



ФИЗИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА

*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

# ОПТИКА КВАНТОВЫХ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР

ЖИГУНОВ  
ДЕНИС МИХАЙЛОВИЧ

ФИЗФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН  
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ  
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ  
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.  
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ  
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ  
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,  
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,  
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ  
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА  
СТУДЕНТКУ ФИЗИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ  
**АНДРЕЕВУ АННУ СЕРГЕЕВНУ**



## Содержание

### Лекция 1. Низкоразмерные структуры

|  |    |
|--|----|
| Цель и задачи курса .....                              | 8  |
| Длина волны де Бройля .....                            | 8  |
| Шкала размеров .....                                   | 10 |
| Классификации и свойства наноструктур .....            | 11 |
| Задача.....  | 12 |
| Краткая история становления нанотехнологий .....       | 12 |
| Технологические методы формирования нанообъектов ..... | 13 |

### Лекция 2. Квантовая механика

|  |    |
|--|----|
| Квантовая механика: даты и имена .....                                       | 16 |
| Квантовые размерные эффекты.....   | 17 |
| Волновая функция, уравнение Шредингера, квантовые ямы .....                  | 18 |
| Прямоугольная яма с бесконечно высокими стенками: одномерный случай .....    | 20 |
| Прямоугольная яма с бесконечно высокими стенками: тонкие слои .....          | 21 |
| Размерное квантование и принцип неопределенности Гейзенберга .....           | 23 |
| Трехмерна, кубическая, симметричная и несимметричная потенциальные ямы ..... | 24 |

### Лекция 3. Гетероструктуры

|  |    |
|--|----|
| Кубическая потенциальная яма: вырождение .....                           | 26 |
| Параболическая потенциальная яма .....                                   | 27 |
| Гетероструктуры .....  | 27 |
| Гетероструктуры с КЯ, СР .....   | 28 |
| Концентрация носителей заряда и плотность энергетических состояний ..... | 31 |
| Оптические переходы и правила отбора .....                               | 32 |
| Примеры из экспериментальных работ .....                                 | 33 |
| Методы получения и оптические свойства структур с КЯ и СР .....          | 34 |

**Лекция 4. Квантовые точки. Часть 1**

|  |    |
|--|----|
| Эффективная масса .....                          | 35 |
| Квантовые точки, их классификация, спектры ..... | 37 |
| Люминесценция КТ .....                           | 40 |
| Экспериментальные примеры люминесценции .....    | 42 |
| Коллоидный синтез КТ и применение ККТ .....      | 43 |

**Лекция 5. Квантовые точки. Часть 2**

|   |    |
|---|----|
| Повторение материала прошлой лекции ..... | 45 |
| Стоксов сдвиг .....                       | 45 |
| Экситоны .....                            | 46 |
| Мерцающая люминесценция .....             | 48 |
| Кремниевые квантовые точки .....          | 49 |
| Применение систем с кремниевыми КТ .....  | 51 |
| Оптические свойства кремниевых КТ .....   | 52 |

**Лекция 6. Квантовые точки. Часть 3**

|   |    |
|---|----|
| Коллоидные квантовые точки .....                  | 53 |
| Кремниевые квантовые точки в $\text{SiO}_2$ ..... | 53 |
| Мерцающая люминесценция .....                     | 54 |
| Наночастицы типа ядро-оболочка .....              | 55 |
| Металлические наночастицы .....                   | 55 |
| Семейство перовскитов .....                       | 56 |

**Лекция 7. Квазичастицы в низкоразмерных структурах. Экситоны**

|   |    |
|---|----|
| Понятие о квазичастицах .....   | 58 |
| Экситоны Френкеля и Ванье-Мотта .....                                   | 59 |
| Прямые и непрямые экситоны. Экситонное поглощение и люминесценция ..... | 61 |
| 2D экситоны .....   | 63 |

|   |    |
|---|----|
| Экситоны в квантовых точках .....                             | 65 |
| Экситоны в 1D гетероструктурах полупроводник-диэлектрик ..... | 66 |
| Основные экситонные эффекты в низкоразмерных структурах ..... | 66 |

### Лекция 8. Квазичастицы в низкоразмерных структурах. Плазмоны

|   |    |
|---|----|
| Повторение материала прошлой лекции ..... | 67 |
| Модель Друде .....                        | 67 |
| Плазмоны .....                            | 71 |
| Поверхностные плазмоны-поляритоны .....   | 72 |
| Применение плазмонных наноструктур .....  | 75 |

### Лекция 9. Квазичастицы в низкоразмерных структурах. Фононы

|  |    |
|--|----|
| Повторение материала прошлой лекции .....          | 76 |
| Фононы .....                                       | 77 |
| Цепочка одинаковых атомов .....                    | 78 |
| Цепочка атомов двух сортов .....                   | 79 |
| Комбинационное (Рамановское) рассеяние света ..... | 81 |
| Модель пространственного ограничения фононов ..... | 82 |

### Лекция 10. 1D объекты – нанонити и квантовые кольца

|  |    |
|--|----|
| Рамановское рассеяние света .....  | 83 |
| Квантовые нити. Классификация .....  | 84 |
| Методы получения и структура металлических и полупроводниковых нанонитей ..... | 85 |
| Энергетический спектр и плотность энергетических состояний .....               | 86 |
| Оптические свойства полупроводниковых нанонитей .....                          | 87 |
| Применение нанонитей .....   | 87 |
| Квантовые кольца на основе <i>GaAs</i> .....                                   | 87 |

**Лекция 11. Низкоразмерные структуры на основе углерода. Фуллерены и графен**

|   |    |
|---|----|
| Повторение материала прошлой лекции ..... | 88 |
| Углеродные наноструктуры .....            | 89 |
| Фуллерены.....                            | 90 |
| Оптические свойства фуллеренов .....      | 91 |
| Графен.....                               | 91 |
| Оптические свойства графена .....         | 92 |
| Возможные применения графена .....        | 93 |

**Лекция 12. Низкоразмерные структуры на основе углерода. Нанотрубки и квантовые точки**

|   |     |
|---|-----|
| Углеродные нанотрубки.....                      | 94  |
| Методы синтеза углеродных нанотрубок .....      | 94  |
| Структура нанотрубок.....                       | 95  |
| Зонная структура и тип проводимости .....       | 98  |
| Оптические свойства углеродных нанотрубок ..... | 100 |
| Углеродные квантовые точки .....                | 100 |

**Лекция 13. Применение наноразмерных объектов в биологии, медицине и исследовательских методиках**

|  |     |
|--|-----|
| Повторение материала прошлой лекции .....              | 102 |
| Наночастицы в биологии и медицине .....                | 103 |
| Наночастицы в биологии и медицине.....                 | 104 |
| Свойства и применение золотых наночастиц .....         | 105 |
| Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия ..... | 106 |
| Применение углеродных наноструктур .....               | 107 |

**Лекция 14. Приборы и устройства на основе квантовых низкоразмерных структур**

|                  |     |
|------------------|-----|
| P-N переход..... | 108 |
|------------------|-----|

---

|  |     |
|--|-----|
| Светодиоды на основе квантовых точек .....                         | 109 |
| Лазеры на квантовых ямах, квантовых точках и квантовых нитях ..... | 110 |
| Фотодиоды и солнечные элементы .....                               | 111 |
| Квантово-каскадный лазер .....                                     | 113 |
| Спазер.....  | 113 |



## Лекция 1

### Низкоразмерные структуры

#### Цель и задачи курса

**Цель курса:** обеспечит теоретическую подготовку студентов в области физики взаимодействия света с системами пониженной размерности, такими как двумерные слои, сверхрешетки, квантовые нити, квантовые точки, нанотрубки и т.п.

#### Задачи курса:

- Систематизация знаний о фундаментальных оптических эффектах в наноструктурах;
- Изучение оптических свойств низкоразмерных структур: пропускания, поглощения, рассеяния света, люминесценции;
- Изучение квазичастиц и их особенностей в условиях пространственного ограничения носителей заряда;
- Описание современных методов получения наноразмерных объектов;
- Изучение принципов действия приборов и устройств на основе наноразмерных квантовых структур.

#### Длина волны де Бройля

**Наноструктуры** – структуры с характерными масштабами от единиц до сотен нанометров (строгое ограничение одной цифрой не может быть, так как для каждого материала характерный размер будет своим). Наноструктуры являются системами пониженной размерности, поскольку есть ограничение в одном, двух или трех направлениях:

- Двумерные (ограничение в одном измерении) – размер толщины слоя много меньше латеральных размеров структуры;
- Одномерные (ограничение в двух измерениях) – протяженные структур типа квантовых нитей;
- Нульмерные (ограничение в трех измерениях) – квантовая точка.

Нужно понимать, что ограничения не являются истинно геометрическими. Общим для всех этих интересующих нас наноструктур является то, что их свойства начинают зависеть от их формы и размера. В этом заключается основное отличие от обычных объемных материалов (даже если вещество одно и то же). На следующей лекции эффект размерного квантования будет рассмотрен подробно. Сейчас

постулируем, что свойства, в первую очередь энергетический спектр, начинают отличаться при размерном ограничении. В частности, непрерывный спектр переходит в дискретный, возникает понятие квантовой структуры. Вопрос заключается в том, при каких характерных размерах возникает понятие квантовой структуры? Для того чтобы выработать общий критерий, удобно использовать такую характерную величину как *длина волны де Бройля*.

Длина волны де Бройля это некоторая условность, каждой частице можно сопоставить волну. В 1924 году де Бройль предложил расширить концепцию корпускулярно-волнового дуализма на частицы и вещества, то есть дуализм не является особенностью только оптических явлений, а имеет универсальный характер. Эта теория хорошо подтвердилась для, например, электронов. Опыты по дифракции электронов показали, что наблюдается картина точно такая же, как если бы электрон был электромагнитным излучением.

**Гипотеза де Бройля:** Каждая материальная частица обладает волновыми свойствами, причем соотношения, связывающие волновые и корпускулярные характеристики частицы остаются теми же, как и в случае электромагнитного излучения.

Для квантов света:

$$E = h\nu \Rightarrow p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

Для любой частицы:

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\text{импульс}} = \frac{h}{mv}$$

Так, зная постоянную Планка и импульс частицы, можно рассчитать длину волны де Бройля для любого объекта. Де Бройль ориентировался на идеи Планка о квантах света. В свою очередь на теорию де Бройля опирался Шредингер, постулируя свои уравнения.

Рассмотрим свободную частицу. Ее энергия пропорциональна квадрату импульса:

$$E = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow$$

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m \cdot E}}$$

Для каждого объекта можно рассчитать длину волны де Бройля, так, например:

- $\lambda_{DB} \sim 0.001$  нм – микрочастица;
- $\lambda_{DB} \sim 1$  нм - свободный электрон, металлы;
- $\lambda_{DB} \sim 10 \dots 100$  нм – полупроводники.

$m^*$  - масса частицы, свободного электрона, или эффективная масса носителей заряда (электроны и дырки в полупроводниках).

Так, для микрочастицы значение достаточно маленькое, чем больше частица, тем меньше длина волны. Для массивных тел  $\lambda_{DB}$  особого смысла не несет. Для электронов или дырок, например, носителей заряда в полупроводниках, значение длины волны де Бройля выходит на диапазон от единиц до сотен нанометров. Поэтому особенности в свойствах этих материалов будут наблюдаться тогда, когда размер самого объекта будет сопоставим с  $\lambda_{DB}$ .

### Шкала размеров

Обратимся к шкале размеров. К нано ( $10^{-9}$  м) относятся как искусственные, так и некоторые живые объекты и попадают в область, ограниченную с одной стороны размерами элементарных атомов и молекул, с другой стороны находятся такие достаточно крупные объекты, как, например, живые клетки или вирусы. Что характерно, все интересующие нас наноструктуры находятся в области меньших размеров чем длины волн видимого диапазона света. Этот факт также проявляется в оптических свойствах этих структур.

Что интересно, нанообъектов в природе много и они известны уже давно. Биологи зачастую утверждают, что они занимались нанотехнологиями намного раньше чем физики и химики. Даже достаточно сложные молекулы имеют размеры единицы – десятки нанометров. Примерами нанообъектов, созданных человеком, являются квантовые точки, квантовые нити, двумерные объекты, такие как графен. Наибольшее внимание в курсе будет уделено квантовым точкам.

На самом деле наноструктуры окружают нас в повседневной жизни в большом количестве. Наиболее яркий пример – микропроцессоры, которые сейчас есть и в компьютерах, и в смартфонах и в часах. Еще несколько лет назад технологические процессы позволяли изготавливать элементы с размерами порядка 7-10 нм, в этом году планируется запустить процесс, в котором можно будет делать элементы с характерным размером 3 нм, в перспективе через 2 года планируют дойти до 2 нм. Технологии приближаются к пределу, когда размеры объектов станут сопоставимы с

размером атома или скопления атомов, воспроизводимые структуры будет делать сложно, свойства будут зависеть от количества атомов. Наноструктуры активно используются в приемниках и источниках излучения, например, телевизоры Q-led на квантовых точках. В биологии в качестве меток и сенсоров давно используются наночастицы.

## Классификации и свойства наноструктур

**Нанотехнологии** – это совокупность методов по производству и применению физических, химических и биологических объектов с масштабами от единичных атомов и молекул до сотен нанометров, в том числе больших интегрированных систем, образованных наноструктурами.

Наноструктуры можно классифицировать *по размерности*:

- 0-мерный объект – фуллерен  $C_{60}$  или квантовая точка;
- 1-мерный объект – нанотрубка или нанопроволока;
- 2-мерный объект – сверхрешетка (многослойная тонкопленочная структура), эпитаксиальная пленка.

Классификация наноструктур *по типу*:

- нанопористые структуры (размер неоднородностей (пор) сопоставим с длиной волны де Бройля);
- наночастицы (замкнутые объекты);
- нанотрубки и нановолокна (одномерные объекты);
- нанодисперсии (коллоидные растворы);
- наноструктурированные поверхности и пленки;
- нанокристаллы и нанокластеры (предельный случай наночастиц).

Классификация наноструктур *по размерам*:

- наноизделия с характерным размером не более 100 нм (нанопорошки, нанопроволоки, нановолокна, тонкие пленки, нанотрубки);
- микроизделия с характерным размером не более 1-2 мм (проволоки, ленты, фольги);
- массивные наноматериалы с характерным размером 1-2 мм:
  - однофазные (микроструктурно однородные: стекла, гели, пересыщенные твердые растворы);

- многофазные (микроструктурно неоднородные: сложные сплавы и керамики);
- композиты с компонентами из наноматериалов:
  - с наноизделиями;
  - с микроизделиями;
  - со сложными сочетаниями компонентов.

### **Общие свойства наноструктур:**

- 1) Наноструктурированные материалы обладают новыми и необычными характеристиками, в отличие от свойств объемных материалов;
- 2) Свойствами наноструктур можно управлять за счет изменения их размеров и формы;
- 3) Принципиально новый способ конструирования веществ и материалов с заданными свойствами, основанный на возможности целенаправленной сборки веществ на атомно-молекулярном уровне.

### **Задача**

Посчитать длину волны де Бройля для электрона, который разгоняется разностью потенциалов  $U = 150$  В.

$$h \cong 6 \cdot 10^{-34}$$

$$m_e \cong 10^{-30}$$

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{h}{\sqrt{2meU}} \cong \frac{6 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2 \cdot 10^{-30} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 150}} \cong 10^{-10} \text{ м} = 1 \text{ \AA} -$$

межатомное расстояние, поэтому наблюдается дифракция потока электронов, направленного на кристалл. Получается дифракционная решетка, так как расстояние между атомами порядка длины волны.

### **Краткая история становления нанотехнологий**

Одним из первых необычные свойства металлических частиц упоминал Майкл Фарадей (1857 год). Он заметил, что коллоидная суспензия некоторых крошечных

частиц золота отличается по цвету от слитков золота (суспензия имеет необычный фиолетовый цвет в отличие от привычного желтоватого блеска).

Если рассматривать рукотворные объекты, то часто в пример приводят кубок Ликурга (предположительно IV век н.э.). Кубок имеет разный цвет в зависимости от положения источника света (внутри кубка или вне его). В одном случае мы видим рассеянный свет, в другом отраженный. Суть этого эффекта была объяснена недавно: в стекле присутствуют частицы металлов, в зависимости от размеров частиц и типа металла будет меняться цвет стекла. Об этом эффекте речь пойдет на одной из лекций, которая будет посвящена оптическим резонансам металлических частиц.

Историю развития нанотехнологий часто связывают с лекцией известного американского ученого Ричарда Фейнмана. Его доклад 1959 года («Там внизу много места») интересен тем, что ученый рассуждает о тех возможностях для новых технологий и человечества в целом, которые могут открыть методы манипуляции отдельными атомами и методы миниатюризации.

Сам термин «нанотехнология» и ее концепцию предложил японский ученый Танигучи в 1974. Он также рассуждал о процессах манипуляции отдельными атомами и молекулами. В то время усилия и мысли ученых были направлены на манипуляции отдельными атомами, хотя, как мы видели из классификации, наноматериалы не всегда состоят из отдельных атомов, главное чтобы они имели структурные элементы с наноразмерами. Манипуляции отдельными атомами и сейчас мало где практикуются. Это затратный процесс, который требует усилий и времени, а в результате позволяет получить одну структуру.

Следующая веха – книга писателя и ученого Э. Дрекслера 1986 года «Машины созидания», где он развил идеи Фейнмана и предсказал пришествие эры нанотехнологий. Ученый описывает миниатюрные молекулярные машины, и опять же речь идет о стратегии их формировании снизу-вверх, то есть из отдельных атомов или молекул.

Через 30 лет после доклада Фейнмана была реализована стратегия манипуляции отдельными атомами – изображена аббревиатура «IBM» с использованием 35 атомов ксенона, перемещенных с помощью сканирующего туннельного микроскопа.

## Технологические методы формирования нанообъектов

Существуют две *основные стратегии*:

- **Сверху-вниз (top-down)** – берется объемное вещество и удаляется большая его часть;
- **Снизу-вверх (bottom-up)** – манипуляции отдельными атомами или молекулами или идет процесс самосборки (атомам выгодно формировать упорядоченную структуру), литографические процессы, коллоидный синтез.

**Эпитаксия** – процесс ориентированного наращивания тонких монокристаллических слоев на монокристаллических подложках. В результате эпитаксии получают резкие атомарные границы, высокую точность, но требуется подложка с подходящей постоянной решетки (рассогласование решеток порядка единиц процентов). Первые гетероструктуры, на которых были сделаны лазеры на гетеропереходах, были выращены методом эпитаксии. Существуют разновидности эпитаксии, например, газофазная из металлоорганических соединений, молекулярно-лучевая. Для молекулярно-лучевой эпитаксии требуется сверхвысокий вакуум для обеспечения отсутствия примесей, чистота распыляемых материалов и температура: есть мишени-источники, которые можно подогреть, и при открытии затвора у соответствующей мишени поток атомов устремляется к подложке, которая нагревается (обязательно должна быть тепловая энергия у атомов, чтобы прилетевшие атомы могли занять положения, соответствующие кристаллической структуре).

**Литография** – совокупность технологических операций, которые сводятся к формированию некоторого шаблона, через этот шаблон осуществляется освещение светом или потоком заряженных частиц, и, в конечном счете, вытравливается определенная структура на поверхности. Литография позволяет получать структуры с размерами в нанометровом масштабе. Для формирования структур с размерами более 100 нм используют фотолитографию, меньше 100 нм – используют или ионно-лучевую, или электронную литографию. Ключевое в литографии – резист. Через маску, содержащую шаблон, происходит облучение. Свойства резиста меняются при облучении, резист, изменивший свои свойства, удаляется (для позитивного резиста). После того, как в резисте открылись соответствующие окна, через эти окна можно осуществить травление того слоя, который мы хотим модифицировать. Конечный этап – удаление оставшегося резиста. Для электронной литографии достижима точность порядка нанометра и меньше. Еще одна из разновидностей литографии – микросферная литография (в качестве маски можно использовать набор микросфер). Сами по себе сферы крупные, но они укладываются в плотную структуру так, что расстояния между ними оказываются маленькими. Если через эти расстояния наносить фоторезист, то на подложке можно получить структуру из достаточно мелких элементов.

**Коллоидный синтез** – химический метод, широко используется для получения наночастиц, нанокристаллов обычно неорганических полупроводников с хорошо заданными размерами. В растворе есть зародыши новой фазы, при определенных условиях эти зародыши начинают расти (обычно необходимо создать избыточную концентрацию вещества), процесс контролируется за счет температуры. Зная, в какой момент нужно остановиться, можно понизить температуру (убрать нагрев), после чего процесс остановится. Способ является простым и дешевым, поэтому получил широкое распространение. Делаются квантовые точки, есть возможность послойного выращивания кристаллов.

**Самоорганизация** – совокупность процессов, приводящих к упорядочению атомов внутри твердого тела или на поверхности (самосборка). Можно формировать совершенно разные объекты: пленки, нити, квантовые точки, островки, кольца. Пример: получение кремниевых нанокристаллов в твердой матрице, в качестве матрицы выступал диоксид кремния. Для этого или берется стекло и имплантируется атомами кремния, то есть от стехиометрического состава уходим к созданию избыточной концентрации кремния. Или можно сразу осаждать порошок, в котором кремния больше. Иногда используется метод окисления. То есть создается твердый пересыщенный раствор, далее атомам под действием температуры становится энергетически выгодно собираться в кластеры, температура отжига должна быть выше температуры кристаллизации.

## Лекция 2

### Квантовая механика

#### Квантовая механика: даты и имена

В 1900 году *Макс Планк* ввел известную постоянную для объяснения закона излучения абсолютно черного тела. До Планка оставался нерешенным вопрос ультрафиолетовой катастрофы. Существовало несколько формул, которые носили приблизительный характер и не могли в точности описать экспериментальные данные, описать спектр излучения абсолютно черных тел или близких к ним. Планку удалось описать спектр абсолютно черного тела, исходя из тех предпосылок, что каждое вещество излучает энергию некими порциями, квантами. Именно Планк ввел понятие квантов, и за свои заслуги в 1918 году получил Нобелевскую премию.

Следующий, кого стоит упомянуть, немецкий физик *Альберт Эйнштейн*, известный тем, что создал теорию относительности. В том числе он применил идеи Макса Планка для объяснения фотоэффекта. Эффект был известен достаточно давно, но объяснить его с классической точки зрения не получалось. Фотоэффект – явление вырывания электронов из вещества под действием света. Проблема была в объяснении красной границы фотоэффекта. Для каждого вещества существовала характерная длина волны, выше которой фотоэффект не наблюдался. Эйнштейн объяснил явление, используя понятие квантов света. Свет – это поток фотонов, каждый фотон обладает энергией, которая пропорциональна его длине волны. Если энергия достаточна для компенсации работы выхода электронов из вещества, то фотоэффект будет наблюдаться. В этом заключается суть объяснения существования красной границы фотоэффекта. Эйнштейн получил Нобелевскую премию в 1921 году «за заслуги перед теоретической физикой и особенно за открытие закона фотоэффекта».

Следующий в нашем списке датский ученый *Нильс Бор*. Он известен тем, что предложил полуклассическую модель атома, которая основывалась на идеях Резерфорда. Бор ввел некие постулаты, которые позволили обосновать стабильность атомов: 1) существуют стационарные уровни, 2) электроны могут находиться только на стационарных уровнях и переходить между ними, переходы сопровождаются испусканием или поглощением квантов света. За эти идеи Нильс Бор получил Нобелевскую премию.

Все эти примеры доказывают, что существовавшая на тот момент классическая теория не могла объяснить экспериментально наблюдаемые факты. Начали формулировать новые гипотезы и идеи. Гипотезы получали подтверждение. На этом и была основана квантовая механика.

Идею *Луи де Бройля* о волнах вещества обсуждали в прошлый раз. Каждой частице соответствует волна с определенной длиной волны. Зачастую закон де Бройля формулируют иначе, говоря, что импульс частицы пропорционален волновому вектору. Коэффициентом пропорциональности является приведенная постоянная Планка. Де Бройль также был удостоен Нобелевской премии.

Следующий в нашем списке *Вернер Гейзенберг*, известный в первую очередь принципом неопределенности. Он предложил некоторый математический аппарат для квантовой механики, матричное описание. В 1932 году удостоен Нобелевской премии с формулировкой «за создание квантовой механики». Хотя стоит подчеркнуть, что квантовая механика не создавалась одним человеком, это результат коллективного труда многих ученых.

*Эрвин Шредингер* сформулировал волновое уравнение, основываясь на идеях Нильса бора о полуклассической модели атома водорода и на идеях Луи де Бройля. Вместе с Полем Дираком Шредингер был удостоен нобелевской премии в 1933 году.

*Макс Борн* обобщил матричный подход Гейзенберга и ввел термин «квантовая механика». Он предположил, что волновое уравнение Шредингера дает некий статистический результат, а не абсолютно точный. Был удостоен Нобелевской премии в 1954 году.

Исторический экскурс по важнейшим именам и датам закончим *Полем Дираком*. Он внес достаточно большой вклад в развитие квантовой механики, но в первую очередь ученый известен тем, что ввел относительность в квантовой механике. Его теория позволила предсказать много эффектов, таких как спин электрона, возможность существования частиц, идентичных известным, но с противоположным знаком, например, позитронов. Такие частицы были открыты через непродолжительное время, что блестяще подтвердило теоретические выкладки. Еще одна из его заслуг – издание всеобъемлющего труда по квантовой механике, который собрал в себе все ключевые понятия квантовой теории.

## Квантовые размерные эффекты

**Размерные эффекты** – это зависимость какой либо характеристики объекта от его геометрических размеров. Свойства начинают меняться на масштабах, сравнимых с длиной волны де Бройля.

**Квантовые размерные эффекты** отличаются от классических в первую очередь масштабами, характерными длинами, при которых наступает изменение характеристик. Для квантовых размерных эффектов (КРЭ) характерным размером является длина

волны де Бройля. В классическом случае в качестве масштабов выступают длины свободного пробега, длины диффузии и т.д. Принципиальным отличием от квантовых размерных эффектов является отсутствие изменения энергетического спектра для классических размерных эффектов. *В случае квантовых размерных эффектов спектр квантуется.*

### Волновая функция, уравнение Шредингера, квантовые ямы

**Волновая функция** – в общем случае комплексная функция, описывающая состояния квантовой системы. В простейшем случае мы уже рассматривали волну де Бройля свободной частицы. Ее волновую функцию можно представить как плоскую волну. Для простоты рассмотрим одномерный случай:

$$\Psi(x, t) = A \exp \left[ -i\omega \left( t - \frac{x}{v} \right) \right],$$

$$\omega = 2\pi\nu, \quad v = \lambda\nu, \quad E = \hbar\omega, \quad \lambda = \frac{h}{p}, \quad p = \hbar k \Rightarrow$$

$$\Psi(x, t) = A \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} (Et - px) \right] = A \exp[-i(\omega t - kx)].$$

Физический смысл несет квадрат модуля волновой функции, то есть произведение волновой функции на ее комплексно сопряженное. *Квадрат модуля волновой функции соответствует плотности вероятности обнаружить частицу в некоторой области пространства.* Если домножить квадрат модуля на эту область пространства, то мы получим полную вероятность. Поскольку вероятность обнаружить частицу во всем пространстве равна 1, то можно записать следующий интеграл, который используют для *нормировки волновой функции*:

$$\int |\psi|^2 dV = 1.$$

Размерность волновой функции – единица, деленная на корень из размерности пространства.

**Нестационарное уравнение** называют **временным**. Все базируется на гамильтониане – суммарной энергии системы:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x).$$

В квантовой механике аналогичное уравнение записывается для операторов, при том сам гамильтониан является оператором:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x).$$

**Нестационарное временное уравнение Шредингера:**

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi \Rightarrow i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + \hat{V}(x)\Psi(x, t).$$

**Трехмерный случай:**

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] + \hat{V}(x)\Psi(x, y, z, t) \Rightarrow$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(x) \right\} \Psi(x, y, z, t).$$

На практике чаще используют **стационарное уравнение Шредингера**. В стационарном случае исчезает зависимость гамильтониана от времени:

$$\hat{H}(x, t) = \hat{H}(x) \quad V = V(x).$$

В этом случае волновую функцию для свободной частицы можно расписать в виде произведения комплексных экспонент:

$$\Psi(x, t) = A \exp \left[ -i \frac{E}{\hbar} t \right] \exp \left[ \frac{ipx}{\hbar} \right] = \varphi(t) \psi(x).$$

Чтобы получить стационарное уравнение, в нестационарное подставим волновую функцию, записанную в виде произведения двух независимых функций:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \Rightarrow \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} \psi(x) = E\psi(x) \Rightarrow$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi - \text{стационарное уравнение Шредингера.}$$

**Стационарное уравнение Шредингера в трехмерном случае:**

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + \hat{V}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z).$$

**Квантовые ямы** – потенциальные ямы носителей заряда. Примером квантовой ямы являются чередующиеся слои полупроводников с разной шириной запрещенной

зоны. Разница ширин запрещенных зон создает некий потенциальный барьер для носителей заряда, которые находятся в этом слое. Если толщина слоя достаточно маленькая, то мы можем говорить о возникновении квантового размерного эффекта, о том, что этот слой является квантовой ямой. То есть квантовые ямы это или тонкие пленки, или гетероструктуры. Другой пример из микроэлектроники: структуры металл-диэлектрик-полупроводник.

### Прямоугольная потенциальная яма с бесконечными стенками: одномерный случай

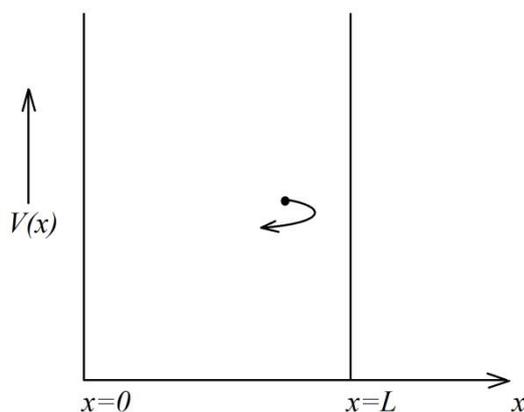


Рис. 2.1. Прямоугольная потенциальная яма с бесконечными стенками: одномерный случай

Потенциальная энергия (рис. 2.1):

$$\begin{cases} V = 0, & 0 < x < L \\ V = \infty, & x \leq 0 \text{ или } x \geq L \end{cases}$$

Для решения задачи модифицируем уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi = E\Psi \Rightarrow$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V)\Psi = 0.$$

Внутри потенциальной ямы:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\Psi = 0 \quad \text{или} \quad \Psi'' + \frac{2mE}{\hbar^2}\Psi = 0 \Rightarrow \frac{2mE}{\hbar^2} = k^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Psi'' + k^2\Psi = 0 \quad \text{— уравнение гармонических колебаний.}$$

$$k \text{ — волновой вектор: } p = k\hbar, \quad E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}.$$

Решение уравнения гармонических колебаний для одномерного случая:

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \text{ —}$$

решение — волны, распространяющиеся в прямом или обратном направлении, можно записать в вещественном виде:

$$\Psi = A \cos kx + B \sin kx.$$

Чтобы найти волновую функцию, необходимо найти константы. Для этого потребуются *граничные условия*:

$$\begin{cases} \Psi(0) = 0 \\ \Psi(L) = 0 \end{cases} \Rightarrow$$

$$\begin{cases} \Psi(0) = A = 0 \\ \Psi(L) = 0 \Rightarrow B \sin kL = 0 \Rightarrow kL = \pi n \Rightarrow k = \frac{\pi n}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{cases}$$

Определим возможные уровни энергии:

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{\pi^2 n^2}{L^2} \Rightarrow E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}.$$

Ключевое в этой формуле –  $L^2$  в знаменателе ( $L$  – характерный размер системы).

Волновую функцию мы привели к виду:  $\Psi = B \sin \frac{\pi n}{L} x$ . Найти вид нормировочной константы  $B$  – домашнее задание.

Таким образом, для частицы в прямоугольной потенциальной яме с бесконечными стенками в одномерном случае характерны:

- Энергия частицы:  $E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$ , причем  $E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$  – минимальная энергия.
- Расстояние между уровнями энергии:  $(n+1)^2 E_1 - n^2 E_1 = (2n+1)E_1$ .
- Волновая функция частицы в одномерной потенциальной яме:  $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n}{L} x$ .

Можно построить волновые функции для разных  $n$  (рис. 2.2 (а)) и увидеть определенное число полупериодов. Поскольку физический смысл имеет квадрат модуля волновой функции, построим и его (рис. 2.2 (б)). Заметим, что появляются области, в которых квадрат модуля максимален, то есть в этих точках вероятность обнаружить частицу больше, чем в других. Кроме того есть точки, в которых вероятность обнаружить частицу равна нулю.

### Прямоугольная потенциальная яма с бесконечными стенками: тонкие слои

Добавим координат, но будем ограничивать движение одним направлением (тонкие слои).

$$\text{Уравнение Шредингера: } -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \Psi_n(x, y, z) + U(z) \Psi_n(x, y, z) = E_n \Psi_n(x, y, z).$$

Потенциальная энергия:  $U(z) = \begin{cases} 0 & \text{при } 0 < z < L \\ \infty & \text{при } z > L, z < 0 \end{cases}, \quad U(x, y) = const.$

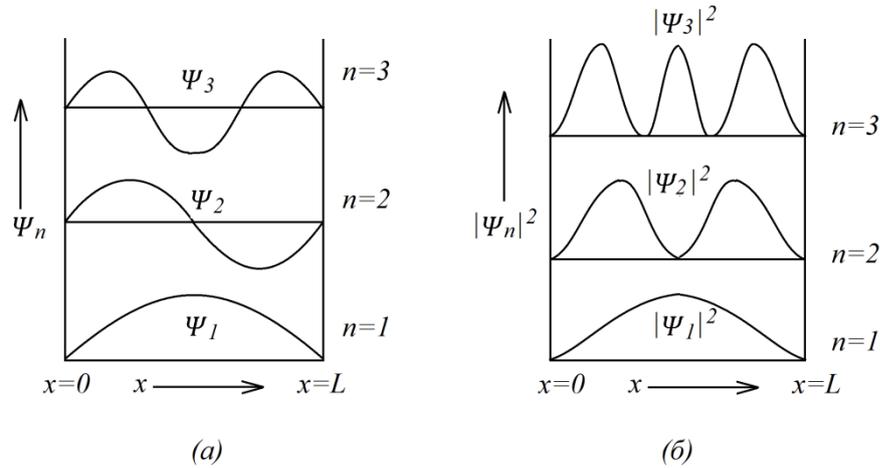


Рис. 2.2. Волновые функции (а) и квадраты модулей волновых функций (б)

Граничные условия:  $\Psi_n(x, y, 0) = 0, \Psi_n(x, y, L) = 0.$

Волновую функцию представим в виде произведения:

$$\Psi_n(x, y, z) = \Psi_1(x, y)\Psi_{2n}(z), \text{ где}$$

$$\Psi_1(x, y) = e^{ik_x x + ik_y y}, \quad E_k = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*}, \quad \Psi_{2n}(z) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n z}{L}\right)$$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* L^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Графическое изображение представлено на рисунке 2.3 (а, б). Таким образом, энергия является суммой дискретной (а) и непрерывной (б) компонент:

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m}.$$

Получим параболоиды вращения (рис. 2.3 (в)), которые по оси z разделены определенными интервалами – расстояниями между уровнями, можем говорить о подзонах размерного квантования.

Таким образом, проявления квантового размерного эффекта:

- Наличие минимальной энергии выше дна потенциальной ямы:  $E_1 = \frac{\hbar^2}{8mL^2}$ .
- Увеличение ширины запрещенной зоны, если рассматривать, например, полупроводники – смещаются энергетические уровни:  $\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{8m_e^*L^2} + \frac{\hbar^2}{8m_p^*L^2}$ .
- «ступеньки» плотности электронных состояний (им будет посвящена одна из лекций курса).

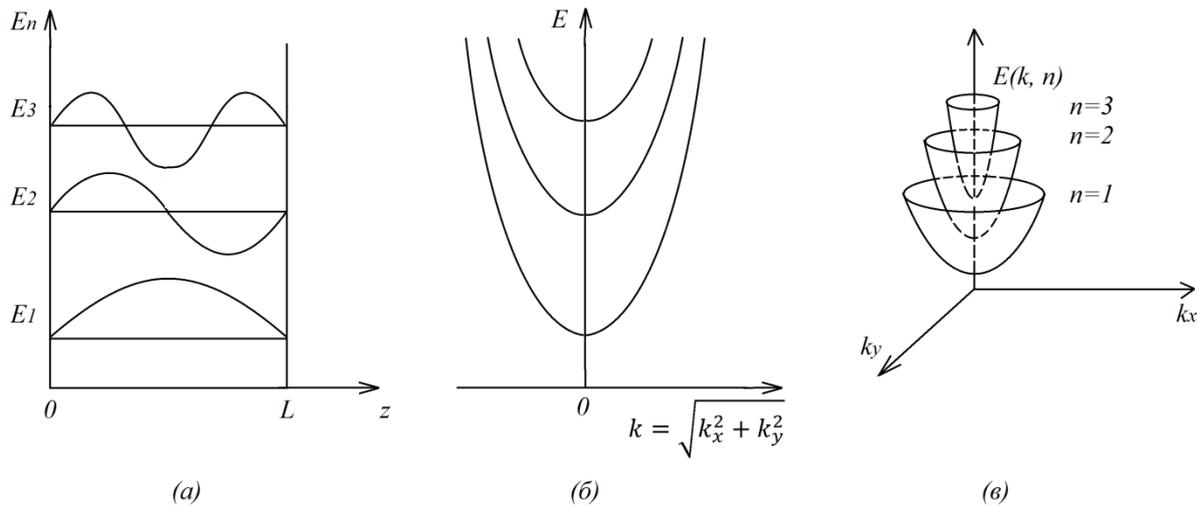


Рис. 2.3. Энергетический спектр: (а) дискретная компонента, (б) непрерывная компонента, (в) параболоиды вращения

### Размерное квантование и принцип неопределенности Гейзенберга

Для квантовых систем существуют некоторые параметры, которые невозможно измерить одновременно с любой заданной наперед точностью. Чаще всего приводят пример координаты и проекции импульса на эту координату:

$$\Delta x \approx L, \quad \Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \Rightarrow \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2\Delta x} = \frac{\hbar}{2L}$$

чем точнее мы знаем координату, тем менее точно мы знаем импульс, а импульс это, в конечном счете, энергия:

$$E_{min} \approx \frac{(\Delta p_x)^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8mL^2} - \text{минимальное значение энергии.}$$

### Трехмерная, кубическая, симметричная и несимметричная потенциальные ямы

Если частица находится в *трехмерной прямоугольной потенциальной яме*, то в этом случае есть ограничения во всех трех направлениях. Графически можно представить в виде потенциального ящика.

$$\text{Потенциальная энергия: } \begin{cases} V = 0, & 0 < x < a \\ V = 0, & 0 < y < b \\ V = 0, & 0 < z < c \\ V = \infty & (\text{вне ямы}) \end{cases}$$

В этом случае решение будет отличаться. Задача простая, переменные делятся:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0, \quad \nabla^2 \psi + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \Rightarrow \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0,$$

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \Rightarrow \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} = -k^2 \Rightarrow$$

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -k_x^2, \quad \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -k_y^2, \quad \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -k_z^2.$$

Общее решение:

$$X(x) = A_x \cos k_x x + B_x \sin k_x x \Rightarrow X = B_x \sin \frac{n_x \pi x}{a},$$

$$\psi_n(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{\pi n_x x}{a} \sin \frac{\pi n_y y}{b} \sin \frac{\pi n_z z}{c}.$$

Энергия частицы:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{8m} \left[ \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right], \quad n_x = n_y = n_z = 1, 2, 3 \dots$$

Упростим, рассмотрим *кубическую квантовую яму* ( $a = b = c$ ). Уровни энергии:

$$E = \frac{\hbar^2}{8ma^2} [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2] = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2}, \quad n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2.$$

$$\text{Волновая функция: } \psi_n(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{a^3}} \sin \frac{\pi n_x x}{a} \sin \frac{\pi n_y y}{a} \sin \frac{\pi n_z z}{a}.$$

В реальных задачах рассматривают потенциальные ямы со стенками конечной высоты. Возможны два варианта – *симметричная потенциальная яма*, когда стенки одинаковой высоты, и *несимметричная*, когда высоты стенок разные. Рассмотрим симметричную потенциальную яму со стенками конечной высоты.

$$\text{Уравнение Шредингера: } -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi_n(x, y, z) + U(z) \psi_n(x, y, z) = E_n \psi_n(x, y, z).$$

$$\text{Потенциальная энергия: } U(z) = \begin{cases} 0 & \text{при } 0 < z < L \\ W & \text{при } z > L, z < 0 \end{cases}$$

$$\text{Граничные условия: } \psi_n(x, y, z \rightarrow \pm\infty) = 0.$$

Разделение переменных:

$$\psi_n(x, y, z) = \psi_1(x, y) \psi_{2n}(z) \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 \psi_{2n}(z)}{dz^2} + U(z) \psi_{2n}(z) = (E_n - E_k) \psi_{2n}(z)$$

Для направлений, где нет ограничений:

$$\psi_1(x, y) = e^{ik_x x + ik_y y}, \quad E_k = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*}.$$

Для направлений с ограничениями энергия квантуется. За счет конечности высоты барьеров не все уровни будут локализованы. Если частица обладает энергией ниже высоты барьера, то такое состояние называется *локализованным*. Такая задача уже не допускает простого аналитического решения. Необходимо решать ее независимо для областей, а волновые функции сшиваются.

$$\begin{aligned} \text{I } (z < 0) \quad \psi_1 &= A e^{\beta z} \\ \text{II } (0 \leq z \leq L) \quad \psi_2 &= B \sin(\alpha z + \delta), \quad \alpha = \frac{\sqrt{2m^* E_n}}{\hbar}, \quad \beta = \frac{\sqrt{2m^*(W - E_n)}}{\hbar}, \\ \text{III } (z > L) \quad \psi_3 &= C e^{-\beta z} \end{aligned}$$

$$\text{Условия сшивки: } \psi_1(0) = \psi_2(0), \quad \psi_2(L) = \psi_3(L), \quad \psi_1'(0) = \psi_2'(0), \quad \psi_2'(L) = \psi_3'(L).$$

В результате мы приходим к уравнению, которое решается графически:

$$\alpha L = n\pi - 2 \arcsin\left(\frac{\hbar \alpha}{\sqrt{2m^* W}}\right).$$

Если есть пересечения функций из левой и правой частей, то можем говорить о том, что есть решение. *Задача о симметричной прямоугольной потенциальной яме имеет хотя бы одно решение при любой ширине ямы.* Задача о несимметричной яме имеет решение не всегда.

## Лекция 3

### Двумерные структуры

#### Кубическая потенциальная яма: вырождение

Закончим рассмотрение задачи о трехмерной кубической яме и вопроса о вырождении уровней.

Уровни энергии:

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2] = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}, \quad n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2.$$

Волновая функция:

$$\psi_n(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{a^3}} \sin \frac{\pi n_x x}{a} \sin \frac{\pi n_y y}{a} \sin \frac{\pi n_z z}{a}.$$

Возможно несколько комбинаций  $n_x, n_y, n_z$ , сумма квадратов которых даст одну и ту же величину. Такие комбинации будут соответствовать одному уровню энергии, но разным волновым функциям. То есть вырождение есть.

Посчитаем степень вырождения 7-го энергетического уровня для частицы в трехмерной кубической потенциальной яме.

| Номер уровня | $n^2$ | $n_x, n_y, n_z$  | Степень вырождения |
|--------------|-------|--|--------------------|
| 1            | 3     | (1, 1, 1)  | 1                  |
| 2            | 6     | (1, 1, 2), (1, 2, 1), (2, 1, 1)                                  | 3                  |
| 3            | 9     | (1, 2, 2), (2, 1, 2), (2, 2, 1)                                  | 3                  |
| 4            | 11    | (1, 1, 3), (1, 3, 1), (3, 1, 1)                                  | 3                  |
| 5            | 12    | (2, 2, 2)  | 1                  |
| 6            | 14    | (1, 2, 3), (1, 3, 2), (2, 1, 3), (2, 3, 1), (3, 1, 2), (3, 2, 1) | 6                  |
| 7            | 17    | (2, 2, 3), (2, 3, 2), (3, 2, 2)                                  | 3                  |

## Параболическая потенциальная яма

Вычислим вероятность обнаружить частицу, находящуюся в одномерной параболической яме  $V = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$ , в классически недоступной области. Полная энергия частицы  $E = \frac{\hbar\omega}{2}$ , волновая функция  $\psi = \frac{1}{\sqrt{x_0\sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right)$  ( $x_0^2 = \frac{\hbar}{m\omega}$ ).

Рассмотрим прямоугольную потенциальную яму конечной высоты. Если потенциальный барьер конечной высоты, то волновая функция не обращается в ноль на границе. Волновая функция имеет приблизительный вид, изображенный на рис. 3.1. Если волновая функция не равна нулю в какой-то области пространства, то можно найти вероятность обнаружить частицу в этой области. Но зафиксировать частицу в этой области мы не можем, потому что эта область классически недоступна.

Вернемся к поставленной задаче. Параболическая яма изображена на рис. 3.2. Можем ожидать наличие энергетических уровней в этой яме. Определим границы классически доступной области (полная энергия не меньше чем потенциальная):

$$E = V \Rightarrow \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{m\omega^2 a^2}{2} \Rightarrow a^2 = \frac{\hbar}{m\omega} = x_0^2.$$

Таким образом, классически доступная область  $(-x_0, x_0)$ . Вероятность обнаружить частицу в классически допустимой области:

$$P = \frac{1}{x_0\sqrt{\pi}} \int_{-a}^a \exp\left(-\frac{x^2}{x_0^2}\right) dx = \left(\frac{x}{x_0} = t\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-t^2} dt = \operatorname{erf}(1) \approx 0,8427.$$

Для нахождения вероятности обнаружить частицу в классически недопустимой области необходимо вычесть из единицы вероятность обнаружить частицу в классически допустимой области.

## Гетероструктуры

Предпосылкой к исследованиям двумерных структур являлось исследование гетероструктур. Гетероструктуры – структуры из двух (или более) различных полупроводников с разной шириной запрещенной зоны. Говоря о таких структурах, нельзя не упомянуть известного ученого Жореса Алфéroва, получившего Нобелевскую премию «за разработку полупроводниковых гетероструктур и создание быстрых опто-и микроэлектронных компонентов».

Исторические вехи перехода от гомоструктур к гетероструктурам:

- 1963 год: концепция лазера на двойной гетероструктуре (ДГС-лазер).
- 1966 год: одна из первых работ по КЭР («О наблюдении квантовых размерных эффектов в пленках  $Bi$ »).
- 1969 год: создание ДГС-лазера  $AlGaAs/GaAs/AlGaAs$ .
- 1970 год: пионерская работа по сверхрешеткам в системе  $GaP_xAs_{1-x} - GaAs$ .
- 1974 год: демонстрация проявления эффекта размерного квантования в оптических спектрах полупроводниковой гетероструктуры  $GaAs-AlGaAs$  со сверхтонким слоем  $GaAs$ .
- 1978 год: первое упоминание термина «квантовая яма».

Двойной гетеропереход – есть верхний слой, например р-типа, активный слой и нижний слой, например, n-типа. Верхний и нижний слои могут быть из одного материала, активный слой должен быть из другого материала, есть две границы. В такой структуре наблюдается:

- оптическое ограничение – можно подобрать показатель преломления активного слоя так, чтобы он был выше показателя преломления барьерных слоев (за счет этого будет сформирован волновод);
- электронное ограничение – благодаря потенциальным барьерам на границе полупроводников. В связи с этими эффектами пороговый ток генерации снижается.

Гетероструктуры накладывают и ограничения:

- необходимость согласования постоянных решетки разных слоев, составляющих гетероструктуру, необходимо послойное эпитаксиальное выращивание.

### Гетероструктуры с КЯ, СР

**Структура с квантовыми ямами** – предельный случай гетероструктуры. Если толщина активного слоя сравнима с длиной волны де Бройля для носителей заряда или меньше нее, то имеем дело с квантовыми эффектами. В таких слоях можем рассматривать электроны как двумерный электронный газ, и возникают квантовые размерные эффекты:

- квантовый эффект Холла – холловское сопротивление не растет пропорционально холловскому напряжению, а имеет вид ступеней;
- Ступенчатый вид функции плотности состояний;
- Существование экситонов при комнатной температуре.

Квантовые ямы дают преимущество по сравнению с обычными гетероструктурами. Энергия квантовой ямы обратно пропорциональна квадрату ее ширины. Меняя ширину квантовой ямы (толщину активного слоя), мы можем управлять уровнями внутри квантовой ямы. Чем уже яма, тем выше уровни энергии (рис. 3.1).

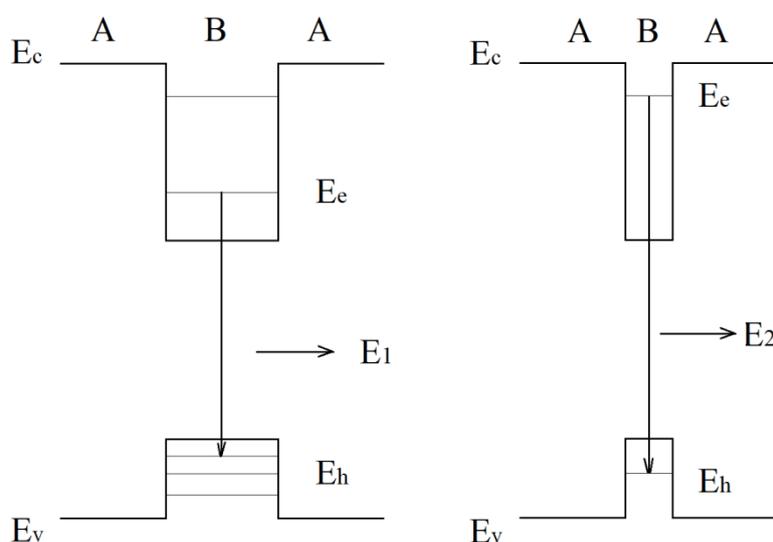


Рис. 3.1. Схематичное представление зонной структуры квантовых ям разной ширины.

Используя экспериментальный подход, следующим этапом можно сделать многослойные гетероструктуры, в которых будет больше двух гетеропереходов (рис. 3.2). В данном случае можно говорить или о *многослойных гетероструктурах с множественными квантовыми изолированными ямами*, или о *сверхрешетках*. Отличие заключается в ширине потенциальных барьеров, толщине барьерных слоев. В сверхрешетках ширина барьеров сравнима с длиной свободного пробега электронов, возможен их перенос из одной квантовой ямы в другую. Множественные квантовые ямы делают для увеличения эффективности поглощения и интенсивности испускания, которые пропорциональны количеству квантовых ям в структуре.

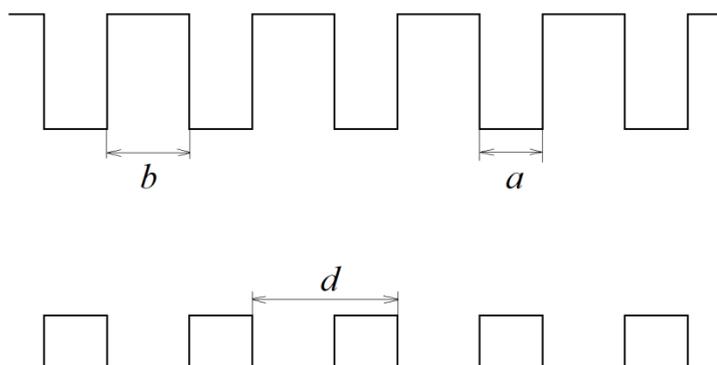


Рис. 3.2. Схематичное изображение многослойной гетероструктуры.

Если рассматривать определения сверхрешетки, которые можно найти в литературе, то общепринятым является следующее: *сверхрешетка* – твердотельная структура, в которой помимо периодического потенциала кристаллической решетки имеется дополнительный одномерный потенциал, период которого существенно превышает постоянную решетки. С другой стороны должен присутствовать перенос заряда между соседними квантовыми ямами, барьер должен быть не очень широким. По определению Алфéroва *сверхрешетка* – структура с дополнительным периодическим потенциалом, который создается с помощью легирования или изменения состава полупроводниковых материалов и период которого больше, но *сравним* с постоянной решетки кристалла. В качестве краткого определения можно рассмотреть следующее: *сверхрешетки* – это низкоразмерные структуры с вертикальным (в направлении роста слоев) переносом носителей заряда.

Рассмотрим особенности энергетического спектра. Если в двумерной структуре квантование энергетических уровней осуществляется вдоль одного из направлений, вдоль двух других направлений движение электронов свободное, то имеем дело с подзонами размерного квантования, поскольку энергия представляет из себя сумму дискретных уровней и непрерывно меняющихся слагаемых. Если переходим к сверхрешеткам, то характер энергетического спектра меняется. Можно провести аналогию с появлением запрещенных и разрешенных зон в твердых телах. Теорема Блоха гласит о том, что волновая функция электронов в периодическом потенциале – произведение плоской волны на некую периодическую функцию с периодом, равным периоду кристаллической решетки. Наличие периодического потенциала решетки – причина, по которой формируются зоны. Энергия из параболического закона для свободных частиц модифицируется и разбивается на участки с разрешенными состояниями и запрещенные зоны. То же самое справедливо для сверхрешеток (рис. 3.3), формируются *минизоны*. Для одиночных квантовых ям рассматривали уровни, то

в данном случае появление минизон означает, что имеем не одиночный уровень энергии, а дисперсию, которая описывается в простейшем виде законом:

$$E_m(k_z) = E_m + (-1)^m \frac{\Delta_m}{2} \cos(kd), \quad m = 1, 2 \dots$$

Одно из главных экспериментальных наблюдений формирования минизон – возможность получения оптического излучения с энергией фотона много меньше ширины запрещенной зоны каждого из полупроводников, формирующих гетеропереход, сдвиг в ИК область.

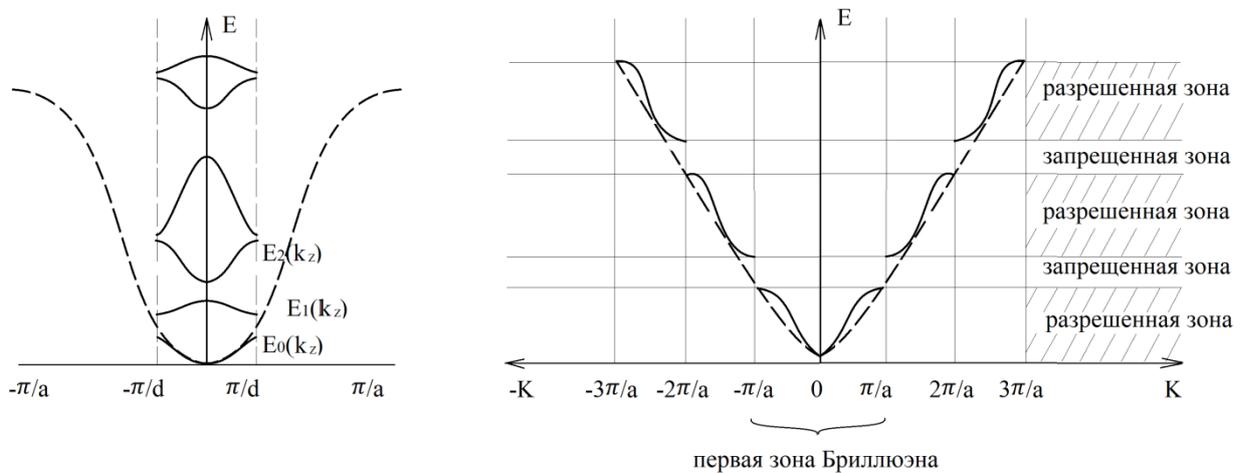


Рис. 3.3. Формирование минизон в сверхрешетках с периодом  $d$

### Концентрация носителей заряда и плотность энергетических состояний

**Функция плотности состояний** – число разрешенных состояний с энергией от  $E$  до  $E + dE$ , рассчитанное на единицу энергии и объема:

$$g(E) = \frac{1}{V} \frac{dN(E)}{dE}.$$

Функция плотности состояний входит в расчет некоторых величин, например, концентрации носителей заряда, вероятности переходов. Равновесная концентрация носителей:

$$n = \int_{E_c}^{E_2} n(E) dE = \int_{E_c}^{E_2} g(E) f(E) dE,$$

где  $f_0(E) = 1 / \left[ \exp\left(\frac{E-F}{k_0T}\right) + 1 \right]$  – распределение Ферми-Дирака.

Для трехмерного случая функция плотности энергетических состояний – непрерывная корневая зависимость от энергии. В двумерном материале при той же самой огибающей функция начинает принимать вид ступеней. Есть четкое разграничение между размерными уровнями квантования. Далее будем иметь дело с одномерными и нольмерными структурами и поговорим, как функции плотности состояний меняется в этом случае.

Для сверхрешеток уровни размываются в минизоны, соответственно ступени для двумерного случая будут размываться (рис. 3.4).

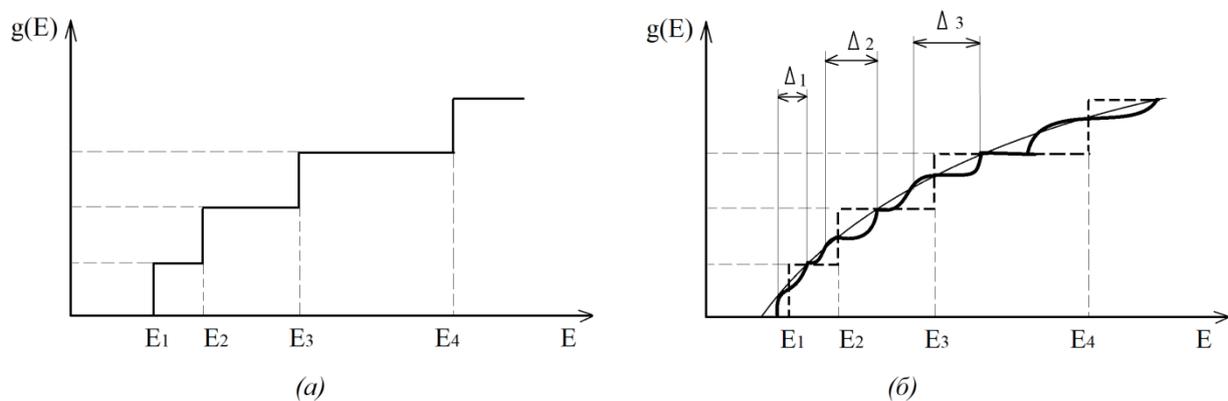


Рис. 3.4. Плотность состояний в структурах с изолированной КЯ (а) и сверхрешетке (б)

Плотность состояний в том числе обуславливает поглощение света. Важно подчеркнуть сдвиг энергии в сторону увеличения для двумерного случая. Край поглощения обусловлен шириной запрещенной зоны. Так, меняется не только форма спектра поглощения, но и сдвигается край. Это особенность оптических эффектов в низкоразмерных структурах.

### Оптические переходы и правила отбора

Функция плотности состояний входит не только в концентрацию носителей, но и в формулу вероятности переходов.

Золотое правило Ферми:

$$W_{i-f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 g(\hbar\omega),$$

где  $M = \langle f | \hat{H}' | i \rangle = M_{cv} M_{nn'}$  – матричный элемент (дипольное приближение),  $\hat{H}'$  – оператор возмущения,  $M_{cv}$  – дипольный момент,  $M_{nn'}$  – интеграл перекрытия волновых функций  $e$  и  $h$ :

$$M_{nn'} = \langle e_{n'} | h_n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{e_{n'}}^*(z) \varphi_{h_n}(z) dz.$$

Оказывается, что волновые функции для квантовой ямы можем взять те, что находили в прошлый раз:

$$\varphi_{e_{n'}}(z) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n' z}{L}\right),$$

$$\varphi_{h_n}(z) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n z}{L}\right) \Rightarrow$$

$$M_{nn'} = \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{\pi n' z}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n z}{L}\right) dz = \begin{cases} 1, n' = n \\ 0, n' \neq n \end{cases} \Rightarrow$$

**Разрешены только переходы с  $\Delta n = 0$**  (яма с бесконечными стенками).

### Примеры из экспериментальных работ

Рассмотрим GaAs, окруженный барьерами из AlGaAs, посмотрим, как меняется спектр люминесценции в зависимости от толщины слоев GaAs. С уменьшением толщины слоев максимум люминесценции растет. Дисперсионная зависимость для GaAs имеет достаточно сложную форму, параболическая зависимость работает только в окрестности нуля. Далее возможны отклонения и неоднозначности. Например, для дырок здесь присутствует не один уровень, а несколько ветвей дисперсионной зависимости. Выделяют ветвь, соответствующую большей эффективной массе (тяжелые дырки) и меньшей (легкие дырки). Такие уровни будут проявляться и в других спектрах, в частности в спектрах поглощения. Экспериментально при переходе к двумерным структурам наблюдается энергетический сдвиг и появление ступенчатой структуры. На границе ступеней возникают дополнительные пики – экситонные пики при комнатной температуре. Спектры поглощения меняются и в зависимости от размеров квантовых ям.

## Методы получения и оптические свойства структур с КЯ и СР

Структуры с квантовыми ямами побудили развивать технологии, которые позволяют добиться необходимой толщины слоев. Методы получения структур с КЯ

- Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) – рост из некоторых ячеек, которыми можно управлять, тем самым меняя состав структуры, растущей послойно с атомным разрешением;
- Газофазная эпитаксия (ГФЭ) – под действием происходит разложение исходных материалов (прекурсоров), продуваемых через камеру;
- Жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) – осаждение слоев происходит из жидкого расплава;
- Ионно-лучевая кристаллизация;
- Импульсное лазерное осаждение (ИЛО);
- Химическое осаждение из газовой фазы (CVD).

## Оптические свойства структур с КЯ и СР

- Сдвиг края спектра поглощения;
- Ступенчатый характер спектра поглощения;
- Более короткие длины волн излучения, экситонные пики в спектрах люминесценции при комнатной температуре;
- Возможность контроля оптических свойств за счет изменения толщин слоев гетероструктур.



## Лекция 4

### Квантовые точки. Часть 1

#### Эффективная масса

Свободный электрон в электрическом поле будет описываться в движении стандартными законами, масса электрона – фундаментальная константа. Электрон, помещенный в твердое тело, может быть рассмотрен как объект, подчиняющийся тем же законам, что и свободный электрон, но обладающий другой массой.

Рассмотрим приращение энергии электрона при прохождении некоторого интервала  $dx$ :

$$dE = e\mathcal{E}dx = e\mathcal{E}v_g dt, \text{ где } v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk},$$

$$dE = e\mathcal{E} \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} dt \Rightarrow \frac{dk}{dt} = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar}.$$

Ускорение электрона:

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \left( \frac{dk}{dt} \right) = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{F}{m^*} \Rightarrow$$

$$m^* = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} - \text{эффективная масса.}$$

Типичные значения эффективных масс будут меньше массы электрона  $m_0$  на один или два порядка за счет того, что электроны чувствуют кристаллическую решетку.

#### Зонная структура полупроводников GaAs и Si

Если для дисперсии электронов наблюдается одна зона, то для дырок наблюдается три зоны в зависимости от эффективной массы. Более пологая дисперсионная зависимость даст меньшую производную, меньшую вторую производную. Но эффективная масса – величина, обратная второй производной. Так, пологая дисперсионная зависимость соответствует зоне тяжелых дырок. Более острая парабола соответствует легким дыркам. Кроме того есть некоторая отщепленная зона, которая присутствует в полупроводниках (рис. 4.1 (a)). У кремния есть важное отличие от GaAs в зоне проводимости. Есть несколько дисперсионных зависимостей. Минимум зоны проводимости не совпадает с максимумом валентной зоны. У GaAs запрещенная зона находится между минимумом зоны проводимости и максимумом валентной зоны,

GaAs – *прямозонный полупроводник*. Кремний – *непрямозонный полупроводник* (рис. 4.1 (б)).

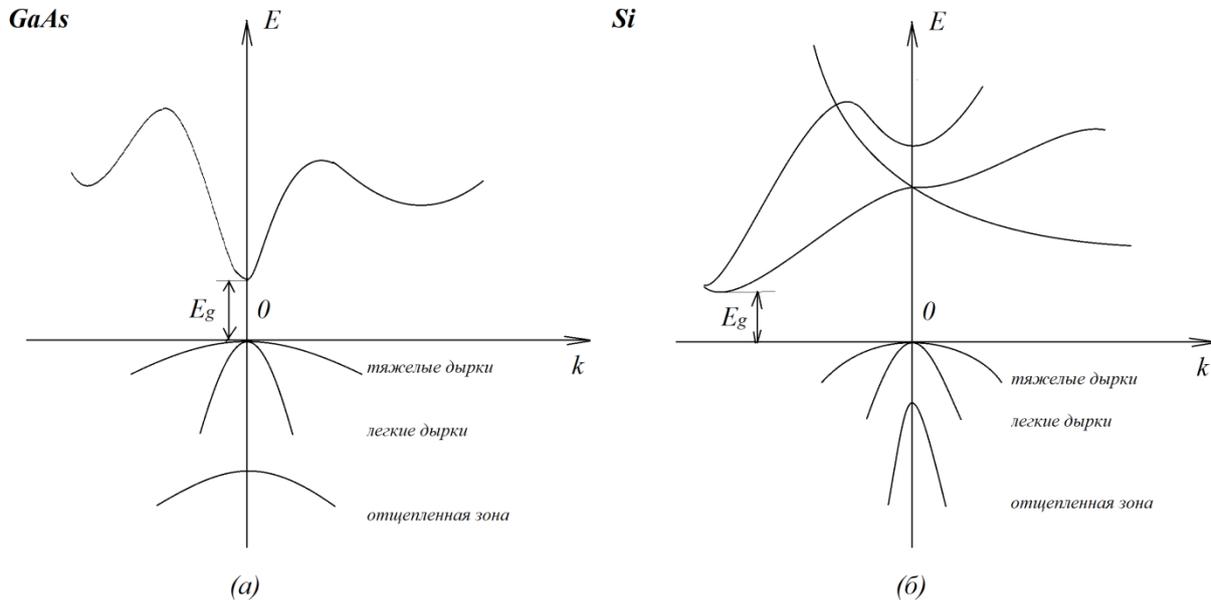


Рис. 4.1. Зонная структура полупроводников GaAs (а) и Si (б)

**Пример**

Пусть есть квантовая яма из GaAs. Барьерные слои AlGaAs. Оцените длину излучения лазера на квантовой яме GaAs толщиной 15 нм при комнатной температуре.  $h \approx 6.6 \cdot 10^{-34}$  Дж · с ( $\approx 4.1 \cdot 10^{-15}$  эВ · с),  $m_e \approx 10^{-30}$  кг.

| Crystal | $E_g$ (eV), (0K) | $E_g$ (eV), (300K) | $m_e^*$ | $m_{hh}^*$ | $m_{lh}^*$ | $m_{so}^*$ |
|---------|------------------|--------------------|---------|------------|------------|------------|
| GaAs    | 1.519            | 1.424              | 0.067   | 0.5        | 0.08       | 0.15       |

Квантование энергии для частицы в квантовой яме:  $E_n = \frac{h^2}{8m^*L^2} n^2$

Длина волны лазера определяется шириной запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны в квантовой яме меняется за счет разрешенных уровней энергии для электронов и дырок.

Для электронов:  $E_1^e = \frac{h^2}{8m_e^*L^2}$ .

Для тяжелых дырок:  $E_1^{hh} = \frac{h^2}{8m_{hh}^*L^2}$ .

Длина волны для объемного арсенида галлия:  $\lambda^{GaAs} = \frac{1240}{E_g} \cong 871 \text{ нм}$ .

$$E_g^{КЯ} = E_g^{GaAs} + E_1^e + E_1^{hh} = 1.424 + 0.023 + 0.003 = 1.45 \Rightarrow$$

$$\lambda^{КЯ} = \frac{1240 \text{ [эВ} \cdot \text{нм]}}{1.45 \text{ [эВ]}} \cong 855 \text{ нм}.$$

### Квантовые точки, их классификация, спектры

**Квантовые точки** – наиболее интересные на сегодняшний день структуры. По сравнению с квантовыми ямами и квантовыми нитями имеют наиболее ярко выраженные квантовые размерные эффекты, в том числе и оптические. Разберемся, почему квантовые точки называют квантовыми атомами. Атом – структура с дискретными уровнями энергии. Переходы между этими уровнями могут сопровождаться испусканием или поглощением квантов. При переходе к твердому телу происходит размытие уровней за счет плотной упаковки атомов, каждый уровень формирует свою зону. Появляются валентные зоны, зоны проводимости, и за счет периодического потенциала появляются запрещенные зоны. Формирование квантовых точек – обратный процесс. Из зон переходим к дискретным уровням. Если для квантовых ям за счет размерного квантования были подзоны, то у квантовой точки ограничение со всех трех сторон приводит к предельному случаю – зоны вырождаются в единичные уровни.

Если говорить про классификацию точек, то возможны различные схемы классификации.

Квантовые точки могут сформироваться:

- В твердотельной матрице (метод самоорганизации позволяет сформировать квантовые точки);
- На поверхности (например, с помощью микросферной литографии или самоорганизации);
- Коллоидные (пассивированные слоем органического стабилизатора), имеют разный цвет на просвет за счет своего размера.

Классификация квантовых точек по типу:

- Ядро;
- Ядро-оболочка;
- Фуллерены.

На квантовые точки влияют:

- Состав материала, из которого они сформированы;
- Форма (сферическая, эллипсоидальная, сложная геометрия);
- Степень легирования (слабо легированные, твердые растворы, с гетеропереходами).

### Размерное квантование электронной подсистемы в квантовых точках

Уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

Трехмерная потенциальная яма с бесконечными стенками (прямоугольная), разделение переменных. Волновая функция будет представлять собой произведение волновых функций частицы в одномерной потенциальной яме с неким нормировочным коэффициентом. Уровни энергии для большинства уровней будет вырождены.

### Сферическая и цилиндрическая КТ

Логично предположить, что реальным структурам скорее будет отвечать сферическая квантовая точка.

Потенциал в сферических координатах:  $V(r) = \begin{cases} 0, & |r| \leq R, \\ \infty, & |r| > R. \end{cases}$

Решение:  $\varphi_{nlm}(r) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{j_l(k_{nl}r)}{j_{l+1}(\xi_{nl})} Y_{lm}(\Omega)$ ,  $j_l(x)$  и  $Y_{lm}(\Omega)$  – сферические функции Бесселя и сферические гармоники.

Уровни энергии:  $E_{nl} = \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m^*}$ ,  $k_{nl} = \frac{\xi_{nl}}{R}$ ,  $\xi_{nl}$  – n-ый корень сферической функции Бесселя l-го порядка. Вырождение частично снимается по сравнению с квантовой ямой.

Потенциал в цилиндрических координатах:

$$QD = \left[ \begin{array}{l} 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi \\ 0 \leq z \leq h \end{array} \right], \quad V(r) = \begin{cases} 0, & r \in QD, \\ \infty, & r \notin QD. \end{cases}$$

Решение:  $\varphi_{n_z n l}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi h \rho_0^2}} \frac{j_l(k_{nl} \rho)}{j_{l+1}(\xi_{nl})} \sin(k_{n_z} z) e^{i l \varphi},$

Уровни энергии:  $E_{n_z n l} = \frac{\hbar^2 (k_{n_z}^2 + k_{nl}^2)}{2m^*}, \quad k_{n_z} = \frac{\pi n_z}{h}.$

Сферический и цилиндрический случай – одни из немногих, которые можно решить аналитически. Другие случаи рассматриваются численно.

Переход к дискретному спектру для квантовых точек схематично представлен на рисунке 4.2 (а). Параболы подчеркивает, что нет дискретных уровней, а есть подзоны размерного квантования. Говорить о переходе к дискретным уровням можем только в случае квантовых точек.

Для объемного вещества:  $E_{c(v)}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{c(v)}}.$

Для квантовой точки:  $E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m^*}, \quad k_n = \pi \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)^{\frac{1}{2}}.$

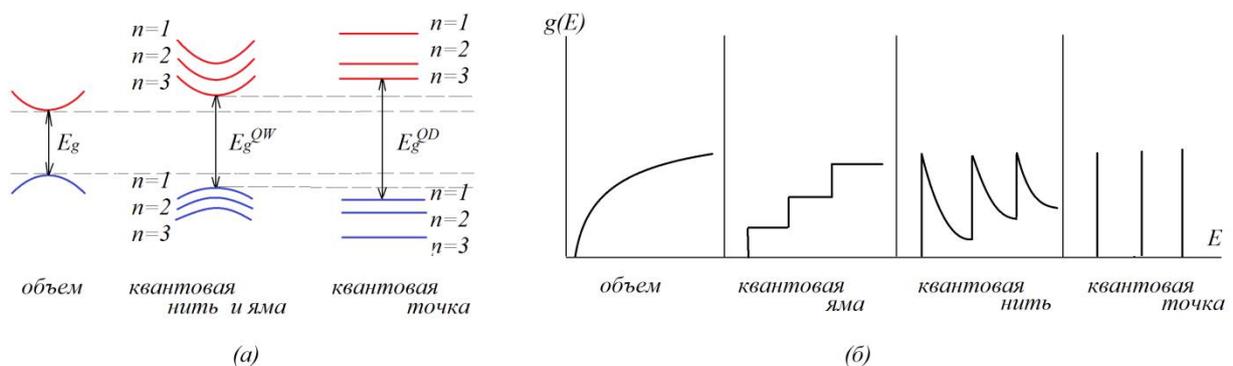


Рис. 4.2. Энергетический спектр (а) и плотность энергетических состояний (б) для объемного тела, квантовой ямы, квантовой нити и квантовой точки

Зависимость плотности энергетических состояний от энергии представлена на рисунке 4.2 (б).

Плотность энергетических состояний для объемного вещества:  $g_3(E) = \frac{\sqrt{2}(m^*)^{\frac{3}{2}}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}.$

Плотность энергетических состояний для квантовой точки:  $g_0(E) = \sum_n 2\delta(E - E_n)$ .

## Люминесценция КТ

### Люминесценция: прямозонный полупроводник

**Люминесценция** – любое излучение, избыточное над тепловым. Люминесценцию можно возбудить обычным светом (фотолюминесценция), электрическим током (электролюминесценция), электронным пучком (катодолуминесценция), химическим путем (хемолуминесценция) и т.д.

На рисунке 4.3 (а) представлено возбуждение с помощью одиночного внешнего фотона. Если энергия фотона больше ширины запрещенной зоны, то происходит **термолизация**. Рождается носитель с большой энергией – **горячий носитель**. Но за счет тепловых потерь, взаимодействия с кристаллической решеткой происходит испускание фононов и носитель опускается по значению энергии к минимуму. Затем может произойти испускание фотона при рекомбинации электрона и дырки. На рисунке 4.3 (б) показано тепловое распределение концентраций. Концентрация электронов и дырок не нулевая вблизи точки минимальных значений энергии и квазиимпульса.

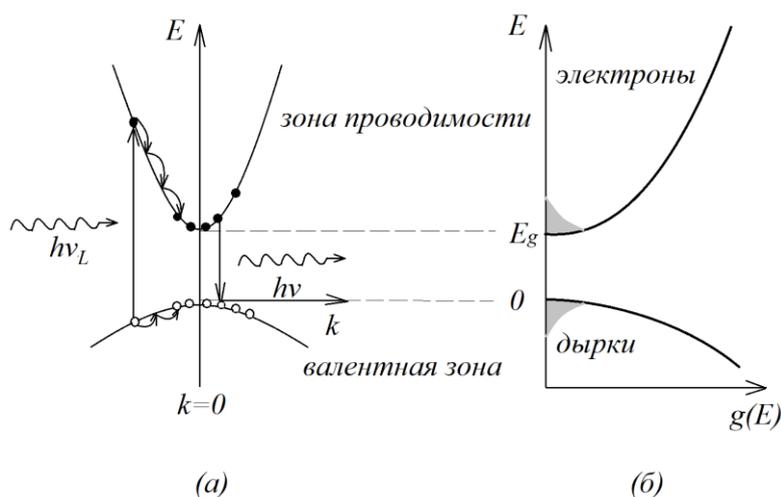


Рис. 4.3. Люминесценция прямозонного полупроводника: возбуждение с помощью одиночного фотона (а) и тепловое распределение концентраций электронов и дырок (б)

### Люминесценция: непрямозонный полупроводник

Непрямозонный полупроводник был рассмотрен сегодня на примере кремния. Таки полупроводники отличаются тем, что минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны находятся в разных точках в  $k$ -пространстве. Квазиимпульс электронов

и дырок отличается. Переход из зоны проводимости в валентную зону не может произойти без участия дополнительной третьей частицы (рис. 4.4 (а)). Рассматриваемый переход менее вероятный, чем оптический переход в прямозонных полупроводниках. Поэтому для практических применений стараются выбирать прямозонные полупроводники.

Переход к квантовым точкам позволяет сделать из непрямозонного полупроводника прямозонный. Это происходит за счет размытия волновых функций. У объемного полупроводника волновые функции для электронов и дырок достаточно локализованы по энергии и квазиимпульсу. Для квантовых точек в силу неопределенности Гейзенберга происходит размытие за счет уменьшения неопределенности по размеру. Размытие приводит к тому, что области начинают пересекаться (рис. 4.4 (б)). Интеграл перекрытия становится ненулевым. Становятся возможны переходы без участия фононов.

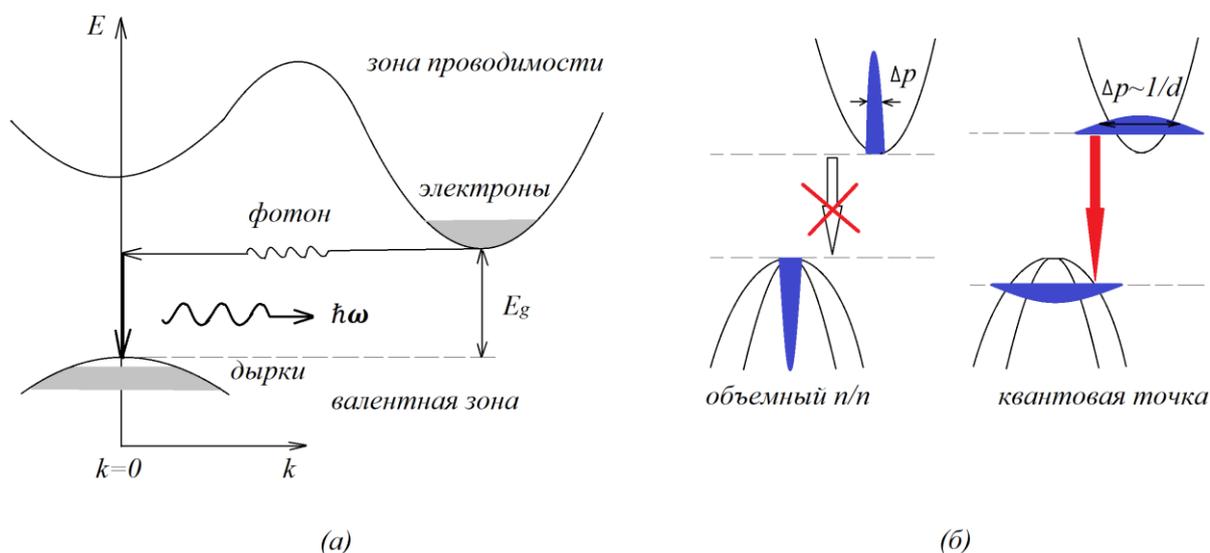


Рис. 4.4. Люминесценция непрямозонного полупроводника: переход из зоны проводимости в валентную зону (а), размытие волновой функции для КТ (б)

#### Оптические свойства КТ:

- Наиболее выраженный КРЭ (среди других низкоразмерных структур) за счет сильного пространственного ограничения носителей заряда;
- Плотность энергетических состояний – набор изолированных уровней (~ искусственный атом);
- Эффективное перекрытие волновых функций электронов и дырок.

## Экспериментальные примеры люминесценции

### *Люминесценция: эпитаксиальные квантовые точки InAs на поверхности GaAs – уширение линии*

Если вырастить тонкий слой InAs (единицы нм) на подложке GaAs, то оказывается, что при определенном соотношении параметров роста энергетически выгоднее образовывать островки, которые вполне подходят на роль квантовых точек. Далее можно посмотреть, как такая структура будет излучать. Спектр излучения для большой площади пучка представляет собой широкую линию люминесценции. Небольшие вариации размеров приводят к формированию запрещенных зон разной ширины, соответственно, разными будут и длины волн переходов. Если попробовать измерить люминесценцию одной точки или их конечного количества, то на спектре видны отдельные линии люминесценции. Каждый переход соответствует отдельно взятой квантовой точке.

Для того, чтобы убедиться, что переходов несколько, можно менять мощность накачки. При небольших мощностях будет один максимум, соответствующий переходу между основными состояниями в квантовой точке. Если продолжать увеличивать мощность накачки, задействовать все большее количество носителей заряда, то можно наблюдать появление второго максимума, соответствующего переходу между вторыми уровнями и т.д.

### *Коллоидные квантовые точки*

Коллоидные квантовые точки – неорганические полупроводниковые нанокристаллы (InP, CdSe, CdS, CdTe, PbSe, PbTe, PbS, ZnS, ZnSe, ZnTe, ...) размером 2-10 нм, покрытые монослоем органического стабилизатора.

Для квантовых точек CdS размером 33 нм квантовый размерный эффект отсутствует, спектр поглощения повторяет спектр поглощения объемного вещества. Квантовые эффекты возникают для частиц с размерами меньше 3-5 нм. Далее начинаем видеть пики, каждый из которых соответствует своему уровню энергии. С уменьшением размеров край поглощения сдвигается сильно. Это означает, что на основе таких квантовых точек можно сделать светофильтр, который будет поглощать тот или иной диапазон энергий квантов света, а что-то будет пропускать.

С использованием квантовых коллоидных точек можно делать излучатели с узкой линией излучения. Так, можно делать излучатели с строго заданным цветом излучения, сто и применяется на практике.

## Коллоидный синтез КТ и применение ККТ

**Коллоидный синтез** – метод конденсации в жидкой фазе. Особенности коллоидного синтеза:

- Возможность контроля процесса роста коллоидных квантовых точек;
- Пассивация поверхностных состояний ККТ;
- Узкое распределение по размерам (5-8%);
- Возможность последующего выделения и очистки ККТ (отсутствие матрицы).

Стадии синтеза:

- Создание пересыщенного раствора за счет протекания химической реакции;
- Нуклеация – спонтанная кристаллизация молекул или ионов растворенного вещества в нестабильных участках пересыщенного раствора с образованием зародышей, скорость образования зародышей:  $U = kS = \frac{k(C_{\text{п}} - C_{\text{н}})}{C_{\text{н}}}$ ,  $C_{\text{п}}$  и  $C_{\text{н}}$  – концентрации пересыщенного и насыщенного растворов,  $S$  – степень пересыщения, регулирующий параметр;
- Рост зародышей – диффузионный процесс, связанный с ростом граней за счет подвода вещества (регулирующий параметр  $T$ ), есть некоторый оптимальный радиус;
- Стадия созревания Оствальда – процесс роста больших частиц за счет растворения более мелких (после исчерпания реагентов на стадии роста зародышей) в силу роста размера критического зародыша  $r_{\text{к}}$ , на этой стадии контроль размеров уже не возможен;
- Стабилизация ККТ – предотвращение агрегации и диффузионного роста КТ за счет молекул стабилизатора, создание структурно-механического барьера.

Спектроскопия поглощения позволяет определить концентрации и размеры ККТ

Применение ККТ: светоизлучающие устройства

- Лазер;
- Светодиод;
- ЖК дисплеи:
  - QLED TV;
  - Фото-улучшенные QD TV – улучшенная пленка для квантовых точек;
  - Фотоэмиссионные QD TV – квантовые точки заменяют цветочные фильтры, выступая красными и зелеными субпикселями (синий светодиод подсветки);

- Биомаркеры;
- Адресная доставка лекарств.

#### Оптические свойства ККТ

- Новый класс люминофоров с узкой линией излучения (20-30 нм);
- Простой метод синтеза, высокий квантовый выход люминесценции;
- Высокая термическая устойчивость и фотостабильность;
- Возможность перестройки излучения в широком спектральном диапазоне длин волн (УФ – ближний ИК).

## Лекция 5

### Квантовые точки. Часть 2

#### Повторение материала прошлой лекции

##### Задача

Оцените отношение энергий основного состояния электрона в кубической и сферической квантовых точках при условии равенства их объемов. Энергия частицы в сферической потенциальной яме радиуса  $R_0$  с бесконечными барьерами:

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR_0^2} C_{nl} \quad (C_{10} = 1).$$

Энергия для одномерного случая:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 = \frac{h^2}{8mL^2} n^2.$$

Основное состояние для одномерного случая:

$$E_1 \Rightarrow n = 1.$$

Для трехмерного случая:

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2.$$

Основное состояние для трехмерного случая:

$$E_1 \Rightarrow n^2 = 3.$$

$$\frac{E_1^{\text{куб}}}{E_1^{\text{сф}}} = 3 \left( \frac{R_0}{L} \right)^2 = 3 \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} \approx 1.15.$$

#### Стоксов сдвиг

За счет изменения размеров квантовых точек можно сдвигать полосу люминесценции и край поглощения. С уменьшением размера сдвиг происходит в более высокоэнергетичную область. Внимание хочется обратить на разницу максимумов люминесценции и поглощения, которая называется **Стоксовым сдвигом** (рис. 5.1). Максимум поглощения находится в более коротковолновой области, чем максимум

люминесценции. Явление характерно не только для квантовых точек, но и для всех систем: молекул, красителей и т.д.

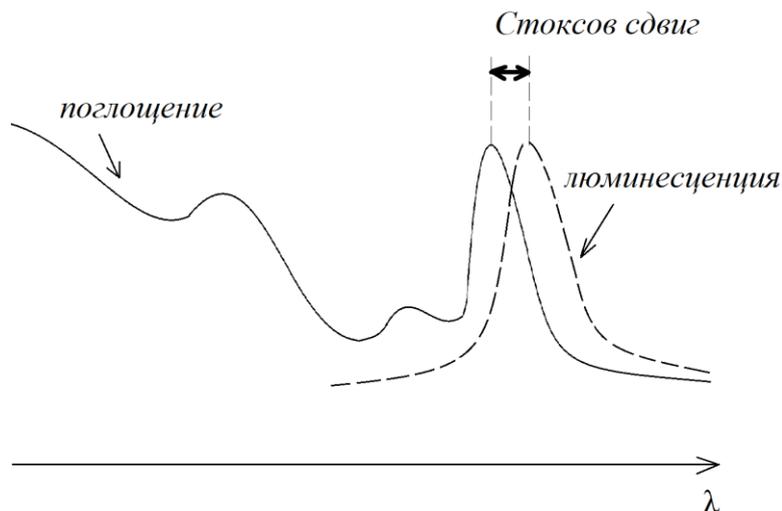


Рис. 5.1. Стоксов сдвиг

Интересно, насколько используемые нами формулы хорошо описывают сдвиг поглощения или люминесценции. Оказывается, что зависимость в действительности не такая сильная. Необходимо учитывать ограниченность модели и эффекты, которые будут описаны далее в этой лекции.

Стоксов сдвиг связан с потерей энергии в веществе. Мы возбуждаем квантовую точку квантом падающего света. Часть энергии необратимым образом уходит на возбуждения колебательных уровней, в тепло - электроны и дырки стремятся к минимуму энергии, испускание света происходит из минимальных положений. Поэтому максимум поглощения сдвинут в сторону более коротких длин волн по отношению к люминесценции.

На рисунке 5.2 представлена диаграмма, которая показывает симметрию поглощения и испускания и наличие общего пика, соответствующего переходу между основным и возбужденным состояниями.

### Экситоны

Необходимо было объяснить, почему полупроводники могут поглощать свет с энергией меньше запрещенной зоны. В связи с этим было введено понятие экситона.

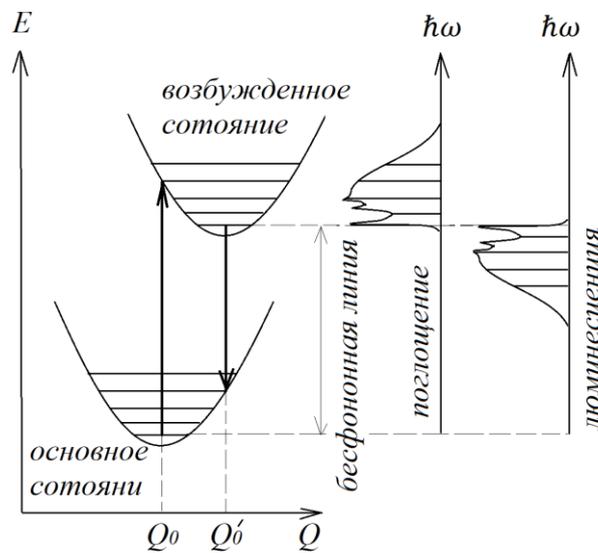


Рис. 5.2. Переходу между основным и возбужденным состояниями

**Экситоны Френкеля** (малого радиуса  $r_{ex} \leq a_0$ ) – связанные состояния пары «электрон-дырка» в полупроводнике, локализованные на узле решетки (рис. 5.3 (а)), и способные скачками мигрировать по кристаллу без переноса электрического заряда и массы.

**Экситоны Ванье-Мотта** (большого радиуса  $r_{ex} \gg a_0$ ) – распространяющиеся по кристаллу (полупроводника или диэлектрика) связанные электрически нейтральные состояния электрона и дырки (рис. 5.3 (б)).

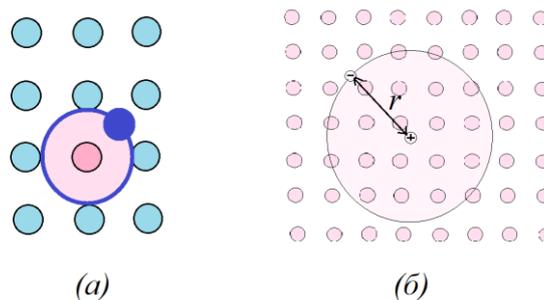


Рис. 5.3. Экситоны Френкеля (а) и экситоны Ванье-Мотта (б)

Экситоны похожи на атом водорода. Спектр экситона – водородоподобная серия. Полная энергия экситона:

$$E = E_g + W + E_n = E_g + \frac{p_{ex}^2}{2M} - \frac{E_{ex}}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Первое слагаемое учитывает отсчет энергии от потолка валентной зоны, появляется слагаемое, равное величине запрещенной зоны. Второе слагаемое – кинетическая энергия, в пределе может быть равна нулю. Отрицательная добавка дает уровни в запрещенной зоне, описывающие поглощение полупроводниками света с энергией меньше запрещенной зон.

Зачастую механизм люминесценции для квантовых точек вводят как экситонный механизм. Переход осуществляется не с первого возбужденного уровня, а с энергии, которая ниже на энергию связи экситона.

Существует механизм «ловушечной» люминесценции, который показывает, что не всегда энергия перехода соответствует ширине запрещенной зоны. Если есть какое-то состояние, способное захватить электрон из зоны проводимости, то последующая рекомбинация с дыркой даст энергию кванта значительно меньше ширины запрещенной зоны. Это объясняет, почему при построении зависимости пика люминесценции от размера не получим ожидаемую кривую (1 деленная на квадрат размера).

### Мерцающая люминесценция

Наблюдается только в квантовых точках. При постоянном освещении квантовой точки излучение происходит не всегда, есть периоды перехода в темное состояние. Наблюдается мерцание.

Квантовая точка в фиксированный момент времени может излучать только один квант. При поглощении кванта света рождается электрон-дырочная пара. Если в квантовой точке только одна пара, то возможен процесс испускания света при рекомбинации с некоторой вероятностью. Возможна ситуация, когда в одной точке рождается больше одной пары. Здесь возможны варианты, не приводящие к испусканию света:

- 1) Две пары начинают взаимодействовать друг с другом, возможна ионизация;
- 2) Трехчастичный процесс – рекомбинация электрона и дырки дает энергию еще одному носителю.

### Кремниевые квантовые точки

Кремний – непрямозонный полупроводник. Их эффективность поглощения ниже, поскольку для выполнения закона сохранения энергии требуется привлечение квазичастиц. Это хорошо видно при сравнении поглощения прямозонного *GaAs* и непрямозонного *Si* (рис. 5.4). Долгое время кремний считался не перспективным материалом с точки зрения электроники. Свечение объемного кремния наблюдается только при низких температурах. Попытки сделать излучающие устройства на основе кремния долгое время были безуспешны. Однако в кремнии существуют квантовые размерные эффекты.

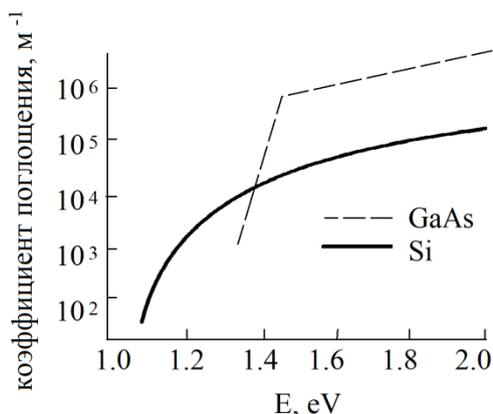


Рис. 5.4. Поглощение прямозонного *GaAs* и непрямозонного *Si*

Если посчитать методом эффективной массы ширину запрещенной зоны для двумерного, одномерного, нольмерного кремния, то увидим, что квантовый размерный эффект наиболее ярко выражен для нольмерных структур размерами меньше 10 нм (рис. 5.5).

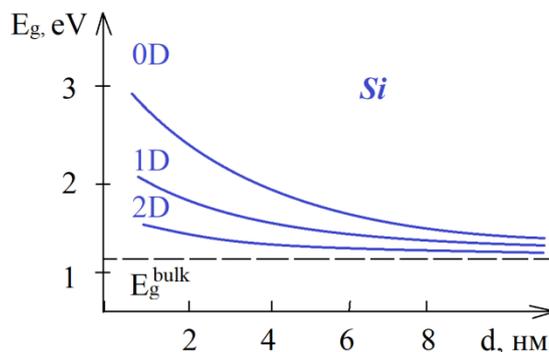


Рис. 5.5. Ширина запрещенной зоны для двумерного, одномерного, нольмерного кремния

Для механизмов экситонной люминесценции существует дополнительный параметр – *боровский радиус экситона*, критерий низкоразмерности системы:

$$a_{ex} = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu e^2},$$

для кремния  $a_{ex} \approx 5$  нм.

Переход от непрямозонного материала к квази-прямозонному за счет неопределенности импульса, перекрытия волновых функций был показан на прошлой лекции. Кремний в виде квантовых точек или нитей становится интересен с точки зрения электроники, поскольку начинает излучать при комнатной температуре.

С уменьшением размера структура зон преобразуется в дискретную. Разница между основным состоянием электронов и дырок показывает, как меняется ширина запрещенной зоны (рис. 5.6).

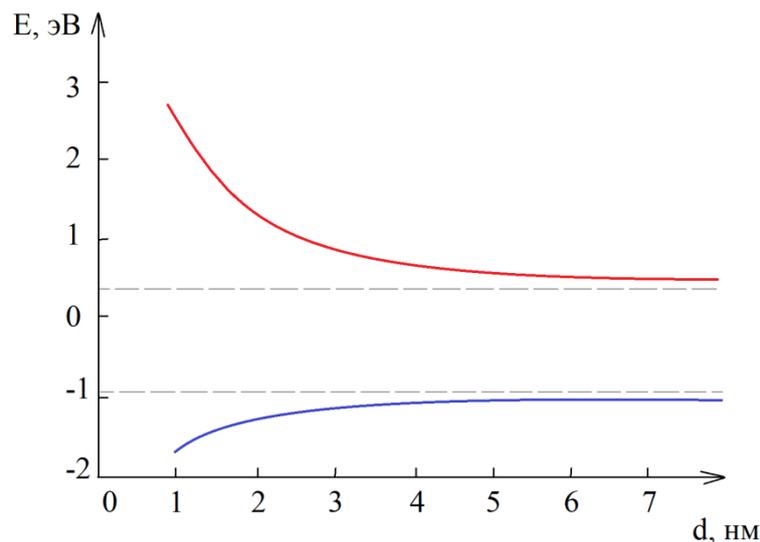


Рис. 5.6. Зависимость положения нижнего уровня зоны проводимости (красный) и верхнего уровня валентной зоны (синий) от размера для кремниевых квантовых точек

Экспериментально квантовые точки  $Si$  в окружении  $SiO_2$  не дают максимум люминесценции выше 1.6-1.8 эВ, что противоречит теории (ожидается переход с энергией более 2 эВ) (рис. 5.7). Это объясняется тем, что в случае квантовых точек  $Si$  в окружении  $SiO_2$  захватываются состояния на границе материала. Переход осуществляется между фиксированными уровнями на этой границе. Уровни квантовой точки зависят от размера. При размерах, когда уровни квантовой точки находятся по энергии ниже, чем поверхностные состояния, переход будет осуществляться с уровня квантовой точки. Как только размеры станут малым на столько, что уровни точки

превысят уровни на поверхности, будет осуществляться эффективный захват, будут сдвигаться спектры люминесценции и поглощения.

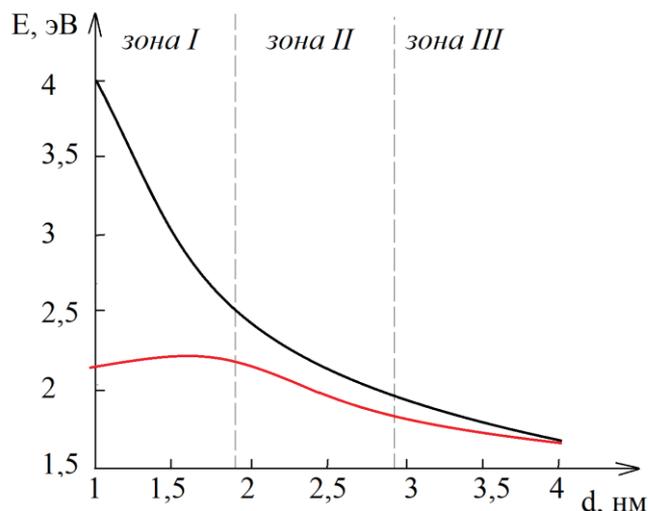


Рис. 5.7. Люминесценция квантовых точек  $Si$  в окружении  $SiO_2$  (черная линия – теория, красная – эксперимент)

Возможен вариант формирования квантовых точек  $Si$  в матрице  $SiO_2$  с использованием сверхрешетки. Выращиваются барьерные и активные слои. После отжига в активных слоях могут образовываться при определенной температуре кристаллы кремния. При достаточно тонких барьерных слоях такие кристаллы могут чувствовать друг друга и взаимодействовать с помощью туннелирования. Система будет являться сверхрешеткой. О формировании нанокристаллов можно судить по фотографиям и по спектрам люминесценции.

Для кремниевых квантовых точек можно добиться люминесценции с энергией меньшей, чем ширина запрещенной зоны. Этого эффекта можно добиться с помощью легирования. Для легированных донерными или акцепторными примесями, или и теми, и другими одновременно появляются уровни в запрещенной зоне.

### Применение систем с кремниевыми КТ

Системы с квантовыми точками имеют различные применения.

**Возбуждение ионов  $Er^{3+}$ .** Телекоммуникационные технологии строятся на излучении в окне прозрачности около 1,5 мкм, а ионы  $Er$  излучают именно на этой длине волны.  $Er$  усилители, лазеры активно используются для передачи сигналов по оптическому волокну. Идея исследования квантовых точек кремния состояла в поиске

возможности их использования в технике, в частности в телекоммуникационных системах. Была предложена идея: для того чтобы возбудить ионы Er нужно подобрать длину волны в резонанс одного из уровней этого иона → если рядом с ионом поместить квантовую точку Si, то можно возбудить точку квантом произвольной энергии → поскольку квантовая точка имеет набор уровней, можно ожидать, что один из этих уровней совпадет с уровнем в ионе → произойдет безызлучательная передача возбуждения. Описанный процесс действительно наблюдается в эксперименте.

**Пористый кремний** – материал, с которого начался интерес к низкоразмерному кремнию. Позже стало понятно, что микропористый кремний может содержать квантовые точки кремния. Первое излучение от кремния при комнатной температуре наблюдался от пористого кремния. Для получения пор берется кристаллическая подложка и опускается в кислоту, кислота анизотропно травит материал (если процесс электрохимический). В зависимости от тока травления размер пор и оставшихся частей будет разный. Можно добиться формирования квантоворазмерного варианта.

Слои пористого кремния могут эффективно применяться как фотонные кристаллы – структуры с периодически меняющимся показателем преломления. Пористый кремний может травиться при разных условиях, можем добиться слоистой структуры, когда слои с разными характеристиками будут чередоваться.

Пористый кремний применяется, например, в биологии. Отделив пористый слой от подложки и измельчив его, получим квантовые точки, которые с помощью центрифуги можно отсепарировать по размерам, выделить нужную фракцию, высушить и наполнить необходимым объектом, применимым в медицине. Чаще всего такие структуры используют как маркеры или для адресной доставки лекарств. Зачастую такие точки используют для борьбы с опухолями путем нагревания. Таки точки могут поглощать, например, ультразвуковую энергию и нагревать область, в которой сконцентрированы. И возможна подсветка опухоли при комнатной температуре.

### Оптические свойства кремниевых КТ

- Квази-прямая запрещенная зона;
- Излучение при комнатной температуре;
- Активаторы люминесценции ионов  $Er^{3+}$ ;
- Биосовместимость и биodeградация.

## Лекция 6

### Квантовые точки. Часть 3

#### Коллоидные квантовые точки

##### Задача

Оцените ширину люминесценции (в нм) коллоидных КТ диаметром 2 нм, если разброс их размеров составляет  $\pm 10\%$ . Квантово-размерную добавку к энергии электронов и дырок принять равной 0.6 эВ, а среднюю длину волны излучения 530 нм.

Энергия квантов излучения:

$$h\omega \approx E_g + \frac{h^2}{2\mu d^2} - E_{ex}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}.$$

$$E_{QC} = \frac{h^2}{8\mu R^2} = \frac{h^2}{2\mu d^2} \Rightarrow$$

$$\frac{dE_{QC}}{d(d)} \sim -\frac{2}{d^3}, \quad \frac{\Delta E_{QC}}{\Delta d} = -\frac{2E_{QC}}{d} \Rightarrow 2 \frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta E_{QC}}{E_{QC}} \Rightarrow$$

$$\Delta E_{QC} = 2E_{QC} \cdot 0.1 = 0.12 \text{ эВ}, \quad E_{ph} = \frac{1240}{530} = 2.34 \text{ эВ} \Rightarrow$$

$$E_1 = 2.22 \text{ эВ}, \quad E_2 = 2.46 \text{ эВ} \Rightarrow$$

$$\frac{1240}{E_1} - \frac{1240}{E_2} = 55 \text{ нм}.$$

#### Кремниевые квантовые точки в $SiO_2$

##### Задача

Для оценки энергии испускаемого фотона ( $E_{ph}$ ) в зависимости от размера кремниевых квантовых точек  $d$  можно воспользоваться следующим приближенным выражением:

$$E_{ph} = E_g^{Si} + \frac{3.73}{d^{1.39}} \quad (E_g^{Si} = 1.12 \text{ эВ}).$$

Оцените размер кремниевых КТ, если максимум пика люминесценции наблюдается на длине волны 720 нм.

$$E_{ph} = \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{1240}{720} \approx 1.72 \text{ эВ.}$$

$$d = \left( \frac{3.73}{E_{ph} - E_g^{Si}} \right)^{\frac{1}{1.39}} = \left( \frac{3.37}{0.6} \right)^{0.72} \approx 3.7 \text{ нм.}$$

### Мерцающая люминесценция

Если облучать массив квантовых точек непрерывным светом, то окажется, что точки люминесцируют не постоянно. Падающий фотон рождает электрон-дырочную пару. Эта пара может рекомбинировать излучательно или безызлучательно. Возможны и другие варианты – возникновение двух пар, например. В таком случае начинается взаимодействие между двумя парами. Одна из пар может рекомбинировать и отдать энергию одному из носителей другой пары. Соответственно возможен переход этого носителя в возбужденное состояние, туннелирование, выход на границу квантовой точки. В связи с этими процессами точка на некоторое время перестает излучать.

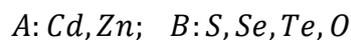
Примеры:

- Квантовые точки на основе полупроводников  $A^3B^5$



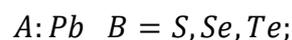
не смотря на то, что именно с этой темы начиналось изучение квантовых точек, она до сих пор актуальна, такие соединения создают преимущественно методом эпитаксиального выращивания;

- Квантовые точки на основе полупроводников  $A^2B^6$

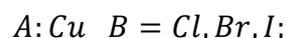


такие соединения образуются преимущественно в ходе коллоидного синтеза;

- Квантовые точки на основе полупроводников  $A^4B^6$



- Квантовые точки на основе полупроводников  $A^1B^7$



## Наночастицы типа ядро-оболочка

В наночастицах ядро-оболочка – ядро, покрытое некой оболочкой. Коллоидные наночастицы зачастую являются частицами такого типа. Возможен вариант частицы, ядром которой являются две соединенные пирамиды, или частицы, обладающие пористой оболочкой.

Наночастицы типа ядро-оболочка поддаются классификации. Классификацию можно проводить, например, по материалам, из которых сделаны ядро и оболочка, причем здесь возможны комбинации органических и неорганических материалов. Кроме того возможна классификация по форме ядра, например, ядро может быть множественным, внутри может быть полость, а ядро будет занимать меньшую ее часть, существуют и многослойные структуры.

Свойства наночастиц ядро-оболочка:

- Пассивация и модификация поверхности ядра (гидральная/гидрофобная);
- Присоединение к поверхности люминесцентных меток, лекарств, радионуклеидов;
- Внедрение лекарств/меток в структуру оболочки;
- Многослойные покрытия («наноматрешка»);
- Изменение поверхностного заряда;
- Установление возможной агломерации наночастиц ядра.

Примеры:

- Применение наночастиц типа ядро-оболочка для усиления люминесценции:
  - Пассивация ядра  $CdS$  за счет оболочки  $ZnS$  => уменьшение концентрации поверхностных состояний – центров безызлучательной рекомбинации => усиление люминесценции;
  - Металл-диэлектрические наночастицы типа ядро-оболочка – усиление люминесценции родамина Б за счет металлического ядра;
- Применение наночастиц типа ядро-оболочка в биомедицине:
  - Наночастицы фосфата кальция для транспортировки ДНК;
  - Наночастицы оксида железа в полимерной оболочке как контрастирующие агенты для МРТ.

## Металлические наночастицы

Разберем, чем металлические наночастицы интересны с точки зрения усиления люминесценции.

**Плазмоны** – квазичастицы, коллективные колебания электронного газа. Плазмоны бывают локализованными и делокализованными. Поскольку разбираем случай с наночастицами, то коллективные колебания не уходят далеко из частицы, происходят колебания электронной плотности. При возбуждении локализованных плазмонов под действием падающего излучения возможен резонанс частоты падающего излучения с собственной частотой наночастицы. В таком случае происходит эффективное возбуждение колебаний, которое приведет или к поглощению волны, или к усилению локального поля (вокруг наночастицы возникают области, в которых поле сильно превышает поле в других точках, «горячие точки»).

Кроме того возможны следующие применения металлических наночастиц:

- Гигантское усиление комбинационного рассеяния;
- Нано-оптика, наноантенны;
- Спектроскопия отдельных молекул;
- Нанофотолитография;
- Пассивация ядра  $CdS$  за счет оболочки  $ZnS$  => уменьшение концентрации поверхностных состояний – центров безызлучательной рекомбинации => усиление люминесценции;
- Метаматериалы;
- Нанолазер: Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation (Spaser);
- Невидимые оболочки.

Часто для возбуждения локализованных плазмонов используют серебряные или золотые наночастицы. Серебряные наночастицы попадают в сине-зеленую область спектра. Золотые частицы попадают в более длинноволновую область (600-800 нм).

На одном из первых занятий уже обсуждали, что золотые наночастицы могут менять цвет стекол – кубок Ликурга, который меняет цвет в зависимости от положения источника света (внутри или снаружи). Другими примерами являются витражи и опалесцирующее стекло. Изучая спектр поглощения золотых наночастиц, можно объяснить это явление. Принципиальное отличие заключается в различии максимумов поглощения и рассеяния света частицами.

### Семейство перовскитов

**Перовскит** – минерал, состоящий из атомов кальция, титана и кислорода ( $CaTiO_3$ ), впервые обнаружен в первой половине XIX века на Урале.

**Семейство перовскитов** – вещества с общей формулой  $ABX_3$  (А, В – катионы, Х – анион) и кубической структурой перовскита.

Одним из первых примеров квантовых точек перовскитов являются *КТ галогенидных перовскитов на основе  $CsPbX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ )*, их получают путем коллоидного синтеза. КТ галогенидные перовскиты обладают следующими особенностями:

- Квантовый выход таких кристаллов до 90%;
- Боровский диаметр экситона до 12 нм;
- Возможность перестройки длины волны излучения в видимом диапазоне за счет вариации размеров КТ и замещения анионов, при этом в одной точке могут содержаться разные галогены.

Позднее выяснилось, что можно делать *гибридные органо-неорганические перовскитные 2D нанокристаллы на основе  $MAPbX_3$  (МА – метиламоний)*.

Наконец, одним из недавних достижений в этой области является возможность создания миниатюрных источников света на основе нано- и микрокристаллов перовскитов.



## Лекция 7

### Квазичастицы в низкоразмерных структурах. Экситоны

#### Понятие о квазичастицах

**Квазичастицы** – элементарные возбуждения, на которые можно разложить состояние ансамбля структурных единиц вещества при низких уровнях возбуждения, способные распространяться в среде с временем жизни  $\tau$ .

#### Характеристики:

- Энергия  $E$ ;
- Квазиимпульс  $p$ ;
- Закон дисперсии  $E(p)$ ;
- Эффективная масса;
- Заряд;
- Статистика для ансамбля;
- Энергетический спектр;
- Энергетическая плотность состояний  $g(E)$ .

**Отличительные особенности:** подобны частицам, но не могут появиться в вакууме, необходимо наличие среды.

Квазичастицы в физике конденсированного состояний:

- **Экситоны** – связанное состояние пары электрон-дырка в полупроводниках (экситоны Френкеля и Ванье-Мотта);
- **Фононы** – тепловые возбуждения решетки (акустические и оптические объемные, поверхностные акустические);
- **Плазмоны** – коллективные колебания свободного электронного газа (объемные, поверхностные, локализованные);
- **Полярны** – комбинация из электрона и созданного им поля упругой деформации (поляризации) решетки;
- **Поляритоны** – составные квазичастицы, возникающие при взаимодействии фотонов и элементарных возбуждений среды (фонон-поляритоны, экситоны-поляритоны, плазмон-поляритоны, ...);
- **Тяжелые фермионы, спионы, магноны, флуктоны, фазоны, вакансионы, солитоны**, и т.д.

## Экситоны Френкеля и Ванье-Мотта

### Экситоны Френкеля

Впервые понятие «экситон» введено Я.И. Френкелем в 1931 г. для описания поглощения света с энергией квантов  $< E_g$  кристаллом без увеличения его проводимости (без генерации носителей тока).

**Экситоны Френкеля** (малого радиуса  $r_{ex} \leq a_0$ ) – связанное состояние пары «электрон-дырка» в полупроводниках, локализованные на узле решетки, и способные скачками мигрировать по кристаллу без переноса электрического заряда и массы.

Особенности экситонов Френкеля:

- Возникают при переходах одного из *связанных электронов* (электронов внутренних оболочек) на более высокие энергетические уровни;
- Образуются как связанное состояние *возбужденного электрона* и образовавшейся *положительно заряженной дырки* внутри атома или молекулы;
- Электрон и «дырка» образуют *связанное состояние* и не могут по отдельности перемещаться в кристалле, но такое возбуждение может передаваться соседним атомам за счет электромагнитного взаимодействия между ними.

### Экситоны Ванье-Мотта

Понятие экситонов большого радиуса сформулировано в теоретической работе Грегори Ванье и окончательно введено Невиллом Фрэнсисом Моттом.

**Экситоны Ванье-Мотта** (большого радиуса  $r_{ex} \gg a_0$ ) – распространяющиеся по кристаллу (полупроводника или диэлектрика) связанные электрически нейтральные состояния электрона и дырки.

*Экспериментально* экситоны большого радиуса открыты Е.Ф. Гроссом и соавторами в 1951 г. в кристаллах  $Cu_2O$ .

*Энергетический спектр экситонов Ванье-Мотта* можно найти аналогично спектру водорода. Запишем уравнение Шредингера для электрона в водородоподобном атоме:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_e}^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_{\mathbf{r}_h}^2 \psi - \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \psi = E' \psi;$$

$$|\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|, \quad \mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_h \mathbf{r}_h}{m_e + m_h}, \quad M = m_e + m_h, \quad \mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h};$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi - \frac{e^2}{\varepsilon |\mathbf{r}|} \psi = E' \psi.$$

Разделение переменных:

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r});$$

$$\Psi(\mathbf{r}) \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \varphi(\mathbf{R}) - \varphi(\mathbf{R}) \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \Psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{\varepsilon |\mathbf{r}|} \varphi(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}) = E' \varphi(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}) \Rightarrow$$

разделим последнее уравнение на  $\varphi(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r})$ :

$$-\frac{1}{\varphi(\mathbf{R})} \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \varphi(\mathbf{R}) - \frac{1}{\Psi(\mathbf{r})} \left[ \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \Psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{\varepsilon |\mathbf{r}|} \Psi(\mathbf{r}) \right] = E' \Rightarrow$$

$$E' = W + E_n.$$

Поступательное движение центра масс экситона:

$$-\frac{1}{\varphi(\mathbf{R})} \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \varphi(\mathbf{R}) = W \Rightarrow \nabla_{\mathbf{R}}^2 \varphi(\mathbf{R}) + \frac{2MW}{\hbar^2} \varphi(\mathbf{R}) = 0, \quad k^2 = \frac{2MW}{\hbar^2}.$$

Волновая функция (плоская волна):  $\varphi(\mathbf{R}) = A e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$ .

Волновой вектор и квазиимпульс центра инерции:  $\mathbf{k}_{ex} = \frac{\mathbf{p}_{ex}}{\hbar}$ .

Кинетическая энергия поступательного движения:  $W = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} = \frac{p_{ex}^2}{2M}$ .

Относительное движение электрона и дырки:

$$-\frac{1}{\Psi(\mathbf{r})} \left[ \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \Psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{\varepsilon |\mathbf{r}|} \Psi(\mathbf{r}) \right] = E_n.$$

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \Psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{\varepsilon |\mathbf{r}|} \Psi(\mathbf{r}) = -E_n \Psi(\mathbf{r}) \Rightarrow$$

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2 n^2} = \left[ E_{ex} = \frac{\mu e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2} = \frac{e^2}{2\varepsilon a_{ex}} \right] = -\frac{E_{ex}}{n^2},$$

где  $E_{ex}$  — энергия связи экситона.

Боровский радиус экситона:

$$a_{ex} = \frac{\varepsilon \hbar^2}{\mu e^2} = \frac{\varepsilon a_0 m_0}{\mu} \quad \left( a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} \approx 0.5 \text{ \AA} \right).$$

Для типичных полупроводников (Si, GaAs, Ge):

$$\varepsilon \approx 11 \dots 16, \quad \mu \approx 0.1 m_0;$$

$$a_{ex} \approx 4 \dots 15 \text{ нм} \gg a_{\text{реш}} \approx 0.5 \text{ нм};$$

$$E_{ex} \approx 2 \dots 15 \text{ мэВ} < kT \approx 26 \text{ мэВ} \Rightarrow$$

Невозможно наблюдать экситоны при комнатных температурах (для 3D структур). Энергетический спектр водородоподобный, основное состояние находится ниже дна зоны проводимости, все последующие возбужденные состояния в пределе приближаются к дну зоны проводимости. Полная энергия экситона:

$$E = E_g + W + E_n = E_g + \frac{p_{ex}^2}{2M} - \frac{E_{ex}}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

### Прямые и непрямые экситоны. Экситонное поглощение и люминесценция

В зависимости от того, какой полупроводник, можем говорить о *прямых* и *непрямых* экситонах (прямых в прямозонных и непрямых в непрямозонных).

Экситоны рождаются за счет взаимодействия с падающими квантами света. В силу закона сохранения импульса мы должны потребовать, чтобы импульс фотона был равен импульсу экситона, а импульс экситона маленькая величина. Поэтому все экситоны в прямозонных полупроводниках будут характеризоваться практически отсутствием кинетической энергии:

$$p_{\text{phot}} = p_{ex} \Rightarrow p_{ex} \approx 0 \quad (p_{\text{phot}} \text{ мало})$$

$$h\nu_{\text{phot}} = E_g - \frac{E_{ex}}{n^2}.$$

У непрямых экситонов квазиимпульс не равен нулю. Для того, чтобы выполнялся закон сохранения квазиимпульса, необходимы дополнительные квазичастицы, например фононы:

$$p_{ex} \neq 0, \quad h\nu_{\text{phot}} = E_g - \frac{E_{ex}}{n^2} + E_{\text{phon}}.$$

Рассмотрим объемные полупроводники и то, как в них проявляются экситонные свойства, затем перейдем к низкоразмерным структурам. На рисунке 7.1 показано поглощение. Появляются узкие полосы поглощения, соответствующие экситонным состояниям в запрещенной зоне полупроводника. Кроме того меняется вид спектра вблизи края поглощения – пунктирной линией на рисунке 7.1 показано поглощение полупроводника без экситонных эффектов, а сплошной линией с учетом экситонных эффектов. Помимо экситонных пиков наблюдается еще и рост поглощения, что хорошо видно в эксперименте.

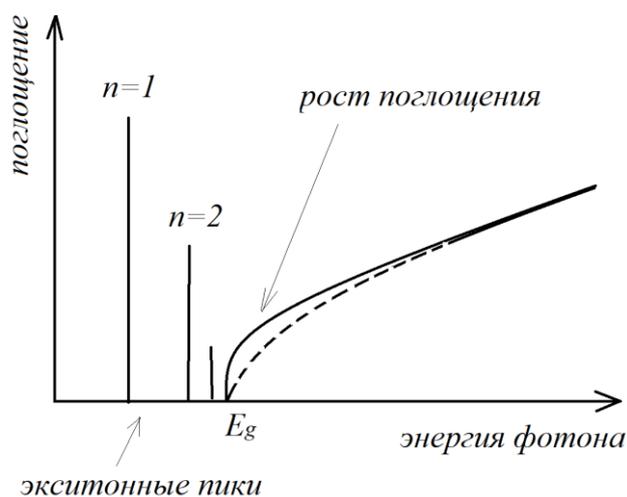


Рис. 7.1. Экситонное поглощение в полупроводниках.

Спектр также меняется с изменением температуры. При комнатной температуре для GaAs нет выделенных пиков, которые мы можем связать с экситонами, но форма кривой уже не соответствует теоретической кривой для прямозонного полупроводника, корневой зависимости. При понижении температуры тепловая энергия уменьшается, время жизни экситона увеличивается, соответственно наблюдается пик, образованный сливающимися состояниями. Присутствует сдвиг края поглощения, обусловленный увеличением ширины запрещенной зоны в полупроводнике.

В работе Гросса спектры фиксировались на фоточувствительную пленку. На пленке видно, что в зависимости от энергии наблюдаются темные полосы поглощения. На пленке можно было различить восемь отдельных полос, соответствующих каждому из состояний экситонов.

Наиболее похожий на теоретический спектр можно получить охладив GaAs в чистом состоянии до 1.2 К. В этом случае наблюдаются три линии, соответствующие трем первым экситонным состояниям:

$$h\nu_{phot} = E_g - \frac{E_{ex}}{n^2};$$

$$E_g \approx 1.519 \text{ эВ},$$

$$E_{ex} \approx 0.005 \text{ эВ}.$$

## 2D экситоны

В двумерных структурах существуют 2D экситоны. Оказывается, что при изменении размерности. Если говорить об идеальной двумерной структуре (квантовой яме с бесконечно высокими стенками), то для идеального двумерного экситона:

$$E_n^{2D} = -\frac{E_{ex}}{\left(n - \frac{1}{2}\right)^2} > E_n^{3D} = -\frac{E_{ex}}{n^2};$$

$$n = 1 \Rightarrow$$

$$E_1^{2D} = 4E_1^{3D},$$

$$a_{ex}^{2D} = \frac{1}{2} a_{ex}^{3D}.$$

За счет уменьшения размерности происходит четырехкратное увеличение энергии связи 2D экситона (идеального) по сравнению с объемным экситоном. Так, энергия связи может оказаться больше чем тепловая энергия.

Для экситонов в квантовой яме шириной  $d$  с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$  и барьерными слоями  $\varepsilon_b$ :

$$E_1^{2D} = \frac{e^2}{\varepsilon d} \ln \left[ \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_b} \right)^2 \frac{d}{a_{ex}} \right] + const.$$

Энергия связи уменьшается за счет отклонения от кулоновского взаимодействия при  $d \ll a_{ex}$ , есть некоторый оптимум.

Экспериментально оказывается, что для объемного  $GaAs$  можно наблюдать при комнатной температуре небольшой пик, который можно связать с объемным экситоном. Для квантовых ям помимо ступенчатой формы спектра поглощения пик на границе зоны поглощения экситонный пик расщепляется на два состояния (рис. 7.2). Одно состояние соответствует легким дыркам, другое тяжелым, происходит *снятие вырождения*.

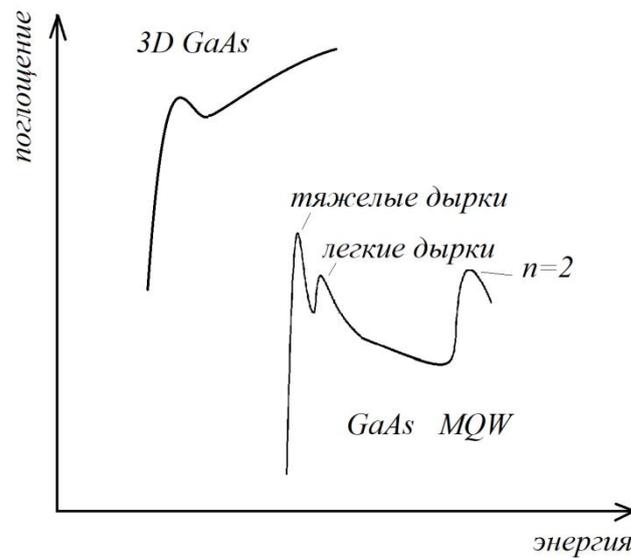


Рис. 7.2. Экситоны в двумерных структурах.

**Пример**

Постройте качественно график зависимости энергии связи экситона  $E_1^{2D}$  в квантовой яме  $GaAs/AlGaAs$  от толщины ямы  $d$ , если известна энергия связи экситона в объемных  $GaAs$  (4 мэВ) и  $AlGaAs$  (6 мэВ).

$$d \rightarrow 0 \Rightarrow E_1^{2D} \rightarrow E_1^{3D(AlGaAs)} = 6 \text{ мэВ}; \quad d \rightarrow \infty \Rightarrow E_1^{2D} \rightarrow E_1^{3D(GaAs)} = 4 \text{ мэВ};$$

Между этими точками наблюдается экситонный пик. Его значение для идеального двумерного экситона порядка 10 мэВ. График представлен на рисунке 7.3.

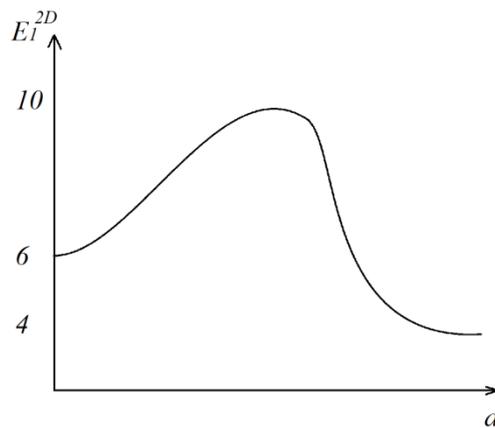


Рис.7.3. График зависимости энергии связи экситона  $E_1^{2D}$  в квантовой яме  $GaAs/AlGaAs$  от толщины ямы  $d$ .

### Экситоны в квантовых точках

В нульмерных структурах экситонная люминесценция характеризуется переходом из основного состояния, наблюдается один пик. В поглощении наблюдаются много пиков, соответствующих переходам из основного состояния в первое и последующие экситонные состояния. Экситонные пики в нульмерных структурах можно наблюдать при комнатной температуре.

#### Пример

Оцените из приведенных графиков энергию связи экситона в квантовой точке  $CdTe$ , если запрещенная зона объемного  $CdTe$  составляет 1.5 эВ при комнатной температуре. Постоянная Планка  $\hbar \approx 6.6 \cdot 10^{-34}$  Дж · с ( $\approx 4.1 \cdot 10^{-15}$  эВ · с).

$$\hbar\omega \approx E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu d^2} - E_{ex}, \quad \mu \approx 0.1 m_0.$$

$$d = 6 \text{ нм} \Rightarrow \hbar\omega \approx 1.78 \text{ эВ};$$

$$E_{ex} \approx E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu d^2} - \hbar\omega \approx 1.5 + 0.38 - 1.78 \approx 0.1 \text{ эВ}.$$

$$d = 4 \text{ нм} \Rightarrow \hbar\omega \approx 1.94 \text{ эВ};$$

$$E_{ex} \approx E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu d^2} - \hbar\omega \approx 1.5 + 0.85 - 1.94 \approx 0.41 \text{ эВ}.$$

#### Экситонный вклад в стоков сдвиг для КТ

Для квантовых точек наблюдается достаточно большой стоков сдвиг. Для его объяснения необходимо составить подробную теорию и ввести светлые и темные состояния. Поглощение осуществляется в основном на расщепленные уровни светлого состояния. Люминесцентные переходы осуществляются с темного состояния.

#### Многоэкситонная генерация в КТ

В квантовой точке возможно как существование одной электрон-дырочной пары (происходит излучение), так и возникновение нескольких пар, взаимодействующих друг с другом (излучение не происходит). Излучение на самом деле не всегда необходимо, например для преобразования солнечной энергии в электрической ток высвечивание не нужно, нужны носители заряда. За счет существования квантовых уровней в квантовых точках можно эффективно создавать несколько пар носителей из одного кванта света. Например, если квант света соответствует утроенной энергии запрещенной зоны, то возможно возбуждение электрона и дырки сразу с возбужденных

состояний. Возбужденные электрон и дырка могут рождают дополнительные пары, отдавая энергию. Так попадание одного кванта света приводит к рождению трех электрон-дырочных пар. Электроны и дырки можно разделить за счет электрического поля и получить преобразование света в электрический ток.

### Экситоны в 1D гетероструктурах полупроводник-диэлектрик

Можно увеличить энергию связи, покрыв полупроводниковую квантовую нить слоем диэлектрика. В квантовых нитях наблюдается увеличение энергии связи экситона за счет роста силы взаимодействия (туннелирование экситона в диэлектрик):

$$F \approx \frac{e^2}{\epsilon_e r^2} \Rightarrow E_{ex} \approx 100 \text{ мэВ},$$

где  $\epsilon_e$  – диэлектрическая проницаемость окружающего диэлектрика ( $\epsilon_e \ll \epsilon_i$ ).

Возможно как увеличение, так и уменьшение энергии связи экситона в зависимости от диэлектрической проницаемости окружения нанонити.

### Основные экситонные эффекты в низкоразмерных структурах

- Увеличение энергии связи экситона с уменьшением размерности  $E_{1ex}^{2D} = 4E_{ex}^{3D}$ ;
- Экситонная люминесценция при комнатной температуре, вклад в стоксов сдвиг;
- Уменьшение квантово-размерного сдвига в наноструктурах за счет формирования экситона;
- Влияние диэлектрического окружения на энергию связи экситона в наноструктурах.

## Лекция 8

### Квазичастицы в низкоразмерных структурах. Плазмоны

#### Повторение материала прошлой лекции

#### *Пример. Экситоны в квантовой яме*

Охарактеризуйте спектр поглощения квантовой ямы GaAs/AlAs измеренный с помощью методики спектроскопии возбуждения фотолюминесценции (рис. 8.1).

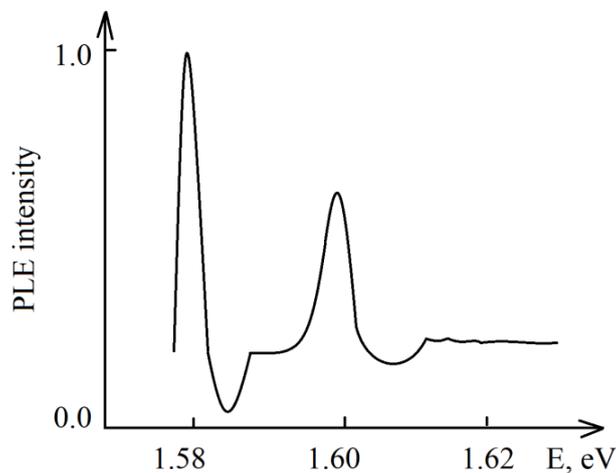


Рис. 8.1. Спектр поглощения квантовой ямы GaAs/AlAs.

В эксперименте меняется длина волны накачки. Мы сканируем по длине волны возбуждения и детектируем меньшую энергию.

Наблюдаемые пики относятся к легким и тяжелым дыркам. Расщепление состояний, вырожденных для объемного полупроводника в точке с квазиимпульсом равным нулю, для низкоразмерных систем за счет разных масс. Так, можно наблюдать переходы их между состояниями тяжелых дырок и легких. Легким дыркам соответствует правый пик, тяжелым левый.

#### Модель Друде

Модель вводится для описания поведения электронов в металлах. Применяется модель электронного газа. Для того чтобы описать оптические свойства металлов, можно рассмотреть взаимодействие электрона с падающей электромагнитной волной (рис. 8.2).

Уравнение движения электрона в электрическом поле:

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} + m_e \gamma \frac{dx}{dt} = -eE(t) = -eE_0 e^{-i\omega t}.$$

Ищем решение в виде:

$$x = x_0 e^{-i\omega t} \Rightarrow x_0 = \frac{eE_0}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)}.$$

Модель Друде позволяет с достаточно высокой точностью качественно описать оптические свойства.

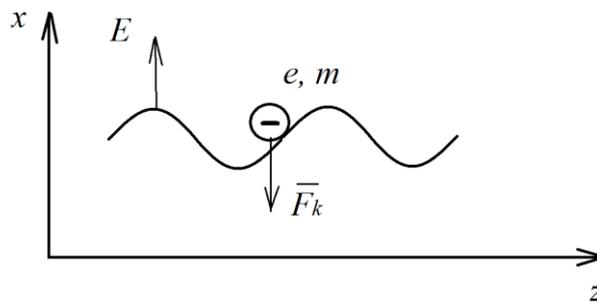


Рис. 8.2. Взаимодействие электромагнитной волны со свободным электроном.

Следующее, что нужно найти, рассматривая отклик системы на электрическое поле – диэлектрическая проницаемость.

Электрическая индукция:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}.$$

Поляризация:

$$P = -n_e e x_0.$$

Подставляя поляризацию в выражение для электрической индукции, получим выражение для диэлектрической проницаемости:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)},$$

где  $\omega_p$  – **плазменная частота**, собственная частота коллективных колебаний свободных электронов:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \approx 10^{16} \text{ с}^{-1}.$$

Мы получили некоторую комплексную диэлектрическую проницаемость. Ее можно представить как сумму действительной и мнимой частей или возможно перейти к показателю преломления  $n$ :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon' + i\epsilon'',$$

$$\tilde{n} = n + ik = \sqrt{\tilde{\epsilon}},$$

$$\epsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} = n^2 - k^2,$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma \tau}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} = 2nk.$$

Действительная часть диэлектрической проницаемости описывает распространение света, мнимая – затухание.

**Случай малого поглощения:**

$$\gamma \approx 0 \Rightarrow \epsilon'(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \epsilon''(\omega) \approx 0.$$

Это приближение работает для многих металлов. Рассмотрим предельные случаи этого выражения:

$\omega \gg \omega_p \Rightarrow \epsilon' \approx 1$  ( $n \approx 1$ ),  $\epsilon'' \approx 0$  ( $k \approx 0$ )  $\Rightarrow$  **прозрачность металла для э/м волны** (УФ диапазон).

$\omega < \omega_p \Rightarrow \epsilon' < 0$ ,  $\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}}$  – минимальный показатель преломления  $\Rightarrow$  **плазменное отражение**.

Коэффициент отражения выражается следующей формулой:

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}.$$

График зависимости коэффициента отражения от отношения  $\omega$  к плазменной частоте  $\omega_p$  представлен на рисунке 8.3.

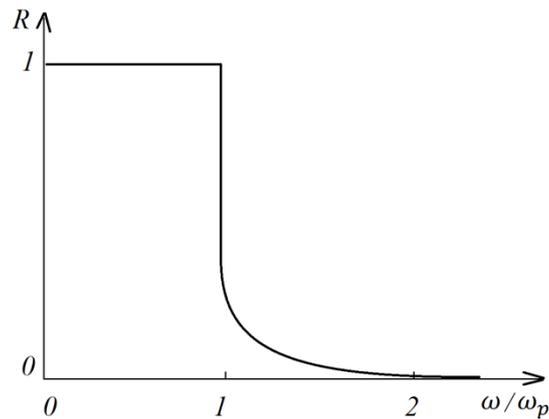


Рис. 8.3. График зависимости коэффициента отражения от отношения  $\omega$  к плазменной частоте  $\omega_p$ .

### Пример. Плазменная частота

Оцените плазменную частоту и соответствующую длину волны для алюминия. Валентность алюминия – 3, плотность  $\rho = 2700 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ , молярная масса  $M = 27 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$ , число Авагадро  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}}$ .

$$n_e = 3 \cdot n_{at}, \quad n_{at} = \frac{N_{at}}{V} = \frac{\frac{m}{M} N_A}{V} = \frac{\rho}{M} N_A \Rightarrow$$

$$n_e = 3 \cdot \frac{\rho}{M} N_A \cong 1.8 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}.$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} = \sqrt{\frac{(1.6)^2 \cdot 10^{-38} \cdot 1.8 \cdot 10^{29}}{8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-30}}} = 2.4 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}.$$

$$c = \lambda \nu = [\omega = 2\pi \nu] = \frac{\lambda \omega}{2\pi} \Rightarrow \lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \approx 79 \text{ нм} -$$

УФ диапазон.

На графиках на рисунке 8.4 представлены экспериментальные спектры отражения для серебра и алюминия. Плазменное отражение металлов на больших длинах волн – видимый и/или ИК диапазон. Благодаря хорошему отражению из алюминия и серебра делают зеркала.

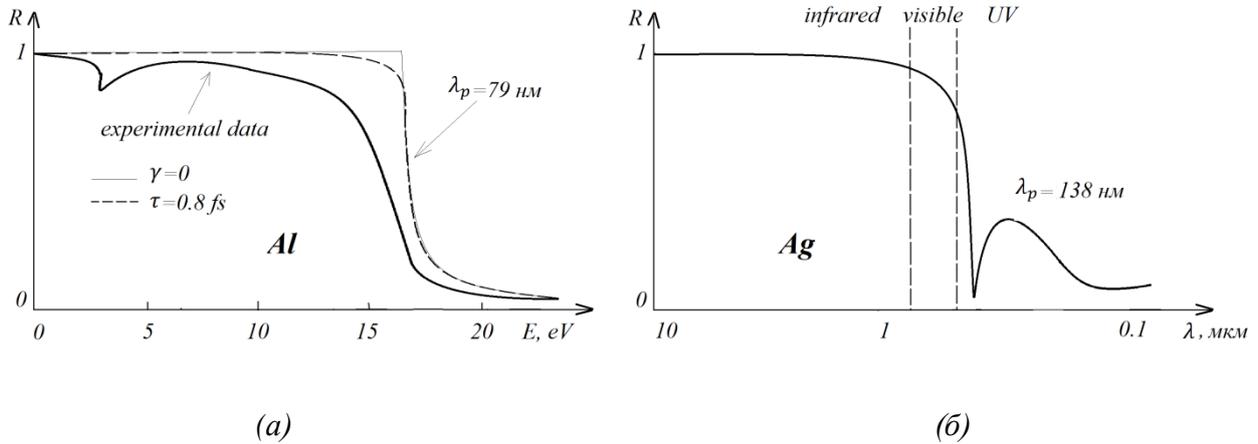


Рис. 8.4. Экспериментальные спектры отражения для (а) алюминия и (б) серебра.

Если рассмотрим спектры золота и меди, то заметим, что они уже не такие хорошие в плане изготовления зеркал. Спектры отражения золота и меди сдвинуты за счет межзонного поглощения рис. 8.5.

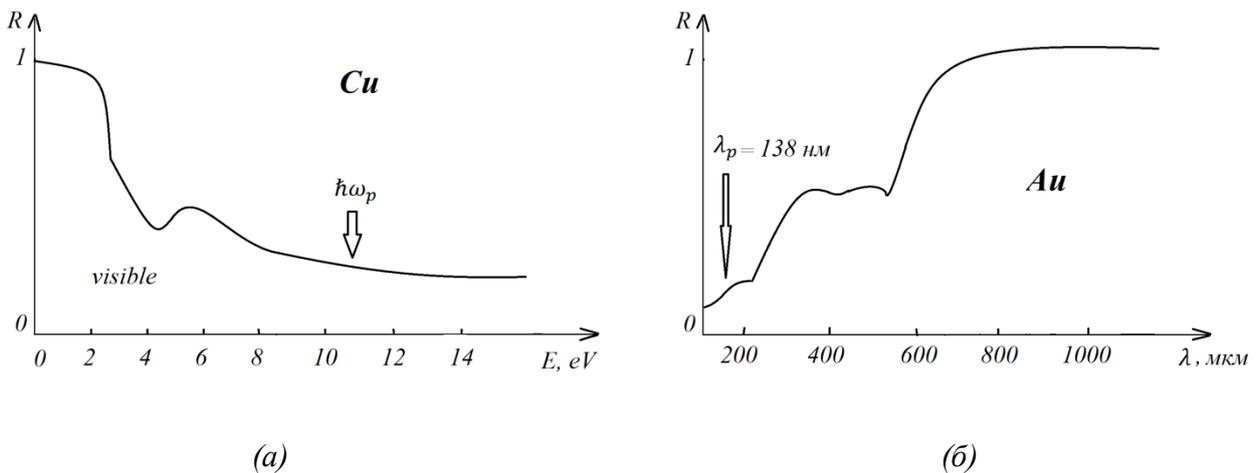


Рис. 8.5. Спектры отражения (а) золота и (б) меди.

## Плазмоны

### Плазмоны:

- Квазичастицы, кванты плазменных колебаний;
- Коллективные колебания свободного электронного газа;
- Колебания поверхностной или объемной плотности заряда, имеющие определенные резонансные частоты.

**Наноплазмоника** – область нанофотоники, изучающая свойства металлических частиц и наноструктур, которые обусловлены коллективными колебаниями электронов проводимости.

**Поверхностный плазмон (ПП) или поверхностный плазмон поляритон\*** – возбужденное внешним электромагнитным полем колебание плотности заряда, возникающее на плоской границе раздела твердых тел.

\***Поляритон** – составная квазичастица (электрон-фотонное возбуждение), возникающая при взаимодействии фотонов с различными элементарными возбуждениями среды, например, оптическими фононами (фононный поляритон) или плазмонами (плазмон поляритон).

**Локализованный поверхностный плазмон** – коллективное возбуждение электронного газа и колебаний электромагнитного поля, сосредоточенных в малых металлических частицах или вокруг включений или полостей в металле.

#### **Классификация плазмонов:**

- **Объемные** (продольные, не взаимодействуют с внешним ЭМ полем);
- **Поверхностные** (требуют наличие границы раздела, взаимодействуют с внешним ЭМ полем);
- **Локализованные** (вблизи границы раздела или при размерах частиц  $\ll \lambda$ );
- **Делокализованные** (распространяющиеся).

#### **Поверхностные плазмоны-поляритоны**

Рассмотрим поверхностные плазмон-поляритоны (ППП) на плоской поверхности металл/диэлектрик. Силовые линии электромагнитного поля изогнуты, так как порождают электрический заряд на поверхности (рис. 8.6 (а))

Такое поле проникает и в металл, и в диэлектрик (рис. 8.6 (б)) в диэлектрик проникает с некоторой большей константой проникновения чем в металл.

Дисперсионные кривые для света (штриховая линия) и поверхностного плазмона (сплошная линия) представлены на рисунке 8.6 (в). Интересно, что линии не имеют точек пересечения. Невозможно возбудить ПП просто освещая поверхность металла.

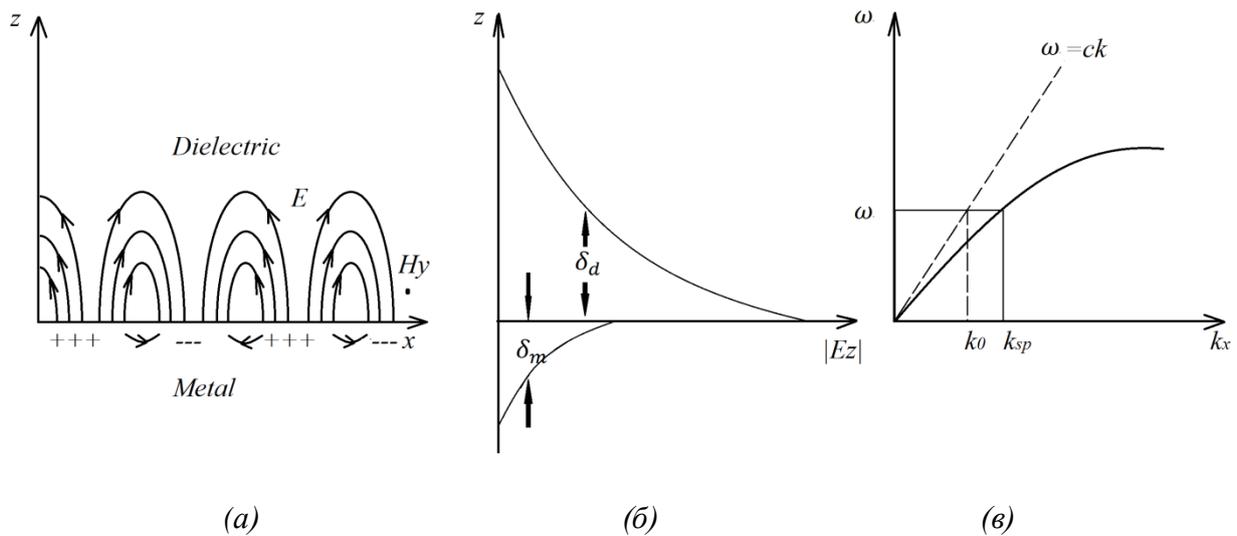


Рис. 8.6. Поверхностные плазмон-поляритоны (ППП) на плоской поверхности металл/диэлектрик: (а) силовые линии ЭМ поля и распределение заряда, (б) проникновение поля в металл и диэлектрик, (в) дисперсионные кривые для света (штриховая линия) и поверхностного плазмона.

Для поверхностных плазмонов-поляритонов на плоской поверхности раздела **характерны следующие масштабы:**

Длина  $1/e$  распространения ППП:

- $\epsilon_1 = 1$ ,  $\lambda = 633$  нм;
- $\epsilon_2 = -18.2 \pm 0.5i$ , **Ag**,  $\lambda \approx 60$  мкм;
- $\epsilon_3 = -11.6 \pm 1.2i$ , **Au**,  $\lambda 10$  мкм.

Длина  $1/e$  затухания электрического поля ППП:

- $\epsilon_1 = 1$ ,  $\lambda = 633$  нм;
- $\epsilon_2 = -18.2 \pm 0.5i$ , **Ag**, в металле  $\frac{1}{k_{1,z}} = 23$  нм, в воздухе  $\frac{1}{k_{2,z}} = 421$  нм;
- $\epsilon_3 = -11.6 \pm 1.2i$ , **Au**, в металле  $\frac{1}{k_{1,z}} = 28$  нм, в воздухе  $\frac{1}{k_{2,z}} = 328$  нм.

**Основные свойства ППП:**

- ППП является продольно-поперечной волной;

- Аналогично плоской волне, в ППП присутствует электрическое и магнитное поля (у объемного есть только электрическое);
- Силовые линии ПП загнуты, так как порождают электрический заряд на поверхности;
- Электрическое поле ППП связано с электрическим зарядом;
- ППП «присутствует» сразу в двух средах: диэлектрике и проводнике;
- Колебания плотности поверхностных зарядов дают большое усиление оптического ближнего поля, которое концентрируется вблизи металлической поверхности;
- Основное направление применения – контроль оптического излучения на субволновом масштабе ( $\sim 100$  нм).

### *Схемы возбуждения ППП*

Поскольку нет пересечения у дисперсионных кривых для света и ППП, то применяют различные способы для получения пересечений:

- **Призмный метод** (используется диэлектрик);
- **Решеточный метод** (создается периодическая дифракционная решетка на поверхности, закон сохранения квазиимпульса выполняется путем добавления составляющей, кратной периоду решетки периодической структуры).

### *Локализованные плазмоны*

Для локализованных поверхностных плазмонов наблюдаются эффект локального усиления электрического поля (резонансы в спектрах пропускания и поглощения)

$$\omega_{lp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_d}}$$

Рассмотрим сечения поглощения и рассеяния плазмонных наночастиц. Суспензии золотых частиц в зависимости от размеров частиц обладают своим цветом. Наблюдается **красное смещение** максимума поглощения и рассеяния с ростом диэлектрической проницаемости окружающей среды. Есть работы по плазмонному «захвату» света в солнечных элементах. Предлагается добавлять полосы и увеличивать коэффициент поглощения элемента, или добавлять наночастицы на поверхность или внутрь элемента. Для всех этих систем важно то, что усиление будет наблюдаться, но

до определенных расстояний. При малом расстоянии между источником излучения и наночастицей люминесценция уменьшается. В том числе в зависимости от размера частиц происходит усиление или ослабление фотолюминесценции.

### Применение плазмонных наноструктур

- Солнечные элементы, детекторы и сенсоры, основанные на эффекте усиления локального поля;
- Лечение опухолей – эффект генерации горячих электронов, выделение тепловой энергии под действием света;
- Поверхностно усиленное комбинационное рассеяние (SERS);
- Детектирование молекул ДНК путем поверхностно-усиленного рамановского рассеяния.



## Лекция 9

### Квазичастицы в низкоразмерных структурах. Фононы

#### Повторение материала прошлой лекции

#### *Задача. Плазменная частота для ионосферы*

Ионосфера отражает радиоволны с частотами до 3 МГц, но пропускает волны с более высокими частотами. Оцените плотность свободных электронов в ионосфере.

Диэлектрическая постоянная  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м.

$$\text{Плазменная частота: } \omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 m_0}} = 2\pi\nu \Rightarrow$$

$$\text{Концентрация электронов: } n_e = \frac{4\pi^2 \nu^2 \varepsilon_0 m_0}{e^2} = \frac{36 \cdot 9 \cdot 10^{12} \cdot 9 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-30}}{4 \cdot 10^{-38}} \approx 10^{11} \text{ м}^{-3}.$$

#### *Задача. Плазмонный резонанс в наночастицах*

Пользуясь моделью Друде и выражением для поляризуемости металлических наночастиц с радиусом  $r$  много меньше длины волны света:  $\alpha = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d}$ , где  $\varepsilon_d$  – диэлектрическая проницаемость окружения, показать, что резонансная частота для поляризуемости определяется формулой:

$$\omega_{lp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_d}}$$

Диэлектрическая проницаемость металлов в отсутствии затухания:

$$\varepsilon_m = \varepsilon \cong 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}.$$

Чтобы поляризуемость значительно увеличилась, необходимо потребовать обращения знаменателя в ноль:

$$\varepsilon_m = -2\varepsilon_d \Rightarrow$$

$$-2\varepsilon_d = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \Rightarrow$$

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_d}} = \omega_{lp}.$$

С увеличением диэлектрической проницаемости окружающей среды, резонансная частота уменьшается, а длина волны увеличивается.

### Фононы

Рассмотрим кристаллическую решетку вещества. Она может состоять из следующих структурных элементов:

- Заряженные атомные остовы (металлы);
- Нейтральные атомы (полупроводники и диэлектрики);
- Молекулы (молекулярные кристаллы).

Твердое тело – это большой массив частиц, и описывать его с помощью обычных дифференциальных уравнений, притом связанных друг с другом, сложно. Поэтому применяются другие подходы, в том числе фононы как некоторые кванты колебаний оказались удобным способом описания деформаций системы.

### Фононы:

- Кванты энергии колебаний кристаллической решетки;
- Квазичастицы, описывающие коллективные возбуждения кристаллической решетки.

### Основные свойства фононов:

- Не существуют вне среды;
- Являются Бозе-частицами (спин 0);
- Обладают энергией и квазиимпульсом;
- Квазинепрерывность закона дисперсии.

### Типы фононов:

- Продольные (L) или поперечные (T);
- Акустические (A) или оптические (O).

Понятие «фонон» было введено в 1932 году советским физиком И.Е. Таммом. Фонон происходит от греческого *φωνή* (*phonē*) – звук или голос, так как длинноволновые фононы соответствуют звуковым волнам.

Энергия фонона:  $E = \hbar\omega_q = \hbar\Omega$ .

Квазиимпульс фонона:  $p_q = \hbar k_q = \hbar q$ .

### Цепочка одинаковых атомов

Простейшие модели начинают строиться с цепочки атомов. Когда количество структурных элементов большое, удобно перейти к нормальным колебаниям или модам. Можно показать, что цепочка будет характеризоваться определенным набором собственных частот. Основная мода будет иметь минимальную частоту и максимальную длину волны, вдвое превышающую эту цепочку.

Рассмотрим одномерную цепочку одинаковых атомов. Пусть  $a$  — расстояние между соседними атомами,  $N$  — количество атомов, тогда длина цепочки:

$$L = N \cdot a.$$

Длина волны:

$$\lambda_q = \frac{2L}{q} \Rightarrow \lambda = 2L, \frac{2L}{2}, \frac{2L}{3}, \dots, 2a,$$

$$q = 1, 2, 3, \dots, N.$$

Нормальные частоты:

$$\omega = \omega_{min}, 2\omega_{min}, 3\omega_{min}, \dots, \omega_{max}.$$

Волновое число:

$$k_q = \frac{2\pi}{\lambda_q} = \frac{\pi q}{L} = \frac{\pi}{L} \dots \frac{\pi}{a}.$$

При  $L \gg a$ :  $k_q^{min} \approx 0$ .

Собственные частоты:

$$\omega_q = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \sin\left(\pm \frac{k_q a}{2}\right), \quad k_q = \frac{2\pi}{\lambda_q} = \frac{\pi q}{L} = \frac{\pi}{L} \dots \frac{\pi}{a} \quad (q = 1, 2, 3, \dots, N).$$

Закон определяется синусом (удобно представлять графически в первой зоне Бриллюэна от  $-\frac{\pi}{a}$  до  $\frac{\pi}{a}$ ), около нуля зависимость является линейной, что повторяет

дисперсию звуковых волн. Поэтому такие колебания получили название акустических. И существует максимальная предельная частота колебаний:

$$\omega \ll \omega_{max} = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \Rightarrow \omega \approx a \sqrt{\frac{\beta}{m}} k \Leftrightarrow \omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi V_{зв}}{\lambda} = V_{зв} k.$$

### Цепочка атомов двух сортов

Усложним модель, рассмотрим цепочку двух сортов атомов. Здесь уже могут появляться поперечные колебания.

#### Поперечные фононы:

- Акустические (соседние атомы колеблются в фазе);
- Оптические (соседние атомы колеблются в противофазе);

Впервые оптические колебания были обнаружены при воздействии на ионный кристалл NaCl световой волны.

Закон дисперсии для продольных колебаний в одномерной цепочке из атомов двух сортов:

$$\omega_{\pm}^2 = \beta \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \beta \sqrt{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(ka)}{M_1 M_2}}.$$

В этом случае мы видим существование двух ветвей – акустической и оптической. Между этими двумя ветвями есть энергетическая щель (рис. 9.1).

Оптическая ветвь:

$$\omega_{+} \approx \sqrt{2\beta \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}.$$

Акустическая ветвь:

$$\omega_{-} \approx a \sqrt{\frac{2\beta}{M_1 + M_2}} k.$$

Проследить, взаимодействует ли со светом та или иная мода колебаний, можем по дисперсионной зависимости, отложив дисперсию фотонов (прямая

пропорциональность). Взаимодействие будет определяться точками пересечения. У дисперсии фотонов и оптических фононов будет точка пересечения, а точка пересечения с акустической ветвью находится в нуле по частоте. Поэтому поглощение света буде наблюдаться только при его взаимодействии с оптическими фононами.

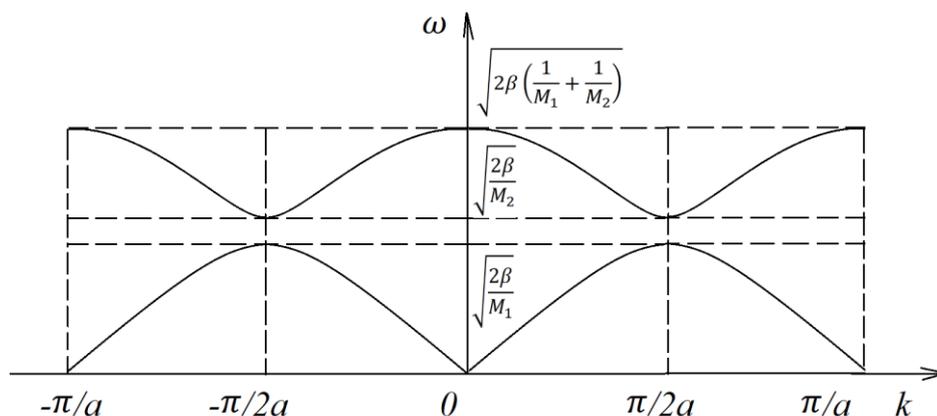


Рис. 9.1. Оптическая и акустическая ветви для цепочки из атомов двух сортов.

Если будем дальше усложнять модель и рассматривать трехмерных, а не одномерный случай, то можно показать, что при утяжелении цепочки атомов появляются две оптические ветви фононов и две акустические. В дальнейшем в основном будем рассматривать оптические фононы.

Акустические фононы в трехмерных кристаллах:

- Три ветви акустических фононов:  $L, T_1, T_2$ ;
- В кристаллах не существует строго продольных и строго поперечных акустических фононов  $\Rightarrow$  квазипродольные ( $L$ ) и квазипоперечные ( $T_1, T_2$ ) фононы;
- Скорость квазипродольных волн (деформация типа сжатия) всегда выше скорости квазипоперечных волн (деформация типа сдвига).

Порядок частот для оптического диапазона:

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} = \frac{6 \cdot 3 \cdot 10^8}{5 \cdot 10^{-7}} \cong 3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}.$$

Для фононов:  $\Omega_{phonon} = 10^{12} \dots 10^{14} \text{ с}^{-1}$ . Таким частотам будет соответствовать инфракрасный диапазон:  $\lambda_{abs(IR)} \approx 3 \dots 300 \text{ мкм}$ .

## Комбинационное (Рамановское) рассеяние света

**Комбинационное рассеяние света (КРС)** – рассеяние света веществом (жидкость, газ, кристалл), сопровождающееся изменением частоты рассеиваемого света (т.н. неупругое рассеяние).

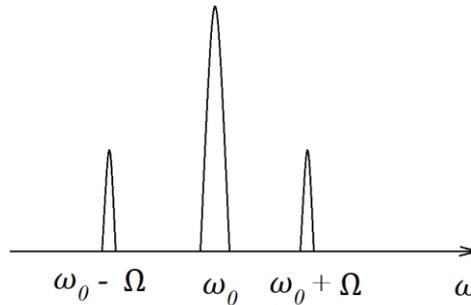


Рис. 9.2. Комбинационное рассеяние света.

При КРС рассеивающая система не переходит в возбужденное состояние на конечные (хотя бы малые) промежутки времени. Возбужденные состояния являются при этом виртуальными.

Если ограничиться случаем рассеяния на оптических фононах, то появление двух компонент можно объяснить рождением или поглощением фонона. Схематичное изображение представлено на рисунке 9.3.

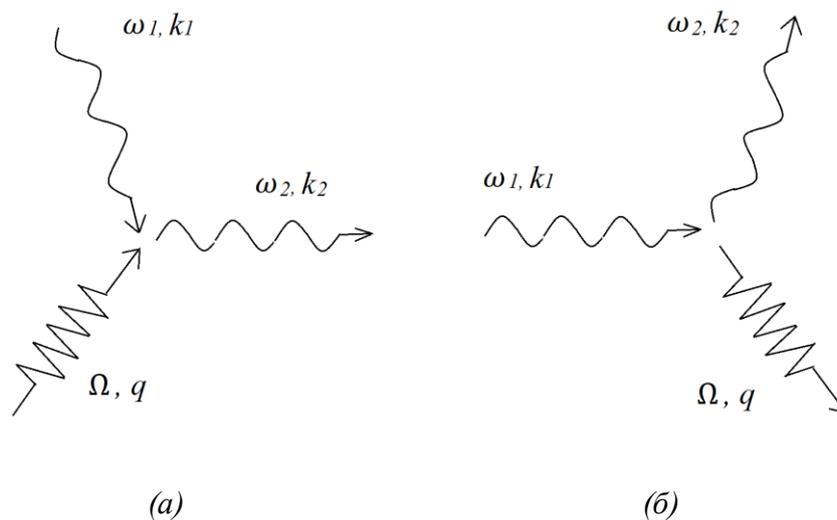


Рис. 9.3. (а) поглощение и (б) рождение фонона.

$$\omega_1 = \omega_2 \pm \Omega,$$

$$k_1 = k_2 \pm q \left( k_{1,2} = \frac{n\omega_{1,2}}{c} \right).$$

Так как  $\Omega \ll \omega$ ,  $\omega_1 \approx \omega_2$ ,  $k_1 \approx k_2 \Rightarrow q \approx 0$  – фононы из центра зоны Бриллюэна.

Рассеяние можно наблюдать не только в твердых телах, но и в жидкостях и газах. В жидкостях и газах энергия передается на вращательные и колебательные уровни молекул.

Варианты с испусканием и поглощением фонона. Если говорим про молекулы, то рассеяние с увеличением длины волны (*стоксово*) и рассеяние с уменьшением длины волны (*антистоксово*) сильно различаются по интенсивности. Интенсивности компонент разные, потому что наличие колебаний в среде в первую очередь зависит от температуры, а рождение колебаний – некоторый спонтанный процесс, его вероятность больше. Существует метод определения температуры по отношению интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент.

### Модель пространственного ограничения фононов

С уменьшением размерности растет величина рамановского сдвига. Исследовались тонкая пленка, нить и сфера. Было показано, что сдвиг увеличивается с уменьшением размерности. Кроме того возрастает и ширина линии (снижается требование по закону сохранения импульса).

Не смотря на то, что первая модель была предложена давно, в настоящее время активно изучаются возможности улучшения модели пространственного ограничения фононов, например в квантовых точках кремния. В диссертации 2016 года учтены дисперсия фононов, вклад ТО и LO фононов, оптимизирована «оггибающая» функции. Показаны сдвиг и уширение линии рассеяния с уменьшением размеров. С использованием такой модели можно определять размер квантовой точки по величине рамановского сдвига.

Модель пространственного ограничения фононов предсказывает появление локализованных фононных мод и рост энергии фононов как  $1/R$  при уменьшении размера квантовой точки.

В сверхрешетках появляются дополнительные линии в спектрах КРС за счет эффекта «сложения» фононных ветвей из-за увеличения периода сверхрешетки. То есть можно определять период сверхрешетки.



## Лекция 10

### 1D объекты – нанонити и квантовые кольца

#### Рамановское рассеяние света

##### Задача 1

В экспериментах по неупругому рассеянию света на кремнии с использованием излучения аргонового лазера с длиной волны 514.5 нм наблюдались пики рассеяния на длинах волн 528.6 нм и 501.2 нм. Поясните причину возникновения каждого из пиков и оцените соответствующие частоты и энергии фононов ( $c=299\,792\,458$  м/с).

Причина возникновения пиков – поглощение и испускание фононов (антистоксова и стоксова компоненты соответственно). Стоксова компонента всегда связана с уменьшением энергии и ростом длины волны. Линия с длиной волны 528.6 нм – стоксова компонента, 501.2 нм – антистоксова. Пики располагаются на разном расстоянии от основного пика, поскольку эквидистантности мы можем требовать только в энергетических величинах, в единицах частот.

$$\omega_1 = \omega_2 \pm \Omega,$$

где + соответствует испусканию, - поглощению.

$$\omega_1 = \frac{2\pi c}{\lambda_1} = \frac{2\pi c}{514.5 \text{ нм}} \approx 3.661 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1},$$

$$\omega'_2 = \frac{2\pi c}{528.6 \text{ нм}} \approx 3.564 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}, \quad \omega''_2 = \frac{2\pi c}{501.2 \text{ нм}} \approx 3.758 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1},$$

$$\Omega = \omega_1 - \omega'_2 = \omega''_2 - \omega_1 \cong 9.7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}, \quad \nu \cong 1.5 \cdot 10^{13} \text{ Гц.}$$

Соответственно энергия фотонов порядка мЭв.

В комбинационном рассеянии мы имеем дело с фононами в центре зоны Бриллюэна (в силу закона сохранения импульса, волновой вектор для фононов будет мал). Для систем пониженной размерности наблюдается уменьшение частоты фонона. В силу закона дисперсии и квантового ограничения линия уширяется и сдвигается в сторону меньших частот.

##### Задача 2

Какой энергии соответствует сдвиг  $\Delta = 1 \text{ см}^{-1}$  в рамановском спектре?

Длина в обратных сантиметрах соответствует  $1/\lambda$ . Для длин волн из предыдущей задачи:

$$\lambda_1[\text{см}^{-1}] = \frac{10^7}{514.5 \text{ нм}} \approx 19436 \text{ см}^{-1},$$

$$\lambda_2''[\text{см}^{-1}] = \frac{10^7}{501.2 \text{ нм}} \approx 19952 \text{ см}^{-1},$$

$$\Delta \approx 516 \text{ см}^{-1},$$

$$\Delta = \frac{1}{\lambda_2''} - \frac{1}{\lambda_1} [\text{см}^{-1}].$$

$$\Delta[\text{Дж}] = \frac{hc}{10^{-2}} \left( \frac{1}{\lambda_2''[\text{см}]} - \frac{1}{\lambda_1[\text{см}]} \right) = 100hc \approx 1.986 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \Rightarrow$$

$$\Delta[D] \equiv \frac{1.986 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}}{1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}} = 0.124 \text{ мэВ}.$$

Это число встречалось нам и ранее:

$$E[\text{эВ}] = \frac{1240}{\lambda[\text{нм}]} = \frac{1240}{\lambda[\text{см}] \cdot 10^7} = 0.124 \text{ мэВ}.$$

### Квантовые нити. Классификация

Для квантовых нитей  $L_x, L_y \leq 100 \text{ нм}$ .

Классификация 1D структур

- Нанонити (нитевидные нанокристаллы)/нанотрубки:

$$L_z \gg L_x \approx L_y \quad (L_z \sim 100 \dots 1000 \times L_x)$$

- Наностержни:

$$L_z > L_x \approx L_y \quad (L_z \sim 10 \times L_x);$$

- Наноленты/нанопояса:

$$L_z \gg L_x > L_y.$$

## Методы получения и структура металлических и полупроводниковых нанонитей

### 1) *Пар-жидкость-кристалл*

Один из наиболее ранних методов формирования нанонитей – метод пар-жидкость-кристалл. Например, так можно осаждать кремний из газовой фазы в результате адсорбции каплями сплава  $Au - Si$  и кристаллизации  $Si$  за счет пересыщения капли. Для процесса необходимо наличие катализатора в виде благородного металла (золото или серебро).

На подложку наносят капли золота в виде упорядоченной структуры или хаотичных островков. В камере вокруг подложки находится газовая фаза. Кремний поступает из пара в каплю. Так, капля становится сплавом золота и кремния. У этого сплава низкая температура плавления ( $363\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Если подложку подогреть, то капля будет оставаться жидкой. Кристалл – то, что формируется под каплей в результате пересыщения раствора.

### 2) *Пар-кристалл*

Процесс роста оксида цинка на первых этапах похож на механизм пар-жидкость-кристалл. Из капель  $Au - Zn$  возможно формирование зародышей  $ZnO$ . Но дальнейший рост происходит по механизму пар-кристалл. Нанонити  $ZnO$  растут за счет внедрения  $Zn$  из газовой фазы непосредственно в поверхность нанонитей, минуя фазу жидкости.

### 3) *Металл-стимулированное химическое травление*

Методикой «сверху-вниз» является металл-стимулированное химическое травление. Нанонити вытравливаются из толстой пленки через шаблон в присутствии тех же катализаторов – золота и серебра.

### 4) *Анизотропное электро-химическое травление*

Есть методики, позволяющие получать структуры путем травления без использования маски: анизотропное электро-химическое травление. Например, возможно создание пористого кремния путем травления в растворе плавиковой кислоты под действием электрического тока.

### 5) *Реактивное ионное травление*

Еще одна методика роста нанонитей «сверху-вниз»: реактивное ионное травление. В этом случае также используют шаблон.

6) *Осаждение металлоорганических соединений из газовой фазы*: прекурсоры – металлоорганические соединения, в этом случае отсутствует высокий вакуум, происходит термическое разложение (пиролиз) прекурсоров.

### 7) *Шаблонное электроосаждение*

Кроме полупроводниковых нанонитей делают и металлические. Используется шаблонное электроосаждение. Заполнение пор металлом в результате реакции электроосаждения – восстановления ионов металла из раствора электролита на дне

каналов пористого электрода под действием электрического тока (электролиз). Это направление не так популярно, как выращивание полупроводниковых нанонитей.

#### 8) Травление с использованием бишаблона

Похоже на литографию с использованием микросфер. Травление осуществляется через малые промежутки в монослое белка ферритина (имеет железное ядро и некую белковую оболочку). Возможно стравить белковую оболочку, так на поверхности можно создать упорядоченную маску для травления.

Примеры материалов нанонитей: *Si, Ge, ZnO, InP, Ag, Co, Fe*.

Еще одним примером одномерных структур являются полупроводниковые квантовые кольца: *GaSb, GaAs, SiGe*.

#### Энергетический спектр и плотность энергетических состояний

В одномерных структурах есть ограничение по двум направлениям, в третьем направлении значения энергии будут непрерывными:

$$E_{n_x n_y} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}.$$

Полное число энергетических состояний:

$$N(E) = \frac{p_x}{\Delta p_x} = \left[ \Delta p \sim \frac{2\pi\hbar}{L} \right] = L_p(E) \frac{L_x}{2\pi\hbar},$$

$$E = \frac{p^2}{2m^*}, \quad p = \sqrt{2m^*E}, \quad L_x = L.$$

Длина импульсного пространства состояний с энергией меньше E:

$$L_p(E) = p = \sqrt{2m^*E}.$$

Плотность энергетических состояний:

$$g_1(E) = \frac{dn(E)}{dE} = \frac{1}{L} \frac{dN(E)}{dE} = \frac{\sqrt{m^*}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{E - E_1}} \sim \frac{1}{\sqrt{E}}$$

### Оптические свойства полупроводниковых нанонитей

- Умеренно выраженный КРЭ за счет пространственного ограничения носителей заряда в двух направлениях;
- Характерные пики в спектрах поглощения;
- Эффекты «пленения» света в массиве нанонитей;
- Люминесценция квантовых колец.

Спектры похожи на спектры поглощения квантовых точек. С уменьшением длины волны эффективность поглощения растет. Испускание света: тот же самый эффект, который наблюдался для кремниевых квантовых точек (люминесценция при комнатной температуре), будет наблюдаться и для нитей (с меньшей интенсивностью и при определенных диаметрах нитей).

Для нанонитей цинка так же наблюдаются экситонные пики, переходы с участием фононов. Такое поведение указывает на высокую степень кристалличности нанонитей  $ZnO$ .

### Применение нанонитей

Для нанонитей, в отличие от квантовых ям, двумерных и нульмерных структур, наблюдается эффект «пленения» света. Можно создавать полностью неотражающие подложки. Применения: сенсоры, фотодетекторы, солнечные элементы, фототермические преобразователи SERS и др. Фактически падающие фотоны проникают вглубь леса из нанонитей, претерпевают многократные преломления, поглощения, отражения, и в итоге полностью поглощаются поверхностью.

Нанонити можно использовать следующим образом: создавать внутри нанонити квантовую яму. На кончики нитей наносят другой материал, после чего происходит зарастивание. Такие системы используются для наблюдения эффектов на одиночных квантовых ямах.

### Квантовые кольца на основе $GaAs$

Возможно выращивание как одиночных колец, так и сдвоенных концентрических. Как и для любых квантоворазмерных объектов в спектре люминесценции можно наблюдать сдвиг максимума в сторону увеличения энергии порядка 200 мэВ.

## Лекция 11

## Низкоразмерные структуры на основе углерода. Фуллерены и графен

## Повторение материала прошлой лекции

*Задача. Подзоны размерного квантования*

Поясните качественную разницу в структуре подзон размерного квантования для 2D и 1D структур. Оцените отношение квантоворазмерных добавок к энергии носителей заряда в этих двух случаях?

Уровни размерного квантования появлялись, например, в случае одномерной потенциальной ямы с бесконечно высокими барьерами – движение ограничено в одном направлении. Подзоны появлялись, например, в многослойных структурах. Многослойность не обязательна, достаточно добавить координат – в одном направлении есть ограничение, в двух других нет (2D случай).

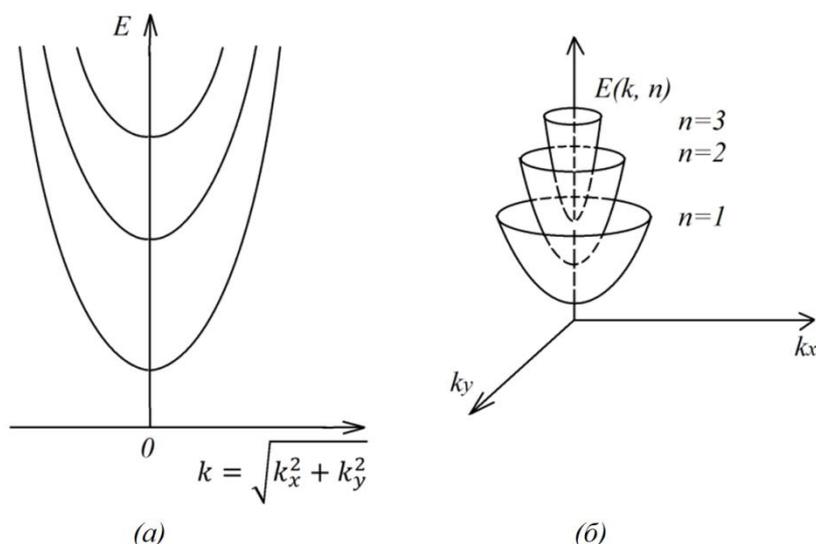


Рис. 11.1. Подзоны размерного квантования (а) 1D случай и (б) 2D случай.

Пусть есть два барьерных слоя, между которыми зажат слой толщиной порядка  $1 \div 10$  нм с локализованными электронами. В горизонтальных направлениях движение не ограничено. Подзоны размерного квантования можно изобразить как  $E(x)$  или  $E(k)$ . За счет того, что в одних направлениях уровни дискретны, а в других есть непрерывный спектр, формируются подзоны. В случае одного свободного направления получим набор парабол. (рис. 11.1 (а)). В рассматриваемой многослойной структуре

будут формироваться параболоиды вращения (рис. 11.1 (б)), сдвинутые друг относительно друга на энергии  $E_1, E_2, E_3 \dots$ . И то, и другое является подзонами.

В прошлый раз было показано сравнение энергий низкоразмерных структур, показывающее соответствующие запрещенные зоны. Наиболее ярко выраженный эффект наблюдался для квантовых точек (рис. 11.2). Вопрос в том, как соотносятся добавки к уровню запрещенной зоны. При подсчете энергии возникают квантовые числа. Чем больше координат, тем больше квантовых чисел.

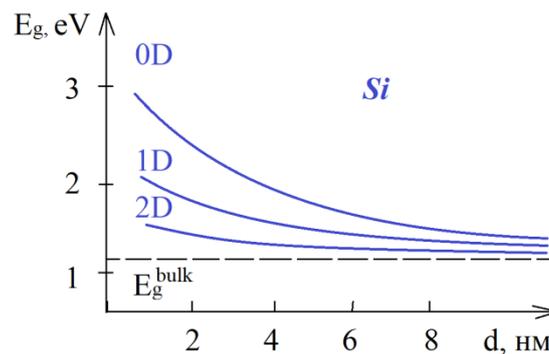


Рис. 11.2. Ширина запрещенной зоны для двумерного, одномерного, нольмерного кремния

$$E^{2D} = \frac{\hbar^2 n^2}{8m^*L^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m^*L^2} + \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m}$$

$$E^{1D} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n_x^2 + n_y^2)}{2m^*L^2} + \frac{p_z^2}{2m}$$

$$E_1^{2D} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*L^2}, \quad E_1^{1D} = 2E_1^{2D}.$$

В реальности отношение будет больше, около трех.

### Углеродные наноструктуры

Алмаз и графит аллотропные модификации – составлены из одного химического элемента, но обладают разными кристаллическими решетками. При выполнении определенных условий возможен переход от одной формы к другой.

**Алмаз** – самый твердый натуральный материал. Решетка является кубической гранецентрированной.

**Графит** – самая распространенная и термодинамически стабильная модификация углерода. Имеет гексогональную слоистую решетку.

#### **Классификация углеродных низкоразмерных соединений:**

- Алмаз;
- Фуллерен;
- Карбоновые нанотрубки;
- Графит;
- Графен;
- Квантовые точки.

#### **Фуллерены**

**Фуллерены** – сферические молекулярные кластеры  $C_n$  с числом  $n$  от 50 до 90 (замкнутые многогранные молекулы из трехкоординированных атомов  $C$ ). Фуллерены названы в честь изобретателя, математика, философа и архитектора Ричарда Бакминстера Фуллерена. Фуллерен  $C_{60}$  - структура из 20 шестиугольников и 15 пятиугольников – усеченный икосаэдр. Его диаметр примерно 0.7 нм.

#### **Методы синтеза:**

- Конденсация паров графита при абляции твердых образцов (1985);
- Сжигание графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия (1990, граммовые количества);
- Сжигание углеродов в пламени (промышленное количество).

Фуллерены позднее были обнаружены и в природе в некоторых образцах шунгитов Северной Карелии, в метеоритах и донных отложениях, образуются также при горении природного газа и разрядах молний.

**Правило изолированных пентагонов** (эмпирическое): наиболее стабильными (т.е. такими, которые удастся синтезировать, изолировать и идентифицировать при н.у.) являются те фуллерены. В которых нет смежных пентагонов, т.е. каждый пентагон

окружен пятью гексагонами и имеет общие ребра только с гексагонами – фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

Число полос в спектре ядерного магнитного резонанса равно числу эквивалентных атомов в молекуле фуллерена: для  $C_{60}$  - все атомы эквивалентны, что соответствует *высшей симметрии* (ранее не известной для молекул). Для менее симметричных структур в спектрах ЯРМ наблюдаются несколько линий.

После открытия фуллеренов начали синтезировать эндо- и экзоэдральные фуллерены. Кроме того существуют неуглеродные фуллерены: дихалькогениды переходных металлов  $MoS_2, WS_2$ .

**Фуллерит (тиснумит)** – молекулярный кристалл из фуллеренов – самый твердый кристалл. Фуллериты – кристаллы с гранцентрированной решеткой. Их получают путем объемной полимеризации углеродных молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при давлении более 10 ГПа и температуре более 1800 К. Фуллерены в фуллерите сохраняют свою структуру, а при полимеризации соединяются между собой прочными алмазоподобными связями. Фуллериты тверже алмаза: твердость фуллеритов ультратвердой модификации 150-300 ГПа (твердость алмаза – 70-150 ГПа).

### Оптические свойства фуллеренов

Энергетический зазор НОМО-LUMO – разница в энергиях между наивысшей занятой (НОМО) и низшей вакантной молекулярной орбиталью (LUMO). Для фуллерена  $C_{60}$  энергетический зазор НОМО-LUMO составляет 1.85 эВ.

Дипольно-разрешенный переход  $S_0 \rightarrow S_2$  составляет энергии 2.7 эВ. Возможны синглетные и триплетные состояния. Запрещены в дипольном приближении переходы между состояниями с одинаковой четностью. Поглощение и люминесценция на 1.85 эВ подавлены в силу запрета переходов  $S_0 \rightarrow S_1$  в дипольном приближении. Первый заметный пик в поглощении соответствует дипольно-разрешенному переходу  $S_0 \rightarrow S_2$  (энергия 2.7 эВ). Люминесценция сопровождается возбуждением колебательных состояний.

### Графен

**Графен** – двумерная аллотропная модификация углерода, первый известный истинно двумерный кристалл.

**Уникальные электронные свойства:** самая высокая подвижность электронов. Это самый прочный из известных материалов. Он также обладает высокой теплопроводностью и химической стабильностью.

#### Методы получения графена:

- Расщепление/экспляция слоев графита;
- Эпитаксиальный рост графена при нагреве слоев карбида кремния  $SiC$  за счет сублимации  $Si$ ;
- Сегрегация углерода на поверхности  $Ni/Co$ . При температуре выше  $650^\circ C$  атомы углерода осаждаются на никелевую подложку, при температуре выше  $800^\circ C$  они начинают диффундировать в объем никеля. При охлаждении образца кристаллическая решетка металла (вследствии термического сжатия) выдавливает аомы углерода на поверхность, где они формируют графитоподобную структуру, так как постоянная решетки никеля очень близка к постоянной решетки графита.
- Химическое осаждение из газовой фазы

#### Оптические свойства графена

Графен обладает гексагональной двумерной кристаллической решеткой. Есть определенные точки симметрии (**К точки зоны Бриллюэна**), в окрестности которых запрещенная зона равна нулю, а закон дисперсии линейен, то есть скорость не зависит от энергии:

$$E = v_F p = v_F \hbar k;$$

$$v_F \approx \frac{c}{300} \approx \frac{10^6 \text{ м}}{\text{с}}.$$

В силу линейности закона дисперсии вблизи К точек зоны Бриллюэна, электроны в графене являются заряженными безмассовыми частицами. То есть для описания поведения электронов необходимо использовать релятивистское уравнение Дирака вместо уравнения Шредингера.

Графен обладает уникальными свойствами:

1. Уникальность закона поглощения: поглощение однослойного графена не зависит от длины волны и пропорционально постоянной тонкой структуры:

$$1 - T = \pi \alpha = 2.3\%$$

2. Коэффициент пропускания зависит от количества слоев. Для  $N$  слоев:

$$T = 1 - N\pi\alpha.$$

Так, количество слоев графена можно оценивать по коэффициенту пропускания. Также возможна оценка с помощью рамановской спектроскопии. Относительная интенсивность  $G$  пика увеличивается с ростом числа слоев. Для каждого числа слоев (до пяти) форма 2D-полосы является уникальной и может использоваться для оценки числа слоев графена.

Существуют графеноподобные материалы:

- Германен;
- Силицен;
- Фосфорен;
- Станен;
- Борофен.

### Возможные применения графена

- Альтернативы электронике:
  - Баллистическая электроника;
  - Спинтроника;
  - Оптоэлектроника и наноплазмоника.
- Графен как проводник:
  - Почти прозрачные проводящие электроды и покрытия;
  - НЭМС (нанoeлектроmеханические системы);
  - Квантовые точки;
  - Суперконденсаторы;
  - Холодные катоды.
- Графен как конструкционный материал:
  - Графеновые мембраны;
  - Композитные материалы.
- Химические применения
  - Хранение водорода;
  - Газовые сенсоры.

## Лекция 12

### Низкоразмерные структуры на основе углерода. Нанотрубки и квантовые точки

#### Углеродные нанотрубки

*Углеродные нанотрубки и нанонити* – 1D модификации углерода, есть ограничение в двух направлениях, в одном носители заряда могут двигаться свободно.

Углеродные нанотрубки с диаметром 1-2 нм наиболее стабильные и распространенные. Их длина порядка 0.2 – 5 мкм. Возможны варианты многостенных нанотрубок: двуслойные (диаметр 2 – 25 нм, расстояние между стенками соответствует расстоянию между слоями в графите – 0.36 нм), трехслойные и так далее – их диаметр может превышать 100 нм.

В 1991 г. методом электронной микроскопии высокого разрешения Сумио Иидзума обнаружил новые углеродные наноструктуры – полые нанонити (первое наблюдение – *многослойные УНТ*). Подчеркивается родство с фуллеренами. Однако упоминания подобных объектов встречались и ранее (например, 1976 г.). В русскоязычной научной литературе упоминание о волоконных полых нанонитях диаметром порядка 1 нм появилось в 1992 г.

В 1993 г. независимо С. Иидзума и Т. Ичихаши, и Д. Бетюн открыли *одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ)*. Также подчеркивается родство с фуллеренами и отмечается, что нанотрубки могут быть как открытыми с концов, так и замыкающимися на концах полусферами. Если нанотрубка достаточно большого диаметра, то фуллерены можно поместить внутрь.

Многостенные нанотрубки не всегда представляют собой вложенные цилиндры. Они могут быть в виде свитка или даже разрозненных клочков (модель называется «папье-маше»). С точки зрения практических применений наиболее интересны одностенные нанотрубки.

#### Методы синтеза углеродных нанотрубок:

- Электродуговое испарение графитовых электродов в атмосфере гелия (наиболее распространенный способ):

Дуговой разряд возникает и «горит» в камере с охлаждаемыми водой стенками при давлении буферного газа (гелий или аргон) ~ 500 Торр.

Межэлектродное расстояние составляет 1 – 2 мм. Графитовый анод интенсивно испаряется, поставляя отдельные атомы углерода, из которых на катоде (и на охлажденных водой стенках камеры) формируются углеродные нанотрубки.

- Лазерное испарение;
- Каталитическое газофазное разложение углеводородов;
- Электролитический синтез.

Существует компания OCSiAl, занимающаяся промышленным синтезом углеродных нанотрубок. Компания производит 97% всех нанотрубок. Долгое время они искали потребителя этих нанотрубок (с 2013 по 2016), несмотря на то, что с момента открытия нанотрубок прошло достаточно много времени, хорошо были известны их уникальные свойства – способность улучшать свойства других материалов (при добавлении малого количества нанотрубок) – прочность, электропроводность, например.

### Структура нанотрубок

Структуру можно представить следующим образом: пусть есть лист графена – гексагональная структура из шестиугольников; выбираем на этой плоскости направление, задаем *хиральный вектор*:

$$C_h = na_1 + ma_2,$$

$n, m$  – *индексы хиральности*,  $a_1, a_2$  – базисные вектора решетки; начинаем сворачивать лист так, чтобы начало и конец вектора соединились, то есть ось нанотрубки будет перпендикулярна этому вектору. В зависимости от того, какой вектор мы выберем, получатся нанотрубки с разной структурой. Выделяют *зигзагообразные* или *креслообразные нанотрубки* (рис. 12.1), но в целом можно сворачивать по-разному. При  $m=0$  свертывание происходит по линии «зигзаг». При  $m=n$  свертывание происходит по линии «ковшик с ручкой» (или «подлокотник кресла»). Произвольный набор индексов хиральности дает произвольный край.

Альтернативный способ задания – хиральный угол:

$$\theta = \arctg \left[ \sqrt{3} \frac{m}{2n + m} \right].$$

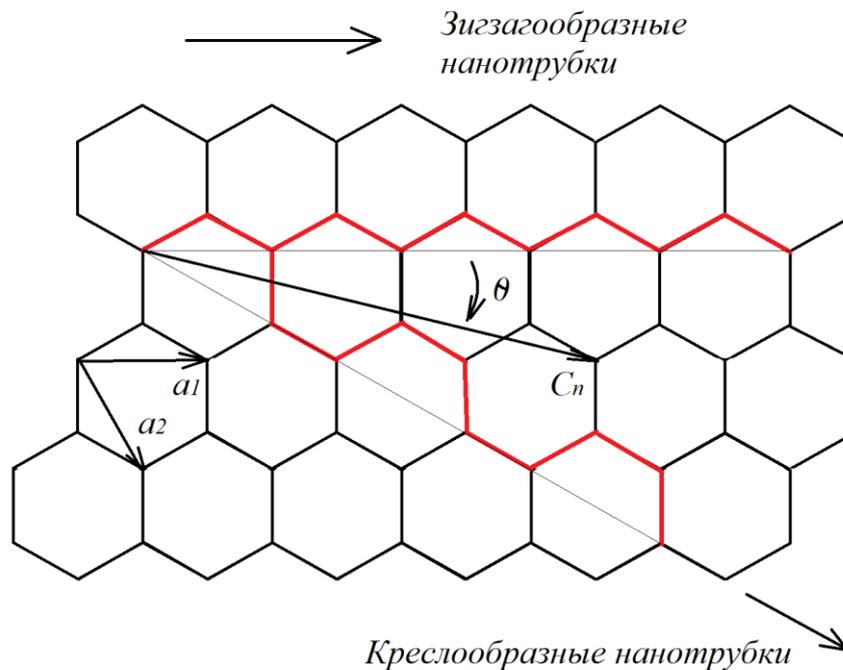


Рис. 12.1. Возможные края нанотрубок.

Зная индексы хиральности, можно определить диаметр однослойной углеродной нанотрубки:

$$D = \frac{|C_n|}{\pi} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n^2 + mn + m^2}.$$

#### **Задача. Минимальный диаметр ОУНТ**

Оцените минимальный диаметр ОУНТ. Длина базисных векторов  $a_0 = |a_1| = |a_2| = 0.2461$  нм.

$$D = \frac{|C_n|}{\pi} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n^2 + mn + m^2}.$$

4 «грани»: (4, 0), (2, 2), ...

$$D[(4, 0)] = \frac{4a_0}{\pi} \approx 0.3 \text{ нм},$$

$$D[(2, 2)] = \frac{2\sqrt{3}a_0}{\pi} \approx 0.27 \text{ нм.}$$

5 или 6 «граней»: (5, 0), (3, 3) - похоже на данные, наблюдаемые в эксперименте, но такие трубки не стабильны.

$$D[(5, 0)] = \frac{5a_0}{\pi} \approx 0.4 \text{ нм,}$$

$$D[(3, 3)] = \frac{3\sqrt{3}a_0}{\pi} \approx 0.41 \text{ нм.}$$

10 «граней»: (5, 5) – «футбольный мяч»

$$D[(5, 5)] = \frac{5\sqrt{3}a_0}{\pi} \approx 0.7 \text{ нм.}$$

Наиболее стабильная структура: 20 «граней», (10, 10)

$$D[(10, 10)] = \frac{10\sqrt{3}a_0}{\pi} \approx 1.36 \text{ нм.}$$

### **Задача. Площадь поверхности ОУНТ**

Какой площадью поверхности обладает ансамбль ОУНТ весом 1 грамм? Расстояние между ближайшими атомами углерода в нанотрубках  $a_{C-C} = 0.142 \text{ нм}$ , масса атома углерода  $m_C = 1.994 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$ . Площадь шестиугольника  $S_{\text{шестиугольника}} = \frac{3}{2}\sqrt{3}a^2$ .

Общее число атомов:

$$N = \frac{m}{m_C}, \quad m_{\text{шестиугольника}} = 6m_C, \quad \frac{m}{m_{\text{шестиугольника}}} = \frac{S}{S_{\text{шестиугольника}}}$$

$$= \frac{3}{2}\sqrt{3}a^2 \frac{10^{-3}}{6 \cdot 2 \cdot 10^{-26}} \approx \frac{10^{-18} \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{10^{-26}} = 4 \cdot 10^2 \text{ м}^2 -$$

Подход неверный, справедливо только для отдельных шестиугольников, но в рассматриваемом случае шестиугольники соседствуют, соприкасаются друг с другом гранями. Каждый атом принадлежит трем соседствующим ячейкам, то есть 6 нужно разделить на 3, и в элементарной ячейке остается 2 атома:

$$N_{\text{эл}} = 2 \Rightarrow$$

$$S = S_{\text{шестиугольника}} \frac{N}{N_{\text{эл}}} = \frac{3}{2} \sqrt{3} a^2 \frac{m}{2m_c} = 1300 \text{ м}^2.$$

Такие нанотрубки можно использовать для хранения водорода. За счет большой площади много молекул может адсорбироваться на поверхности, образуется плотная упаковка.

### Зонная структура и тип проводимости

Рассмотрим зонную структуру одностенных углеродных нанотрубок как наиболее простую и хорошо изученную. Нанотрубки могут обладать металлическими свойствами как графен (запрещенная зона отсутствует), а могут быть полупроводниковыми (есть запрещенная зона). Если представить зонную структуру в привычном виде в координатах энергия – волновой вектор, то металлические нанотрубки имеют дополнительную дисперсионную ветвь, повторяющую дисперсионную зависимость графена. Зонные структуры металлических и полупроводниковых нанотрубок представлены на рисунках 12.2 и 12.3 соответственно. Причем. Наличие запрещенной зоны определяется индексами хиральности.

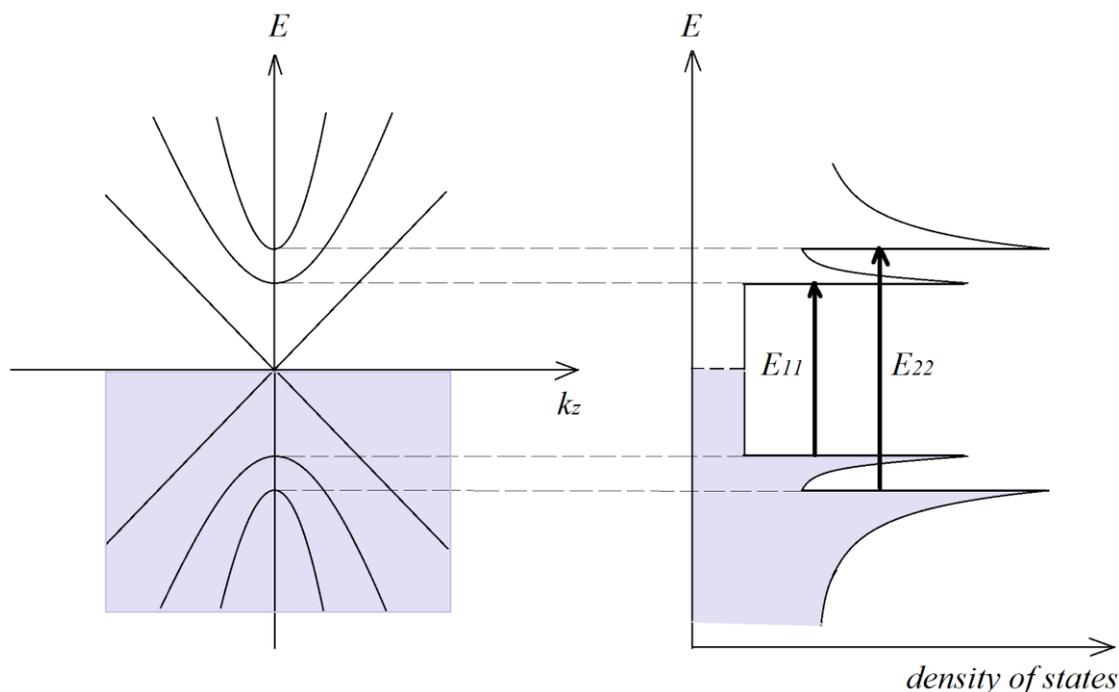


Рис. 12.2. Зонная структура металлических нанотрубок.

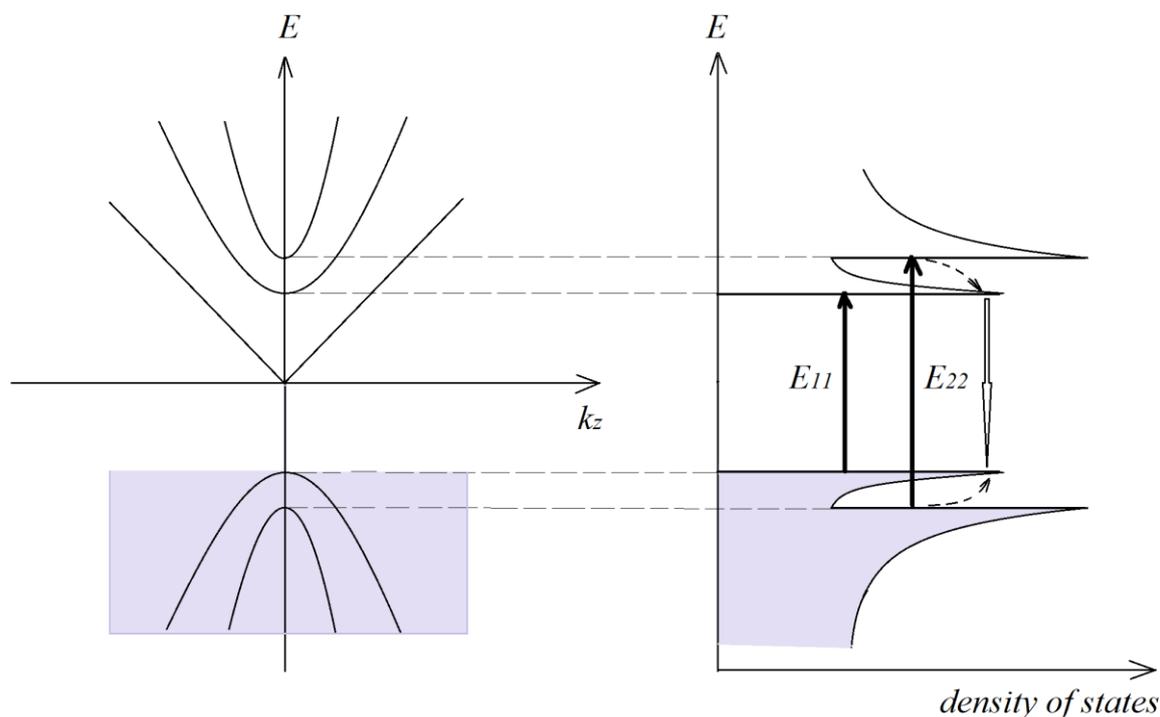


Рис. 12.3. Зонная структура полупроводниковых нанотрубок.

Острые пики в функции плотности состояний называются **особенностями (сингулярностями) Ван Хова**. Можно ожидать, что в сингулярностях за счет высокой плотности состояний будут наблюдаться пики в спектрах поглощения и люминесценции за счет высокой плотности состояний. В силу правил отбора разрешены переходы с уровней с одинаковыми номерами между зоной проводимости и валентной зоной.

Есть расчетные энергии основных переходов. Большинство нанотрубок – это полупроводники с шириной запрещенной зоны от 0.1 до 2 эВ. Расчетные энергии переходов между состояниями размерного квантования в полупроводниковых (s) и металлических (m) ОУНТ в зависимости от их диаметра представлены на **графике Катауры**. Наименьшей энергией будут обладать полупроводниковые переходы  $E_{11}^s$ , далее  $E_{22}^s$ . И только потом идут энергии для металлических нанотрубок.

Предсказать металлические или полупроводниковые свойства нанотрубок можно из индексов хиральности. Если  $n - m = 3k$  ( $k$  – целое число), то ОУНТ – металлы. Иначе – полупроводники.

- Креслообразные ( $m=n$ ) ОУНТ – металлы;

- Зигзагообразные  $(n, 0)$  ОУНТ: металлы при  $n=3k$  и полупроводники при  $n \neq 3k$ , ( $k$  – целое число).

В ансамбле одна треть ОУНТ – металлические, две трети – полупроводниковые. В процессе синтеза возникают и те и другие. Если это важно для последующих исследований, то трубки можно разделить методом гелевой хроматографии. С помощью определенных центров адсорбции происходит постепенное осаждение полупроводниковых нанотрубок, которые взаимодействуют с этими центрами, а невзаимодействующие металлические можно сепарировать.

### Оптические свойства углеродных нанотрубок

Выделяют некоторые полосы для переходов металлических и полупроводниковых трубок в ансамбле. На графике Катауры наблюдаются не гладкие кривые, а разброс точек. Это связано с разными диаметрами нанотрубок. Близкие по диаметру нанотрубки обладают существенно разными индексами.

Если в поглощении мы видим все переходы, то в люминисценции обычно мы видим переходы между двумя состояниями с меньшей энергией. Для одиночных нанотрубок пипки уже и совпадают с пиками ансамбля, но с небольшими сдвигами. Пики ансамбля уширяются за счет разброса диаметров нанотрубок. Также наблюдается квантовый размерный эффект. С уменьшением диаметров трубок спектр сдвигается в сторону меньших длин волн, соответственно больших энергий.

Качество исследуемых образцов оценивают с помощью спектров рамановского рассеяния. D-пик ассоциируется с дефектами в структуре нанотрубки. Больше дефектов в структуре – более интенсивный пик. Пик  $\sim 1582 \text{ см}^{-1}$  (G) относится к тангенциальным C-C валентным колебаниям. RMB пик соответствует радиальным колебаниям. Качество исследуемого образца часто оценивают с помощью сравнения интенсивностей D и G мод. Для образцов высокого качества отношение интенсивностей D/G не превышает нескольких процентов.

### Углеродные квантовые точки

Впервые обнаружены в 2004 г. в процессе очистки образцов ОУНТ в виде примеси «светящегося углерода».

#### *Свойства:*

- Нетоксичные;

- Люминесцирующие (с перестройкой по длине волны);
- Мало исследованы;
- Широкой спектр возможных применений:
  - Биомаркеры;
  - Сенсоры;
  - Оптоэлектроника;
  - Фотовольтаика;
  - И т.д.

***Классификация типов углеродных квантовых точек:***

- Графеновые (из 1-3 слоев);
- Графит или аморфный углерод;
- Полимерные с углеродным ядром.

***Методы синтеза:***

- Лазерная абляция графита;
- Пиролиз полимеров;
- Карбонизация углеводов;
- Электрохимическое разложение графита/графена.

Квантовые точки можно применять для биовизуализации. Были получены квантовые точки с разными размерами. Поглощение и люминесценция сдвигались друг относительно друга, изменялся цвет. Далее эти квантовые точки можно внедрять в биологические объекты и под действием УФ излучения наблюдать, где они накапливаются. Преимущество перед другими биомаркерами – биосовместимость, нетоксичность.

## Лекция 13

### Применение наноразмерных объектов в биологии, медицине и исследовательских методиках

#### Повторение материала прошлой лекции

#### Задача 1. Радиус экситона и постулаты Бора

Используя постулаты Бора для модели атома водорода, получите выражение для радиуса и энергии экситона в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ .

$$L = \hbar n = a_{ex} m v$$

Для упрощения задачи будем считать, что электрон вращается вокруг неподвижной дырки. Приведенная масса системы:

$$\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$$

Закон Кулона:

$$F = k \frac{e^2}{r^2} \Rightarrow$$

Закон Ньютона:

$$\mu \frac{v^2}{r} = k \frac{e^2}{r^2} \Rightarrow$$

$$\begin{cases} \mu v r = \hbar n \Rightarrow v = \frac{\hbar n}{\mu r} \\ \mu \frac{v^2}{r} = k \frac{e^2}{r^2} \end{cases} \Rightarrow \mu \frac{\hbar^2 n^2}{\mu^2 r^3} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \Rightarrow$$

$$r_n = \frac{\hbar^2 n^2}{\mu e^2} 4\pi\epsilon\epsilon_0 \Rightarrow r_1 = a_{ex} = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} 4\pi\epsilon\epsilon_0.$$

Энергия связи экситона:

$$E = \frac{\mu v^2}{2} - \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^2}{a_{ex}} \Rightarrow E = -\frac{1}{2} \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{1}{8} \frac{\mu e^4}{\epsilon^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}.$$

Сравним с формулами, выведенными для уравнения Шредингера:

$$-\frac{1}{\Psi(\mathbf{r})} \left[ \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \Psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{\varepsilon|\mathbf{r}|} \Psi(\mathbf{r}) \right] = E_n \Rightarrow$$

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \Psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{\varepsilon|\mathbf{r}|} \Psi(\mathbf{r}) = -E_n \Psi(\mathbf{r}) \Rightarrow$$

Энергия связи экситона:

$$E_n = -\frac{\mu e^2}{2\varepsilon^2 \hbar^2 n^2} = \left[ R_{ex} = \frac{\mu e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2} = \frac{e^2}{2\varepsilon a_{ex}} \right] = -\frac{R_{ex}}{n^2}.$$

Боровский радиус экситона:

$$a_{ex} = \frac{\varepsilon \hbar^2}{\mu e^2} = \frac{\varepsilon a_0 m_0}{\mu} \quad \left( a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} \approx 0.5 \text{ \AA} \right).$$

### Задача 2. Экситоны в сульфиде цинка

Оцените стабильность экситона в ZnS при комнатной температуре, если  $m_e^* = 0.28 m_0$ ,  $m_h^* = 0.5 m_0$ ,  $\varepsilon = 7.9$ .

$$E_1 = -\frac{1}{8} \frac{\mu e^4}{\varepsilon^2 \varepsilon_0^2 h^2}$$

$$\mu \approx 0.17 m_0, \varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}, h = 6.63 \cdot 10^{-34} \Rightarrow$$

$$E = \frac{1}{8} \frac{0.2 \cdot 10^{-31} (1.6)^4 \cdot (10^{-19})^4}{64 \cdot (8.85)^2 \cdot 10^{-24} \cdot (6.63)^2 \cdot 10^{-68}} = 6 \cdot 10^{-21} \approx 3.75 \cdot 10^{-2} \text{ эВ} = 37.5 \text{ мэВ}$$

$$kT [T = 300\text{K}] \approx 26 \text{ мэВ}.$$

Так, экситон стабилен при комнатной температуре.

### Наночастицы в биологии и медицине

- Фототермическая терапия;
- Доставка генов;
- Защита от ультрафиолета (добавление в солненчные крема);
- Диагностика рака;
- Доставка лекарств;

- Контрастное вещество.

Флуорофоры – вещества, которые светятся под воздействием света. Преимущества квантовых точек по сравнению с органическими красителями:

- Высокая яркость и фотостабильность КТ (по сравнению с органическими красителями);
- Узкий спектр флуоресценции и перестройка линии: более 10 различных цветов в зависимости от размера КТ;
- Широкий спектр поглощения => возбуждение различных КТ одним источником.

Наночастицы можно использовать как флуоресцентные маркеры для визуализации и адресного связывания посредством КТ. Основная функция – визуализация биологических объектов и процессов. Происходит непосредственное распределение КТ по объекту в соответствии с их размерами и свойствами (проникновение через мембраны клеток) и адресное связывание с нужными объектами (например, опухоль) при наличии на поверхности КТ распознающих молекул (антитела, пептиды, и т.п.).

### Наносенсоры на основе наночастиц

Применение квантовых точек в сенсорах основывается на эффекте резонансного переноса энергии по Фёрстеру (индуктивно резонансный перенос энергии). Это явление безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между соответствующими молекулами (донорами и акцепторами) с *перекрывающимися спектрами флуоресценции и поглощения*. Так можно возбуждать донор, подбирая длину волны излучения акцептора, попадающую в спектр поглощения донора. Далее возможны два варианта. Или возбужденная молекула испускает квант света. Или возможен безызлучательный процесс передачи кванта энергии соседнему акцептору.

Эффективность переноса зависит от расстояния между донорами и акцепторами как  $\frac{1}{r^6}$ . Процесс наблюдается при маленьких расстояниях между донором и акцептором (порядка 10 нм). Определение взаимного расположения молекул красителей, ДНК, белков и т.д. => спектроскопическая «рулетка», возможно оценивать концентрации, используя описанных эффект.

Примеры применения:

- КТ в роли диагностических маркеров аутоиммунных заболеваний:

Донор – КТ CdSe/ZnS (590 нм), акцептор – органический краситель AlexaFlour 633. Детектируется возбуждение красителя при наличии регистрируемых антител аутоиммунного заболевания (склеродерма).

- Использование КТ CdTe для расширения спектрального диапазона чувствительности молекул:  
Расширение спектральной чувствительности бактериородопсина, известного своей способностью использовать световую энергию для перекачки протонов через мембрану, за счет механизма резонансного переноса энергии по Фёрстеру.

### Свойства и применение золотых наночастиц

- Низкая токсичность;
- Биосовместимость;
- Легкость функционализации: универсальная платформа для нанобионических сборок – прикрепления олигонуклеотидов, антител и других белков;
- Усиление локального поля за счет плазмонных эффектов.

Например, металлические наночастицы можно использовать для фототермической, фотодинамической и сонодинамической терапии рака.

**Фототермическая терапия:** преобразование оптического излучения в тепло за счет эффекта поверхностного плазмонного резонанса => нагрев раковых клеток с накопленными золотыми наночастицами под действием инфракрасного излучения.

**Фотодинамическая терапия/сонодинамическая терапия:** активация светом/ультразвуком молекул-фотосенсибилизаторов (соносенсибилизаторов), химически связанных с наночастицей, с последующей их реакцией с кислородом внутри клетки с образованием активных форм кислорода, которые запускают апоптоз (программируемую клеточную смерть).

Пример: препарат «Ауролаз» - комбинированные наночастицы из кремния и золота раковиннообразной формы, обернутые в оболочку из ПЭГ (полиэтиленгликоль – растворимый в воде полимер) оптимизированные для преобразования световой энергии в тепло. Препарат прошел клинические испытания для фототермической терапии опухолей легких, головы, шеи.

**Оптоакустическая (фотоакустическая) визуализация:** поглощаемое импульсное лазерное излучение преобразуется в тепло, что приводит к

кратковременному термоупругому расширению и генерации ультразвукового излучения, регистрируемого детекторами (микрофонами). Величина ультразвукового излучения (то есть фотоакустического сигнала), которая пропорциональна локальному выделению энергии, выявляет физиологически специфический контраст оптического поглощения, связанного с физиологическими свойствами.

### Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия

Возможно поверхностное усиление рамановского отклика (гигантское комбинационное рассеяние) за счет использования структурированной металлической подложки или отдельных наночастиц. Фактор усиления  $\sim 10^4 - 10^{15} \Rightarrow$  превышение интенсивности и стабильности рамановского сигнала над сигналом флуоресценции для одиночных молекул красителя.

Особенности гигантского комбинационного рассеяния:

- Наблюдается для молекул, адсорбированных на поверхности металлических наночастиц или структурированной металлической подложки;
- Объясняется явлением поверхностного плазмонного резонанса – ГКР наблюдается при совпадении волны возбуждающего и рассеянного света с длиной волны плазмонного резонанса;
- Фактор усиления зависит от расстояния до наночастицы;
- Малые зазоры между наночастицами  $\sim 2 - 10$  нм – области гигантского усиления поля;
- ГКР позволяет детектировать молекулы в сверхмалых (фемтомолярных) концентрациях.

Применение ГКР:

- Научные исследования – детектирование сверхмалых концентраций молекул;
- Экология – обнаружение загрязняющих веществ;
- Криминалистика – детектирование взрывчатки, ядов и т.п.;
- Медицина – ранняя диагностика и лечение заболеваний;
- Экспресс-анализ продуктов питания – обнаружение токсинов, добавок и т.п.;
- Амино-силовая микроскопия – определение топологии поверхности за счет анализа рассеяния фокусированного пучка света колеблющейся нанонитью в рамках теории Ми  $\Rightarrow$  детектирование отдельных белков поверхности клеточной мембраны.

## Применение углеродных наноструктур

- Одно из применений «леса» из углеродных нанотрубок – *антиотражающие покрытия* (покрытия с очень низким коэффициентом отражения).
- Возможно изготавливать *излучатели на базе отдельных нанотрубок*.
- Еще одно интересное применение – мембраны из нанотрубок (липкая, проводящая, прозрачная). Размещенный на такой мембране объект можно лучше рассмотреть.



## Лекция 14

### Приборы и устройства на основе квантовых низкоразмерных структур

#### P-N переход

Есть контакт двух полупроводников. В одном больше концентрация электронов – легирован донорной примесью, отдающей электроны. Второй содержит мало электронов, поскольку легирован акцепторной примесью, содержит дырки (рис. 14.1).

В области контакта формируется область нескомпенсированного заряда. Если соприкоснувшиеся полупроводники оставить на продолжительное время, то система придет в равновесие. Уровень Ферми выровняется для левой и правой частей такой структуры (изначально уровни не совпадали). Потенциальный барьер останется, его можно увеличивать или уменьшать внешним полем, но в равновесии он сам формируется. Кроме того присутствует поле, обусловленное контактной разностью потенциалов. В области обменного заряда возникает разность потенциалов и поле, компенсирующее диффузию.

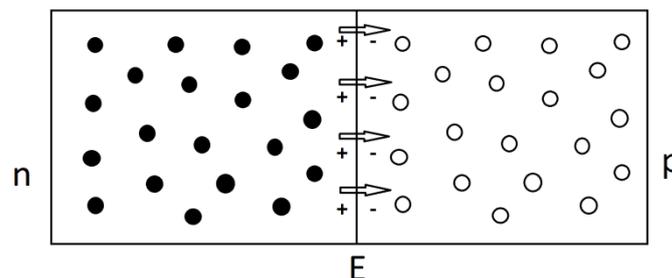


Рис.14.1. p-n переход.

Мы рассмотрели ситуацию в равновесии. Что будет, если прикладывать напряжение? Поле, обусловленное контактной разностью потенциалов можно или усилить, или ослабить. Возможно обратное (увеличение потенциального барьера) и прямое включение (уменьшение потенциального барьера). Уменьшение потенциального барьера способствует увеличению тока основных носителей.

P-N-переход обладает ярко выраженными вентильными свойствами: хорошо пропускает ток в прямом направлении и не пропускает ток в обратном, то есть обладает односторонней проводимостью (рис.14.2).

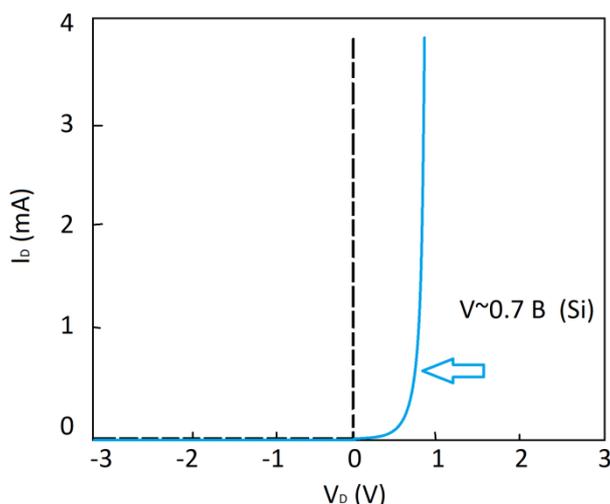


Рис.14.2. Вольт-амперная характеристика диода.

### Светодиоды на основе квантовых точек

**Светоизлучающий диод (светодиод)** – полупроводниковый прибор, преобразующий электрическую энергию в энергию оптического излучения на основе явлений инжекционной электролюминесценции. Длина волны излучения определяется шириной запрещенной зоны.

Для работы светодиода должен быть правильно приготовлен переход. Не каждый материал позволит получать свет. Необходимо подобрать материалы, желательно прямозонные (для большей эффективности перехода), вырастить слои p и n типов с минимальным количеством дефектов. Далее граница полупроводников p и n типа будет выступать источником излучения. Подключаем переход в прямом смещении, увеличиваем ток, при превышении порогового напряжения электроны начинают активно проникать в p-область, а дырки в n-область. В область перехода электроны и дырки оказываются близко друг к другу и начинают рекомбинировать, но энергии у них существенно разные, поэтому разница энергий высвечивается в виде фотонов.

До недавнего времени в области светодиодов на КТ лидировали кадмиевые точки. Рассмотрим пример светодиодов на квантовых точках типа ядро-оболочка CdSe/CdS. КТ используются в качестве активного слоя в многослойной структуре – помещают между p и n слоями. Принцип действия: излучательная рекомбинация носителей заряда, инжектированных в КТ. Такие КТ обеспечивают высокую квантовую эффективность (>20%), но есть проблема токсичности кадмия. Поэтому недавно были

заявлены квантовые точки InP/ZnSe/ZnS. Принцип действия аналогичен принципу действия светодиодов на кадмиевых КТ. Квантовая эффективность на уровне 21.4% - сравнима с эффективностью QLED с КТ на основе кадмия. Так, подобные точки являются перспективной заменой КТ CdSe/CdS в дисплеях. За счет изменения размеров КТ можно получать фотоны разной длины волны.

### Лазеры на квантовых ямах, квантовых точках и квантовых нитях

**Лазерный диод** – полупроводниковый лазер, построенный на базе диода. Принцип действия: возникновение инверсии населенностей в области р-п перехода при инжекции носителей заряда с последующим усилением излучения за счет вынужденных переходов.

**Лазер** – усиление света за счет вынужденного излучения, вынужденных переходов. До этого мы рассматривали излучение как спонтанные переходы, но если возбудить среду и дополнительно облучить квантом с подходящей энергией, а именно с энергией, близкой к исходной энергии возбуждения, то можно спровоцировать переход системы в изначальное состояние с испусканием кванта света, идентичного тому кванту, который это излучение спровоцировал. Наблюдается эффект цунами, некоторый каскадный процесс.

Типы лазеров:

- Газовые;
- Твердотельные;
- Полупроводниковые;
- Волоконные.

Основные элементы любого лазера: 1) активная среда, 2) резонатор – два зеркала (одно полностью отражает, другое выпускает часть излучения) (рис. 14.3). Светодиоду чтобы стать лазером не хватает резонатора. В качестве него можно использовать торцы полупроводников, между которыми находится активный слой.

Влияние эффекта размерного квантования на характеристики лазерных диодов позволяет снизить пороговую плотность тока лазера и ослабить температурную зависимость при понижении размерности активной области.

Преимущества лазеров на квантовых ямах:

- Более короткие длины волн излучения;
- Низкие пороговые токи генерации;

- Более слабая температурная зависимость (за счет уменьшения размерности электронного газа);
- Квантовые каскадные лазеры.

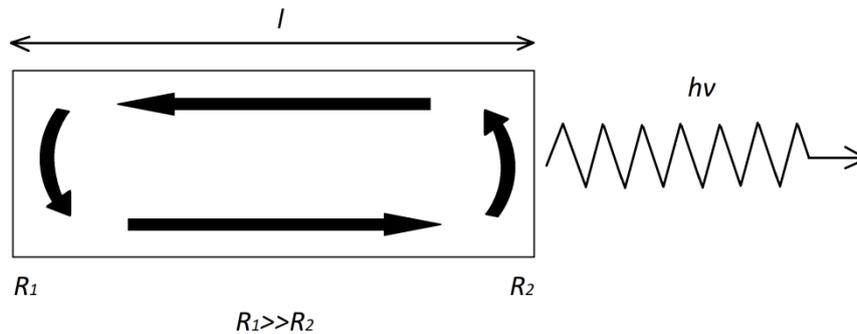


Рис.14.3. Схема лазера.

Преимущества лазеров на квантовых точках:

- Сверхвысокая температурная стабильность выходной мощности;
- Снижение пороговой плотности тока;
- Высокие значения выходной мощности, КПД (>50%) и квантовой эффективности (>95%).

Преимущества вертикально излучающих лазеров (ВИЛ) на квантовых точках:

- Пространственная локализация носителей в КТ;
- Повышение коэффициента усиления для активной области с малыми размерами;
- Сверхнизкое значение пороговой плотности тока.

Кроме того возможно создание лазеров на одиночных квантовых нитях, например на основе перовскитов.

### Фотодиоды и солнечные элементы

**Фотодиод** – p-n переход, на который подается обратное напряжение, а ток через структуру является функцией интенсивности света (преобразователь света в электричество).

**Солнечный элемент** – фотодиод, замкнутый на сопротивление нагрузки (преобразователь оптической мощности в электрическую). Основная характеристика –

отношение мощности, выделяемой на нагрузке к мощности, падающей на солнечный элемент.

В качестве примера солнечных элементов рассмотрим тандемные солнечные элементы на квантовых точках (сложные структуры соединенных p-n переходов). Идея в том, чтобы поглотить максимальное количество падающего солнечного излучения. Обычные солнечные элементы ограничены запрещенной зоной, которую не получится сильно изменить. Запрещенная зона будет определять потери энергии. В тандемном солнечном элементе происходит расширение спектра поглощения солнечного элемента за счет добавления слоев с КТ различного размера, и пропускающих длинноволновое излучение. То есть элементы позволяют повысить эффективность поглощения.

В качестве фотодиодов рассмотрим ИК фотодетекторы на основе переходов между уровнями размерного квантования.

Фотодетектор можно реализовать по трем схемам:

- Межзонное поглощение в узкозонном п/п;
- Примесное поглощение в широкозонном п/п;
- Внутризонные переходы в КЯ.

Особенности фотодетекторов на основе между квантово размерными уровнями:

- Фотопроводимость за счет возбуждения носителей заряда из слоев с размерным квантованием в состоянии над барьером и последующего дрейфа их во внешнем электрическом поле.
- Возможность управлять характеристиками прибора за счет изменения ширины и состава квантовых ям.

### **Задача. ИК фотодетектор на КЯ**

Оцените длину поглощения ИК фотодетектора, работающего на переходах между  $n=1$  и  $n=2$  электронными уровнями размерного квантования в КЯ GaAs/AlGaAs шириной 10 нм ( $\hbar \approx 6.6 \cdot 10^{-34}$  Дж · с).

| <i>Crystal</i> | $E_g$ (eV)<br>(0 K) | $E_g$ (eV)<br>(300 K) | $m_e^*$ | $m_{hh}^*$ | $m_{lh}^*$ | $m_{s0}^*$ |
|----------------|---------------------|-----------------------|---------|------------|------------|------------|
| <i>GaAs</i>    | 1.519               | 1.424                 | 0.067   | 0.5        | 0.08       | 0.15       |

Формула, описывающая уровни размерного квантования:

$$E_n = \frac{h^2}{8m^*L^2}n^2,$$

где  $L$  – характерный размер.

$$E_g^{QW} = E_g + \frac{h^2}{8m_e^*L^2}n^2 + \frac{h^2}{8m_{hh}^*L^2}n^2 \approx 1.45 \text{ эВ}$$

$$\Delta E_{1-2}^e = \frac{h^2}{8m_e^*L^2}2^2 - \frac{h^2}{8m_e^*L^2}1^2 = \frac{3h^2}{8m_e^*L^2} \approx 0.167 \text{ эВ} \Rightarrow$$

$$\lambda \approx 7.4 \text{ мкм.}$$

### Квантово-каскадный лазер

На переходах между уровнями размерного квантования можно сделать лазер.

Квантово-каскадный лазер - полупроводниковый лазер, излучающий в средней и дальней ИК области спектра за счет туннелирования электронов между соседними КЯ в сверхрешетке при приложении напряжения.

Длина волны испускаемого излучения определяется не шириной запрещенной зоны в активной области, как в обычном лазере, а геометрическими параметрами – толщиной потенциальных барьеров и шириной квантовых ям.

Применение:

- Широкий диапазон перестройки длин волн излучения, в т.ч. излучение в терагерцовом диапазоне;
- Спектроскопия газов, контроль выбросов в атмосферу;
- Медицинские применения: высокая проникающая способность (альтернатива рентгеновскому излучению);
- Системы безопасности.

### Спазер

**Spaser** – от Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation: усиление поверхностных плазмонов посредством вынужденного излучения.

Идея: компенсация сильного затухания, свойственного плазмонам, за счет усиления в активной среде, с передачей энергии возбуждения из активной среды в плазмонную моду и аккумуляцией плазмонов в ней.

Излучение спазера состоит из *локализованных поверхностных плазмонов*, которые могут быть сконцентрированы в нанометровом пространственном объеме, что делает возможным ближнепольное нелинейно-оптическое зондирование и создание нанолазера.

Спазер генерирует когерентные сильно локальные поля, которые могут эффективно возбуждать квантовые излучатели (атомы, молекулы, квантовые точки) в ближней зоне. Генерация носит характер вынужденного испускания в заданную плазмонную моду, когда свойства возникшего плазмона тождественны свойствам плазмонов данной моды, уже имевшихся на металлической поверхности.

Резонатор может быть кольцевым, в виде стержня, чаще всего используют сферические структуры. Например, поверхностные плазмоны возбуждаются в сферической серебряной оболочке, нанесенной на диэлектрическое ядро; квантовые точки, составляющие активную среду, покрывают поверхность оболочки, играющей роль резонатора спазера.

#### *Реализация нанолазера на основе спазера:*

- Основа – наночастицы (44 нм) из золотого ядра, покрытого оболочкой из кварца с внедренными молекулами красителя;
- Плазмонный резонанс для  $\lambda = 525$  нм;
- Возбуждение: импульсный лазер 488 нм;
- Стимулированное излучение: узкий пик для  $\lambda = 531$  нм вблизи плазмонного резонанса ( $\lambda = 520$  нм).



ФИЗИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА

*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ