

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

**Межфакультетский курс лекций**

**«Фундаментальные основы нанотехнологий»**

**Лекция 3. Квантовая механика наносистем.** Квантоворазмерные эффекты в нанобъектах. Квазичастицы в твердом теле и в наноструктурированных материалах. Квантовые точки. Нитевидные кристаллы, волокна, нанотрубки, тонкие пленки и гетероструктуры. Квантовые эффекты в наноструктурах в магнитном поле. Электропроводимость нанобъектов. Понятие баллистической проводимости. Одноэлектронное туннелирование и кулоновская блокада. Оптические свойства квантовых точек. Спинтроника нанобъектов.

**Тимошенко Виктор Юрьевич**

профессор, Физический факультет МГУ

# 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;

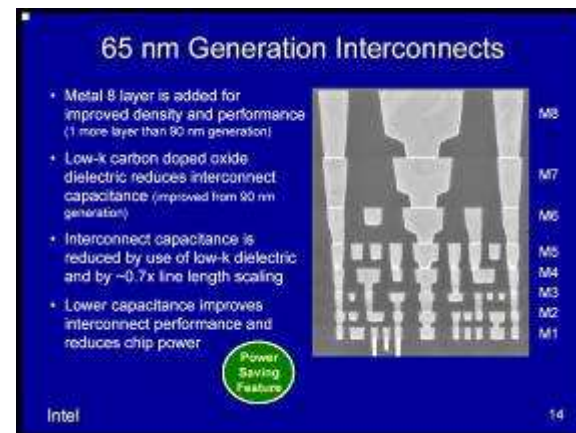
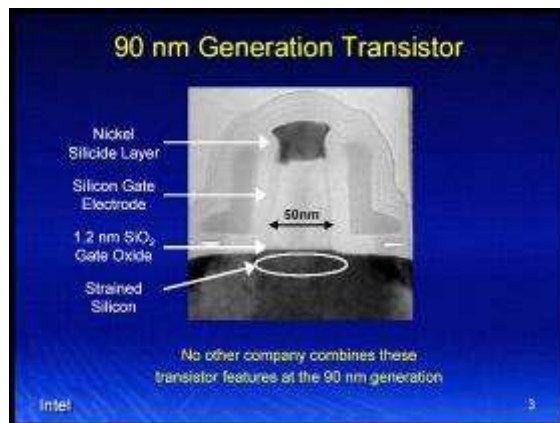
**1986 г.** – за создание методов электронной и туннельной микроскопии высокого разрешения;

**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

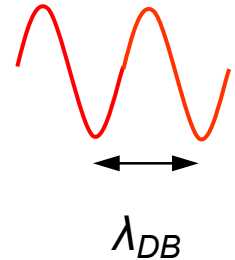
## Волновые свойства частиц

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 :  
 $\lambda_{DB} \approx 3$  нм
- 2) Микроб с  $m = 10^{-15}$  кг ,  $v = 1$  мкм/с :  $\lambda_{DB} \approx 0.001$  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,  $\varphi$  - фаза ,  $e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\sin\varphi$ ,  $i = \sqrt{-1}$

Вероятность  $\Delta w$  найти частицу  
в объеме  $\Delta V$  :

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



**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 (!) :

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

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



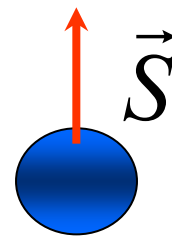
# Основы квантовой механики

## 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** !

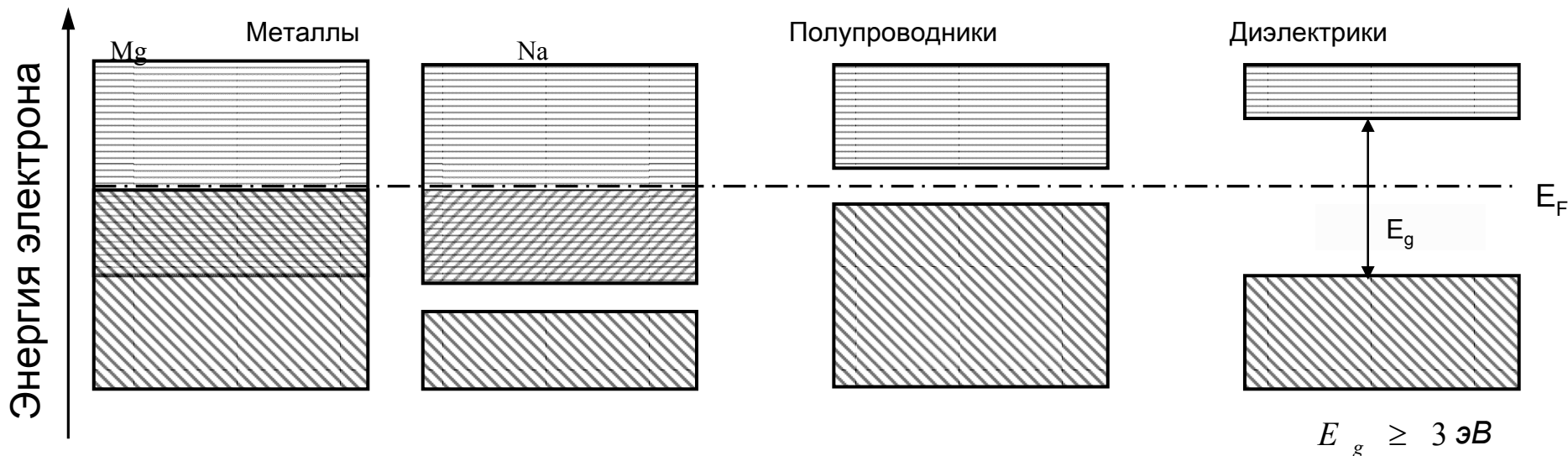
**Принцип Паули:** в атоме в каждом состоянии с квантовыми числами  $(n, l, m)$  может находиться не более 2-х электронов с противоположными проекциями спина.

! 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**:



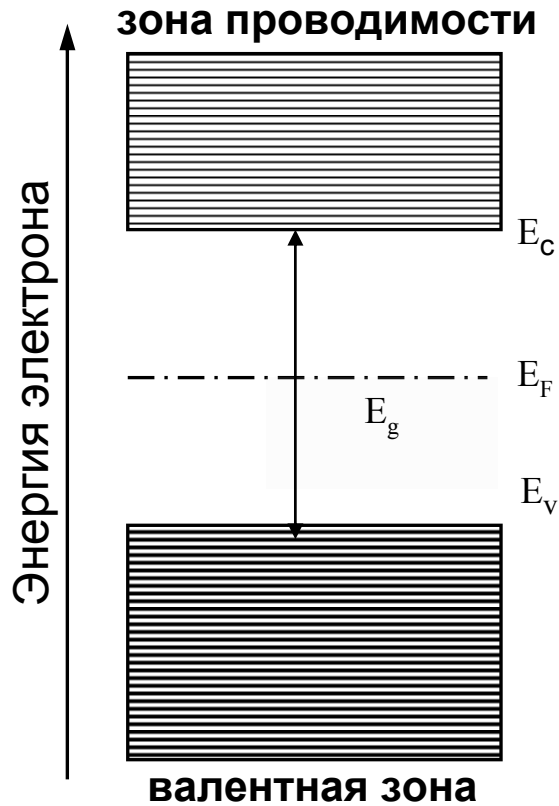
Вследствие взаимодействий с большим числом атомов в твердом теле существуют не изолированные свободные электроны, а квазичастицы: **электроны проводимости** ( $q_e = -e = -1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ ) и незаполненные места в валентной зоне - **дырки** ( $q_h = e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ ).

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

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

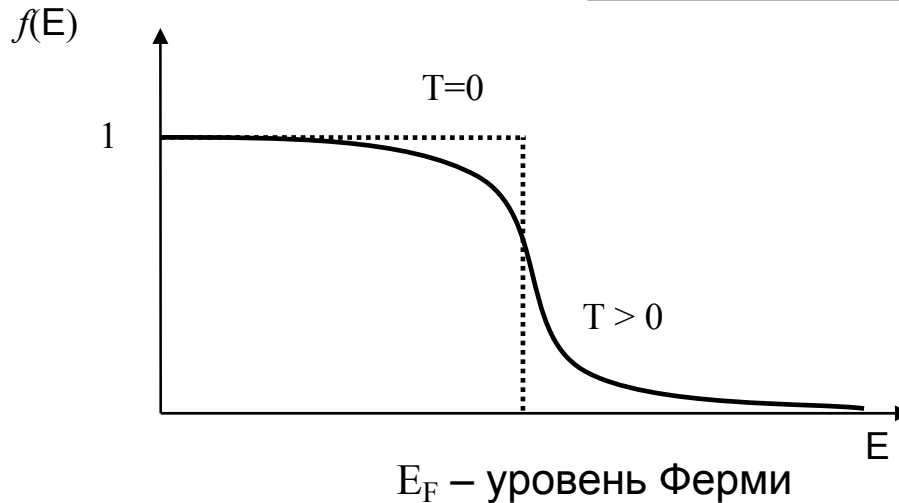
# Элементы квантовой теории твердых тел

## Упрощенная зонная диаграмма полупроводника и функция заполнения состояний



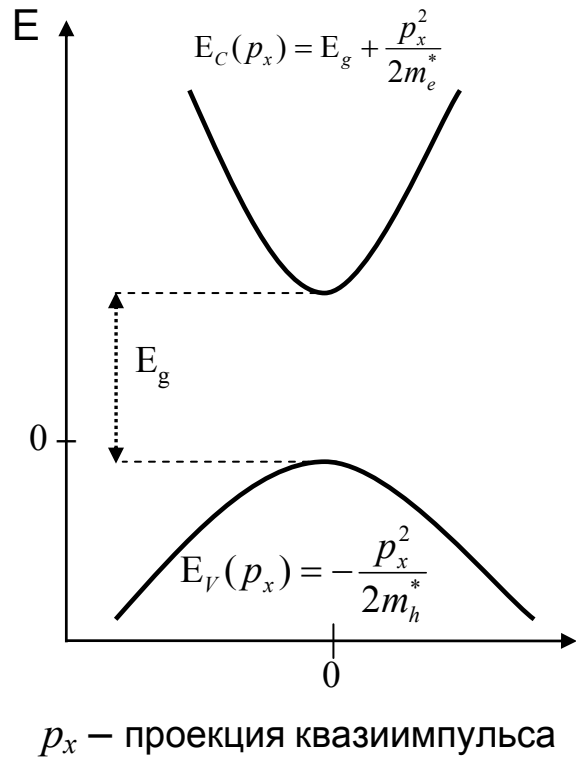
Статистика Ферми-Дирака:

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



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

# Зависимость энергии электрона в полупроводниковом кристалле вблизи краев зон от квазиимпульса (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:  $\vec{k}$

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

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

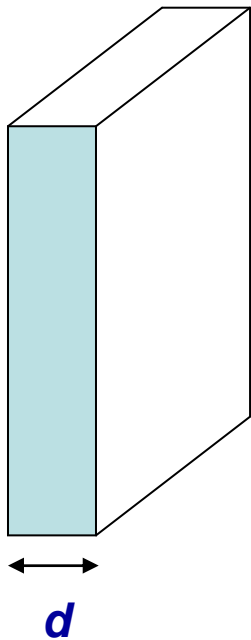
$$\lambda_e \rightarrow \lambda_{DB}$$

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

# Основные типы идеальных твердотельных наноструктур

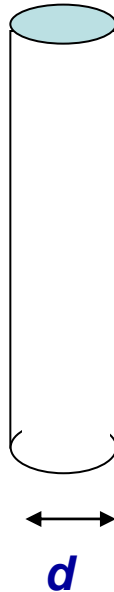
**2D**

Квантовая  
яма



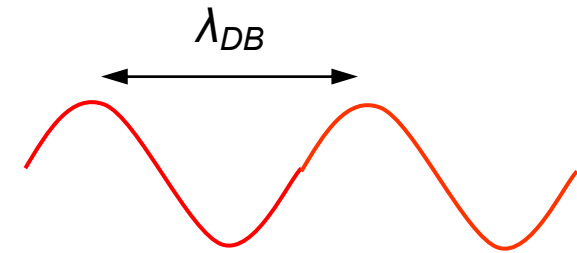
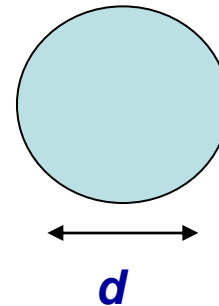
**1D**

Квантовая  
нить



**0D**

Квантовая  
точка



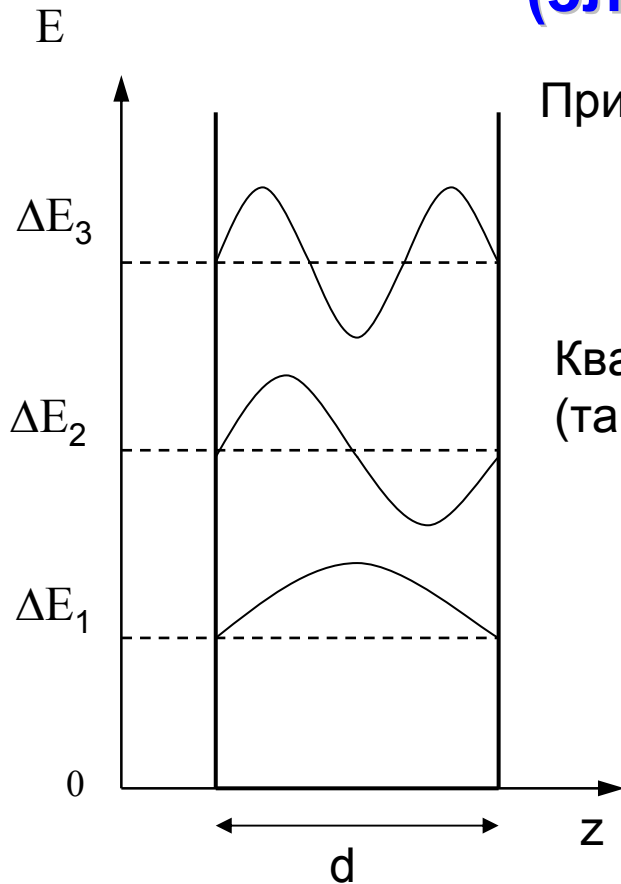
$$d \sim \lambda_{DB} = h / p$$

$p$  – квазиимпульс  
электрона или  
дырки в кристалле

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 :  $\Delta E_1, \Delta E_2, \Delta E_2, \dots$

# Квантовый размерный эффект в квантовой яме (прямозонный полупроводник)

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

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

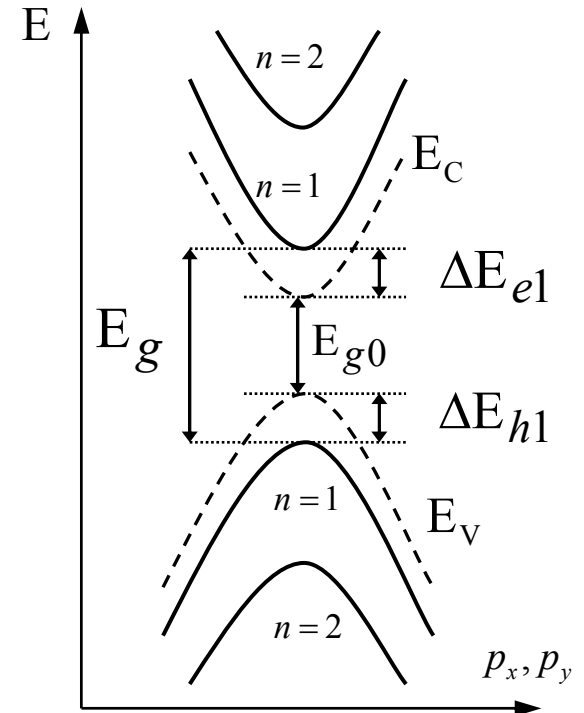
Полная энергия дырки:

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

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

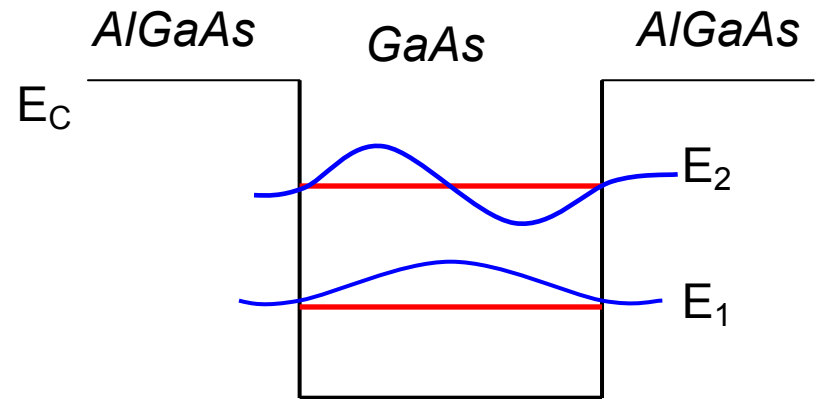
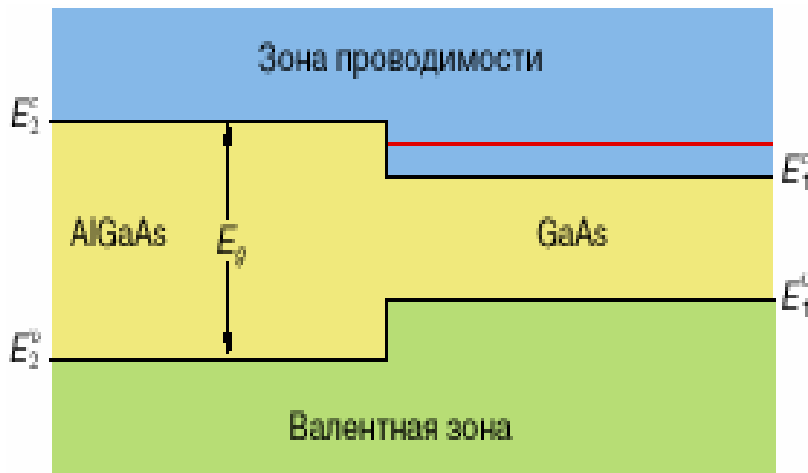
$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g = E_{g0} + \frac{\pi \hbar^2}{2d^2 m_r^*}$$

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



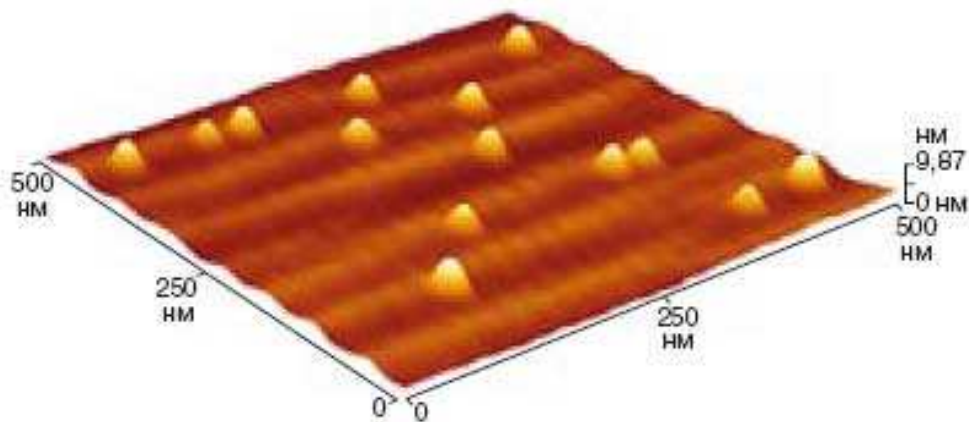
Структура из двух различных полупроводников (с разными ширинами запрещенной зоны) называется **гетероструктурой**,

**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),



# Самоорганизованные квантовые точки



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

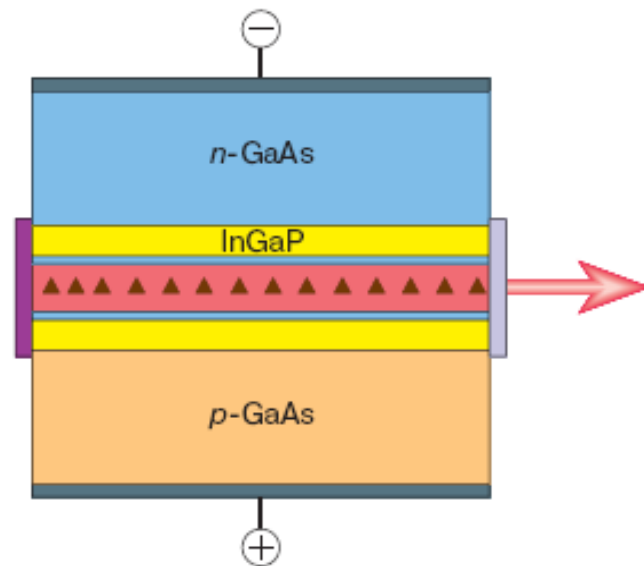
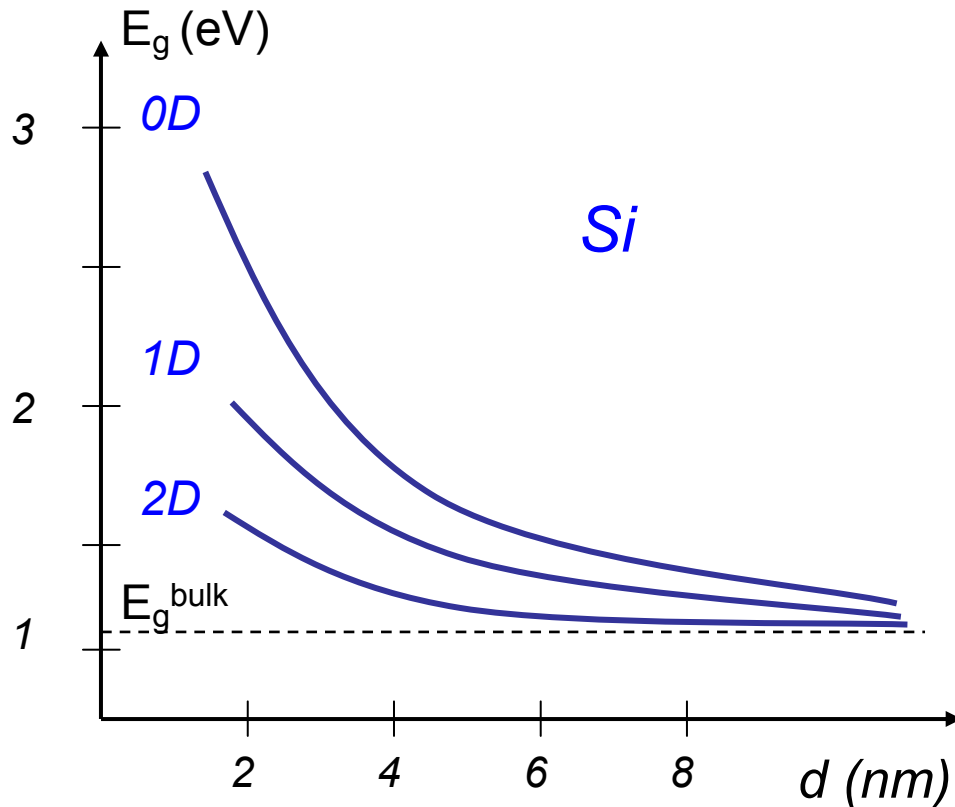


Схема **инжекционного лазера** на квантовых точках.

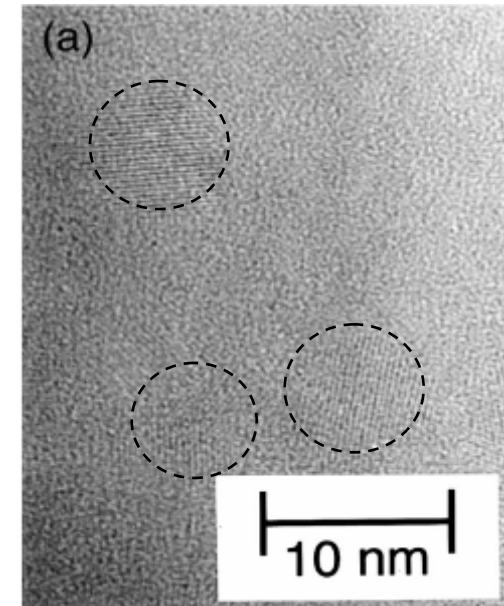
Гетероструктуры с самоорганизованными квантовыми точками являются следующим за планарными гетероструктурами этапом **наноинженерии** электронных и оптических свойств полупроводников.

# Квантовый размерный эффект в кремниевых нанокристаллах

Расчет методом эффективной массы



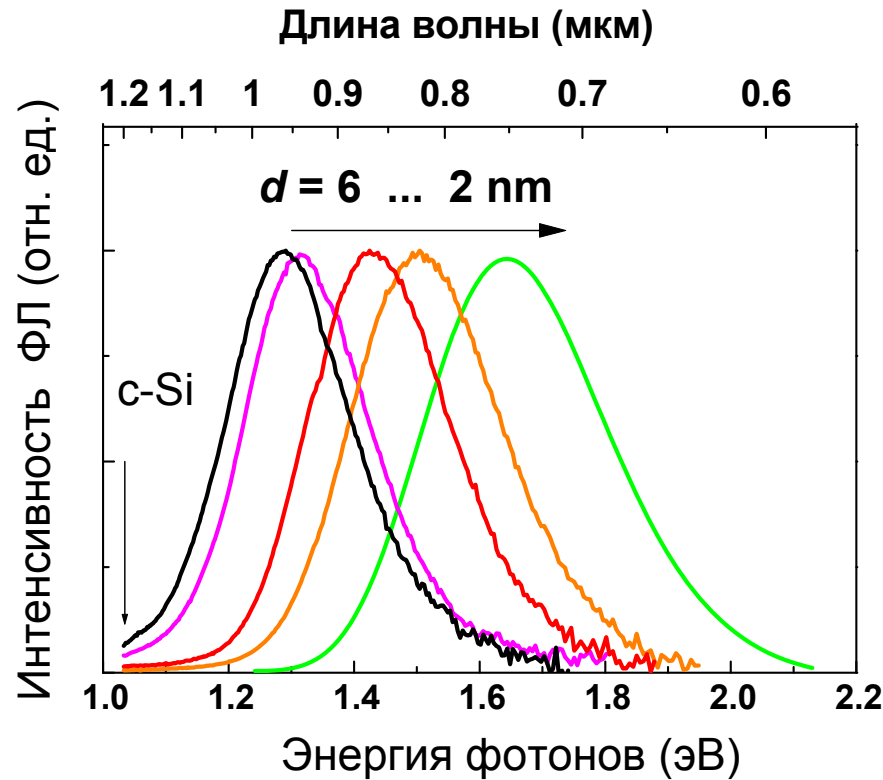
Нанокристаллы Si в SiO<sub>2</sub>



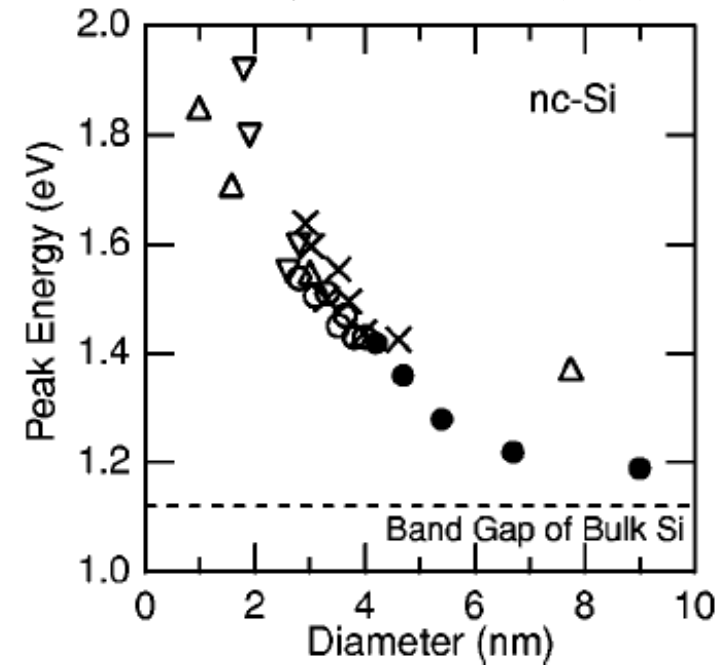
M. Fujii et al., J. Appl. Phys. (1998).

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

# Спектры фотолюминесценции нанокристаллов Si в матрице диоксида кремния

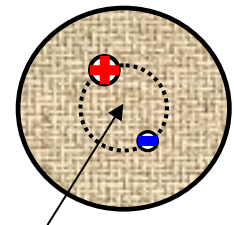


M. Fujii et al., PRB 62 (2000)



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

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

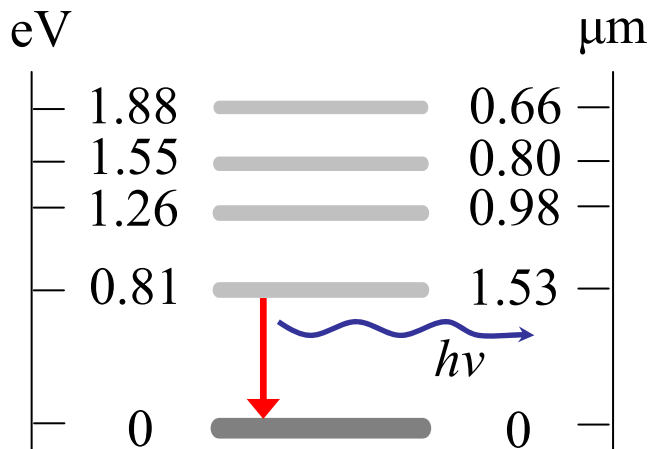
1. Основным материалом для создания интегральных схем был, есть и будет в течение очень длительного времени кремний (**Si**).
2. Однако, применение этого материала в оптоэлектронике ограничено устройствами, детектирующими излучение. Особенности энергетического спектра электронов в кремнии не позволяют 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  $\text{Er}^{3+}$ , дающий узкую линию в области 1.5 мкм.

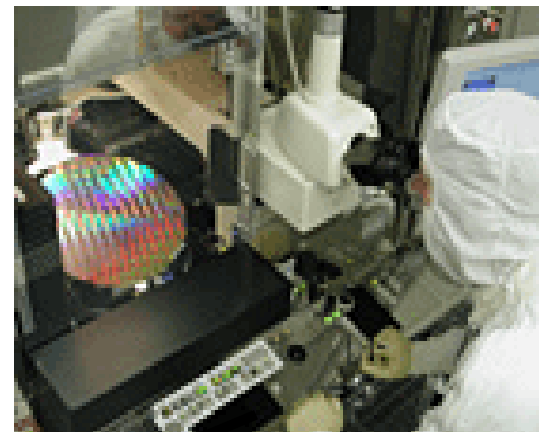
# Кремниевые наноструктуры как основа светоизлучающей и усиливающей оптоэлектроники

Минимум потерь  
оптических  
волоконных линий  
связи **1.5  $\mu\text{m}$**

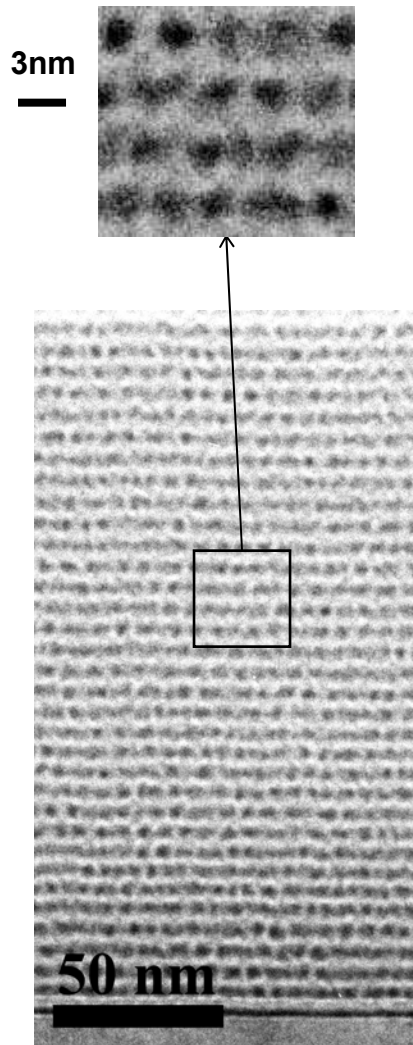


**Er<sup>3+</sup> ion**

Кремний (Si) –  
базовый материал  
оптоэлектроники

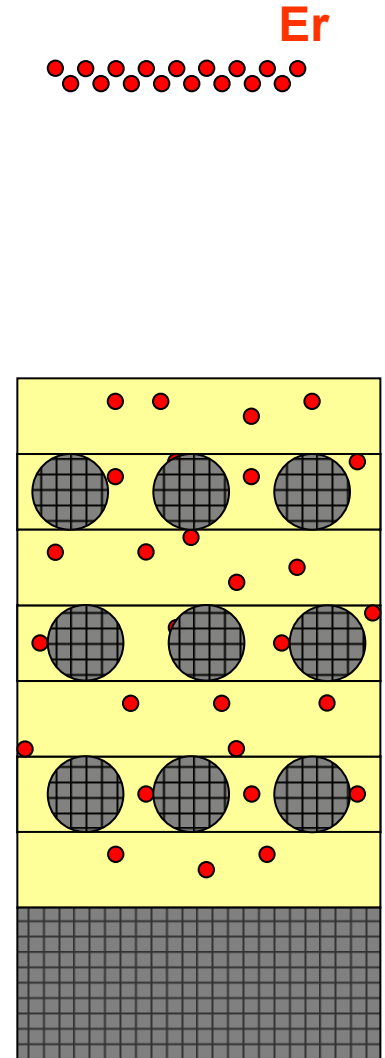


# Структуры нанокристаллов Si в матрице SiO<sub>2</sub>

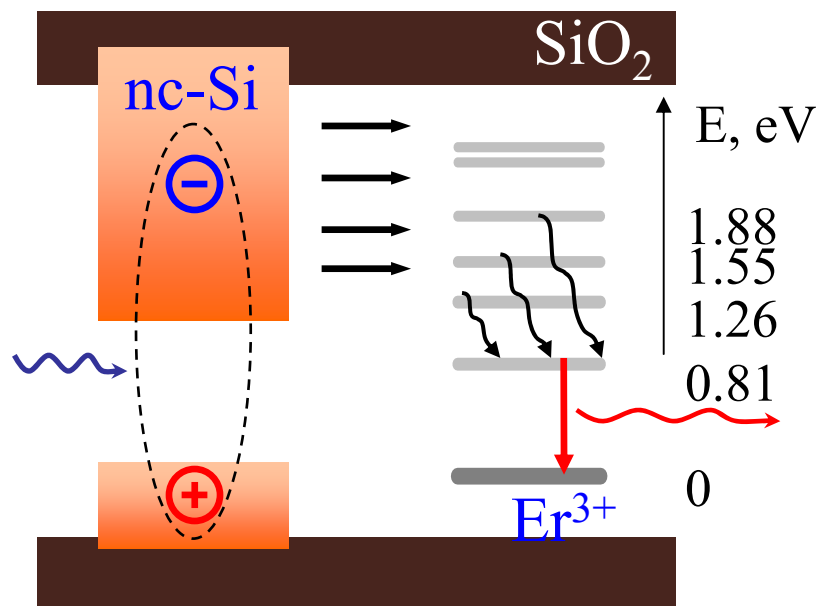
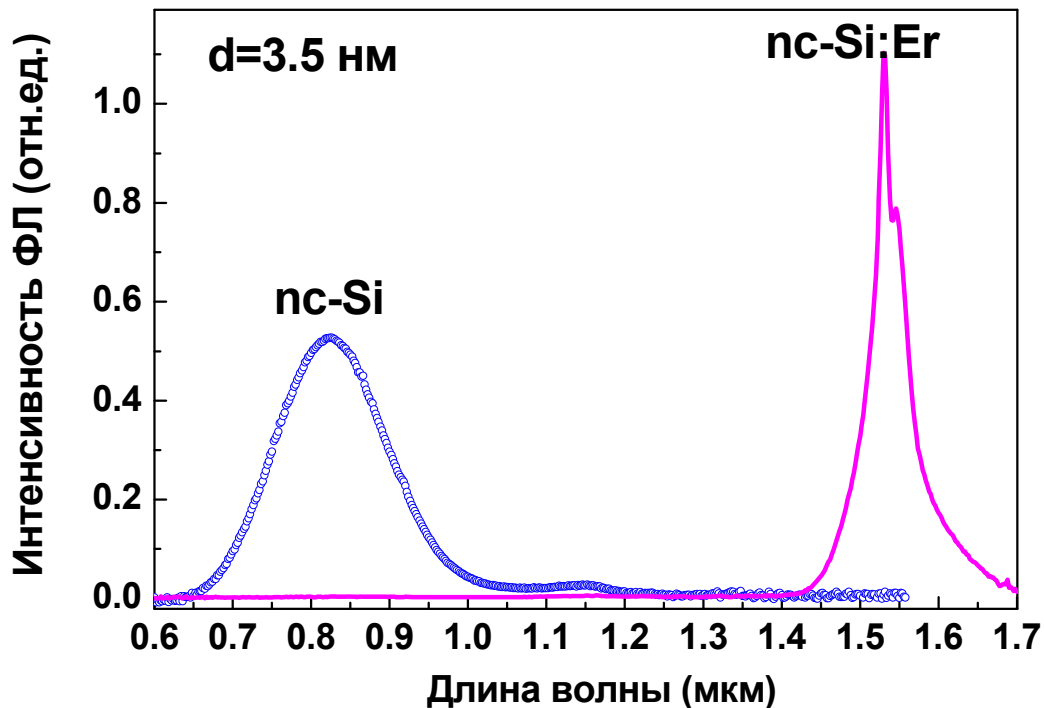


## Метод приготовления:

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<sub>x</sub>.
2. Были получены **SiO/SiO<sub>2</sub> сверхрешетки** с толщинами слоев от 1 до 4 нм и числом периодов до 100.
3. Структуры были отожжены при 1100 °С в атмосфере N<sub>2</sub>, что привело к формированию структур нанокристаллов **nc-Si/ SiO<sub>2</sub>**.
4. Часть структур **nc-Si/SiO<sub>2</sub>** имплантировалась ионами эрбия **Er** с дозами от  $10^{14}$  до  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> с последующим отжигом дефектов.

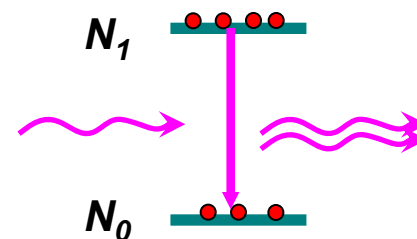


# Легированные эрбием структуры кремниевых нанокристаллов



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



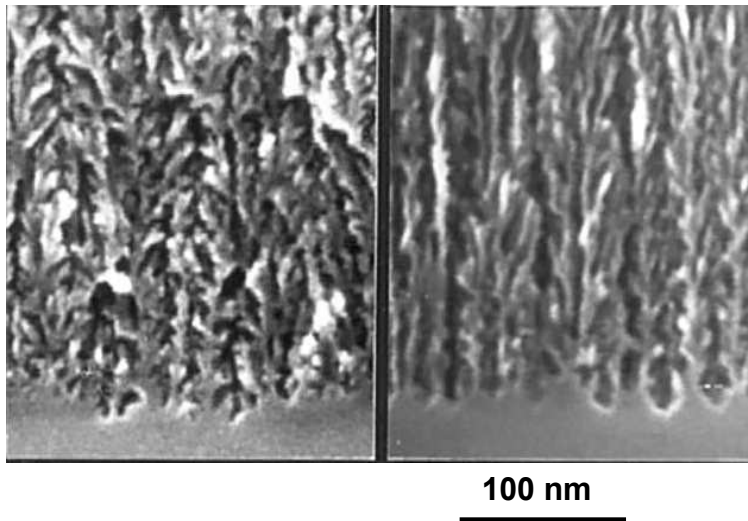


# Мезо- и микропористый кремний как примеры наноструктурированных полупроводников

Вид пористого материала	Размер пор
Микропористый	$\leq 2$ нм
Мезопористый	2-50 нм
Макропористый	$>50$ нм

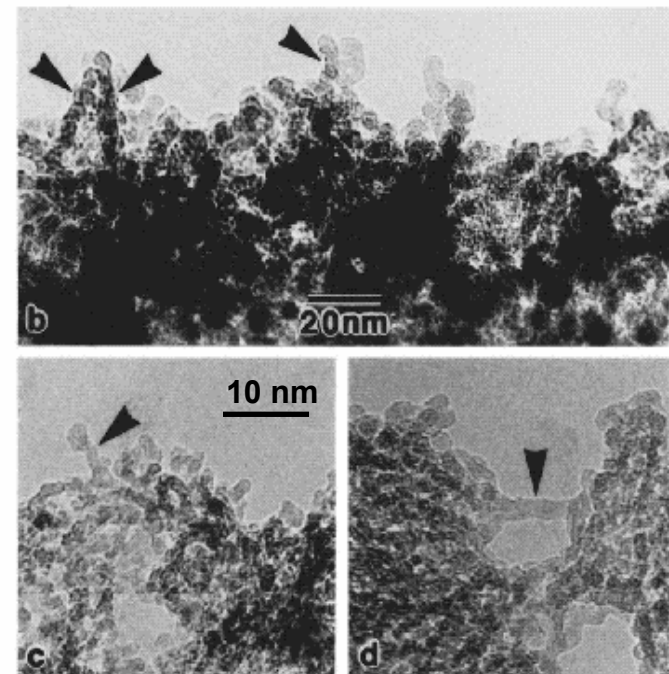
Микропористый Si состоит из хаотично расположенных нанокристаллов с размерами от 1 до 10 нм.

Мезопористый Si



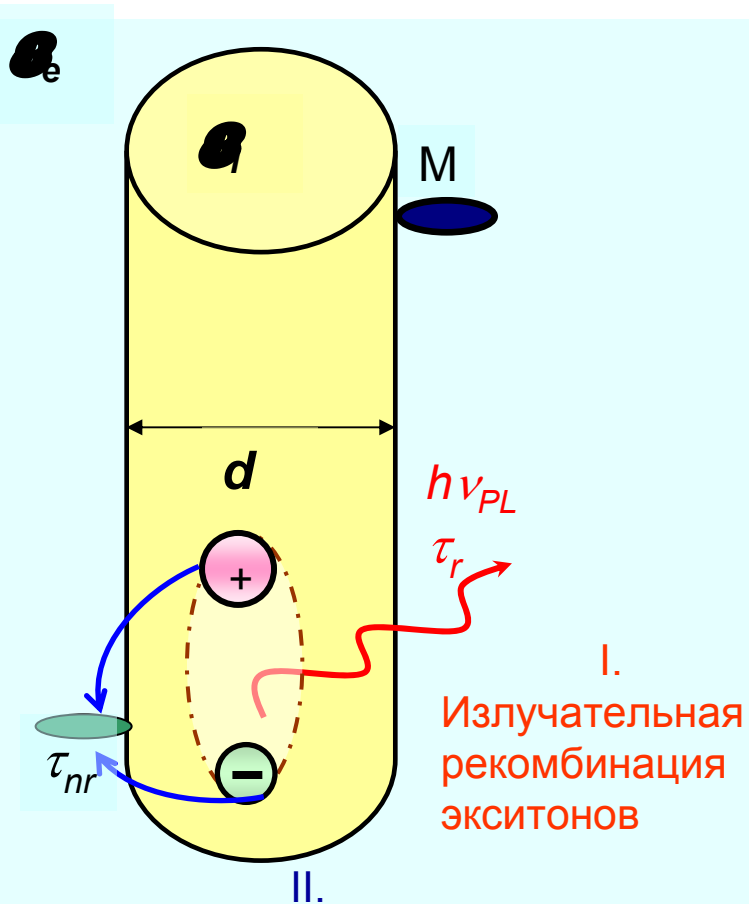
Мезопористый Si обладает более упорядоченной структурой пор и кремниевых нанокристаллов

Микропористый Si

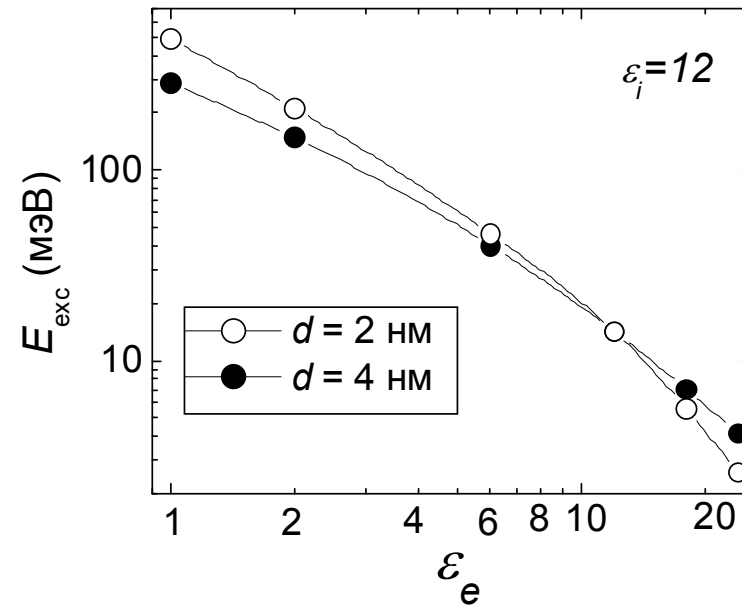


# Экситон в кремниевой квантовой нити

Экситон - связанное состояние фотовозбужденных электрона и дырки.



Расчетные значения энергии связи экситонов  $E_{ex}$  в кремниевых квантовых нитях, окруженных диэлектрической средой с  $\epsilon_e$

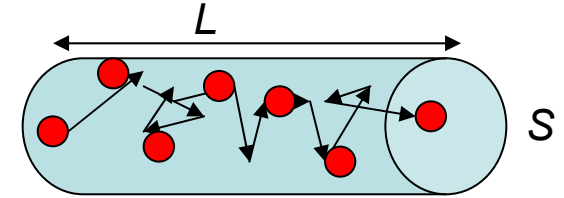


Молекулы на поверхности нанокристаллов (M) влияют на их зарядовое состояние. Параметры экситонов  $N_{ex}$ ,  $E_{ex}$ ,  $h\nu_{PL}$  и  $\tau_r$  зависят от  $d$ ,  $N_M$ ,  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_e$

# Особенности транспорта электронов в наноструктурах

Для объемных проводников справедлив закон Ома:

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



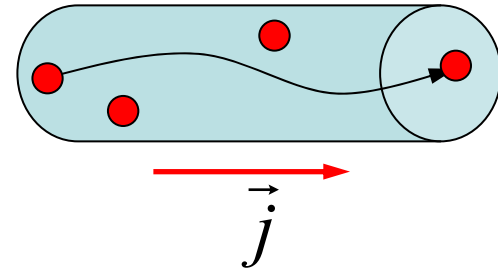
Сила тока :  $I = j \cdot S = neVS$

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

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

Баллистический транспорт в случае

$$L > L_{св}$$

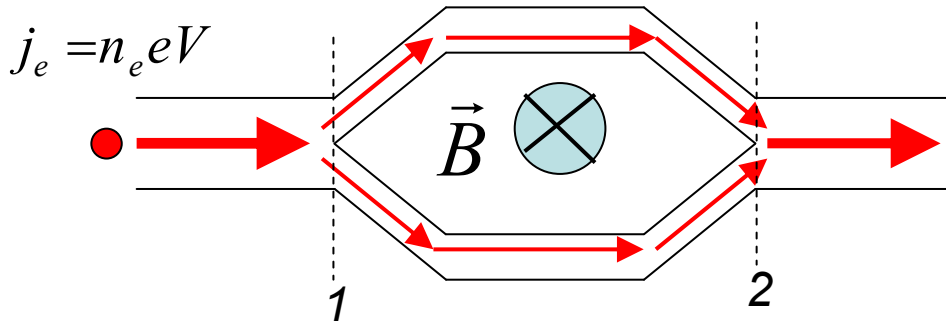


Быстродействие транзисторов с баллистической проводимостью определяется временем пролета электронов  $t = L / V$ .

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

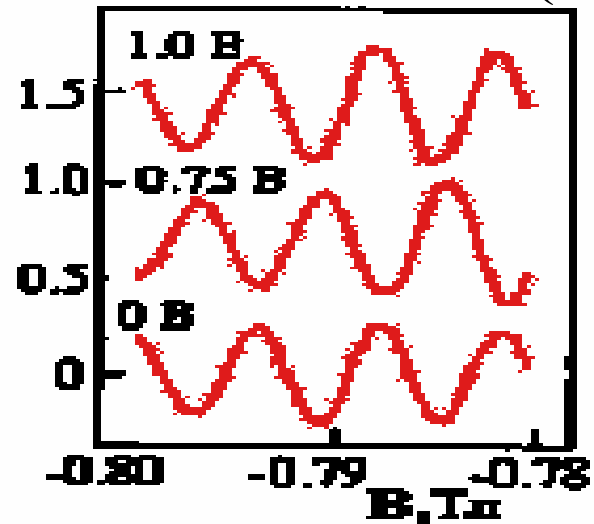
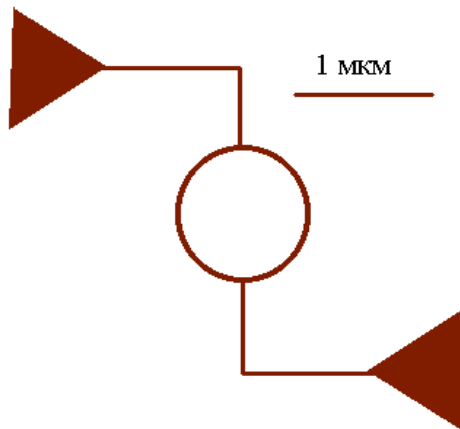
Я.Ааронов и Д.Бом (1959)



Волновая функция  $\Psi_e = A e^{i\varphi}$

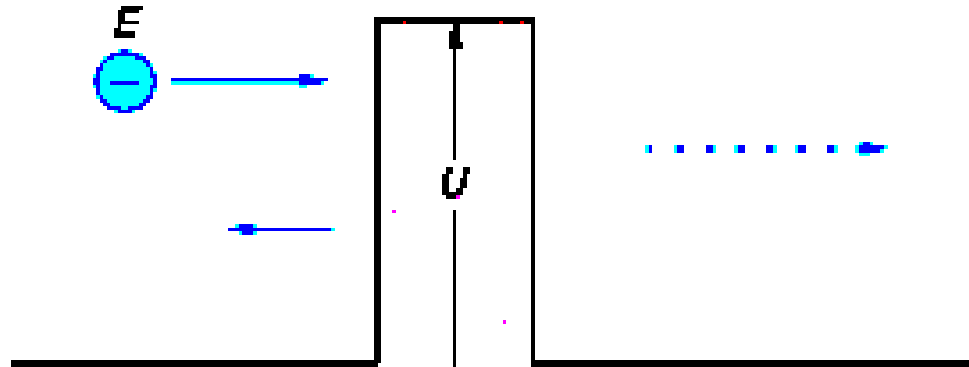
Сдвиг фазы  $\Delta\varphi_{12} = \frac{q}{\hbar} \int (U dt - \vec{A} dS)$

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

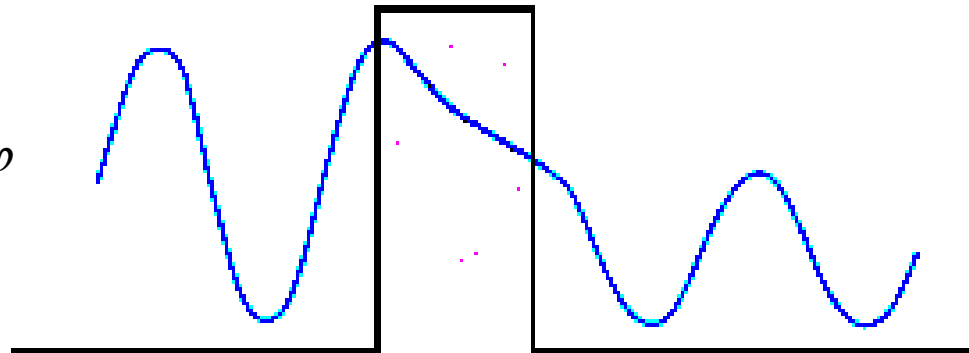


Электронный ток, сопротивление и проводимость структуры осциллируют при изменении магнитного поля с периодом  $h/q$ .

# Туннелирование



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

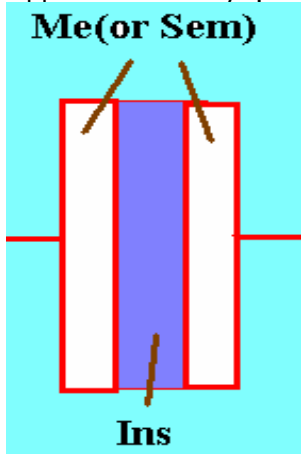


# Одноэлектроника

Д.А. Аверин и К.К. Лихарев (1986):

Одноэлектронное туннелирование при кулоновской блокаде

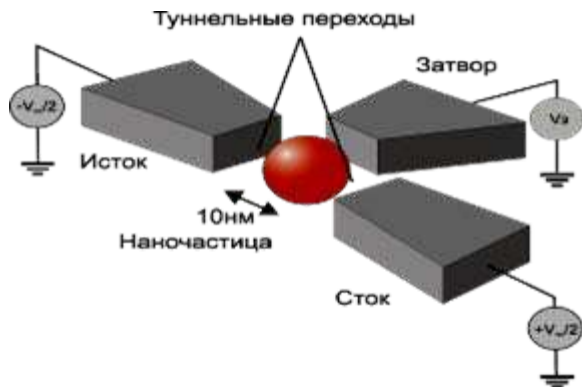
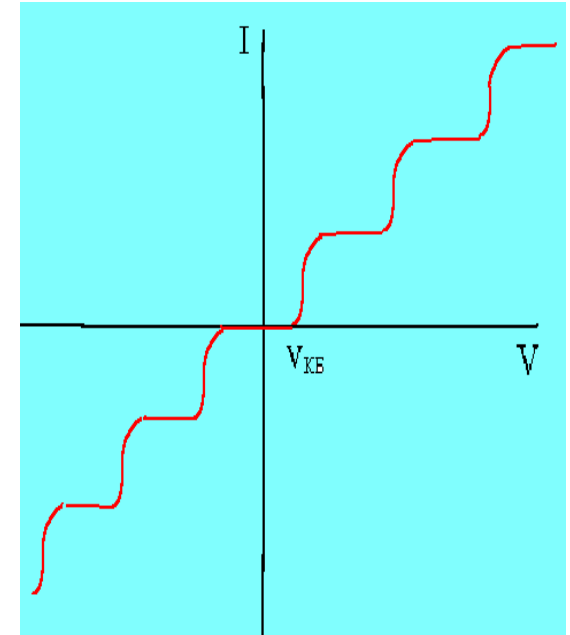
Проводник или полупроводник



Изолятор(диэлектрик)

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

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



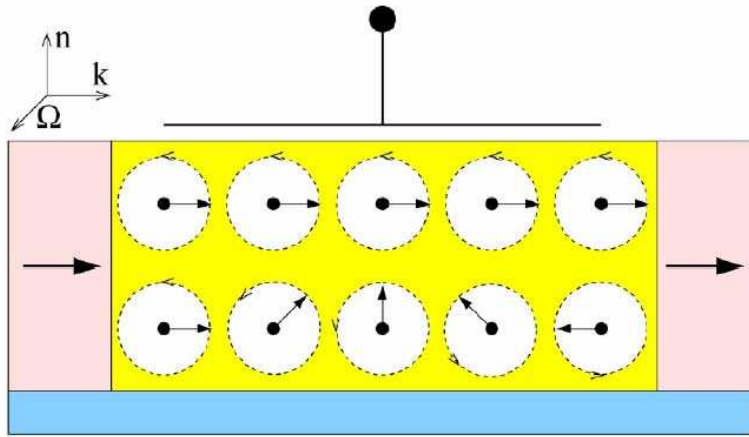
Напряжения преодоления кулоновской блокады (невозможности туннелирования электронов вследствие их отталкивания)

Схема одноэлектронного транзистора

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

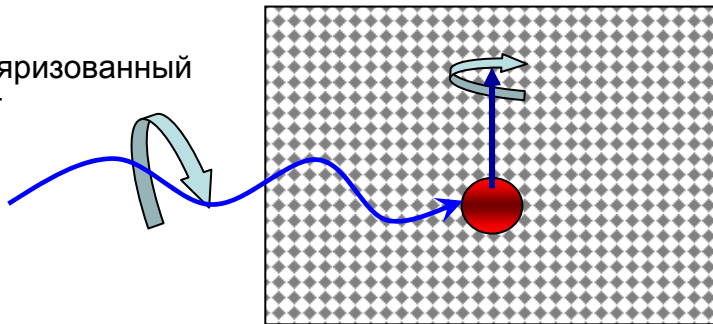
# Спинтроника

Управление движением электронов с учетом направления их спинов



Полевой спиновый транзистор

Поляризованный свет



Оптическая ориентация спинов

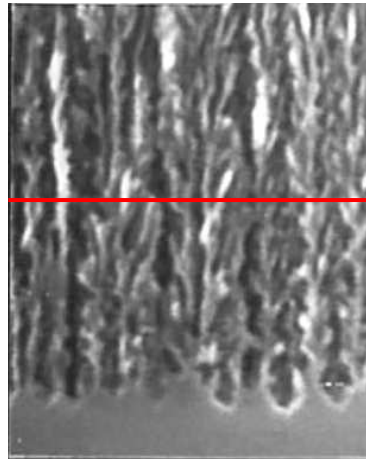
В наноструктурах эффекты, связанные со спином частиц усиливаются ввиду уменьшения вклада процессов спиновой релаксации

# Кремниевые пористые наноструктуры как эффективная оптическая среда

4" c-Si



10 см

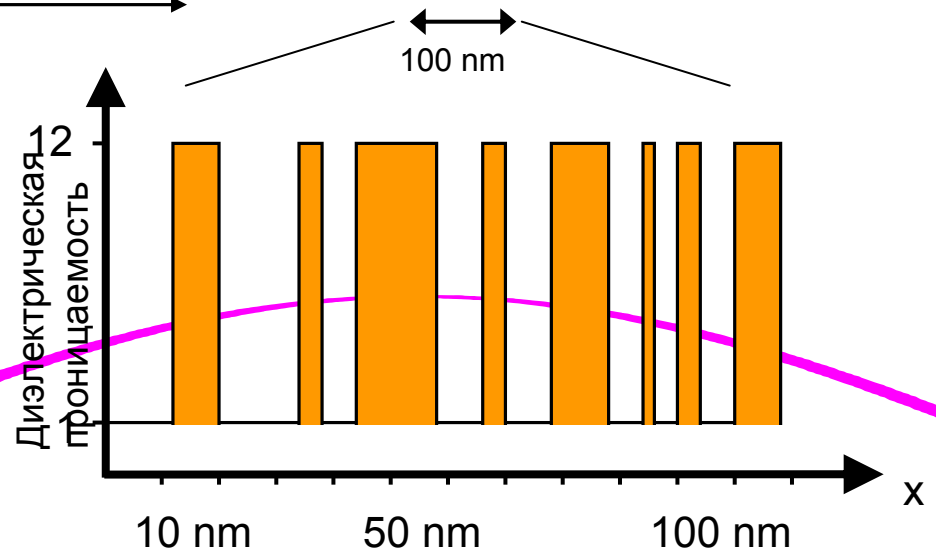
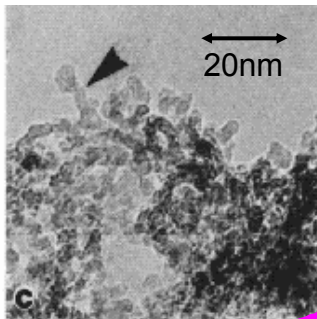


300 nm

Мезопористый Si в сканирующем электронном микроскопе

X

Микропористый Si в просвечивающем электронном микроскопе



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





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



# Выводы

- 1. В «наномире» (нанообъектов 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.**

.....ВМЕСТО ЗАКЛЮЧЕНИЯ

**«Нанотехнологии произведут такую же революцию в манипулировании материей, какую произвели компьютеры в манипулировании информацией»**

**Ralph Merkle (“Xerox”, Palo Alto)**