

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Jan Valenta; Juraj Dian

Polovodičové kvantové tečky (Materiáloví inženýři ve světě kvantových kouzel)

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 42 (1997), No. 6, 293--301

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/138096>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1997

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Polovodičové kvantové tečky

Materiáloví inženýři ve světě kvantových kouzel

Jan Valenta a Juraj Dian, Praha

Začněme myšlenkovým pokusem:

Představme si, že jsme alchymisté jako ten, který „rozbíjel atomy“ ve filmu Císařův pekař a pekařův císař. Položme na kovadlinu nějaký polovodič a zkusme jej rozbít kladivem. Co se stane? Pokud by šlo třeba o temně červený krystal polovodiče selenidu kademnatého (CdSe), rozbili bychom ho na prášek. S rozštěpením atomů jistě nelze počítat, zkusme si však představit, že bychom dokázali udělat částičky o rozměrech pouhých několik nanometrů ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Ke svému úžasu bychom zjistili, že prášek začíná měnit barvu do oranžova a s dalším rozměňováním až do žluta. Naše oko by v mžiku postřehlo výrazné změny optického spektra krystalků polovodiče a náš „úspěch“ by nás jistě opravňoval k radosti nad „úspěšností transmutace“. Jak by si tuto „transmutaci“ vysvětloval alchymista z doby rudolfínské bez představ o vnitřní stavbě krystalu a o kvantové mechanice? Těžko říci.

My dnes, v době křemíkové, však víme — každý školák by to měl vědět — že **krystaly** jsou tvořeny pravidelně uspořádanými atomy pospojovanými elektromagnetickými silami, že základní strukturní motiv se v krystalu opakuje pěkně jeden vedle druhého často až do velikosti, kdy i pouhým okem vidíme tvar této strukturní jednotky — třeba krychličku kuchyňské soli (NaCl). Už ne každý ví, že elektron v takové struktuře může mít jen určité energie (být v určitém energetickém stavu) a že některé energie jsou pro elektrony zakázány. Materiály, v nichž se mohou některé elektrony pohybovat krystalem na velké vzdálenosti, např. pod vlivem elektrického pole nebo teplotního gradientu, nazýváme **kovy**; materiály, které tyto pohyblivé elektrony nemají a špatně vedou elektrický proud a teplo, nazýváme **izolanty**.

Mezi kovy a izolanty leží svými vlastnostmi **polovodiče**. V polovodičích mohou **valenční elektrony** (které vytvářejí krystalovou vazbu a jsou tedy **vázány** na periodicky uspořádané atomy) přijmout dodatečnou energii (např. interakcí s fotony nebo s tepelnými kmity mříže) a překonat energetickou bariéru (pás zakázaných energií) a stát se tak **vodivostními (pohyblivými) elektrony**. Vodivostní elektrony lze také do polovodiče dodat přidáním vhodných příměsí — donorů (tj. dárců) elektronů. Ukazuje se, že pohyb elektronů v periodickém prostředí krystalu je podobný pohybu volných částic ve vakuu. Uvolněné místo po valenčním elektronu se nazývá **díra**. Tato kvazičástice má opačný náboj než elektron, může se pohybovat krystalem a také se coulombicky vázat s volným elektronem a vytvářet tím tzv. **exciton**. Exciton se může pohybovat krystalem a přenášet excitační energii, ale jako celek je elektricky neutrální. Energetické

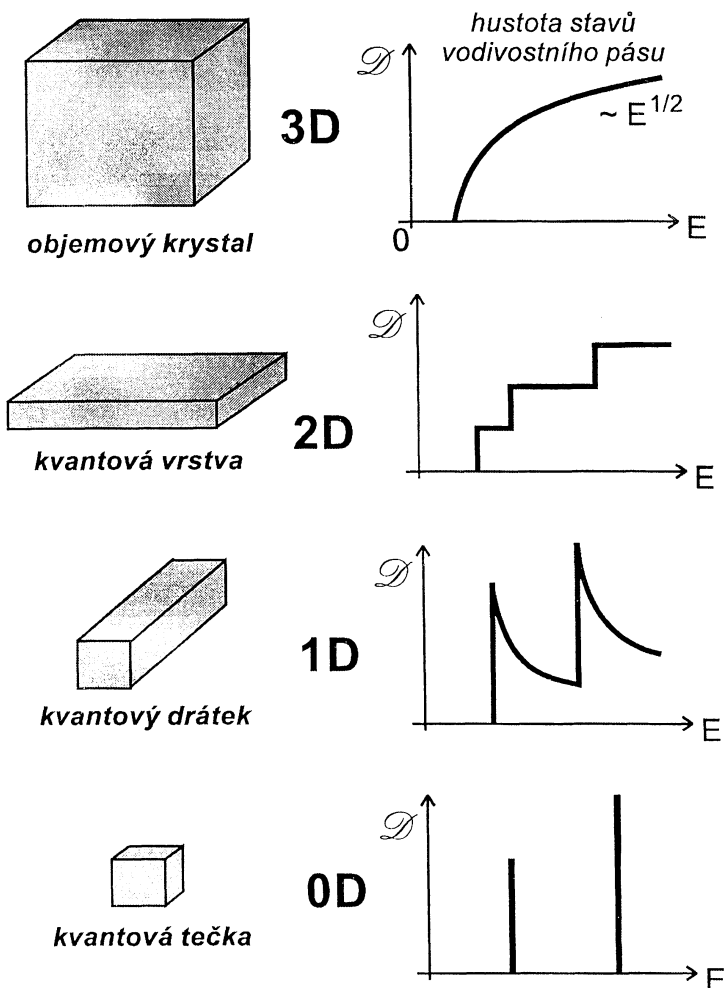
Dr. JAN VALENTA (1965), RNDr. JURAJ DIAN, CSc. (1961), katedra chemické fyziky a optiky, MFF UK Praha.

spektrum excitonu se podobá vodíkovému atomu, či spíše atomu pozitronia, kde jádro není tvořeno těžkým protonem, ale mnohem lehčím pozitronem. Z důvodu podstatně menší hmotnosti díry ve srovnání s protonem je také vazebná (nebo ionizační) energie excitonu asi 1000krát menší než u atomu vodíku ($13,6 \text{ eV} \approx 2 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ — tzv. Rydbergova konstanta). Díky tomu se exciton snadno rozpadá — ionizuje a často může být pozorován jen při velmi nízkých teplotách. Přesto hrají excitonové jevy v polovodičích významnou roli.

Vlastnosti makroskopických krystalů jsou dány jednoznačně jejich chemickým složením a krystalovou strukturou, případně jsou ještě ovlivněny příměsmi a poruchami pravidelného uspořádání. Pokud ale budeme **omezovat vnější rozměr krystalu**, zpozorujeme od určité kritické velikosti (několik desítek až stovek nanometrů) výrazné změny fyzikálních vlastností, které závisí na velikosti krystalu. A to je důvod zájmu o **nanostrukturní materiály**: unikátní možnost změnou velikosti a tvaru částečně ovládat vlastnosti materiálů a případně dosáhnout vlastností přirozeně se neobjevujících. Poprvé o tom spekuloval na veřejnosti Richard Feynman ve svém proslulém vystoupení na konferenci Americké fyzikální společnosti roku 1959. Řekl: „Jen stěží lze pochybovat o tom, že kdybychom měli jistou kontrolu nad uspořádáním věcí ve velmi malém měřítku, získali bychom materiály s mnohem širší paletou vlastností, než mohou přirozeně mít.“ Byla to velmi prorocká slova. Později se prokázalo, že změnou velikosti materiálu lze skutečně měnit jeho pevnost, plasticitu či barvu, např. nanometrové krystaly mědi mají pětikrát větší pevnost oproti normálnímu kovu nebo nanofázová keramika na rozdíl od běžné keramiky není křehká. Dnes už nalezneme nanometrové materiály v mnoha výrobcích kosmetikou počínaje a elektronikou konče. V tomto článku se ovšem budeme zabývat jen nanostrukturními polovodiči.

Nízkodimenzionální polovodičové struktury dělíme do tří základních skupin podle toho, v kolika směrech je velikost polovodiče snížena pod příslušnou kritickou hodnotu: dvourozměrné (2D) struktury mají omezený jeden rozměr — mluvíme o tzv. **kvantových vrstvách (quantum sheets, films)**, jednorozměrné (1D) struktury mají omezené dva rozměry — tzv. **kvantové drátky (quantum wires)** a nuladimenzionální (0D) „bezrozměrné“ struktury, které mají omezené všechny tři rozměry, se označují jako **kvantové tečky (quantum dots)**. Nejdůležitější charakteristikou, která se projevuje ve změnách fyzikálních vlastností nanokrystalů, je tzv. hustota stavů elektronů. Tato veličina udává počet elektronových stavů studovaného systému (krystal, kvantová vrstva, kvantový drátek, kvantová tečka), který připadá na malý interval energií mezi E a $E + dE$. Zatímco pro makroskopickou pevnou látku je typická téměř spojitá změna energie elektronu v obsazovaných pásech energií, snižováním rozměrů dochází k omezování povolených hodnot elektronové energie. Hustota stavů kvantových teček má podobně jako u atomů nebo molekul již diskrétní charakter. Na obr. 1 je srovnání hustot stavů elektronu ve valenčním pásu pro makroskopické a nízkodimenzionální polovodičové materiály.

Ideální polovodičová kvantová tečka by měla mít rozměry ve všech směrech menší než několik desítek nanometrů (podle typu materiálu), aby se projevil kvantový rozměrový jev, ale na druhé straně musí obsahovat dostatečný počet atomů (několik set), aby vnitřní krystalická struktura byla dobře definována (v zásadě by měla být

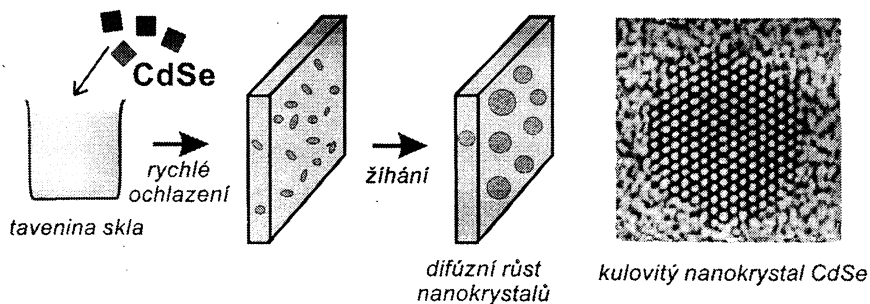


Obr. 1. Základní typy nízkodimenzionálních polovodičových struktur v porovnání s objemovým krystalem: 3D – objemový krystal, 2D – kvantová vrstva (tenká vrstva o tloušťce několika nm až desítek nm), 1D – kvantový drátek (struktura s makroskopickým rozměrem v jediném směru), 0D – kvantová tečka (struktura omezená ve všech směrech). V pravé části obrázku jsou hustoty stavů elektronu \mathcal{D} ve vodivostním pásu v závislosti na energii pro různé typy nízkodimenzionálních materiálů. (Poznámka: Polovodičové struktury jsou zde představeny pouze schematicky, ve skutečnosti jsou obvykle jednotlivé útvary pokryty polovodičem jiného složení (s jinými energetickými stavy) a často se opakují mnohokrát vedle sebe, případně jsou sdruženy do ještě mnohem komplikovanějších struktur.)

stejná jako v makroskopickém krystalu) a mohli jsme použít představu volných kvazičástic v periodickém potenciálu krystalu. Útvary menší než nanometr se nazývají **klastry** a popisujeme je jako velké molekuly.

Jak se dají polovodičové útvary s rozměry jednotek až desítek nanometrů vyrobit? Použitelných **technologií** je celá řada, zde uvedeme ty hlavní:

1. **Růst polovodičových nanokrystalů ve skleněné matrici** je nejstarší způsob přípravy, existuje totiž už několik století (obr. 2). Již tehdy lidé přišli na to, že skla lze hezky zabarvit přidáním malého množství vhodných minerálů. Později se začaly stejným způsobem vyrábět i barevné filtry. Fakt, že při tomto procesu vznikají ve skle rozptýlené nanokrystaly polovodiče, byl objeven teprve na začátku osmdesátých let našeho století. Od té doby byla metoda přípravy zdokonalena a umožňuje výrobu nanokrystalů definovaných rozměrů (nejčastěji jde o polovodiče se širokým pásem zakázaných energií: CdS, CdSe, CuCl a CuBr). Podobnými postupy se dají připravit nanokrystaly i v dalších matricích: v zeolitech, v porézním křemenu (SiO_2) atd.

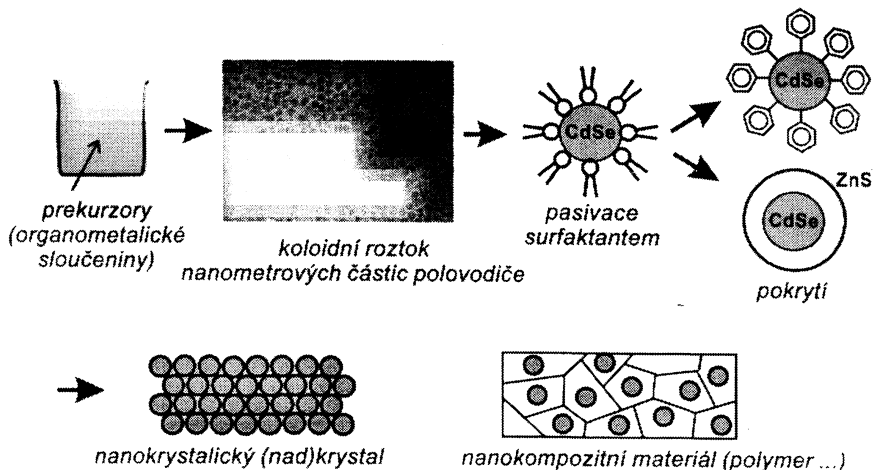


Obr. 2. Příprava polovodičových nanokrystalů ve skleněných matricích.

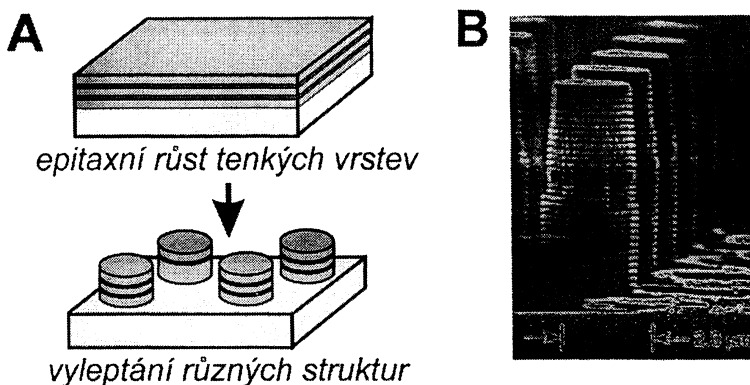
Polovodič je přidán do taveniny skla. Žiháním hotového skla dochází k difúznímu růstu kulovitých krystalků polovodiče. Střední velikost nanokrystalů závisí na době a teplotě žihání.

2. Druhou, dnes již klasickou metodou je **příprava nanokrystalů z koloidních roztoků** (fotografické emulze se stříbrnými halogenidy (především AgCl a AgBr) se připravují obdobně už více než sto let — rozměr krystalků v nich obsažených je však příliš velký, než aby mohly být považovány za nanokrystaly). Vhodným výběrem výchozích sloučenin lze připravit nanokrystaly (nejčastěji opět CdSe, CdS) definované velikosti, reakci zastavit a povrch krystalků pasivovat navázáním vhodných organických nebo anorganických sloučenin. Takové nanokrystaly lze uvolnit z roztoku a zabudovat do nějaké matrice, např. vodivého polymeru, nebo z nich vytvořit umělý „nadkrystal“ — krystal z nanokrystalů (obr. 3).

3. **Leptání dvourozměrných polovodičových struktur** pomocí nejnovějších litografických technik — litografie elektronovým nebo iontovým paprskem, jímž lze vydělit z vrstvy útvary s rozlišením desítek nanometrů (obr. 4). Tenké vrstvy různých polovodičů se dnes připravují ve vysoké kvalitě hlavně dvěma metodami: epitaxi z molekulárních svazků (MBE) a epitaxi chemickou reakcí par organokovových sloučenin (MOCVD nebo MOVPE). Epitaxe znamená růst vrstvy nějakého materiálu na vhodné podložce (substrátu), při kterém vznikající vrstva kopíruje krystalovou strukturu a orientaci podložky tím, že její atomy se navazují na atomy podložky. Nejlépe zvládnuté jsou tyto technologie pro polovodiče typu III-V, jako je GaAs, InP, AlAs a další.

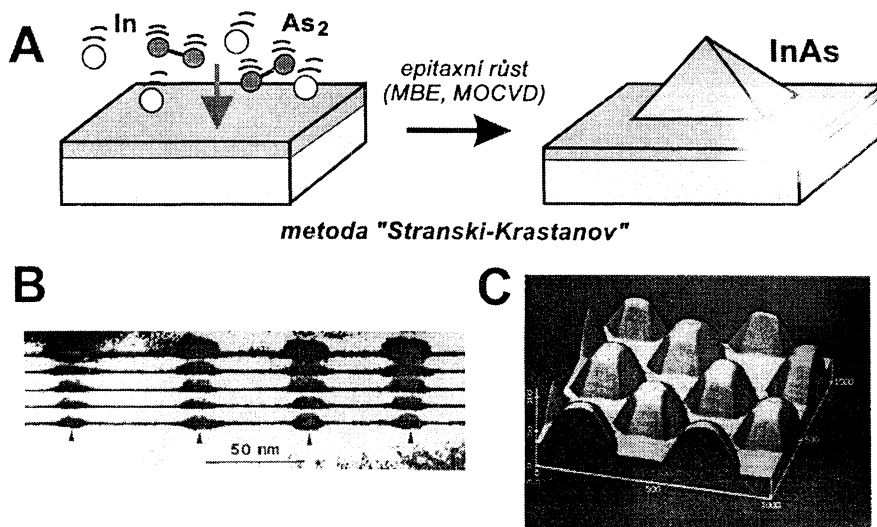


Obr. 3. Příprava polovodičových nanokrystalů z koloidních roztoků. Krystalky polovodiče vznikají reakcí vhodných výchozích sloučenin (prekurzorů) v roztoku. Reakci lze v žádaném okamžiku (při jisté velikosti nanokrystalů) zastavit pasivací povrchu nanokrystalů různými organickými nebo anorganickými sloučeninami. Po vyjmutí z roztoku lze vytvořit například „krytal nanokrystalů“ nebo kompozitní materiál s polymerem.



Obr. 4. Příprava nanokrystalů leptáním dvourozměrných polovodičových struktur. A – tenké polovodičové vrstvy (kvantové jámy) jsou vytvořeny epitaxním růstem na vhodné podložce. Omezení struktury ve zbývajících dvou rozměrech je dosaženo litografií elektronovým nebo iontovým paprskem. B – obrázek polovodičových laserů vyrobených z vrstev GaInAs a GaAlAs již popsanou metodou.

4. Poslední technologický postup, který si uvedeme, je *samovolný vznik nanokrystalů „zhroucením“ epitaxní vrstvy*. Byl objeven teprve před několika lety a jeho podstata je tato: jestliže vyrobíme tenkou epitaxní vrstvu polovodiče na podložce s podstatně odlišnou mřížkovou konstantou, vznikne v ní velké mechanické napětí (materiál je nucen přijmout nepřírozenou mřížkovou konstantu danou vzdáleností atomů substrátu). Důsledkem tohoto napětí je značná nestabilita vrstvy a za vhodných



Obr. 5. Samovolný vznik nanokrystalů zhroutením epitaxní vrstvy.

A – epitaxním růstem vytvořená vrstva polovodiče s velkým vnitřním pnutím za vhodných podmínek přechází (zhrouť se) do stabilnější podoby – ostrůvků pyramidálního tvaru. B – řez vzorkem, který obsahuje svise seřazené ostrůvky InAs oddělené vždy 36 atomárními vrstvami GaAs, zobrazený elektronovým mikroskopem. C – kvantové disky AlGaAs (pokryté 10 nm InGaAs) připravené epitaxi z organometalických sloučenin na podložce GaAs.

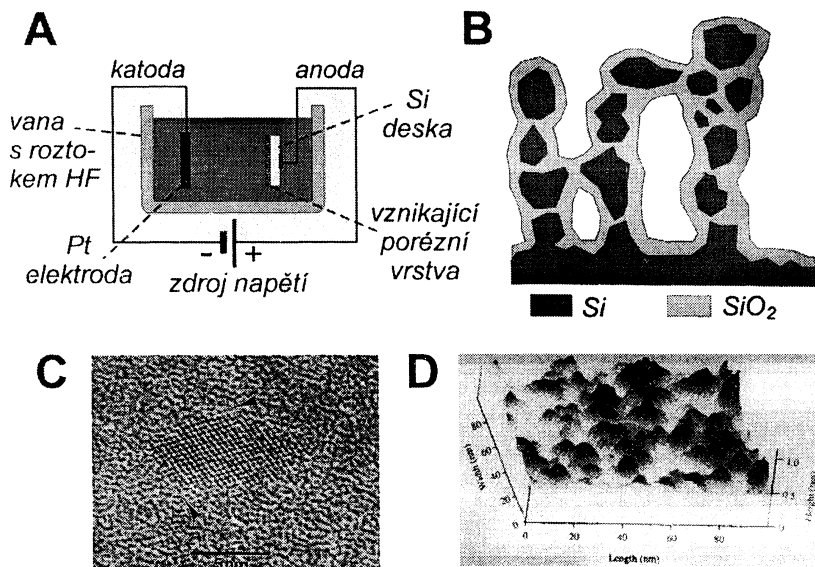
podmínek se vytvoří energeticky stabilnější uspořádání tím, že se vrstva zhroutí do malých ostrůvků pyramidálního tvaru (obr. 5).

Podívejme se nyní, čím jsou způsobeny změny vlastností prostorově redukovaných polovodičů. Jednou z hlavních příčin je *kvantový rozměrový jev*. Jde o kvantování energetických stavů částice uzavřené v jistém objemu potenciálovou bariérou – v každé základní učebnici kvantové mechaniky najdete řešení tohoto problému pod názvem částice v krabici – „particle in quantum box“. Teorie ukazuje, že částice uvězněná v poli omezujícího potenciálu může nabývat jen určitých hodnot celkové energie daných velikostí „vězení“ – podobně jako struna houslí nebo vzduch ve flétně může kmitat jen s určitou základní frekvencí a jejími násobky (vyšší harmonické), tak i částice musí svoji vlnovou funkci do krabice konstruktivně poskládat. Někdy se v této souvislosti mluví o umělých atomech – omezující potenciál zde představuje analogii coulombického potenciálu jádra atomu. Podstatné na kvantově rozměrovém jevu je to, že se zmenšováním rozměru, ve kterém je omezen pohyb částice, se zvyšuje celková energie částice. Toto zvýšení je nepřímo úměrné druhé mocnině charakteristického rozměru nanokrystalu (poloměru nanokrystalu v případě kulovitého tvaru, velikosti hrany v případě krychle atp.).

Druhou vlastností nanokrystalů, která významně ovlivňuje jejich fyzikální vlastnosti, je jejich *velký relativní povrch* (poměr povrchu vzhledem k jejich objemu). Zde je namístě si položit otázku: Jak ovlivňuje velký počet povrchových atomů nanokrystalů jejich vnitřní strukturu? Je možné vytvořit nanokrystal s vnitřní

krystalovou strukturou, která se nevyskytuje u makroskopických krystalů? Pokud bychom chtěli dát úplnou odpověď na tyto otázky, potřebovali bychom znát všechny typy fázových přechodů v nanokrystalech (s tím, že pojem fázového přechodu je rozumně definován pouze pro makroskopickou fázi). Zde se omezíme pouze na nejpodrobněji prozkoumaný typ fázového přechodu v polovodičových nízkodimenzionálních strukturách — tání. Bylo pozorováno, že s poklesem rozměru nanokrystalů se teplota tání snižuje. Pro představu velikosti této změny si zde uvedeme příklad teploty tání nanokrystalů CdS. Teplota tání normálního krystalického CdS je přibližně 1600 °C. Zmenšováním velikosti nanokrystalů k hodnotě 1 nm se teplota tání materiálu snižuje postupně až na hodnotu 400 °C — celkové snížení činí zhruba 1200 °C! Vysvětlení tohoto jevu spočívá v tom, že celkovou energii nanokrystalu významně ovlivňuje počet atomů, které se nacházejí na povrchu nanokrystalu. V pevné fázi způsobuje pevná geometrie schodovité povrchy s energeticky náročnými polohami atomů v hranách a rozích krystalu. Tato povrchová energie přispívá k celkové energii nanokrystalu, a to tím více, čím větší je relativní počet atomů nacházejících se na povrchu nanokrystalu (tj. čím menší je rozměr nanokrystalu). Pro vysvětlení pozorovaného poklesu teploty tání je rozhodující skutečnost, že povrchová energie je vždy nižší v kapalném než v pevném stavu (v kapalném stavu se atomy na povrchu pohybují takovým způsobem, aby minimalizovaly velikost povrchu a energeticky nevýhodné povrchové interakce). Bezprostřední hnací síla tání (daná tzv. volnou energií procesu) je tedy určena mírou poklesu povrchové energie a roste se zmenšováním rozměru nanokrystalů. Snížení teploty tání nanokrystalických materiálů má velké technologické uplatnění zejména v souvislosti se sintrováním (spékáním) keramik a kovů — výrazně se snižuje teplota technologického procesu a vedle úspory energie získáváme materiály s pravidelnější vnitřní strukturou.

Výzkum polovodičových nanokrystalů probíhá intenzivně od konce osmdesátých let, tedy poměrně krátkou dobu. Bylo získáno již mnoho poznatků o jejich energetické struktuře, o optických a elektronických vlastnostech, ale zdaleka ještě nebyly zodpovězeny všechny otázky. Mezi zajímavé problémy — jak pro experimentátory, tak i pro teoretiky — patří kromě již zmíněného vlivu povrchových stavů na vlastnosti nanokrystalů: změny interakce elementárních excitací nanokrystalu (elektron-děrových párů) s kmity krystalové mříže (fonony), velmi rychlé děje při relaxaci excitovaných stavů nanokrystalů (studované pomocí femtosekundových laserů), změny nelineárních optických vlastností s velikostí nanokrystalu či otázka stimulované emise a další. Důležité je také zdokonalit současné technologie přípravy a rozšířit jejich použitelnost na více polovodičových materiálů. To souvisí úzce s **aplikačními možnostmi polovodičových kvantových teček**. Především se počítá s využitím kvantových teček ke konstrukci zajímavých elektronických a optoelektronických součástek. Už existují první svítící diody a polovodičové lasery, které slibují podstatné zvýšení účinnosti a snížení prahového proudu (jeho vysoká hodnota omezuje životnost součástky). Zatím se pro tyto účely nejvíce využívají a zkoumají polovodiče typu III-V a II-VI, ale velká snaha směřuje na využití nanostruktur křemíku (hlavního materiálu mikroelektroniky, který však kvůli své energetické struktuře nemůže být účinným emitorem světla)



Obr. 6. A – příprava porézního křemíku anodickým leptáním krystalické křemíkové destičky v roztoku kyseliny fluorovodíkové. B – schematická představa o stavbě vrstvy porézního křemíku se zoxidovaným povrchem (SiO_2). C – křemíkový nanokrystal obklopený oxidem (obrázek porézního křemíku získaný transmisním elektronovým mikroskopem). D – povrch porézního křemíku zobrazený AFM mikroskopem.

v optoelektronických součástkách, které by se pak daly snadno integrovat na výkonné křemíkové čipy.

Nakonec se zmíníme o **porézním křemíku**, který vyvolal velké naděje na dosažení elektroniky založené výlučně na křemíkové materiálové bázi — „silicon based electronics“. Vše začalo v roce 1990 článkem, v němž britský fyzik L. T. Canham informoval, že pozoroval silnou červenou luminiscenci elektrochemicky leptaného křemíku při buzení ultrafialovým světlem, a to dokonce za pokojové teploty. Byla to senzace — krystalický křemík normálně svítí velmi slabě v infračervené části spektra a pouze za velmi nízkých teplot. Do výzkumu porézního křemíku se pustili vědci po celém světě — i tam, kde neměli k dispozici náročné technologie. Příprava porézního křemíku je velmi jednoduchá (obr. 6): destička křemíku, s kontaktem zapojeným na kladný pól zdroje stejnosměrného proudu, se ponoří do roztoku kyseliny fluorovodíkové s přídavkem etanolu naproti platinové elektrodě zapojené na záporný pól zdroje. Při aplikaci vhodného proudu po dobu několika minut se na povrchu křemíku vytvoří naleptaná vrstvička neobvyklých vlastností. Velká závislost vlastností porézního křemíku na podmínkách přípravy a následné manipulaci způsobily značné rozdíly v experimentálních výsledcích různých laboratoří a trvalo řadu let, než se podařilo získat seriózní poznatky o tomto materiálu. Mikroskopické studium ukázalo, že porézní křemík má velmi členitou —

houbovitou — strukturu, že je složený z nepravidelných kousků krystalického křemíku vzájemně pospojovaných. Z různých teorií (včetně kvantového rozměrového jevu), které vysvětlovaly změny optických vlastností křemíku leptáním, se nakonec ukázala nejpravděpodobnější ta, která tvrdí, že absorpce světla probíhá v nanometrových částech křemíku, ale za emisi odpovídají lokalizované povrchové stavy (jejich podstata však není zatím přesně stanovena). Stav povrchu porézního křemíku zásadně mění jeho fyzikální vlastnosti a tyto změny vedou k nestálosti materiálu. Díky této nestálosti zájem o porézní křemík trochu opadá, ale jeho zásluha o zvýšení zájmu o jiné křemíkové nanostruktury je veliká.

Příklad porézního křemíku a nízkodimenzionálních polovodičových struktur vůbec dokládá, že i v době, kdy ve fyzice vládou drahé a složité přístroje a superrychlé počítače, lze dosáhnout objevu zásadního významu (objevu, který vlastně založil nové odvětví materiálového výzkumu) velmi skromnými prostředky. Důvtip, nápad a šikovné ruce mají ve fyzice stále své uplatnění.

L i t e r a t u r a

- [1] M. A. KASTNER: *Umělé atomy*. Čs. časopis pro fyziku 43 (1993), 290 (přeloženo z Physics Today, leden 1993, 24).
- [2] J. VALENTA, I. PELANT, E. HULICIUS, J. PANGRÁC a S. BANÁŠ: *Kvantová houba? Tajemství luminescence porézního křemíku*. Vesmír 5 (1994), 282.
- [3] M. A. REED: *Quantum Dots*. Scientific American, January 1993, 98.
- [4] A. P. ALIVISATOS: *Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals*. J. Phys. Chem. 100 (1996), 13 226.
- [5] R. W. SIEGEL: *Creating Nanophase Materials*. Scientific American, December 1996, 42.
- [6] S. FAFARD: *Quantum Dots Promise a New Dimension for Semiconductor Lasers*. Photonics Spectra, May 1997, 160.
- [7] G. FASOL: *Semiconductor Lasers: Fast, Cheap and Very Bright*. Science 275 (1997), 941.
- [8] L. KOUWENHOVEN: *Coupled Quantum Dots as Artificial Molecules*. Science 268 (1995), 1440.