

Лекція № 2

Тема: Квантоворозмірні ефекти

ПЛАН ЛЕКЦІЇ

1. Хвильові властивості та енергетичний спектр електронів.
2. Кристал – тривимірна (3D) структура.
3. Квантова яма – двовимірна (2D) наноструктура.
4. Квантова нитка – одновимірна (1D) наноструктура.
5. Квантова точка – нульвимірна (0D) наноструктура.

Рекомендована література

1. Поплавко Ю.М. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка : навчальний посібник / Ю.М. Поплавко, О.В. Борисов, Ю.І. Якименко. – К. : НТУУ «КПІ», 2012. – 300 с.
2. Назаров О.М. Наноструктури і нанотехнології / О.М. Назаров, М.М. Нищенко. – Київ : НАУ, 2012. – 248 с.
3. Погосов В.В. Нанофізика і нанотехнології / В.В. Погосов, Ю.А. Куницький, А.В. Бабіч, А.В. Коротун, А.П. Шпак. – Запоріжжя : ЗНТУ, 2011. – 381 с.
4. Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури / Д.М. Заячук. – Л. : Львівська політехніка, 2009. – 580 с.

Залежність властивостей твердого тіла від його розміру характерна для фізики й спостерігається в багатьох випадках. Наприклад, у п'єзоелектрику частота електромеханічного резонансу й величина діелектричної проникності залежать від розмірів кристалу. Магнітна проникність феромагнітних плівок і діелектрична проникність сегнетоелектричних плівок залежать від їх товщини. Але найбільше розмірний ефект виявляється для наночастинок. Коли речовину беруть у таких малих кількостях, її навіть неможна однозначно вважати ізолятором, провідником або напівпровідником. Наприклад, прості хімічні елементи – метали, взяті у кількості 20, 50 і

100 атомів, будуть послідовно проходити стадію ізолятора, напівпровідника й провідника відповідно, оскільки за розмірів 1–10 нм починають виявлятися **хвильові властивості електронів**.

Електроніку насамперед цікавлять електричні властивості речовини. На *електропровідність* (інакше – електроперенесення заряду, або електричний транспорт) нанорозмірних структур впливає ефект **квантування** енергетичного спектра електронів, а на найменших відстанях починають позначатися їх хвильові властивості. У твердому тілі довжина когерентності електронної хвилі за звичайної температури становить декілька нанометрів. Розмірний ефект виникає, якщо довжина тіла, принаймні в одному вимірі, стає порівнянною з деякою критичною величиною $l_{\text{кр}}$.

Для *класичних* розмірних ефектів $l_{\text{кр}}$ – це класична величина, наприклад дифузійна довжина, або довжина вільного пробігу електронів і т.ін. *Квантові* розмірні ефекти у нанорозмірних електронних структурах спостерігаються тоді, коли критичною довжиною $l_{\text{кр}}$ є **довжина хвилі де Бройля λ для електронів**, тобто коли розмір структури хоча б в одному вимірі має порядок λ . Таким чином, квантоворозмірні ефекти зумовлюються **хвильовою природою електронів**.

У нанорозмірних ділянках поведінка електронів визначається відбиттям електронних хвиль від меж поділу таких ділянок, а також інтерференцією електронних хвиль або проходженням хвиль крізь потенціальні бар'єри, квантуванням енергії електронів, просторово обмежених у своїх переміщеннях, проходженням електронів крізь нанометрові діелектричні прошарки, квантуванням електроопору квантових ниток (проводів) і т. ін.

Новими фундаментальними явищами, що спостерігаються у нанорозмірних структурах, є квантове обмеження, тунелювання, балістичний транспорт і квантова інтерференція. Фізична природа всіх цих ефектів описується квантовою механікою.

Квантове обмеження виникає тоді, коли рух електронів хоча б в одному напрямку стає обмеженим потенціальними бар'єрами, зумовле-

ними наноструктурою. Таке обмеження впливає на спектр дозволених станів електронів і зумовлює їх рух у наноструктурі. Цей рух змінюється як у напрямку, перпендикулярному до бар'єрів, так і в напрямках, паралельних бар'єрам. Перенесення заряду *перпендикулярно* до бар'єрів можливе, головним чином, шляхом **тунелювання**, яке забезпечує перехід носіїв заряду з однієї ділянки наноелектронного приладу до іншої. Під час руху носіїв заряду *вздовж* потенціальних бар'єрів стають можливими квантова інтерференція і **балістичний транспорт** електронів.

1. Хвильові властивості та енергетичний спектр електронів

В основу квантової механіки покладено той факт, що світло має подвійну (*корпускулярно-хвильову*) природу. Модуль імпульсу фотона $p = |p|$ можна виразити через відповідну довжину хвилі λ :

$$p = h/\lambda,$$

де $\lambda = c/\nu$; c – швидкість світла; ν – частота, яку знаходять для даного кванта світла з енергією E з формули Планка:

$$E = h\nu.$$

Стала Планка $h = 2\pi\hbar = 6,6 \cdot 10^{-27}$ ерг·с = $6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Фізична розмірність h означає момент кількості руху = енергія×час = довжина×імпульс. **Дія – момент кількості руху** – фізична величина, що має розмірність добутку енергії на час (Et). Вона є однією з найважливіших динамічних характеристик руху частинок і їх систем – як у класичній, так і у квантовій механіці. Саме тому стала Планка h (або $\hbar = h/2\pi$) належить до фундаментальних фізичних констант так само, як і стала Больцмана k_B , як заряд електрона e і маса електрона m_e .

Стала Планка була прийнята фізикою в умовах відмови від класичних уявлень – разом із квантовою (хвильовою) механікою. Зазначимо, що формальний перехід від квантової механіки до класичної механіки Ньютона завжди можна зробити, якщо покласти $h = 0$. Стала Планка h

пов'язана із широким колом фізичних явищ у мікросвіті, для яких істотна квантованість величин з розмірністю дії.

У квантовій механіці формулу $p = h/\lambda$ зазвичай записують у векторній формі:

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k},$$

де $|k| = 2\pi/\lambda$. Величину k , що називається **хвильовим вектором**, широко використовують у квантовій механіці. Напрямок хвильового вектора збігається з напрямком вектора імпульсу \mathbf{p} фотона, тобто хвильовий вектор направлений у бік поширення світлової хвилі. Модуль хвильового вектора $|k|$ називають **хвильовим числом**.

Де Бройль установив, що хвильові властивості притаманні не тільки фотонам, але й будь-яким частинкам речовини. Для наноелектроніки дуже важливо, що електрон має хвильову природу.

Довжину хвилі, яка відповідає будь-якій рухомій частинці, називають **хвилею де Бройля** й визначають за формулою:

$$\lambda = h/p = h/(mv),$$

де m – маса частинки; v – її швидкість.

Хвильові властивості мікрочастинки унеможлиблюють опис її руху одночасним заданням точних значень координат і швидкостей. Цей факт математично описується *співвідношенням невизначеностей Гейзенберга*:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \hbar/2;$$

$$\Delta p_y \Delta y \geq \hbar/2;$$

$$\Delta p_z \Delta z \geq \hbar/2,$$

де Δp_x , Δp_y і Δp_z – невизначеність компонентів імпульсу частинки по осях x , y і z відповідно; Δx , Δy і Δz – невизначеність значень координат частинки в один і той самий момент часу.

Необхідно відзначити, що для комбінацій типу $\Delta p_x \Delta y$, $\Delta p_y \Delta x$, $\Delta p_z \Delta y$ і т. д. співвідношення невизначеностей не діє – невизначеності значень

не спряжених між собою координат і компонентів імпульсу можуть незалежно мати будь-які значення. Ця особливість співвідношення невизначеностей набуває неабиякої значущості для аналізу поведінки електронів у нанорозмірних структурах.

Співвідношення невизначеностей справедливе також для енергетичних і часових змінних:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar/2,$$

де ΔE – невизначеність енергії системи в квантовому стані; Δt – час перебування системи в цьому стані.

Співвідношення невизначеностей належить до фундаментальних положень фізики; воно має всебічне експериментальне підтвердження.

Довжина хвилі де Бройля λ для *електрона*, що має ефективну масу m^* і рухається в кристалі зі швидкістю v , становить:

$$\lambda = h/p = h/m^*v = h (2m^*E_k)^{-1/2},$$

де $p = m^*v$ – імпульс; E_k – кінетична енергія. Таким чином, довжина хвилі де Бройля тим більша, чим *менша ефективна маса електрона*.

У більшості *металів* ефективна маса електронів майже така сама, як і у вакуумі: $m^* \sim m_e$, тому для металів довжина хвилі де Бройля електрона мала: $\lambda \leq 1$ нм. Ця величина близька до сталої кристалічної ґратки. Тому в металах за нормальних умов (температури близько 300 К) майже неможливо спостерігати квантові нанорозмірні ефекти (але це можливо за дуже низької температури, коли довжина хвилі де Бройля стає приблизно у 10 разів більшою).

У *напівпровідниках* ефективна маса електрона менша ніж у металах. Так, за температури 4 К для кремнію $m^* = 0,2m_e$ і $\lambda \approx 500$ нм, а для арсеніду галію $m^* = 0,07m_e$ і $\lambda \approx 5000$ нм. За кімнатних температур (близько 300 К) для кремнію $m^* = 0,9m_e$ і відповідно $\lambda = 8$ нм; для арсеніду галію $m^* = 0,07m_e$ і $\lambda = 30$ нм.

Таким чином, оскільки у напівпровідниках довжина хвилі де Брой-

ля має нанорозміри, то саме в них технологічно легше створити умови для проявлення квантоворозмірних ефектів.

Енергетичний спектр електронів $E(k)$ і густина їх квантових станів $g(E)$ – найважливіші характеристики квантового об'єкта, що визначають його електронні властивості й реакцію на зовнішні впливи. Енергетичний спектр – це сукупність усіх можливих значень енергії частинки.

Енергетичний спектр характеризує залежність енергії частинки від її імпульсу $E(p)$ або, що те саме, залежність енергії від хвильового вектора $E(k)$, оскільки імпульс і хвильовий вектор зв'язані простим співвідношенням: $p = \hbar k$ (модуль хвильового вектора визначається оберненою довжиною хвилі: $k = 2\pi/\lambda$). Тому:

$$E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m.$$

Якщо енергія квантується, то енергетичний спектр називають *дискретним (квантовим)*; якщо ж енергія може набувати неперервного ряду значень, то спектр називають *суцільним (неперервним)*. Спектр вільного електрона у вакуумі – суцільний, а в кристалі – дискретний, хоч і з дуже високою густиною станів. Спектр електрона у наночастинці теж дискретний, але *густина станів розріджена*.

Густина станів $g(E)$ визначає кількість квантових станів електронів на одиницю об'єму, площі або довжини (залежно від розмірності об'єкта), віднесену до одиничного інтервалу енергій. Відповідно до цього визначення густина станів дорівнює $dn(E)$ – кількості можливих станів в інтервалі енергій від E до $E + dE$:

$$g(E) = dn(E)/dE.$$

Знання густини станів $g(E)$ і ймовірності їх заповнення електронами $w(E)$ дозволяє визначити розподіл електронів системи по квантових станах і описати електричні, оптичні та деякі інші властивості системи. Електрони характеризуються півцілим спіном. Тому ймовірність заповнення ними квантових станів визначається статистикою Фермі – Дірака, яка ґрунтується на принципі Паулі.

Порівняння впливу різної структури доцільно починати з добре дослідженої моделі – звичайного тривимірного кристала.

2. Кристал – тривимірна (3D) структура

«Нескінченний» у всіх напрямках кристал – макроскопічний об'єкт – характеризується далеким упорядкуванням атомів. З погляду нанофізики навіть кристалик, що має мікронні розміри, уже виглядає «нескінченним», оскільки у всіх напрямках його регулярна кристалічна ґратка складається з тисяч атомів, що в багато разів перевищує довжину хвилі де Бройля.

Для дослідження електронного транспорту важливим є те, що в металах і напівпровідниках кристал немовби наповнений об'ємним (тривимірним) *3D-електронним газом*, у якому електрони можуть вільно переміщуватися в будь-якому напрямку.

Енергія електрона в 3D-газі:

$$E = (m^*v)^2/2 = p^2/2m^* = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m^* = \hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)/2m^*,$$

де p і k – квазіімпульс і квазіхвильовий вектор електрона відповідно; m^* – його ефективна маса (для спрощення її вважають ізотропною).

У межах зони провідності енергія електрона може набувати майже неперервного ряду значень. Спектральна залежність $E(k)$ виглядає як квазінеперервна, оскільки рівнів енергії у зоні стільки, скільки електронів утримується в 3D кристалі (для напівпровідника $10^{14} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$, для металу близько 10^{22} см^{-3}). Відповідно відстань між сусідніми рівнями енергії в зоні провідності дуже мала: вона становить близько $10^{-14} - 10^{-22} \text{ еВ}$. Порівняно з енергією теплового руху $0,026 \text{ еВ}$ за температури 300 К спектр $E(k)$ дійсно *виглядає* суцільним.

Залежність енергії від компонентів хвильового вектора k_x, k_y, k_z поблизу дна зони провідності параболічна (рис. 1.18, б).

Густину квантових станів електронів $g(E)$ показано на рис. 1.18, в; для необмеженого за розмірами (3D) кристала цей параметр також описується параболою: $g(E) \sim E^{1/2}$. Поблизу дна зони провідності (звідки починається

відлік) густина енергетичних станів електронів невелика, але вона плавно збільшується з підвищенням E , досягаючи насичення. З рис. 1.18, *в* видно, що в межах однієї зони функції $E(k)$ і $g(E)$ квазінеперервні, і тому електричні властивості $3D$ кристалів під впливом полів змінюються неперервно.

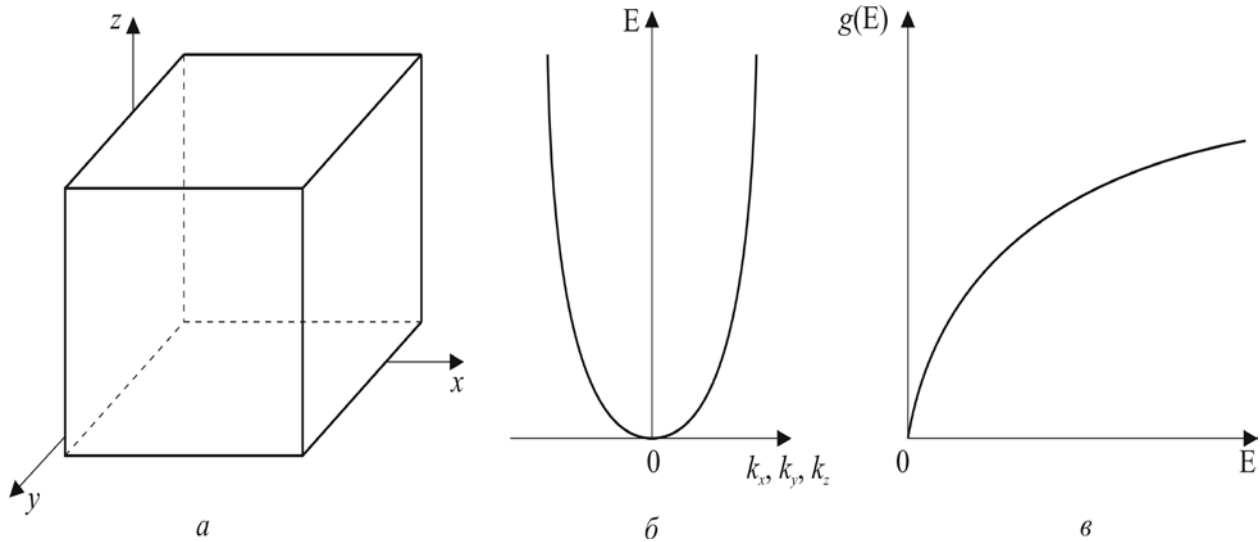


Рис. 1.18. Електронний спектр необмеженого за розмірами кристала: *а* – зразок кристала (кубічний); *б* – залежність енергії електрона від складових квазіхвильового вектора; *в* – залежність густини квантових станів ($g(E)$) від енергії електронів (E)

Тривимірний електронний газ у кристалах вивчають як у фізиці металів, так і у фізиці напівпровідників. Він зумовлює різноманітні електрофізичні властивості цих матеріалів у макроскопічному (тривимірному) стані.

3. Квантова яма – двовимірна ($2D$) наноструктура

Двовимірний ($2D$) об'єкт – це тонкий шар кристала, товщина якого d співрозмірна з довжиною хвилі де Бройля ($d \sim \lambda$). Квантову яму називають «квантовою плівкою» або «квантовим колодязем».

Систему електронів у тонкому шарі називають двовимірним (або $2D$) електронним газом. Фрагмент тонкого шару показано на рис. 1.19, *а*. Рух електронів у цьому шарі обмежується відрізком d_x у напрямку x і не обмежується у напрямках y і z .

Рухаючись у напрямку x , електрон не здатен залишити тонкий шар, оскільки його робота виходу (яка дорівнює, наприклад, в арсеніді алю-

мінію 4,5 eV) набагато більша від енергії теплового руху (близько 0,026 eV за кімнатної температури). Тому рух електрона у напрямку x доцільно розглядати як рух в одновимірній досить глибокій прямокутній потенціальній ямі шириною d_x (рис. 1.19, *a*). Енергія такого руху квантується і характеризується квантовим числом $n = 1, 2, 3, \dots$.

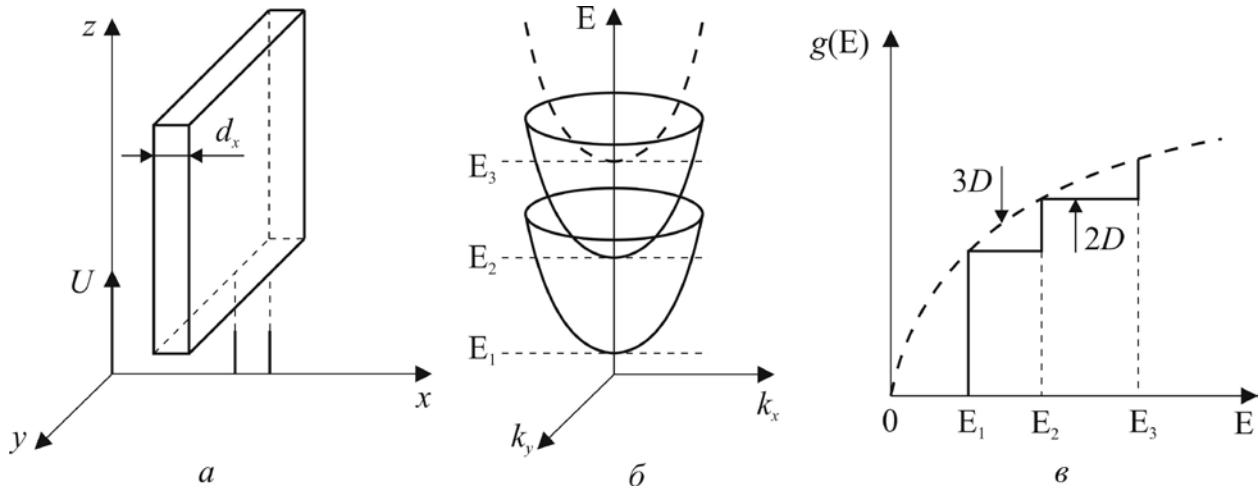


Рис. 1.19. Двовимірний (2D) наноб'єкт (тонкий шар): *a* – схематичне зображення тонкого шару, обмеженого вздовж осі x ; *б* – енергетичний спектр електронів у тонкому шарі; *в* – залежність густини станів від енергії у випадку нескінченно глибокої квантової ями

Якби яма була нескінченно глибокою, то на її ширині d_x укладалася б ціла кількість півхвиль $\lambda_n/2$, тобто $d_x = n\lambda_n/2$. Це означає, що стаціонарними були б тільки такі стани руху електрона, яким відповідала б стояча хвиля, утворена падаючою і відбитою від стінок ями хвилями де Бройля (пунктирні криві на рис. 1.19). Значення E_n називають квантоворозмірними рівнями.

Енергія рухів уздовж осей y і z не квантується і її визначають такими самими виразами, що й енергію вільної частинки або її поведінки в об'ємі кристала. Тому повну енергію електрона за умови, що ефективна маса електрона m^* однакова для рухів у всіх напрямках, можна подати у вигляді:

$$E = \hbar^2(k_y^2 + k_z^2)/2m^* + E_n = \hbar^2(k_y^2 + k_z^2)/2m^* + \hbar^2\pi^2 n^2/2m^* d_x^2,$$

де квантове число $n = 1, 2, 3, \dots$.

Отже, енергетичний спектр електрона у квантовій ямі двовимірного наноб'єкта буде дискретно-неперервним. Кожному розмірному рівню

E_n відповідає множина можливих значень енергії за рахунок вільного руху електрона вздовж осей y і z . Цю сукупність енергій E називають *двовимірною підзоною розмірного квантування*. Залежності $E(k_y, k_z)$ і $g(E)$ показано на рис. 1.19, б, в.

Графік залежності $E(k_y, k_z)$ являє собою систему параболоїдів; дно n -го параболоїда відповідає рівню $E = E_n$. Залежність $g(E)$ має східчастий характер. Кожна розмірна підзона робить у значення густини станів однаковий внесок $m^*/\pi\hbar^2$.

Строго кажучи, модель нескінченно глибокої прямокутної потенціальної ями справедлива тільки для руху електрона в «ізольованій» тонкій плівці за нанорозмірної товщини d . Таку окрему протяжну плоскопаралельну плівку нанометрової товщини навряд чи можна реалізувати. На практиці в нанорозмірних структурах квантові ями – це нанопрошарки, які створюються *всередині кристала* так, щоб рух носіїв заряду був обмеженим лише в одному вимірі; тому і можна вважати, що ці носії містяться в одновимірній потенціальній ямі. Як приклад можна навести електрони в нанометровому прошарку *вузькозонного* напівпровідника між двома шарами *широкозонного* напівпровідника (рис. 1.20).

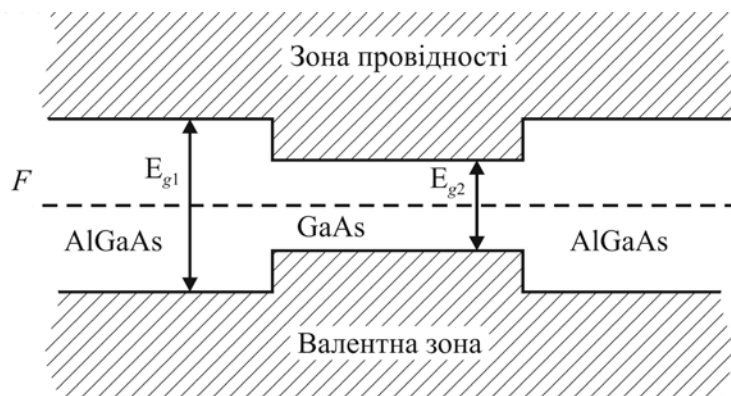


Рис. 1.20. Зонна діаграма квантової ями – тонкого прошарку порівняно вузькозонного напівпровідника GaAs між шарами широкозонного напівпровідника AlGaAs

Першою експериментально реалізованою і дослідженою квантовою ямою була нанорозмірна структура на основі гетеропереходів між шарами легованого донорами напівпровідника $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ і тонким шаром власного

арсеніду галію i -GaAs. Енергетична щілина E_{g1} (заборонена зона) твердого розчину $Al_xGa_{1-x}As$ більша, ніж заборонена зона E_{g2} арсеніду галію. Тому спорідненість до електронів у двох контактуючих напівпровідниках різна. Дно зони провідності n - $Al_xGa_{1-x}As$ і дуже близький до нього донорний рівень розміщені вище по шкалі енергій від дна зони провідності GaAs. Тому електрони з донорного рівня n - $Al_xGa_{1-x}As$ перетікають у зону провідності GaAs і на гетеропереходах з боку більш вузькозонного i -GaAs виникають $2D$ шари, збагачені електронами (так само в $Al_xGa_{1-x}As$ виникають збіднені шари).

Таким чином, на плоских поверхнях поділу з боку GaAs утворюється двовимірний ($2D$) електронний газ, оскільки електрони переходять через бар'єр і нагромаджуються у більш вузькозонному напівпровіднику.

Квантові ями (або квантові шари) – найбільш досліджені напівпровідникові наноструктури. Саме в них спостерігаються такі унікальні фізичні явища, як квантовий ефект Холла й висока рухливість електронів – балістичний транспорт носіїв заряду (див. підрозд. 1.4).

Практичними прикладами квантових ям з $2D$ -електронним газом можуть бути електропровідні канали в уніполярних транзисторах (метал–оксид–напівпровідник структури на кремнії) і вузькозонні прошарки в гетероструктурах зі сполук $A^{III}B^V$ (що необхідно для інжекційних лазерів). Системи близько розташованих рівнобіжних квантових ям, між якими можливе тунелювання електронів, складають *надґратки* – гетероструктури, виготовлені з двох або більше різних матеріалів (див. підрозд. 1.5). У цих гетероструктурах важлива роль належить перехідному шару, тобто межі поділу двох матеріалів.

Елементи, що входять до складу матеріалів, з яких формуються напівпровідникові гетероструктури (наприклад, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, P, As, Sb, S, Se, Te), розміщені в центральній частині таблиці Д.І. Менделєєва й належать до II – VI груп. У середині розміщений **кремній**, який у технології електронних матеріалів займає таке ж важливе місце, як сталь у виробництві конструкційних матеріалів. Крім кремнію, в електроніці часто використовують напівпровідникові сполуки $A^{III}B^V$ і їх тверді розчини, а також

сполуки $A^{II}B^{VI}$. Зі сполук типу $A^{III}B^V$ найчастіше використовують арсенід галію GaAs, а з твердих розчинів – $Al_xGa_{1-x}As$. Використання таких твердих розчинів дозволяє створювати гетероструктури з безперервною, а не стрибкоподібною зміною відносного вмісту елементів III групи. У таких гетероструктурах ширина забороненої зони теж змінюється неперервно.

Для виготовлення гетероструктур дуже важливим є узгодження параметрів кристалічних ґраток двох контактуючих матеріалів. Якщо два матеріали, що мають різні сталі кристалічних ґраток, вирощуються один на одному, то в разі збільшення товщини шарів біля межі поділу виникають великі механічні напруження і деформації, які здатні спричинити мікротріщини в одному з шарів.

Механічні напруження і деформації виникають незалежно від того, різкий чи плавний перехід між двома шарами напівпровідників. Для зменшення деформацій сталі ґраток двох матеріалів мають розрізнятися якнайменше. Саме тому для вивчення гетероструктур найчастіше використовують тверді розчини системи AlAs–GaAs, оскільки арсенід алюмінію й арсенід галію мають майже однакові параметри ґраток. Тому GaAs у вигляді монокристалів є ідеальною підкладкою для вирощування гетероструктур. Іншою природною підкладкою є фосфід індію InP, що застосовується в комбінації з твердими розчинами GaAs–InAs, AlAs–AlSb та іншими напівпровідниками типу $A^{III}B^V$.

Прогрес у створенні тонкошарових гетероструктур був зумовлений появою практичних технологій вирощування тонких шарів методами молекулярно-променевої епітаксії, газофазної епітаксії з металоорганічних сполук і рідиннофазної епітаксії. З'явилася можливість вирощувати гетероструктури з дуже різкою межею поділу.

4. Квантова нитка – одновимірна (1D) наноструктура

Квантові нитки (або квантові дроти, або квантові шнури) являють собою такий об'єкт, у якому рух електронів обмежений у *двох напрям-*

ках (наприклад, уздовж осей x і z), але не обмежений уздовж однієї осі, наприклад, уздовж осі y (рис. 1.21). Відповідно розмірне квантування руху носіїв заряду відбувається у двох напрямках – x і z , але в напрямку y рух електронів не квантується (залишається вільним).

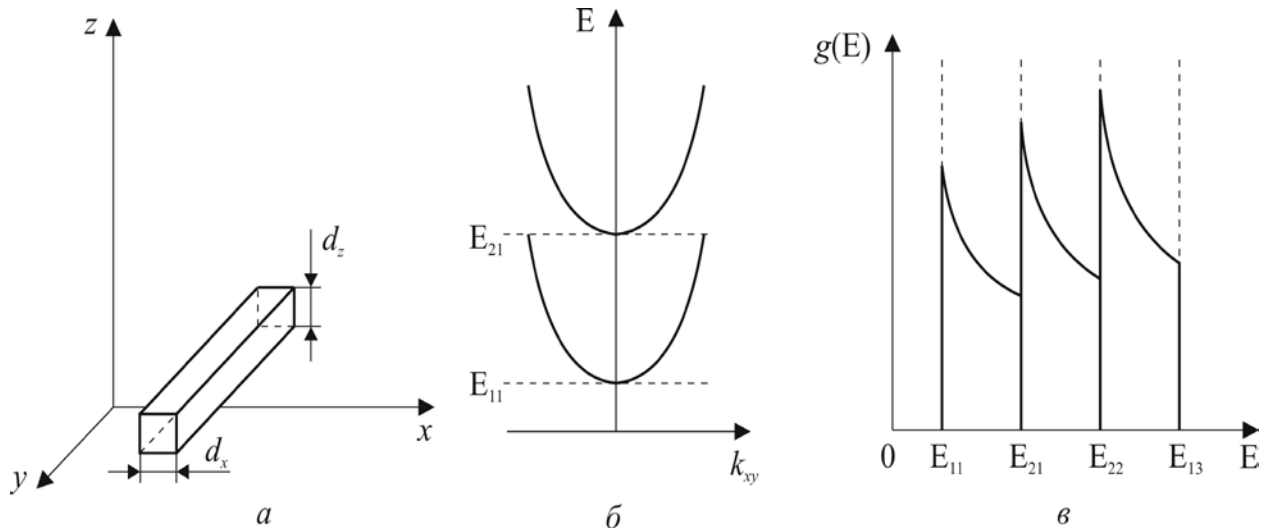


Рис 1.21. Одновимірний (1D) нанооб'єкт – квантова нитка: a – модельне зображення;

b – залежність енергії від значення хвильового вектора;

c – залежність густини станів електронів від енергії

Квадратний перетин квантової нитки $d_x \times d_z$ – це лише спрощена модель для розрахунку; реальний профіль квантової нитки може бути й іншим, ніж це зображено на модельному рисунку. Важливо лише те, що потенціальна яма для вільних електронів у квантовій нитці *двовимірною*.

Енергія електрона, що пов'язана з його рухом уздовж осей x і z , має квантуватися так само, як і в одновимірних потенціальних ямах шириною d_x і d_z . Повна енергія електрона

$$E = \hbar^2 k_y^2 / 2m^* + E_{mn} = \hbar^2 k_y^2 / 2m^* + \hbar^2 \pi^2 n^2 / 2m^* d_x^2 + \hbar^2 \pi^2 m^2 / 2m^* d_z^2,$$

де $m, n = 1, 2, 3, \dots$ і E_{mn} – енергія розмірних рівнів. Положення кожного з них залежить від двох квантових чисел m і n , а також від значень d_x, d_z , причому в лінійному напрямку протягання нитки (y) спектр є неперервним.

Зона провідності в квантовій нитці містить *одновимірні підзони* (рис. 1.21, b). Густина станів на одиницю довжини $g(E)$ має низку різких

піків (рис. 1.21, в), що відповідають розмірним рівням. Це означає, що *більшість* електронів у підзоні мають енергію, близьку до енергії відповідного розмірного рівня.

Виготовлення квантових ниток ґрунтується на тому, що у реалізованій системі з двовимірним електронним газом (як правило, на основі гетероструктури) тим або іншим технологічним способом обмежується рух електронів ще в одному з напрямків.

Провідність квантових ниток може мати важливі особливості. Найбільш цікава з них притаманна *коротким ниткам*, довжина яких менша від довжини вільного пробігу електронів (її визначають розсіюванням на домішках і дефектах нитки). Такі структури показано на рис. 1.22. Електрон, вилетівши з одного контакту квантової нитки, долітає до іншого контакту без зіткнень, як снаряд, випущений з гармати – балістично. За аналогією такі структури також називають *балістичними*, де майже не відбувається зіткнень електронів. Однак балістичний транспорт заряду у квантових нитках не квантується (як у разі $2D$ -електронного газу, підрозд. 1.4).

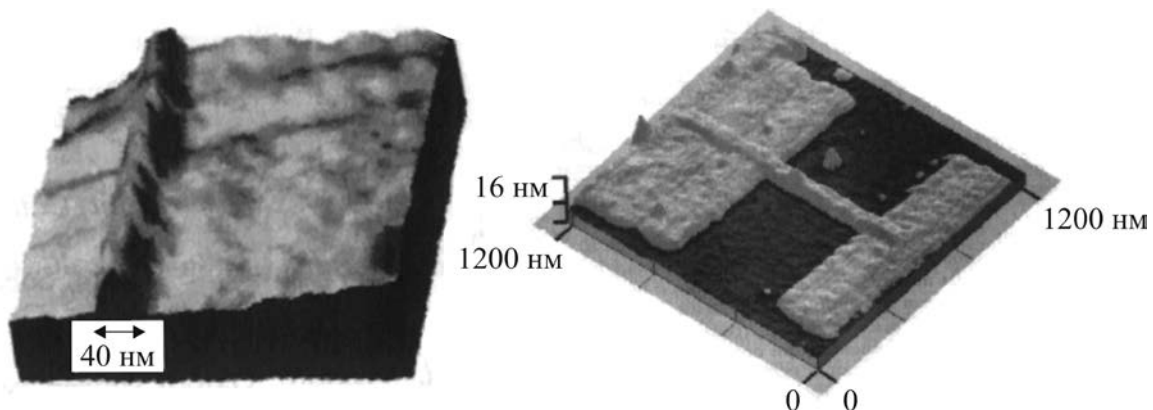


Рис. 1.22. Фотографії квантових ниток у напівпровідниках

Як показав Пайєрлс, для *довгих квантових ниток* за низьких температур електропровідний (металевий) стан стає енергетично невигідним. Тому у квазіодновимірній системі під час охолодження спонтанно відбувається фазовий перехід метал – діелектрик.

Температурну залежність електропровідності, діелектричної проникності й магнітної сприйнятливості для одного з найбільш вивчених квазіо-

дновимірних провідників – електропровідного полімеру TTF–TCNQ – показано на рис. 1.23, *a*. Органічна молекула-іон $(\text{TCNQ})^-$ має сильні акцепторні властивості й може утворювати солі, у яких полегшене електронне перенесення заряду. Серед багатьох таких солей, що мають квазіодновимірну структуру, слід відзначити електропровідну за температури 300 К сполуку TCNQ^- з TTF^+ , який відіграє роль катіона. Нате-пер досліджено багато кристалів-полімерів цього типу, які утворюють цілий клас квазіодновимірних «металів». Ці сполуки викликали неабиякий інтерес, оскільки в них очікувалась високотемпературна надпровідність. Однак виявилось, що під час охолодження більшість з таких одновимірних квазіметалів переходять у діелектричну фазу замість надпровідної.

Голчасті кристали типу TTF–TCNQ мають різку анізотропію електричних властивостей. В умовах високих температур (з боку металевої фази) провідність TTF–TCNQ уздовж (σ_3) і впоперек (σ_1) голчастого кристала розрізняється приблизно в 500 разів, а в точці фазового переходу відношення σ_3/σ_1 досягає 10^5 . Надмірне зростання електропровідності зі зниженням температури (перед фазовим переходом) одновимірної системи пояснюється тим, що розсіювання носіїв заряду стає переважно пружним – розсіювання на заряджених домішках, коли електрон змінює напрямок руху, але майже не втрачає енергії. Фононне розсіювання – непружне (коли електрон під час зіткнення втрачає енергію), в одновимірних системах стає малим і ще зменшується з температурою. Цим пояснюється гострий температурний максимум позовжньої провідності σ_3 (рис. 1.23, *a*), але це зростання електропровідності різко гальмується фазовим переходом Пайєрлса. Замість зниження σ_3 у низькотемпературній (діелектричній) фазі так само різко (приблизно у тисячу разів) зростає діелектрична проникність ϵ_3 квазіодновимірної системи.

За низьких температур (з боку діелектричної фази) провідність TTF–TCNQ дуже мала, але різко зростає і стає анізотропною *діелектрична*

проникність. У діапазоні НВЧ (на частоті 100 ГГц) за температури $T = 4,2$ К, коли низькочастотні релаксаційні процеси вже не можуть робити діелектричного внеску; у TTF–TCNQ значення $\varepsilon_3 = 3200$ у той час, як $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_2 \approx 6$. Надзвичайно високе значення ε_3 у TTF–TCNQ в умовах низьких температур нагадує властивості параелектриків типу зміщення. В них $\varepsilon \approx 10^3\text{--}10^4$ зумовлено особливостями *фононного спектра*. Але у випадку TTF–TCNQ причина дуже великого значення $\varepsilon \sim 10^3$ полягає в особливостях *електронного спектра*.

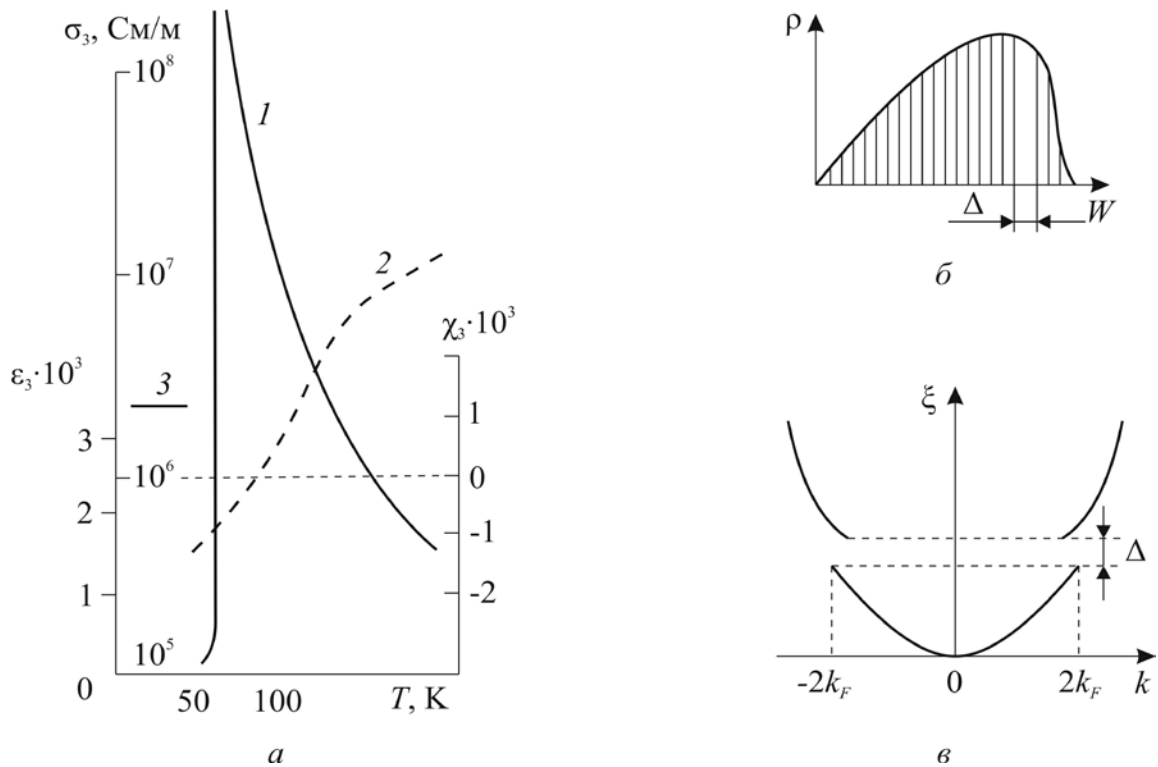


Рис. 1.23. Особливості фазового переходу кристалів TTF–TCNQ: *a* – температурний хід провідності σ_3 (1), магнітної сприйнятливості χ_3 (2) і діелектричної проникності ε_3 (3); *б* – поява нижче від переходу енергетичної щілини Δ в розподілі густини станів електронів ρ ; *в* – енергетична щілина в електронному спектрі квазіодновимірного кристала

Магнітна сприйнятливість кристалів типу TTF–TCNQ мала і парамагнітна, а нижче від температури фазового переходу Пайєрлса стає діаматнітною (рис. 1.23, *a*). Отже, у цьому випадку фазовий перехід не може бути переходом моттівського типу, оскільки низькотемпературна фаза відповідає діелектрику з цілком заповненою валентною зоною.

Фононний спектр квазіодновимірних кристалів, як впливає з екс-

периментальних даних про розсіювання нейтронів, характеризується «провалом» у дисперсійній залежності $\omega(k)$ за певного значення квазіімпульсу фононів $p = \hbar k$. Цей провал – *аномалія Кона* – зумовлюється електрон-фононою взаємодією й спостерігається за значення квазіімпульсу фононів, що дорівнює подвоєному ферміївському квазіімпульсу електронів ($k = 2k_F$). В одновимірних металах поверхня Фермі складається з двох площин: $+2k_F$ та $-2k_F$. Процеси розсіювання електронів зі збереженням енергії відбуваються тільки між цими площинами і супроводжуються зміною імпульсу на $2\hbar k_F$. Саме для таких значень імпульсу максимально проявляється електрон-фононний зв'язок.

У кристалах TTF–TCNQ аномалія Кона, тобто «провал» у залежності $\omega(k)$, у міру зниження температури й наближення до фазового переходу стає гігантською. Ця аномалія в кінцевому підсумку приводить до помноження елементарної комірки за умов фазового переходу – із відщепленням оптичної гілки (або гілок). Одна з відщеплених гілок виявляється «м'якою», і саме вона зумовлює зв'язок фононного спектра з *хвилями зарядової густини*, що й спричиняє високе значення ϵ_3 за температури, нижчої від температури фазового переходу.

Зміни у фононному спектрі ілюструє рис. 1.24. У міру наближення до фазового переходу з боку металевої фази на акустичній гілці одновимірного металу поступово виникає конівська аномалія (рис. 1.24, а). Для спрощення моделі аномалію Кона показано для хвильового вектора $k = \pi/2a$ (але насправді такий збіг може бути тільки випадковим і в дійсності не спостерігається). Проміжний випадок розщеплення гілок показано на рис. 1.24, б: з акустичної гілки, що зануляється, виникають три оптичні й одна нова акустична. Після фазового переходу (рис. 1.24, в) елементарна комірка збільшується у чотири рази, а деякі з оптичних гілок (O_1 і O_2), що відщепилися, є м'якими.

У вихідній комірці одновимірного металу (рис. 1.24, а) всі вузли «нейтральні» й електронна густина розподілена рівномірно. Нижче від фазово-

го переходу атоми зміщуються: у подвоєній комірці вони групувалися б по два (рис. 1.24, б), але в розглянутому випадку вони групуються по чотири (рис. 1.24, в, що відповідає рис. 1.24, б). Це й зумовлює перерозподіл електронної густини: на ділянці «згущень» атомів ця густина підвищується й виникає негативний ефективний заряд, а на ділянці «розріджень» – позитивний заряд. Створюється *хвиля електронної густини*, довжина якої у цьому (ідеалізованому) випадку виявляється співрозмірною з параметром кристалічної ґратки (відрізняється точно в чотири рази). Однак у загальному випадку, який реалізується у всіх відомих експериментах, конівська аномалія виникає не за $k = \pi/2a$, а у довільній точці зони Бріллюена, і структура виявляється модульованою (*нерозмірною* параметру вихідної ґратки).

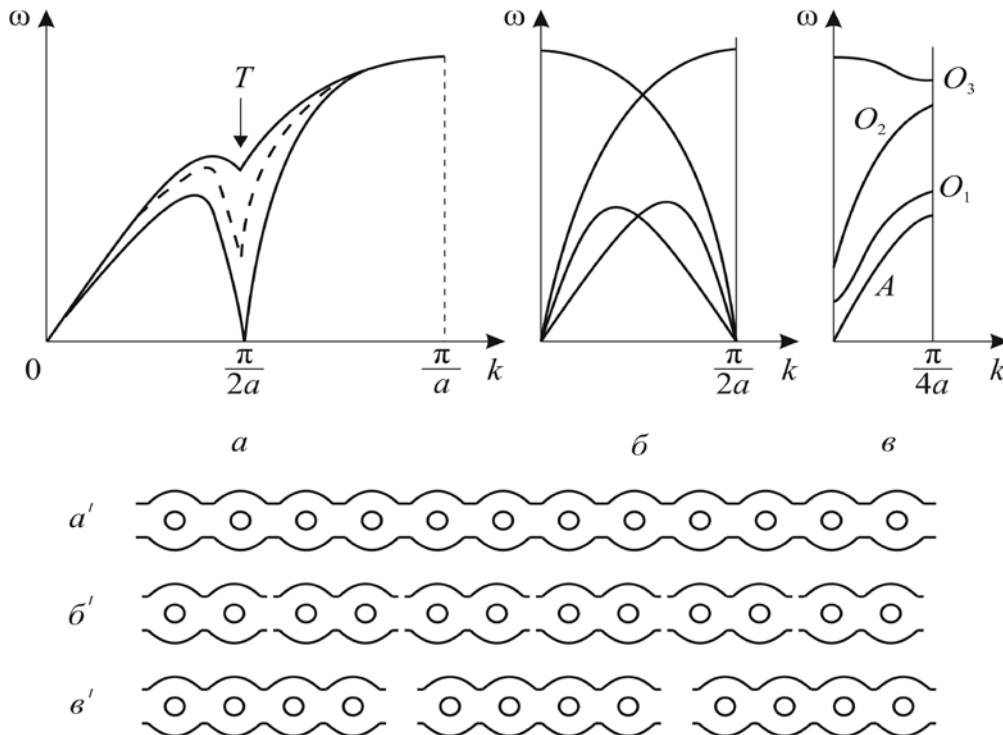


Рис. 1.24. Зміни у фононному спектрі: а – залежний від температури «провал» (аномалія Кона), б – обернення в нуль частоти моди за хвильового вектора $k = \pi/2a$; в – поява у новій фазі з учетверо меншою зоною Бріллюена трьох оптичних мод, включаючи дві «м'які» моди O_1 і O_2 , а також утворення в одновимірному кристалі модульованої структури (a' , $б'$, $в'$), яка зумовлює зв'язані електрон-фононні моди в одновимірному кристалі

Таким чином, властивості низькорозмірних систем незвичайні – і не тільки в електропровідному, але й у *діелектричному стані*.

5. Квантова точка – нульвимірна (0D) наноструктура

Є ще один важливий квантовий об'єкт – нульвимірна квантова точка, яку символічно зображено на рис. 1.25, *a*. Рух електронів для такого об'єкта обмежений у всіх трьох напрямках: x , y , z . Форму точки для спрощення зображено у вигляді куба об'ємом $d_x \times d_y \times d_z$.

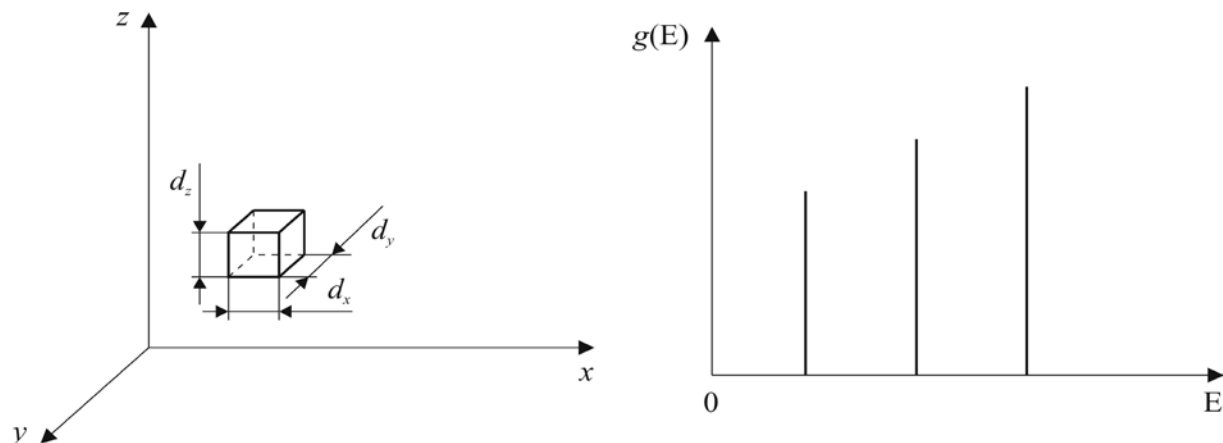


Рис. 1.25. Нульвимірний (0D) нанооб'єкт – квантова точка:

a – модельне зображення квантової точки; *б* – залежність густини станів від енергії

Потенціальна яма для квантової точки **тривимірна**. Енергія вільних електронів має квантуватись для рухів у всіх трьох вимірах. Енергетичний спектр електронів у квантовій точці цілком дискретний, як і в окремому атомі. Повна енергія електрона

$$E = E_{lmn} = \hbar^2 \pi^2 l^2 / 2m^* d_x^2 + \hbar^2 \pi^2 m^2 / 2m^* d_y^2 + \hbar^2 \pi^2 n^2 / 2m^* d_z^2,$$

де $l, m, n = 1, 2, 3, \dots$; d_x, d_y, d_z – розміри квантової точки в трьох вимірах (рис. 1.25, *a*).

Енергетичний спектр електронів складається з окремих розмірних рівнів E_{lmn} , що нагадує спектр ізольованого атома. Значення енергії E_{lmn} залежить від трьох квантових чисел l, m, n і розмірів d_x, d_y, d_z . Графік густини станів $g(E)$ у квантовій точці має δ -подібний вигляд: $g(E) = \infty$, якщо $E = E_{lmn}$ (E збігається з розмірним рівнем) і $g(E) = 0$, якщо $E \neq E_{lmn}$ (тобто E перебуває у проміжку між розмірними рівнями).

Графік, побудований відповідно до δ -функцій, – це ідеалізований випадок. Насправді недосконалість меж квантової точки та її структури

призводить до розмивання піків густини станів. Проте залежність $g(E)$ для квантових точок характеризується **низкою вузьких максимумів**.

Як приклад квантових точок можна навести нанокристалики одного матеріалу на поверхні наростального епітаксiального шару iншого матеріалу. Комп'ютерне моделювання квантової точки – острівця з атомів Ge, вирощеного на поверхні Si, а також її фактичне зображення, отримане методом сканувального електронного мікроскопа, показано на рис. 1.26.

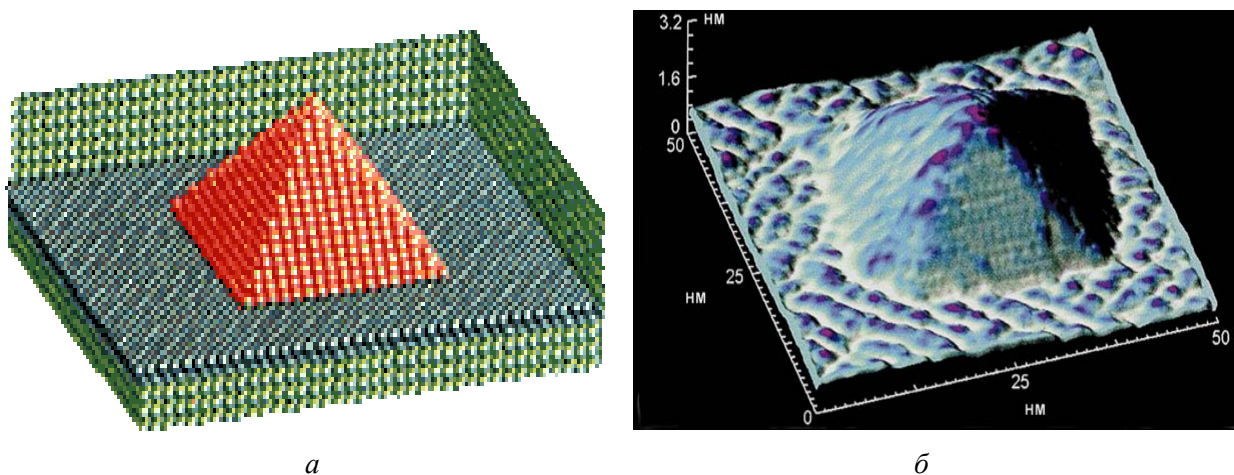


Рис. 1.26. Об'ємне зображення квантової точки – пірамідки з атомів германію, спонтанно сформованої на кремнієвій підкладці: *а* – комп'ютерна модель; *б* – зображення зі сканувального електронного мікроскопа

Історично першими квантовими точками були мікрочастинки селеніду кадмію $CdSe$. Електрон у такому мікрочастинці виявляється в тривимірній *потенціальній ямі*, тому він має кілька стаціонарних рівнів енергії з характерною відстанню між ними (точне вираження для рівнів енергії залежить від форми й розміру квантової точки).

Під час переходу між енергетичними рівнями квантової точки може випромінюватися *фотон* (явище **люмінесценції**) аналогічно переходу електрона між рівнями енергії атома. На відміну від дійсних атомів, частотами переходів квантової точки легко керувати, змінюючи розміри наночастинки. Спостереження люмінесценції кристалів селеніду кадмію з частотою, обумовленою розміром наночастинки, стало першим спостереженням квантових точок.

Численні експерименти присвячено квантовим точкам, сформованим у *двовимірному електронному газі*. У двовимірному електронному газі рух електронів перпендикулярно до площини обмежений, а ділянку на площині можна виділити за допомогою металевих електродів (заслонців), що накладаються на гетероструктуру зверху. Квантові точки в двовимірному електронному газі можна з'єднати *тунельними* контактами з іншими ділянками двовимірного газу й вивчати електропровідність через квантову точку. У такій системі спостерігається явище *кулонівської блокади*.

Застосування квантових точок у приладах оптоелектроніки. Натепер створено одноелектронні транзистори на квантових точках, але найбільш широке сучасне практичне застосування квантових точок – це лазери на масивах квантових точок, створені на основі сполук $A^{III}B^V$. Експериментально підтверджені теоретично очікувані переваги таких лазерів: низький граничний струм (близько 10 А/см^2), великий коефіцієнт підсилення, температурна стабільність граничного струму.

Відомо, що лазери на квантових точках особливо важливі для телекомунікацій. Найбільше потрібен на практиці діапазон максимальної прозорості оптоволокна – довжини хвиль $1,3\text{--}1,5 \text{ мкм}$, розроблені ж лазери на квантових ямах на основі GaAs випромінюють на довжинах хвиль $0,85\text{--}0,95 \text{ мкм}$. З цієї точки зору оптимальне для оптоволокна випромінювання генерують лазери на основі складної структури InGaAsP–InP. Але й вони мають недоліки: низьку температурну стабільність і складну технологію виготовлення. Крім того, на підкладках InP не можна виготовляти вертикально випромінювальні лазери, які мають значні переваги (лазери з вертикальним резонатором виготовляють тільки на підкладках GaAs).

Саме на довжині хвилі $1,3 \text{ мкм}$ (тобто у масимумі прозорості оптоволокна) випромінюють лазери, реалізовані на квантових точках InAs у матриці GaAs. Вони переважають лазери на InP за граничним струмом, забезпечують ефективне введення випромінювання у волокно, високу температурну стабільність і дозволяють застосовувати групову техноло-

гію виготовлення. Тому вертикальний лазер на квантових точках ***InAs*** у ***матриці GaAs*** є **ключовим приладом для телекомунікації**.

Розробляється також вертикальний ультрафіолетовий лазер на основі широкозонного матеріалу GaN із квантовими точками InGa, який дозволить підвищити щільність оптичного запису.

Відомо, що германій і кремній є непрямозонними напівпровідниками, що обмежує їх застосування як фотоприймачів і випромінювачів. Це одна з причин того, що сучасна оптоелектроніка використовує сполуки $A^{III}B^V$ і $A^{II}B^{VI}$. Але в разі *переходу від об'ємного матеріалу до квантових точок* послабляються обмеження, зумовлені непрямозонністю переходів у Ge і Si. Дослідження оптичних властивостей гетероструктур Si–Ge із квантовими точками германію показали, що вони можуть успішно конкурувати з гетероструктурами на сполуках $A^{III}B^V$, які використовуються як фотоприймачі інфрачервоного випромінювання.

Особливо ***перспективні гетероструктури Si–Ge*** щодо їх вбудовування у кремнієві інтегральні мікроелектронні схеми. Квантові точки германію вдається зарощувати близькими за структурою шарами кремнію, на яких потім можна формувати й інші елементи мікроелектроніки. Для волоконно-оптичних ліній зв'язку важливим є створення на одному чипі всього набору компонентів, включаючи фотоприймачі. Тоді всі компоненти могли б бути інтегровані в кремнієву технологію інтегральної схеми й сформовані на кремнієвих підкладках.