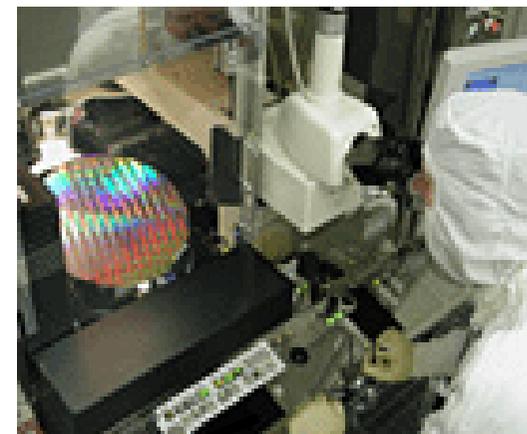
4. Известно, что между интегральными схемами в устройствах и между отдельными элементами интегральных схем связь чисто электрическая. Так в процессоре, содержащем до 10^8 транзисторов, длина проводников составляет **20 км**. Это не самые надежные участки схемы, и было бы неплохо хотя бы часть из них заменить оптическими линиями.
5. Как все-таки заставить кремний излучать свет при электрическом или оптическом возбуждении. Есть два пути:
6. а) **создать ансамбль наночастиц кремния** и вследствие принципа неопределенности Гейзенберга $\Delta P \cdot \Delta x \sim \hbar$ закон сохранения импульса становится не столь строгим и вероятность переходов растет ($\sim d^{-5}$).
7. б) **ввести примеси активаторы люминесценции**, например, редкоземельных элементов. Весьма перспективным является Er^{3+} , дающий узкую линию в области 1.5 мкм.

Кремниевые наноструктуры как основа светоизлучающей и усиливающей оптоэлектроники

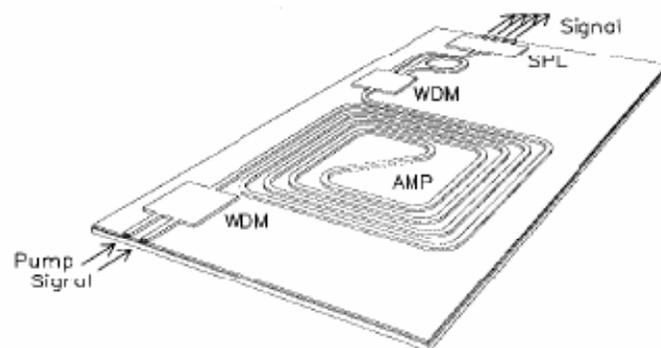
Минимум потерь
оптических волоконных
линий связи **1.5 μm**



Кремний (Si) – базовый
материал
оптоэлектроники

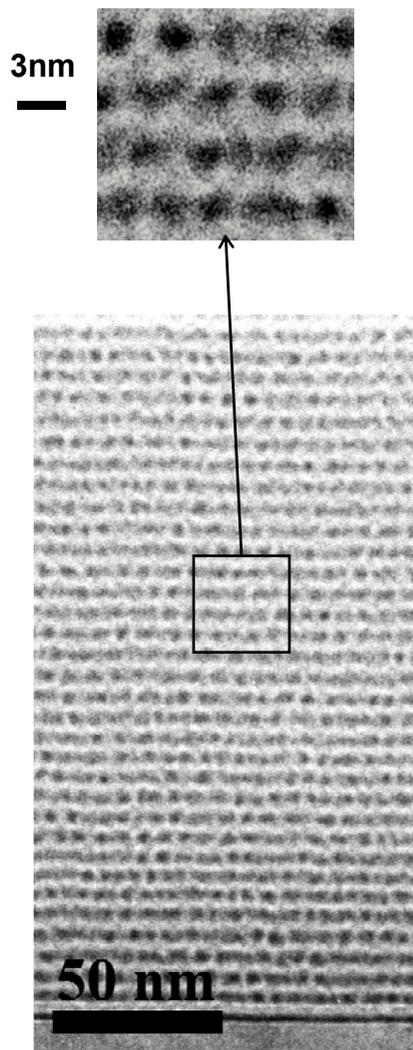


Er³⁺ ion



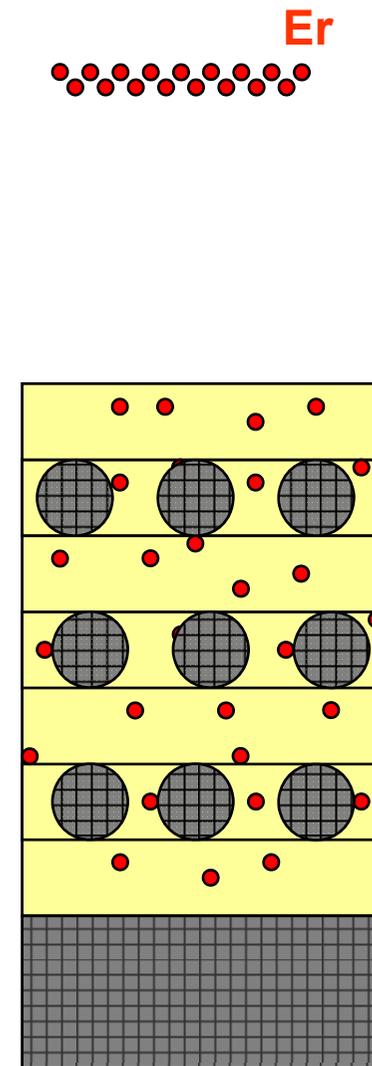
Светодиоды, оптические
усилители и лазеры,
совместимые с планарной
кремниевой технологией

Структуры нанокристаллов Si в матрице SiO₂

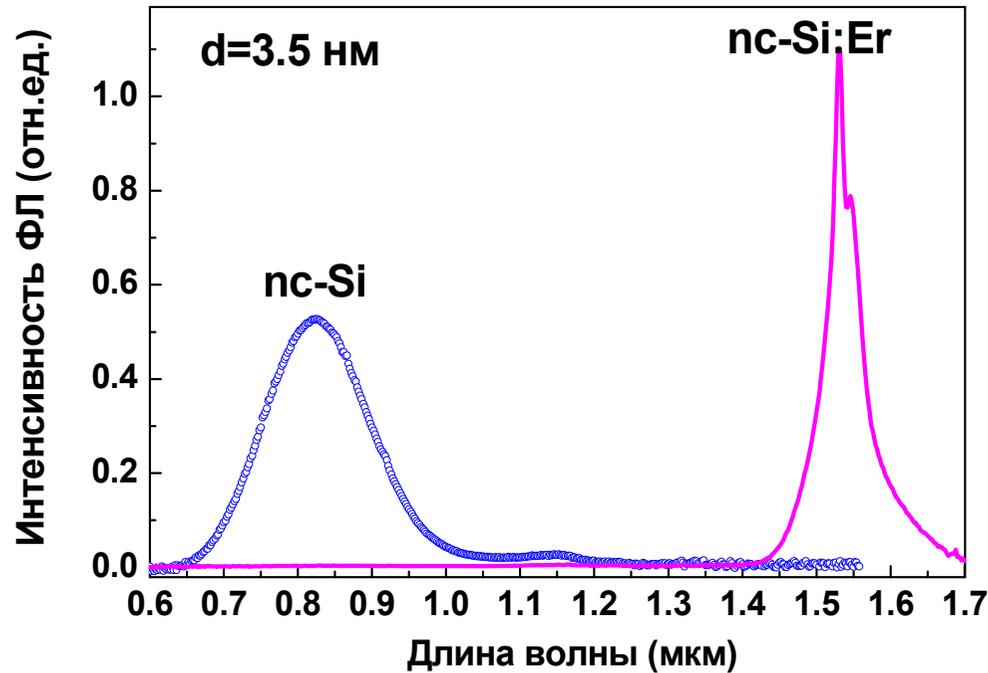


Метод приготовления:

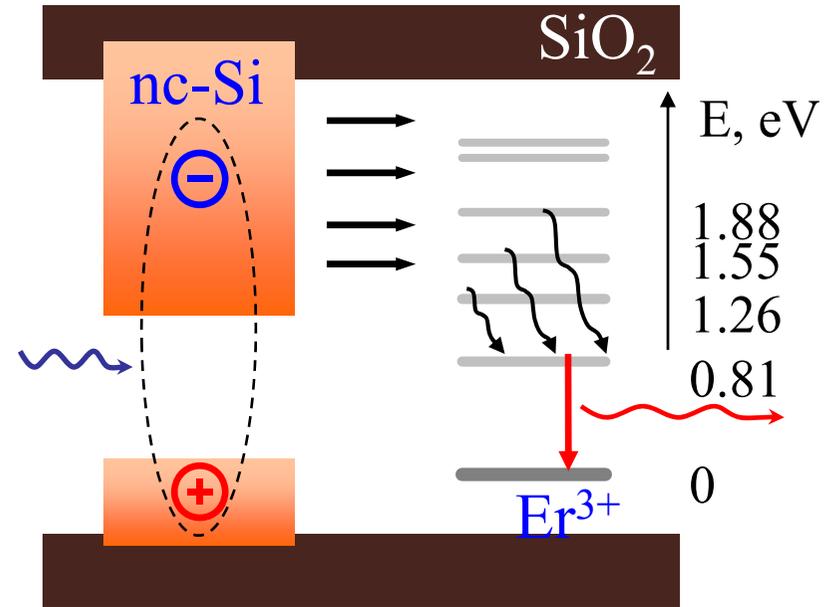
1. Термическое распыление SiO в вакууме 10^{-7} мбар или в кислороде при давлении 10^{-4} мбар, что позволяло менять концентрацию атомов кремния и кислорода в слоях SiO_x.
2. Были получены **SiO/SiO₂ сверхрешетки** с толщинами слоев от 1 до 4 nm и числом периодов до 100.
3. Структуры были отожжены при 1100 °C в атмосфере N₂, что привело к формированию структур нанокристаллов **nc-Si/ SiO₂**.
4. Часть структур **nc-Si/SiO₂** имплантировалась ионами эрбия **Er** с дозами от 10^{14} до $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² с последующим отжигом дефектов.



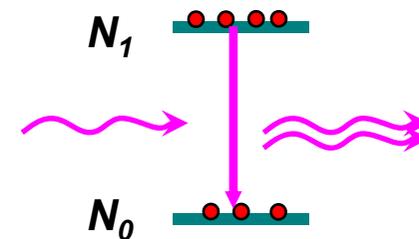
Легированные эрбием структуры кремниевых нанокристаллов



V.Yu.Timoshenko et al., Appl.Phys.Lett. (2004)



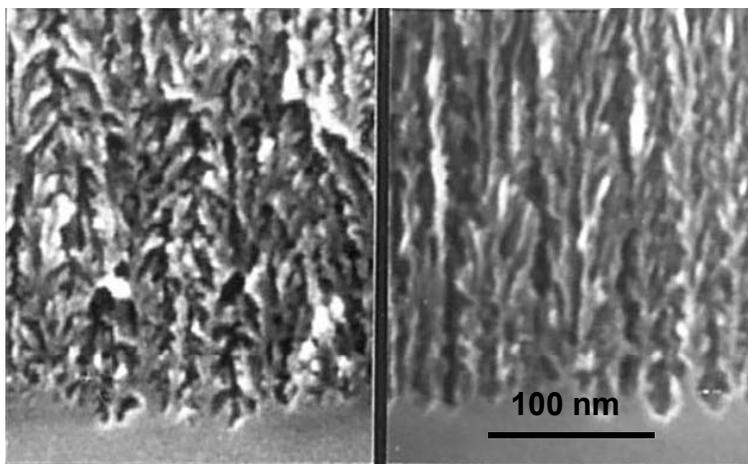
Передача энергии от нанокристаллов Si к ионам Er может быть использована для создания светодиодов, лазеров и оптических усилителей на длине волны 1.5 мкм



Мезо- и микропористый кремний как примеры наноструктурированных полупроводников

Вид пористого материала	Размер пор
Микропористый	≤ 2 нм
Мезопористый	2-50 нм
Макропористый	>50 нм

Мезопористый Si

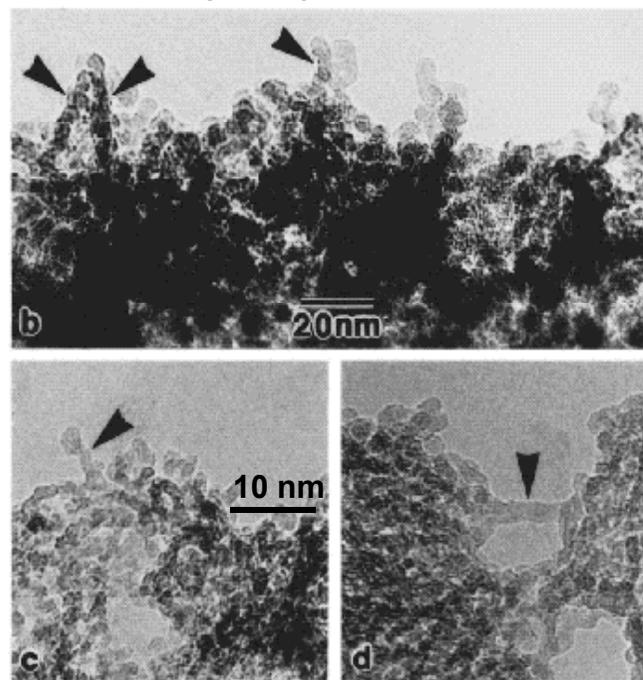


V. Lehmann, *Mat. Sci. & Engineering B69–70* (2000)

Мезопористый Si обладает более упорядоченной структурой пор и кремниевых нанокристаллов

Микропористый Si состоит из хаотично расположенных нанокристаллов с размерами от 1 до 10 нм.

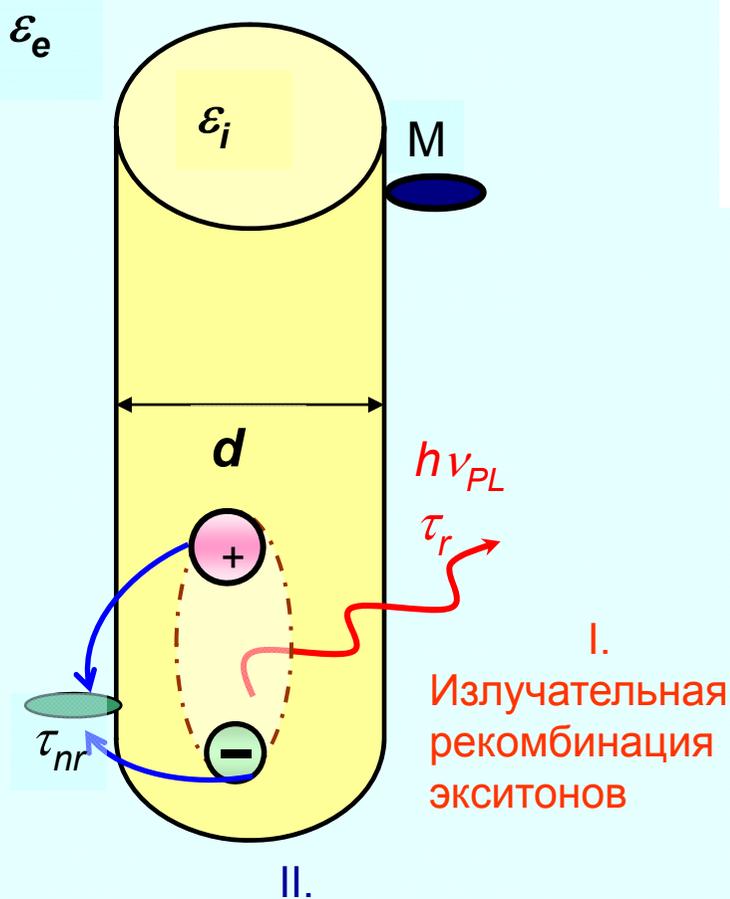
Микропористый Si



A. G. Cullis et al., *J. Appl. Phys.* 82 (1997)

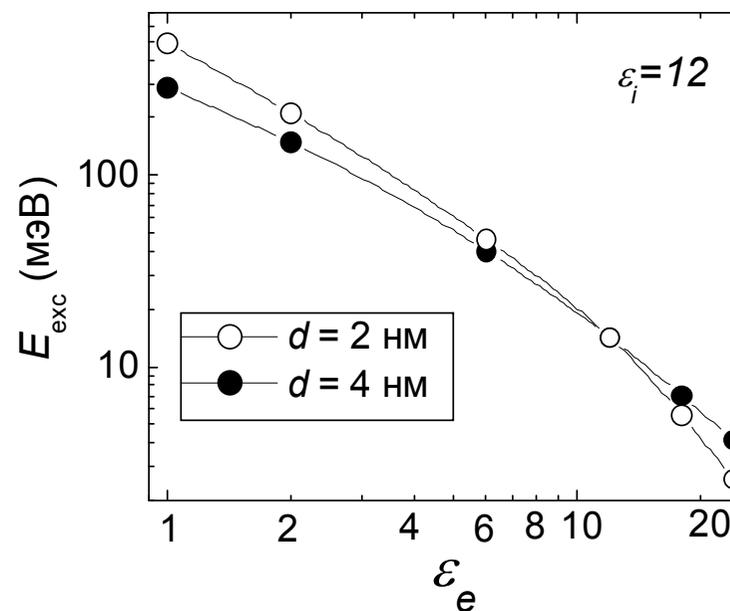
Экситон в кремниевой квантовой нити

Экситон - связанное состояние фотовозбужденных электрона и дырки.



Захват на поверхностные состояния и безызлучательная рекомбинация

Расчетные значения энергии связи экситонов E_{ex} в кремниевых квантовых нитях, окруженных диэлектрической



Молекулы на поверхности нанокристаллов (M) влияют на их зарядовое состояние.

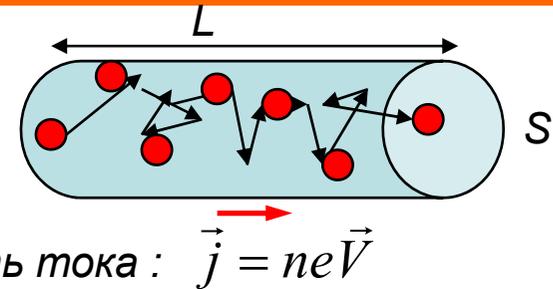
Параметры экситонов N_{ex} , E_{ex} , $h\nu_{PL}$ и τ_r зависят от d , N_M , ϵ_i , ϵ_e

Особенности транспорта электронов в наноструктурах

Для объемных проводников справедлив закон Ома:

$$I = \frac{U}{R}$$

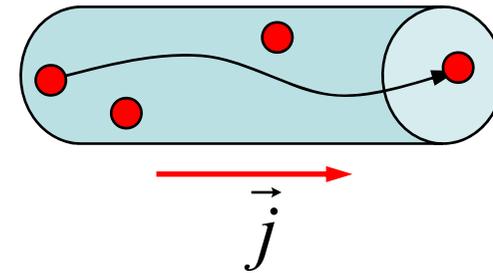
Сила тока : $I = j \cdot S = neVS$



Плотность тока : $\vec{j} = ne\vec{V}$

Длина свободного пробега электронов : $L_{св} = V\tau$

Баллистический транспорт в случае $L > L_{св}$

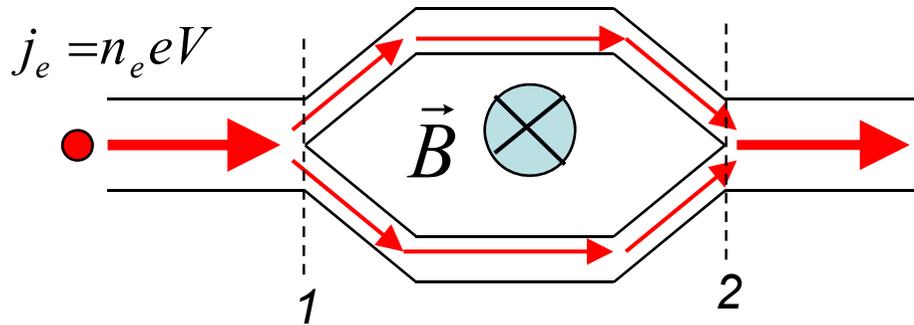


Быстродействие транзисторов с баллистической проводимостью определяется временем пролета электронов $t = L/V$.

Для полупроводниковых наноструктур ($L = 10$ нм, $V = 10^5$ м/с) : $t < 10^{-13}$ с !

Влияние магнитного поля на фазу электронных волн: эффект Ааронова-Бома

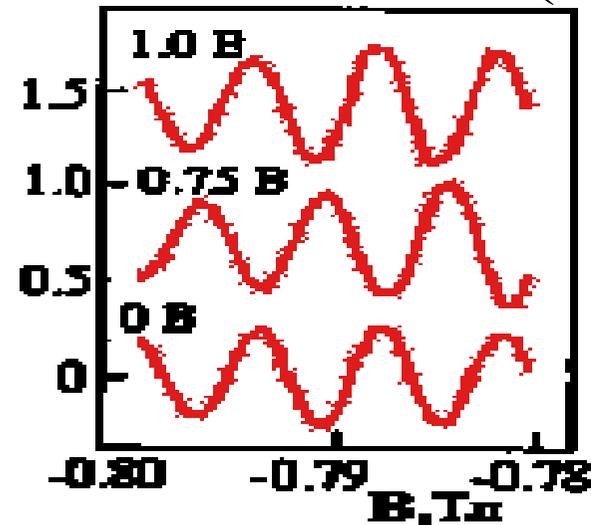
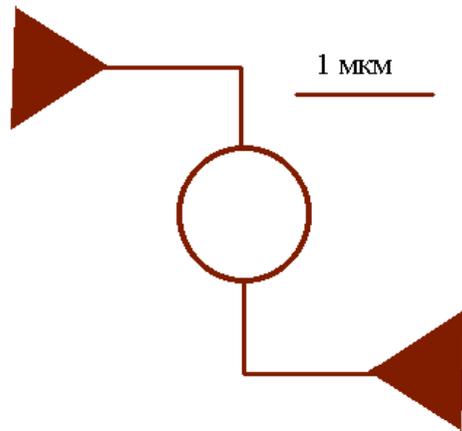
Я.Ааронов и Д.Бом (1959)



Волновая функция $\Psi_e = Ae^{i\varphi}$

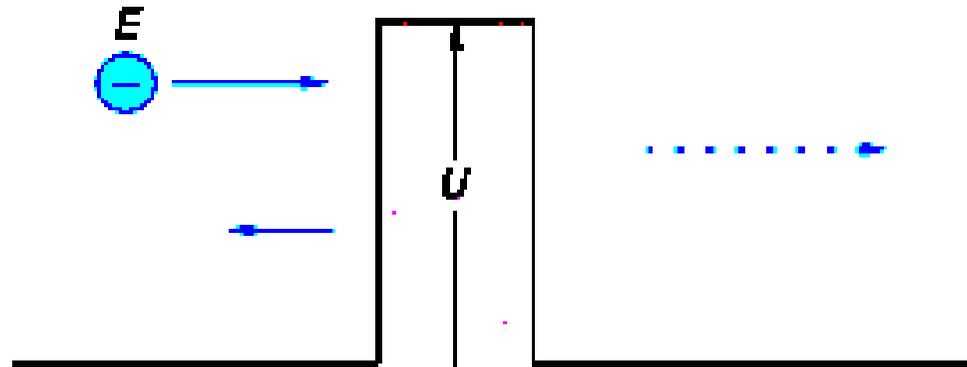
Сдвиг фазы $\Delta\varphi_{12} = \frac{q}{\hbar} \int (Udt - \vec{A}dS)$

Коэффициент прохождения $D_{12} = \cos^2\left(\frac{qBS}{2\hbar}\right)$

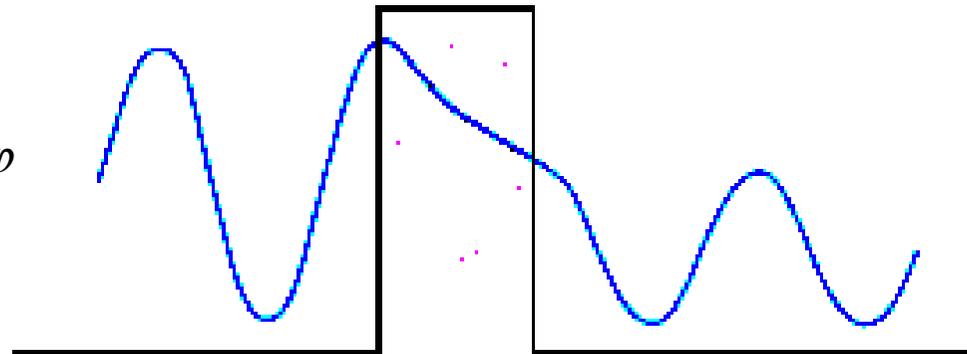


Электронный ток, сопротивление и проводимость структуры осциллируют при изменении магнитного поля с периодом h/q .

Туннелирование



$$\Psi = Ae^{i\varphi}$$

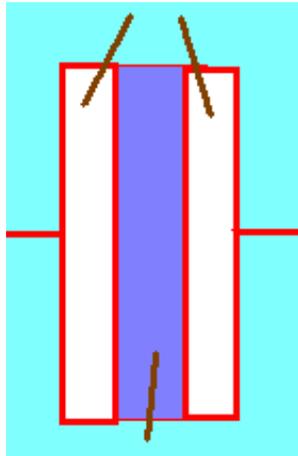


Одноэлектроника

Д.А. Аверин и К.К. Лихарев (1986):

Одноэлектронное туннелирование при кулоновской блокаде

Проводник или полупроводник



Изолятор(диэлектрик)

$$E = \frac{Q^2}{2C} \quad \Delta E = \frac{e^2}{2C}$$

$$V_{CB} = \frac{e}{2C}$$

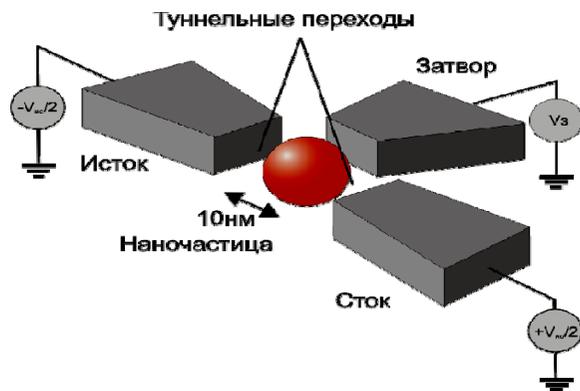
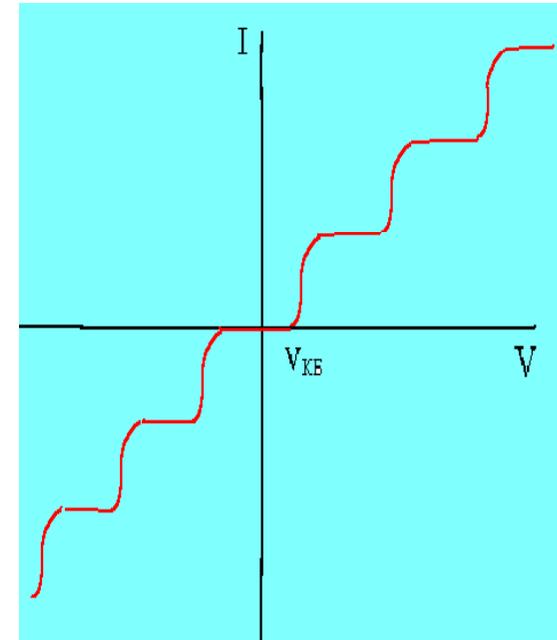


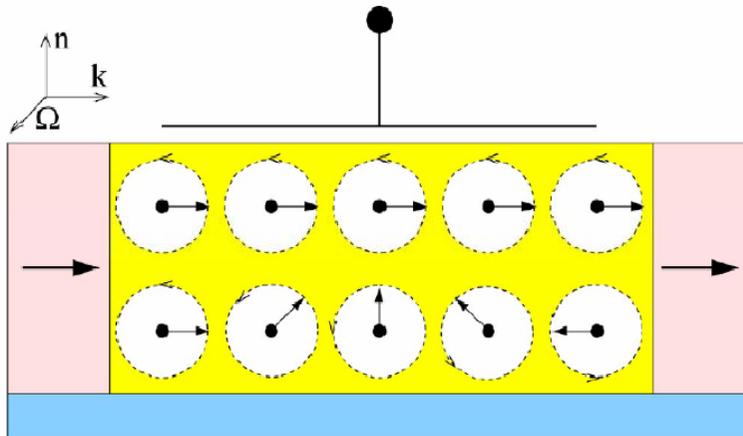
Схема одноэлектронного транзистора

Напряжения преодоления кулоновской блокады
(невозможности туннелирования электронов вследствие
их отталкивания)

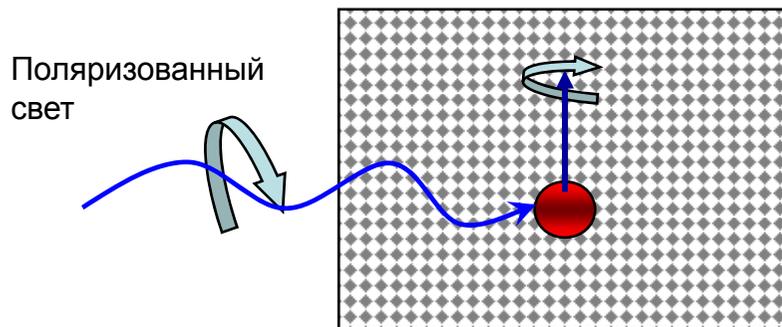
Энергопотребление $3 \cdot 10^{-8}$ Вт
Время срабатывания 10^{-14} с

Спинтроника

Управление движением электронов с учетом направления их спинов



Полевой спиновый транзистор



Оптическая ориентация спинов

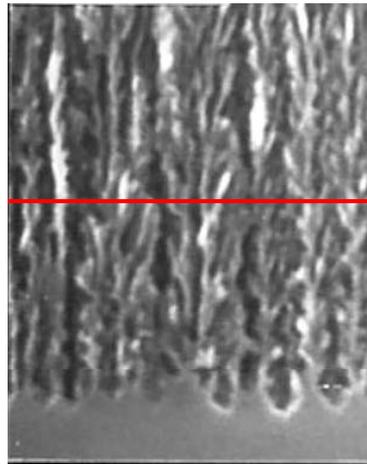
В наноструктурах эффекты, связанные со спином частиц усиливаются ввиду уменьшения вклада процессов спиновой релаксации

Кремниевые наноструктуры как эффективная оптическая среда

4" c-Si



10 см

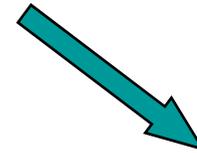


V. Lehmann, *Mat. Sci. & Engineering B69-70* (2000)

Мезопористый Si в сканирующем электронном микроскопе

300 nm

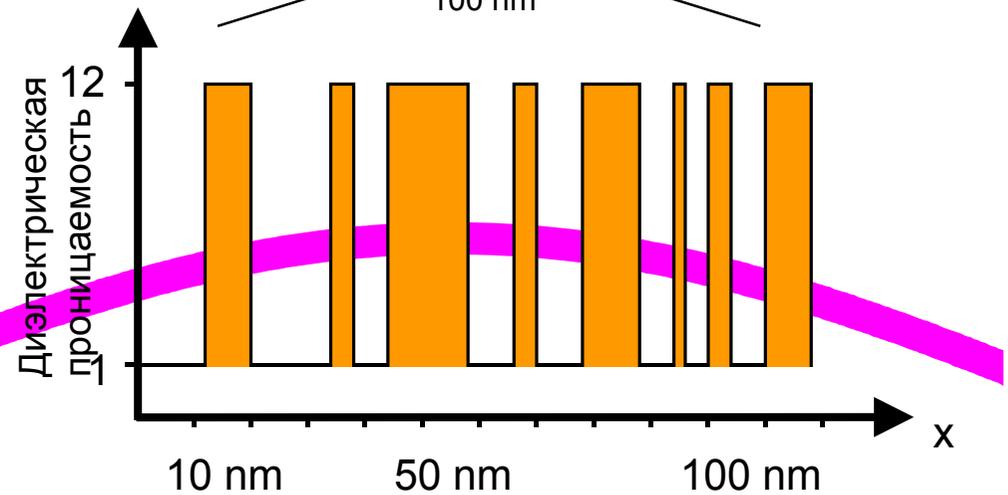
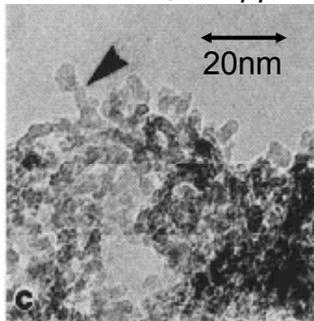
X



100 nm

Микропористый Si в просвечивающем электронном микроскопе

A. G. Cullis et al., *J. Appl. Phys.* 82 (1997)



$\lambda_{\text{visible light}}$



$$\epsilon_{\text{eff}} (\epsilon_{\text{Si}}, \epsilon_{\text{Pores}}, P)$$

Образцы дихроичных 1D-фотонных кристаллов из анизотропно-наноструктурированного кремния



Выводы

- 1. В «наномире» (мире нанобъектов и наноперемещений) поведение частиц следует описывать законами квантовой физики, прежде всего, учитывая что частица одновременно является волной, а волна - частицей (корпускулярно-волновой дуализм).**
- 2. Свойства твердотельных наноструктур зависят от состояния находящихся в них квазичастиц (электронов проводимости и дырок, фононов и их комбинаций), которые испытывают вторичное квантование по отношению к их характеристикам в объемных фазах веществ.**
- 3. Использование нанотехнологий позволяет в широких пределах изменять электронные и оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов. Структуры нанокристаллов (квантовых точек и нитей) являются перспективными для создания светоизлучающих устройств, совместимых с технологией интегральных схем.**
- 4. Наноструктуры проявляют уникальные оптические, электрические и магнитные свойства, открывающие новые возможности для практических применений известных веществ.**