

Национальный исследовательский университет  
«Высшая школа экономики»

**Квантовые размерные эффекты в висмутовых  
nanoструктурах**

Седов Е. А., К.-Р. Riikonen

## **Аннотация**

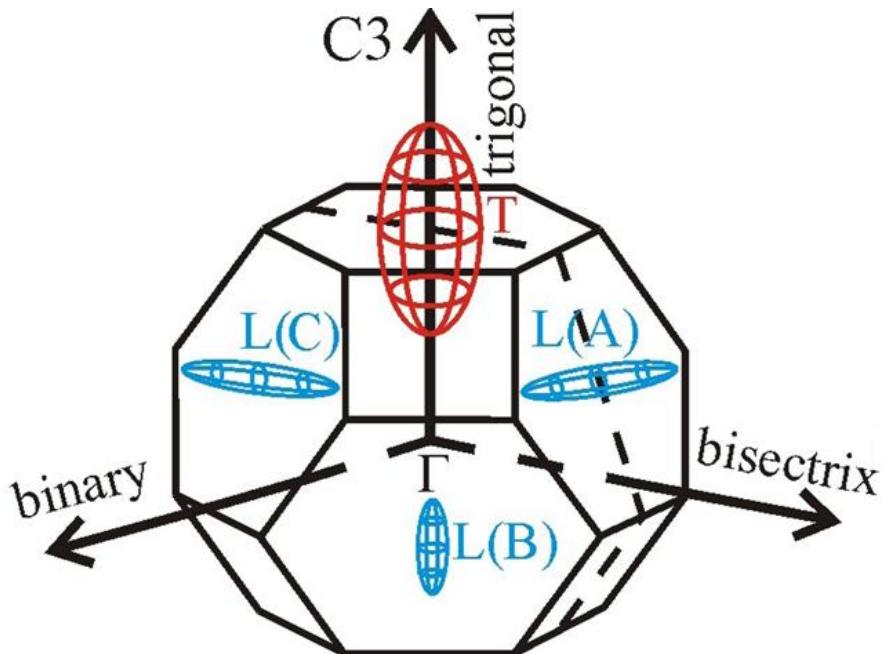
Размерное квантование энергетического спектра проводящих электронов в твёрдых телах приводит к осциллирующей зависимости электронных свойств от характерных размеров. В обычных металлах с типичной энергией Ферми  $E_f \sim 1$  эВ и эффективной массой носителей заряда  $m^*$ , порядка массы свободного электрона  $m_0$ , квантовый размерный эффект (КРЭ) оказывает заметное влияние только на нанометровых масштабах. В данной работе мы экспериментально демонстрируем, что в монокристаллических наноструктурах из висмута электрическая проводимость немонотонно возрастает с уменьшением эффективного диаметра образцов. В наноструктурах, выращенных вдоль определенной кристаллографической ориентации, электрическое сопротивление резко возрастает на масштабах около 50 нм в связи с переходом металл-диэлектрик, вызванным квантовым размерным эффектом. Экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с предсказаниями теории. Квантово-размерные явления должны быть приняты во внимание для оптимизации работы следующего поколения квантовых наноэлектронных цепей сверхмалых размеров.

## **Содержание**

Введение .....	4
Теория .....	6
Методика.....	8
Полученные результаты .....	9
Выводы.....	12
Список литературы .....	13

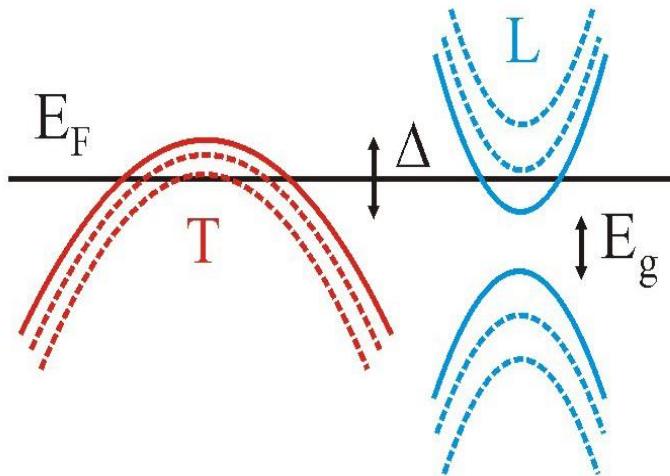
## Введение

С уменьшением масштабов классическая физика постепенно вытесняется квантовой. Классическим примером может служить квантование энергетических уровней микрочастицы с массой  $m$ , локализованной в «потенциальной яме» с характерным размером  $a$ :  $E(n) \sim n/m a^2$ ,  $n = 1, 2, 3 \dots$ . Этот эффект ответственен за дискретность спектра излучения атомов. В металлах, квантовые размерные эффекты (КРЭ) обычно влияют на электрические свойства: проводимость, коэффициент Холла, термоэлектрический коэффициент, отражательная способность, активность химической поверхности и т.д. [1]. Для типичных металлов с эффективной массой  $m^* = m_0$  при температурах  $k_B T < \Delta E_n = E(n+1) - E(n)$  наблюдение квантового размерного эффекта весьма затруднено, так как его проявления следует ожидать на тяжело достижимых масштабах порядка  $a \sim 1 \text{ нм}$ . Решением данной проблемы является изучение материалов с  $m^* \ll m_0$ , таких как висмут, сурьма, или их сплавы [2]. Особенностью энергетического спектра висмута является существование двух типов зарядов: лёгких  $L$ -электронов с  $m_e^* \ll m_0$  и тяжёлых Т-дырок  $m_h^* \approx m_0$  (Рис 1,2). Тяжелые дырки «стабилизируют» энергию Ферми  $E_f$ , приводя к осциллирующей зависимости транспортных свойств от характерных размеров, и резко выраженному увеличению электрического сопротивления из-за перехода метал-диэлектрик при пороговом размере  $a_0$  так что  $E_f \sim 1/m_e^* a_0^2$ .



*Рис. 1.* Поверхность Ферми висмута. Электронные поверхности представлены синими эллипсоидами в трёх L – точках зоны Бриллюэна, а дырочная поверхность расположена в T – точке.

Сильная анизотропия энергетического спектра висмута (Рис. 1), приводит к тому, что соответствующие параметры радикальным образом зависят от конкретной кристаллографической ориентации.



*Рис. 2.* Схематичное представление энергетического спектра висмута. Сплошные линии соответствуют массивному объекту, а пунктирные линии отражают дискретность энергетического спектра с учетом квантового размерного эффекта.

В самых ранних экспериментальных исследованиях [3,4] внимание уделялось двухмерным (2D) плёнкам. Позднее изучались также и другие низкоразмерные структуры: нанопровода [5,6], микроцилиндры [7], и точечные контакты [8,9]. Эксперименты с широкими поликристаллическими плёнками [3,4] или пучками нанопроводов [6] можно интерпретировать только качественно, так как вклады отдельных гранул\нанопроволок усредняются. STM эксперименты [8,9] продемонстрировали чётко зависящее от размера образцов изменение электропроводности. Однако, сопоставление STM данных с теорией является неоднозначным, так как точно не определены ни кристаллографическая ориентация наноконтакта, ни его размеры.

В данной работе представлено экспериментальное исследование электрической проводимости в монокристаллическихnanoструктурах из висмута. Осциллирующая зависимость сопротивления от поперечного сечения образца находится в хорошем согласии с теоретическими прогнозами. Выраженное увеличение удельного электрического сопротивления ниже определённого масштаба может быть интерпретировано

как проявление размерно-зависящего перехода метал-диэлектрик. Моими задачами в рамках данной работы являлись теоретические расчёты и построение, предсказываемых теорией, зависимостей сопротивления  $R(t,w)$  для исследуемыхnanoструктур.

## Теория

Множество моделей различной степени сложности было предложено для описания энергетического спектра висмута [10]. Для наших целей вполне достаточно рассмотреть простую модель [11,12]. Для Т-дырок (Рис. 1,2) функция зависимости энергии  $E$  от импульса  $\hbar k$  равна

$$E^h(k) = \frac{\hbar k_x^2}{2m_x^h} + \frac{\hbar k_y^2}{2m_y^h} + \frac{\hbar k_z^2}{2m_z^h} \quad (1)$$

где диагональные компоненты тензора эффективных масс для дырок (в единицах свободной массы электронов  $m_0$ ) равны  $m_x^h = m_y^h = 0.059$ ,  $m_z^h = 0.634$ . Для  $L$ -электронов (“+”) и для  $L$ -дырок (“-”):

$$E^e(k) = -\frac{E_g}{2} \pm \frac{E_g}{2} \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2}{E_g} \left( \frac{k_x^2}{m_x^e} + \frac{k_y^2}{m_y^e} + \frac{k_z^2}{m_z^e} \right)} \quad (2)$$

где соответствующие массы вдоль биссекторной оси равны  $m_x^e = 0.00139$ ,  $m_y^e = 0.291$ ,  $m_z^e = 0.0071$ . В настоящее время установлен консенсус между различными источниками, что энергетическая щель в  $L$ -точке равна  $E_g = 13.7 \pm 0.1 \text{ meV}$ , а перекрытие между Т и  $L$ -полосами равно  $\Delta = 38 \text{ meV}$  (Рис. 2).

Квантовый размерный эффект в висмуте уже рассматривался ранее [2,13,14]. Для интерпретации наших данных мы используем довольно простую модель, основанную на уравнении Больцмана [15]. Следуя работе [15], и учитывая, что висмутовые нанопровода имеют близкое к прямоугольному сечение  $w * t$ , где  $w$  – ширина, а  $t$  – толщина, получаем осциллирующую по сечению зависимость электрической проводимости:

$$\sigma^e = \frac{2e^2 \mu_x^e}{\pi \hbar S m_z^e} \sum_{ij}^{[r_w][r_t]} \frac{(2\hbar/V_0)^2 \sqrt{U_{ij}^e}}{\sum_{i'j'}^{[r_w][r_t]} \Lambda_{i'j'}^{ij} \sqrt{U_{i'j'}^e}} \quad (3)$$

где  $S$  – величина концентрации рассеивателей с потенциалом  $V_0$ ,  $e$  – заряд электрона; внешнее суммирование означает суммирование вкладов от разных подзон  $(i,j)$ ;  $\Lambda_{i'j'}^{ij} \equiv (2 + \delta_{ii'}) (2 + \delta_{jj'})$ , где  $\delta_{ab}$  – символ Кронекера;  $U_{ij}^e \equiv$

$1 - (i/r_w)^2 + (\mu_y^e/\mu_x^e)[1 - (j/r_t)^2]$ ;  $[z]$  обозначает целую часть аргумента  $z$ . Параметры  $r_w \equiv w/w_0$  и  $r_t \equiv t/t_0$  есть ширина и толщина нанопровода, нормализованные на размеры  $w_0 = \hbar\pi(M_x\Delta_x)^{1/2}$  и  $t_0 = \hbar\pi(M_y\Delta_y)^{1/2}$ , соответствующие переходу метал-диэлектрик – т.е. когда открывается щель между низчайшей  $L$  – электронной и высочайшей  $T$  – дырочной зоной (Рис. 2).  $M_{x,y} \equiv (m_{x,y}^e m_{x,y}^h) / (m_{x,y}^e + m_{x,y}^h)$  и  $\mu_{x,y}^e \equiv (\Delta_{x,y} m_{x,y}^h) / (m_{x,y}^e + m_{x,y}^h)^{-1}$ ,  $\Delta_{x,y}$  это энергетическое перекрытие, возникающее из-за локализации носителей зарядов в направлениях  $x$  и  $y$ . Параметры  $S$  и  $V_0$  не известны с достаточной точностью и трудно определимы из экспериментов. Их вклад в абсолютное значение электронной проводимости  $\sigma_e(w, t)$ , может быть учтен неким постоянным и подстраиваемым параметром, определяемым величиной проводимости для «толстого» провода ( $w \rightarrow \infty$  и  $t \rightarrow \infty$ ), в котором КРЭ можно пренебречь. Выражение для дырочной проводимости является эквивалентным уравнению (3) и его подсчёт следует принять во внимание только при подсчёте общей электрической проводимости. Значения масс для  $T$ -дырок гораздо больше чем для  $L$ -электронов вдоль биссекторной оси (Рис. 1), поэтому мы принимаем дырочную проводимость  $\sigma_h(w, t)$  как константу пренебрегая размерно-зависящей составляющей.

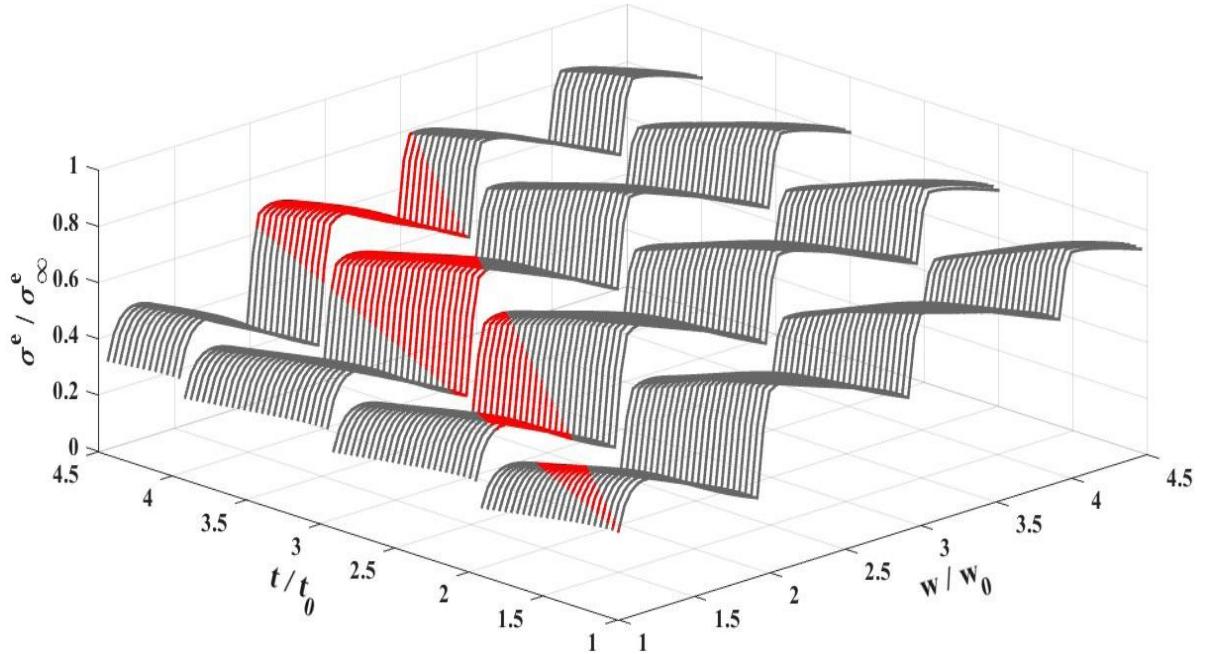
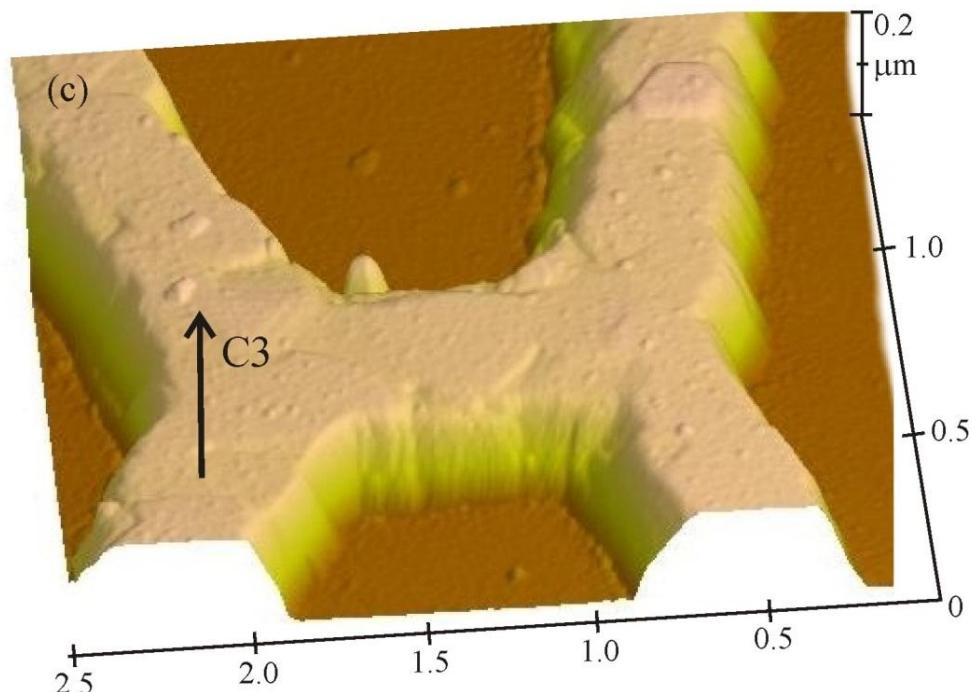


Рис. 3. В нанопроводе с поперечным сечением ( $w * t$ ) электронная проводимость  $\sigma^e$  ведёт себя как ступенчатая функция, зависящая от соответствующих размеров. Проводимость структуры  $\sigma_\infty^e$  достигает своего «массивного» состояния на масштабах  $w \gg w_0$ ,  $t \gg t_0$ , где  $w_0 \approx 110$  нм и  $t_0 \approx 25$  нм критическая ширина и толщина, соответствующие переходу

метал-диэлектрик. Ярким цветом выделена область, отвечающая размерам образцов исследованных в работе.

Электронная проводимость  $\sigma_e(w, t)$  зависит от конкретной ориентации образца относительно кристаллографических осей. Если расположить образец симметрично относительно направления кристаллографической оси C2, то  $\sigma_e(w, t)$  проявляется как простая зависимость. В то же время, расположив образец в произвольном направлении, возникают соответствующие изменения, выражющиеся в виде вторичных максимумов, которые возникают от вкладов неэквивалентных зон для данного направления поверхностей Ферми висмута (Рис. 1). Обратите внимание, что даже для наиболее благоприятной ориентации вдоль биссекторной оси C2, соответствующей самой низкой электронной массе  $m_x^e$ , действительная зависимость  $\sigma_e(w, t)$  есть эффект, даваемый не только сечением ( $w * t$ ), но и ещё фактическими значениями ширины  $w$  и толщины  $t$  (Рис. 3).

## Методика



*Рис. 4.* Фотография фрагмента монокристаллического нанопровода из висмута до ионного травления, сделанная при помощи атомного-силового микроскопа. Тригональная ось С3 направлена перпендикулярно плоскости образца

Для экспериментального изучения, как правило, изучают несколько структур, с различными значениями соответствующих размеров, например,

диаметр нанопровода. Такой подход предполагает, что все другие параметры системы, включая размерность, одинаковы. К сожалению, на практике это требование не так легко выполнить, особенно если исследовать различные искусственно созданные наноструктуры сверхмалых размеров. Альтернативным подходом является многократное измерение одного и того же объекта в ходе последовательных этапов уменьшения его размеров [16,17]. Для того чтобы уменьшить диаметр наноструктур и при этом их не разрушить, мы использовали низкоэнергетическое направленное ионное травление [18,19]. Глубина проникновения ионов  $Ar^+$ , ускоренных до 1 кэВ, проникают в матрицу висмута на глубину порядка 1 нм, что сравнимо с толщиной нескольких атомных слоёв. Таким образом, этот метод является практически не разрушающим для наноструктуры [17].

Качественный анализ КРЭ в материалах с сильной анизотропией поверхности Ферми, таких как висмут (Рис. 1), требует изготовления монокристаллических структур с хорошей ориентацией вдоль кристаллографических осей. Для изготовления монокристаллических микро и нанопроводов из различных материалов было использовано несколько методов [6,7,20,21]. В данном исследовании мы использовали стандартный процесс взрывной электроннолучевой литографии с высокой скоростью осаждения чистого висмута, порядка 99,9995%, в вакууме  $10^{-6}$  мбар на нагретую до 140 °С слюянную подложку. Такой метод позволяет получить поликристаллические наноструктуры с большим размером кристаллитов порядка 1,5 микрометра. Если все размеры структуры меньше указанных 1,5 микрометров, то ее можно считать монокристаллической. Рентгенографический анализ показал, что тригональная ось С3 перпендикулярна к плоскости подложки (Рис. 4), что соответствует литературным данным [3,4,14]. В совокупности с ионным травлением, метод позволяет поэтапно измерить транспортные свойства электронов в наноструктурах с последовательным уменьшением их поперечного размера  $(t, w)^{1/2}$  вплоть до суб-50 нм масштабов. Все структуры были разработаны для измерений электрического сопротивления 4-х контактным методом. (Рис 4).

## Полученные результаты

Экспериментальная задача состояла в том, чтобы измерить сопротивление  $R$  нанопроводов (и сонапыленных тонких плёнок) из висмута, как функции, поперечного сечения  $w*t$  (или только толщины пленки  $t$ ) между актами

ионного травления. Все образцы продемонстрировали немонотонные зависимости  $R(t, w)$  (Рис. 5,6). Следует заметить, что результаты, полученные на широких (двумерных 2D) пленках (Рис. 5), качественно похожи на существующие результаты на висмутовых пленках [2,3,4] и могут быть интерпретированы лишь качественно, так как ориентация протекания электрического тока относительно кристаллографических осей в каждой грануле разная. При достаточно длинных нанопроволоках, которые исследовались в работе [21], с длиной  $l$  заметно превышающей характерный размер гранулы, согласие между экспериментом и теорией проблематично. Проблема возникает из-за случайности вклада каждого последовательно соединённого  $i$ -го зерна. Совмещение всех этих вкладов приводит к сложным результатам: общее сопротивление есть сумма всех сопротивлений по всем направлениям  $x, y, z$ , такую зависимость тяжело анализировать, так как ориентация каждой гранулы и их направление ( $d_x, d_y, d_z$ ) не известны.

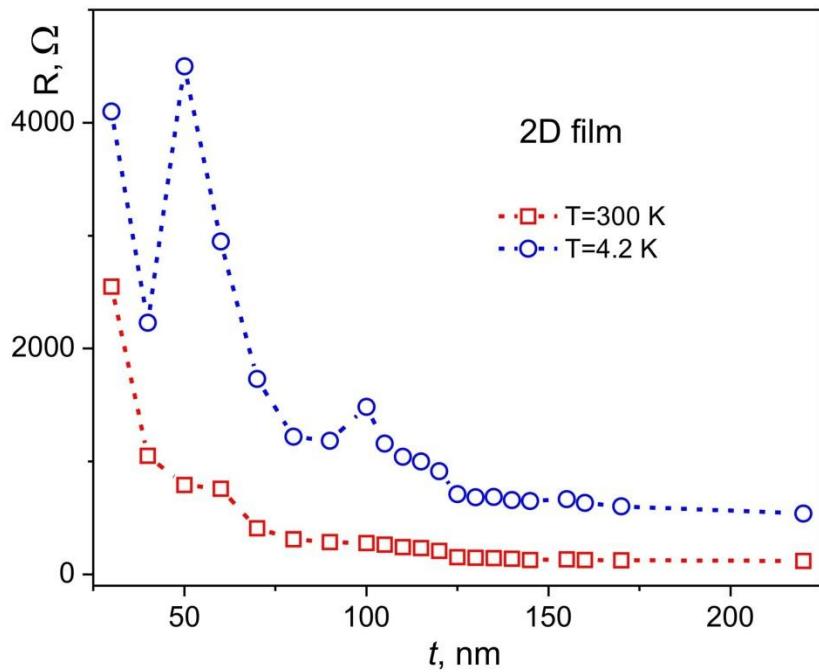
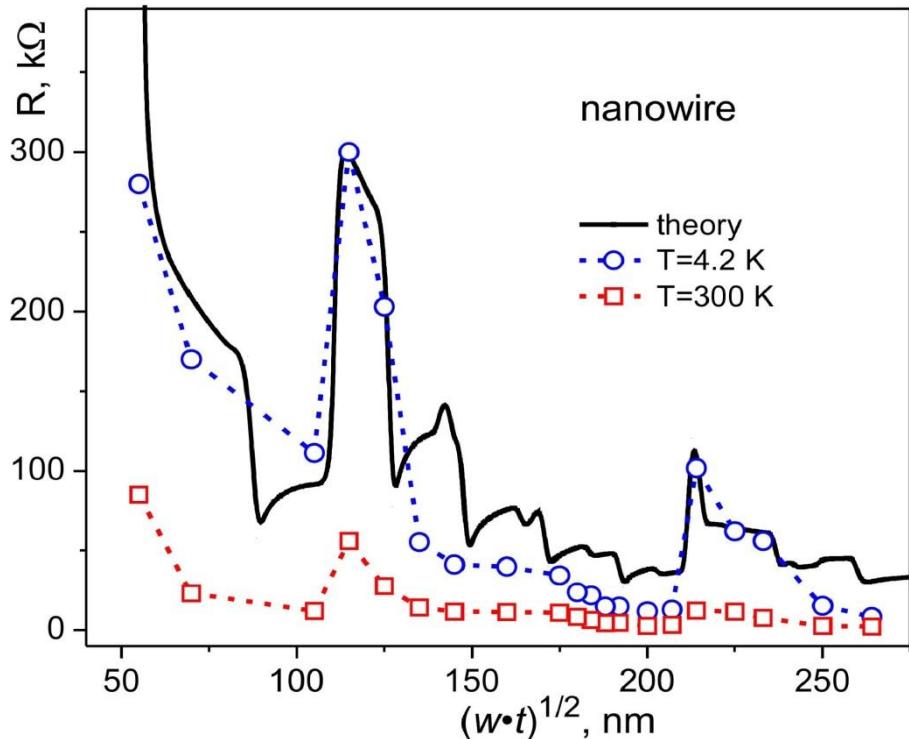


Рис. 5. Экспериментальная зависимость сопротивления  $R$  от толщины  $t$  напылённой 2D пленки из висмута. Синяя кривая с круглыми точками показывает зависимость при  $T=4.2\text{K}$ , красная кривая с квадратными точками – при комнатной температуре.

Далее мы будем рассматривать результаты, полученные на квазидимерных структурах  $w, t \ll l \approx 1$  микрометр, т.е с «телом» образца, сформированным из единой монокристаллической гранулы (Рис. 4), в которых  $R(t, w)$  зависимость может быть смоделирована с высокой точностью. Для самой выгодной ориентации образца вдоль биссекторной оси (Рис. 1), доминирующий вклад вносят  $L$ -электроны с минимальной эффективной массой электрона  $m_x^e \approx 0.0014m_0$ . При таком расположении образца

размерно-зависимые вклады от двух других  $L$  – электронных и  $T$  – дырочных зон с большими эффективными массами заметно слабее. Однако, абсолютное значение общей электрической проводимости, естественно, всё равно остаётся суммой вкладов от всех носителей заряда.



*Рис. 6.* Зависимость сопротивления  $R$  от эффективного диаметра  $d_{eff} = (w * t)^{1/2}$  висмутового нанопровода. Синяя кривая с круглыми точками показывает зависимость при  $T=4.2\text{K}$ , красная кривая с квадратными точками – при комнатной температуре, чёрная сплошная линия – теоретическая зависимость. Теоретический расчёт показал, что расхождение между осью образца и кристаллографической осью C2 порядка 3 градусов.

Экспериментальные  $R(t, w)$  зависимости для нанопровода с соответствующей теоретической кривой представлены на (Рис. 6). Экспериментальная кривая выглядит как немонотонная зависимость сопротивления образца от поперечного сечения  $R(t, w)$ , и ярко выраженное увеличение сопротивления ниже порогового значения  $(t_0 * w_0)^{1/2} \sim 50\text{ nm}$ . Согласие между экспериментом и теорией приемлемое, но не идеальное: основные характеристики совпадают, в то время как вторичные максимумы, предсказанные теорией, не наблюдаются. Предположительно несколько факторов способствуют этому несоответствию. Во-первых, конечная температура  $T = 4.2\text{K}$ , соответствует уширению каждого размерно-квантованного энергетического уровня энергии на  $\sim 0.5\text{ мэВ}$ , что приводит к размытию зависимостей, предсказываемых моделью для нулевой температуры [15]. Это наблюдение подкрепляется данными на (Рис. 5,6), по

которым действительно видно, что амплитуды максимумов (минимумов) на зависимостях  $R(t, w)$  при комнатной температуре значительно меньше, чем при температуре  $T = 4.2\text{K}$ . Во-вторых, из-за высоких требований к изготовлению монокристаллических образцов таких малых размеров, сечение измерительных электродов совпадает с соответствующей величиной «тела» образца (Рис. 4). Т.е. даже при четырехконтактной схеме измерений, такие электроды не могут считаться «не вносящими возмущение» в измеряемый сигнал. В-третьих, это - неопределенность ориентации кристаллографических осей по отношению к направлению измерительного тока ( $x$ ). Представленные данные на (Рис. 6) дают удовлетворительное согласие с модельными расчетами, считая, что ось  $C2$  и ось образца  $x$  совпадают с точностью в несколько градусов. Однако модель из работы [15] подразумевает, что все линии тока параллельны друг другу. Такое возможно в случае, когда длина образца  $l$  много больше поперечного сечения  $w$  и  $t$ , что не выполняется особенно для «толстых» образцов, обработанных малой дозой ионов (Рис. 4). Формально, лучшее согласие с экспериментом может быть достигнуто, если учесть вклад в проводимость от более чем одного кристалла, то есть ещё и от прилегающих к образцу контактов. Однако, эти вклады определены недостаточно чётко, поэтому такая «подгонка» была бы спекулятивна.

## Выводы

Мы изготовлены и измерили сопротивление монокристаллических структур из висмута как функцию их поперечного сечения: толщины  $t$  и ширины  $w$ .  $R(t, w)$  дают чёткую немонотонную зависимость с выраженным максимумами и резким возрастанием сопротивления при достижении критического диаметра  $\sim 50\text{ нм}$ . Оба эффекта лучше проявляются при низких температурах. Наши результаты согласуются с моделью, учитывающей вклад квантовых размерных эффектов в энергетический спектр электронов проводимости. Наблюдаемый квантовый размерный эффект - универсален и должен давать ощутимый вклад в любых металлических проводниках малых размеров. Квантовые размерные эффекты должны приниматься во внимание для оптимизации работы следующего поколения наноэлектронных устройств сверхмалых размеров.

## **Список литературы**

- [1] Tringides, M. C., Jatochowski, M., and Bauer, E. Quantum size effects in metallic nanostructures // Phys.Today, 60(4), 50-54 (2007).
- [2] Lutski, V. N. Quantum Size Effects - Present State and Perspectives of Experimental investigations // Phys.Stat. Sol. 1, 199-220 (1970).
- [3] Ogrin Yu. V., Lutskii V. N., and Elinson M. I. Observation of quantum size effects in thin bismuth films // Zh. Exper. Teor. Fiz., Pisma. 3, 114-118 (1966).
- [4] Ogrin, Yu. F., et. al. The temperature dependence of the specific resistance and the Hall constant of dimension-quantized bismuth films // JETP 53, 1218-1224 (1967).
- [5] Sun, X., Zhang, Z., and Dresselhaus, M. S. Theoretical modeling of thermoelectricity in Bi nanowires // Appl.Phys. Lett. 74, 4005-4007 (1999).
- [6] Heremans, J., et. al. Bismuth nanowire arrays: Synthesis and galvanomagnetic properties // Phys. Rev. B 61,2921-2930 (2000).
- [7] Nikolaeva, A., Huber, T., Konopko, L., Tsurkan, A. Observation of the semiconductor-semimetal and semimetal-semiconductor transitions in Bi quantum wires induced by anisotropic deformation and magnetic field // J. Low. Temp. Phys. 158, 530-535 (2010).
- [8] Costa-Krämer, J. L. ,Garcia, N. and Olin, H. Conductance Quantization in Bismuth Nanowires at 4 K // Phys.Rev. Lett. 78, 4990-4993 (1997).
- [9] Rodrigo, J. G., García-Martín, A., Sáenz, J. J. and Vieira, S. Quantum Conductance in Semimetallic Bismuth Nanocontacts // Phys. Rev. Lett. 88, 246801-1 - 246801-4 (2002).11
- [10] McClure, J. W. and Choi, K. H. Energy band model and properties of electrons in bismuth // Solid State Comm. 21, 1015-1018 (1977).
- [11] Lax, B. and Mavroides, J. G Solid State Physics: Academic Press, New York, 1960.
- [12] Zhang, Z., et. al. Electronic transport properties of single-crystal bismuth nanowire arrays // Phys. Rev. B 61,4850-4861 (2000).
- [13] Sandomirskii V. B. Quantum size effect in a semimetal film // Sov. Phys. JETP 25, 101-106 (1967).
- [14] Cottet, A. A., Quantum Size Effect in Bismuth Films Normal to Trigonal Axis // Phys. Stat. Sol. 72, K63-K66 (1975).
- [15] Farhangfar S. Quantum size effects in a one-dimensional semimetal // Phys. Rev. B 74, 205318-1 -205318-5 (2006).
- [16] Lehtinen, J. S., et.al. Evidence of quantum phase slip effect in titanium nanowires // Phys. Rev. B 85, 094508-1 - 094508-7 (2012).
- [17] Arutyunov, K. Yu., et. al., Quantum phase slip phenomenon in ultra-narrow superconducting nanorings // Sci.Rep. 2, 293-1 - 293-7 (2012).

- [18] Savolainen, M., et. al., Ion beam sputtering method for progressive reduction of nanostructures dimensions // *Appl. Phys. A* 79, 1769 -1773 (2004).
- [19] Zgirski, M., et. al. Ion beam shaping and downsizing of nanostructures // *Nanotechnology* 19, 055301-1 -055301-6 (2008).
- [20] Arutyunov, K. Yu., Ryynanen, T. V., Pekola, J. P. and Pavolotski, A.B. Superconducting transition of single-crystal tin microstructures // *Phys. Rev. B* 63, 092506-1 - 092506-4 (2001).
- [21] Farhangfar S. Quantum size effects in solitary wires of bismuth // *Phys. Rev. B* 76, 205437-1 - 205437-4(2007).