

01

Термодинамика взаимодействия примесных атомов с системой квантовых точек

© В.В. Светухин, С.В. Булярский, Д.В. Санчищин

Ульяновский государственный университет
E-mail: dv_san@sv.uven.ru

Поступило в Редакцию 19 июня 2003 г.
В окончательной редакции 5 сентября 2003 г.

Методом минимизации свободной энергии Гиббса проводится термодинамическое рассмотрение процесса растворимости примесных атомов в системе квантовых точек. Найдены критерии, при которых возможно эффективное введение в квантовые точки одиночного атома примеси.

В последнее время интенсивно развивается новый подход к управлению свойствами полупроводников, основанных на формировании в полупроводниковой матрице наноразмерных кластеров — квантовых точек (КТ) [1]. Большие перспективы открывает возможность введения в КТ одиночного атома примеси. Данная задача представляет интерес как для современной оптоэлектроники, так и для одноэлектронных приборов, которые могут найти применение в квантовом компьютере [2].

Проведем термодинамическое рассмотрение задачи о растворимости атомов в системе КТ. Для анализа будем использовать метод минимизации свободной энергии Гиббса, развитый в работе [3–5]. В качестве рассматриваемой системы возьмем полупроводниковую или диэлектрическую матрицу, содержащую N_{QD} квантовых точек одинакового размера. Будем считать, что в рассматриваемом нами температурном интервале квантовые точки остаются стабильными и сохраняют свой размер. Пусть в результате каких-либо технологических процессов в матрицу кристалла введены атомы примеси, которые могут растворяться в квантовых точках.

Будем считать, что равновесное заполнение квантовых ям соответствует минимуму свободной энергии Гиббса системы, которую

представим в следующем виде:

$$G = G_0 + \sum_{m=0} g_m N_m - kT \ln W, \quad (1)$$

где G_0 — свободная энергия матрицы кристалла с квантовыми точками (данную величину будем считать постоянной); g_m — изменение свободной энергии при переходе m атомов примеси из матрицы в квантовую точку (за начало отсчета энергии атомов примеси возьмем энергию атомов в матрице кристалла); последнее слагаемое в уравнении (1) представляет собой конфигурационную энтропию системы [5].

Число микросостояний системы, с помощью которых реализуется макроскопическое состояние, выражается соотношением:

$$W = \frac{C!}{C_1! \prod_{m=0} (m!)^{N_m}} \frac{N!}{(N - C_1)!} \prod_{m=0} \left(\frac{\tilde{N}!}{(\tilde{N} - m)!} \right)^{N_m} \frac{N_{QD}!}{\prod_{m=0} N_m!}, \quad (2)$$

где C — общая концентрация примеси в кристалле с КТ; C_1 — концентрация примеси в матрице кристалла; N_m — концентрация КТ, содержащих m атомов примеси; N — число мест для атомов примеси в единице объема матрицы кристалла; \tilde{N} — число мест для атомов примеси в КТ; N_{QD} — общее число КТ в единице объема кристалла.

Первые три произведения в правой части равенства (2) определяют число способов, с помощью которых можно разместить C атомов по матрице кристалла и по квантовым точкам. Последнее произведение в (2) учитывает статистическую тождественность квантовых точек с одинаковым числом атомов примеси.

Рассматриваемую нами систему будем считать замкнутой, поэтому при минимизации свободной энергии необходимо учитывать закон сохранения числа атомов примеси и общего числа КТ:

$$\varphi_1 = C - C_1 - \sum_{m=0} m N_m = 0, \quad (3)$$

$$\varphi_2 = N_{QD} - \sum_{m=0} N_m = 0. \quad (4)$$

Методом неопределенных множителей Лагранжа можно получить следующие выражения:

$$C_1 = (N - C_1) \exp \left\{ \frac{\lambda_1}{kT} \right\} \approx N \exp \left\{ \frac{\lambda_1}{kT} \right\}, \quad (5)$$

$$N_m = \frac{\tilde{N}!}{m!(\tilde{N} - m)!} \exp \left\{ -\frac{g_m}{kT} \right\} \exp \left\{ \frac{\lambda_1 m}{kT} \right\} \exp \left\{ \frac{\lambda_2}{kT} \right\}. \quad (6)$$

В дальнейшем будем использовать приближение $\tilde{N}!/(\tilde{N} - m)! \approx (\tilde{N})^m$.

Число мест для атома примеси в КТ связано с ее радиусом соотношением: $\tilde{N} = (R/a)^3$. Величина a близка к периоду решетки КТ и связана с объемом, приходящимся на одно место в решетке КТ, соотношением: $v = 4\pi a^3/3$.

Используя соотношения (4), (5), можно получить из (6) концентрацию квантовых точек, содержащих m атомов примеси:

$$N_m = \frac{N_{QD}}{Zm!} \left(\frac{R}{a} \right)^{3m} \left(\frac{C_1}{N} \right)^m \exp \left\{ -\frac{g_m}{kT} \right\}, \quad (7)$$

где

$$Z = \sum_{m=0} \frac{1}{m!} \left(\frac{R}{a} \right)^{3m} \left(\frac{C_1}{N} \right)^m \exp \left\{ -\frac{g_m}{kT} \right\}.$$

Можно сделать предположение, что количество атомов примеси, находящихся в квантовых точках, много меньше количества атомов примеси, находящихся в матрице, тогда справедливо приближение $C \approx C_1$.

Для случая, когда атомы примеси, находясь в КТ, являются нейтральными, изменение свободной энергии при переходе m атомов сорта X из матрицы кристалла A в квантовую точку кристалла B можно представить в следующем виде:

$$g_m = gm = (h - sT)m = ((H_X^A - H_X^B + U_S) - (S_X^A - S_X^B)T)m, \quad (8)$$

где H_X^A , H_X^B (S_X^A , S_X^B) — изменение энтальпии (колебательной энтропии) при переходе атома сорта X из кристалла X в кристалл A и B соответственно [6], U_S — энергия взаимодействия атома примеси с упругими напряжениями в КТ.

Изменение колебательной энтропии атома примеси при переходе из матрицы кристалла A в квантовую точку B можно оценить с помощью следующего соотношения [7]:

$$S_X^A = 3k \ln \frac{T_A \theta_X}{T_X \theta_A}, \quad S_X^A - S_X^B = 3k \ln \frac{T_A \theta_B}{T_B \theta_A}, \quad (9)$$

где T_A , T_B , T_X — температуры плавления, θ_A , θ_B , θ_X — температуры Дебая для кристаллов A , B и X соответственно.

Для практики интересны условия, при которых в КТ будет находиться один атом примеси. Данная ситуация соответствует условиям: $N_1 > N_0$, $N_1 > N_2$. В соответствии с этим требованием из (7) можно получить критерий, при котором в квантовой точке будет находиться один нейтральный атом примеси:

$$1 < \left(\frac{R}{a}\right)^3 \left(\frac{C}{N}\right) \exp\left\{-\frac{g}{kT}\right\} < 2. \quad (10)$$

Если размер КТ небольшой, то для выполнения условия (10) необходимо, чтобы величина g была меньше нуля, т.е. процесс перехода из матрицы в КТ был энергетически выгодным.

Диапазон (10) достаточно узкий, поэтому технологически реализовать ситуацию, когда в квантовых точках преимущественно будет находиться только по одному атому нейтральной примеси, достаточно сложно.

Ситуация изменяется, когда атомы примеси, находясь в КТ, являются заряженными. В этом случае возможно возникновение эффекта, связанного с кулоновской блокадой каждого следующего после первого введенного в КТ атома. Будем считать, что вероятность введения третьего атома в КТ мала, тогда

$$N_0 = \frac{N_{QD}}{Z_C}; \quad N_1 = \frac{N_{QD}}{Z_C} \left(\frac{R}{a}\right)^3 \left(\frac{C}{N}\right) \exp\left\{-\frac{g}{kT}\right\};$$

$$N_2 = \frac{N_{QD}}{2Z_C} \left(\frac{R}{a}\right)^6 \left(\frac{C}{N}\right)^2 \exp\left\{-\frac{2g + U_C}{kT}\right\}, \quad (11)$$

где

$$Z_C = 1 + \left(\frac{R}{a}\right)^3 \left(\frac{C}{N}\right) \exp\left\{-\frac{g}{kT}\right\} + \frac{1}{2} \left(\frac{R}{a}\right)^6 \left(\frac{C}{N}\right)^2 \exp\left\{-\frac{2g + U_C}{kT}\right\}.$$

В выражении (11) U_C — энергия кулоновского отталкивания двух заряженных частиц в КТ.

Кулоновская блокада второго атома примеси, вводимого в КТ, становится существенной при условии

$$\frac{1}{2} \left(\frac{R}{a} \right)^3 \left(\frac{C}{N} \right) \exp \left\{ -\frac{g + U_C}{kT} \right\} \ll 1. \quad (12)$$

В случае, когда выполняется соотношение (12), можно найти функцию заполнения КТ одиночным атомом примеси:

$$f = \frac{N_1}{N_{QD}} = \frac{\left(\frac{R}{a} \right)^3 \left(\frac{C}{N} \right) \exp \left\{ -\frac{g}{kT} \right\}}{1 + \left(\frac{R}{a} \right)^3 \left(\frac{C}{N} \right) \exp \left\{ -\frac{g}{kT} \right\}}. \quad (13)$$

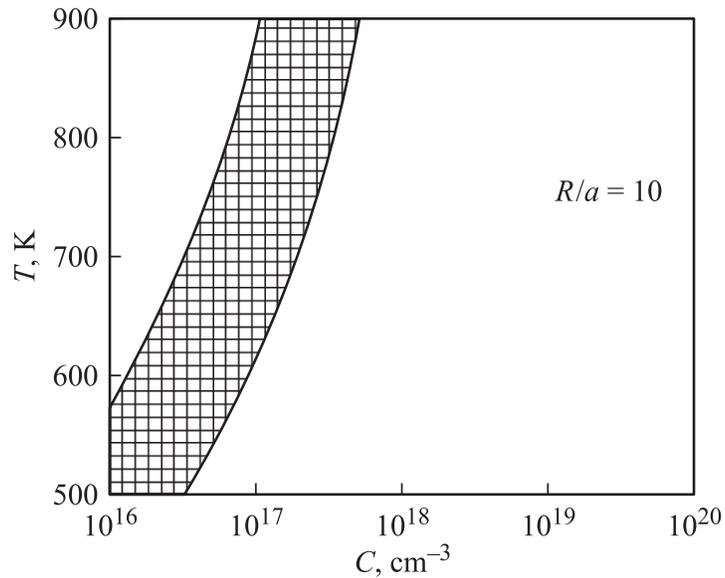
Из (13) можно получить еще один критерий, дополняющий (12), для эффективного введения одиночного атома примеси в систему КТ:

$$\left(\frac{R}{a} \right)^3 \left(\frac{C}{N} \right) \exp \left\{ -\frac{g}{kT} \right\} \gg 1. \quad (14)$$

В последнее десятилетие огромное внимание во всем мире уделяется исследованиям в области квантовых компьютеров и квантовых вычислений. Однако в настоящее время квантовый компьютер еще не реализован, несмотря на то что в данной области ведутся интенсивные теоретические и экспериментальные работы.

Наиболее перспективной схемой квантового компьютера считается компьютер на основе твердотельных структур, примером которого является схема твердотельного ядерного магниторезонансного квантового компьютера [8]. В рассматриваемом подходе предполагается использовать кремниевую структуру (бесспиновый изотоп кремния ^{28}Si), состоящую из линейной цепочки германиевых квантовых точек. В центре каждой квантовой точки внедряется атом стабильного изотопа ^{31}P со спином ядра $I = 1/2$. Эти спины и будут играть роль кубитов.

В связи с этим нами были проведены численные оценки интервалов изменения температуры и общей концентрации примеси, удовлетворяющие (12) и (14) для системы кремний (матрица)—германий (квантовая точка), легированной фосфором. Для расчетов были использованы следующие параметры для энтальпии растворимости атомов фосфора в



Заштрихованная область значений T и C при $R/a = 10$ соответствует условиям, при которых удовлетворяются неравенства (12) и (14).

кремнии и германии [7]: $H_p^{\text{Si}} = 0.73 \text{ eV}$, $H_p^{\text{Ge}} = 0.4 \text{ eV}$. Изменение энтропии при переходе примесного атома из матрицы кремния в квантовую точку германия можно оценить из выражения (9): $S_p^{\text{Si}} - S_p^{\text{Ge}} = 0.32k$.

На рисунке представлена область значений T и C при $R/a = 10$ (значение U_C определяется по формуле $U_C(R) = e^2/(4\pi\epsilon\epsilon_0 R)$), удовлетворяющих неравенствам (12) и (14). Расчеты проводились в приближении малых упругих напряжений в объеме КТ.

Таким образом, в работе показана возможность управления процессом введения атомов примеси в КТ и найдены условия, при которых возможно эффективно легировать систему КТ одиночными атомами примеси.

Работа выполнена при поддержке грантов: РФФИ № 03-01-00206 и Минобразования № E02-3.4-537.

Список литературы

- [1] *Larionov A.A., Fedichkin L.E., Valiev K.A.* // Nanotechnology. 2001. V. 12. P. 536–539.
- [2] *Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В.* // ФТП. 1998. Т. 32. С. 513.
- [3] *Vulyarskii S.V., Oleinikov V.P.* // Phys. stat. sol. (b). 1987. V. 141. P. K7–K10.
- [4] *Булярский С.В., Фистуль В.И.* Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1997. 325 с.
- [5] *Булярский С.В., Светухин В.В.* Физические основы управления дефектообразованием в полупроводниках. Ульяновск: УлГУ, 2002. 386 с.
- [6] *Свелин Р.А.* Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968. (R.A. Swalin. Thermodynamics of Solids. Wiley, New York, 1962).
- [7] *Weiser K.* // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 7. P. 118.
- [8] *Kane V.E.* // Nature. 1998. V. 393. P. 133–137.