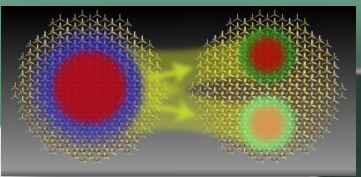


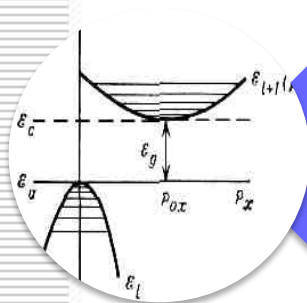
Оптичні властивості наносистем. Плазмонний та екситонний резонанс

Лекція № 10

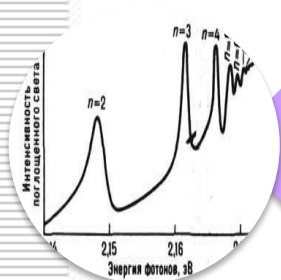
23.04.14



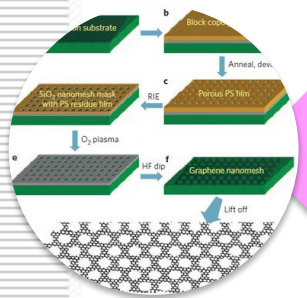
Оптичні властивості напівпровідникових наночасточок



Збільшення ширини забороненої зони зі зменшенням розміру наночасточок “блакитний зсув”



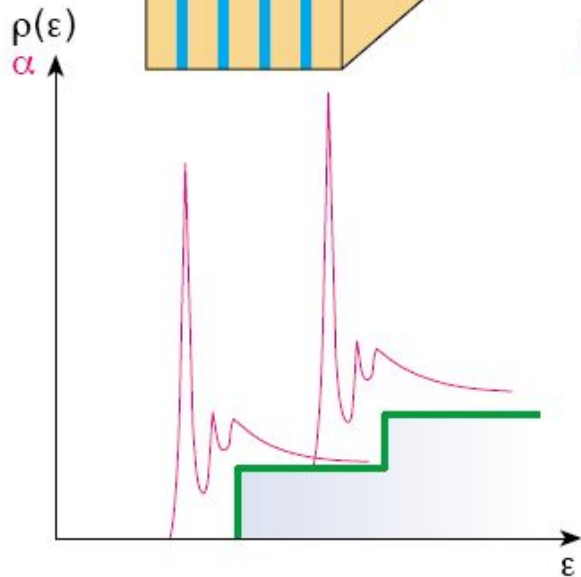
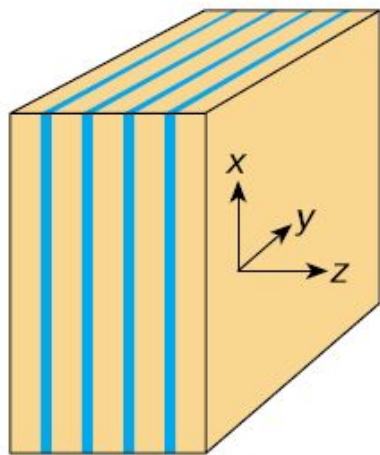
Зсув величин енергій глибинних рівнів зі зменшенням розміру



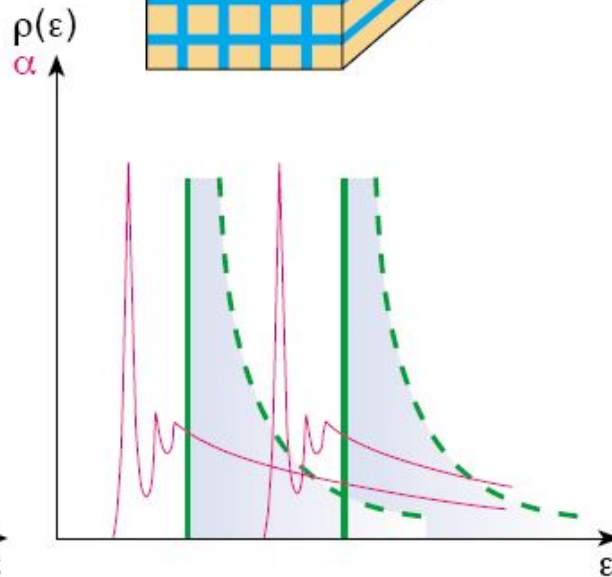
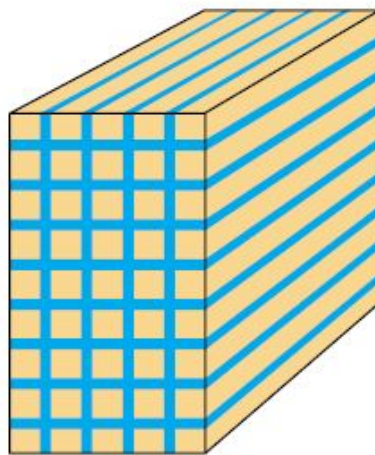
Зменшення комплексної діелектричної проникності нанорозмірних напівпровідників

Зонна інженерія

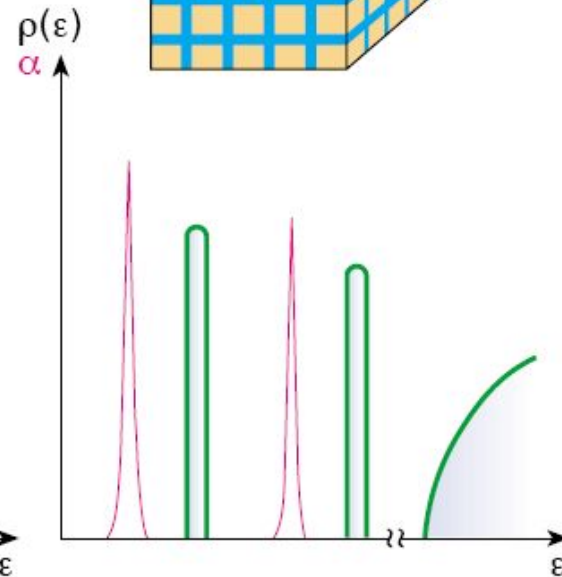
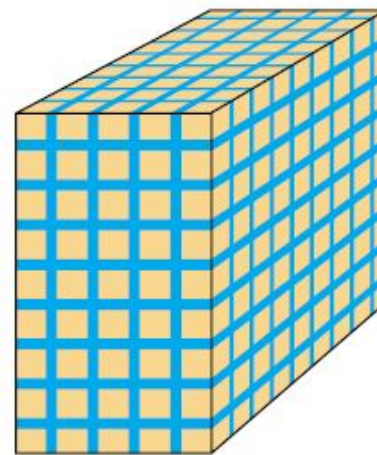
Квантові ями



Квантові проволоки



Квантові крапки

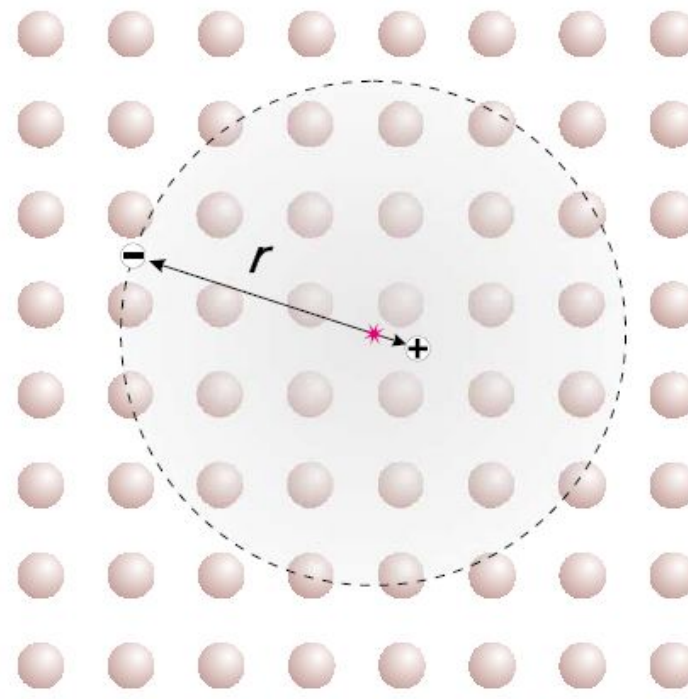


Що таке екситон?



ЕКСИТОН – гідрогеноподібна квазічасточка, що складається з електрона та дірки, та не пов'язана з переносом заряду або маси в системі

- ✓ Поняття “екситон” введено Я.І. Френкелем в 1931р
- ✓ Виявлено в напівпровідниках Е.Ф. Гроссом в 1951р.



Екситон
Френкеля

- Екситони малого радіусу
- $R_{ex} < a_0$

Екситон
Ваньє-
Мотта

- Екситони великого радіусу
- $R_{ex} > a_0$

Виявлено для
напівпровідників!

Екситон Ванье-Мотта в напівпровіднику

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2_{\mathbf{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{\kappa_0 r} \right] \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = (E - E_g) \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}).$$

Трансляційна
маса електрона
та дірки

$$M = m_c^* + m_v^*$$

Зведена маса
електрона та
дірки

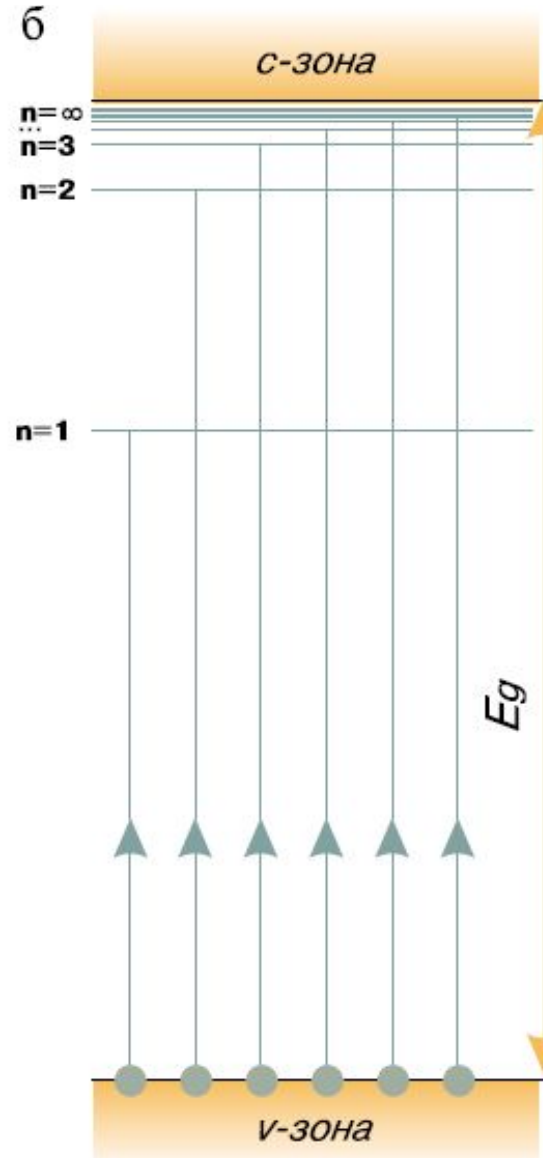
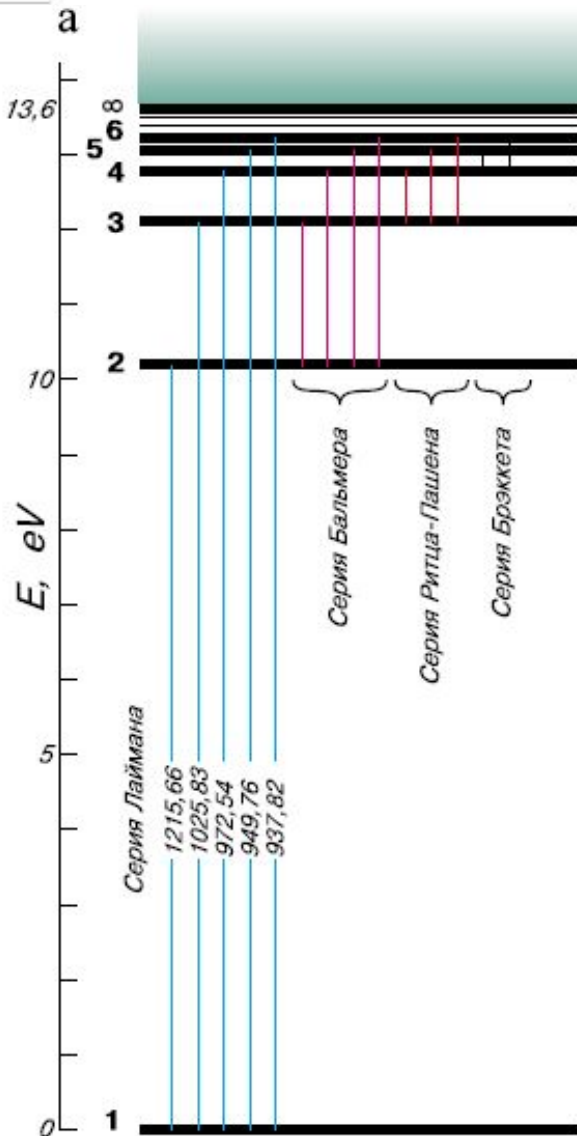
$$\mu = m_c^* m_v^* / (m_c^* + m_v^*);$$

$$a^* = \frac{\hbar^2}{m e^2} \frac{m}{\mu} \kappa_0 = 0.53 \frac{m}{\mu} \kappa_0,$$



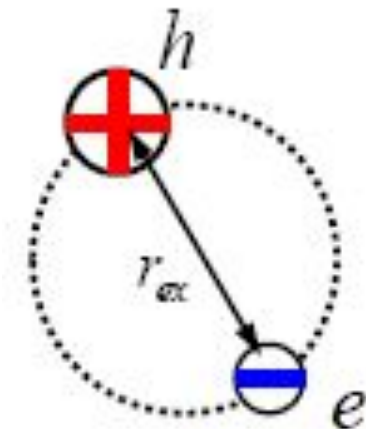
Радіус екситона значно перевищує борівський радіус атома Гідрогену!

Екситонний спектр

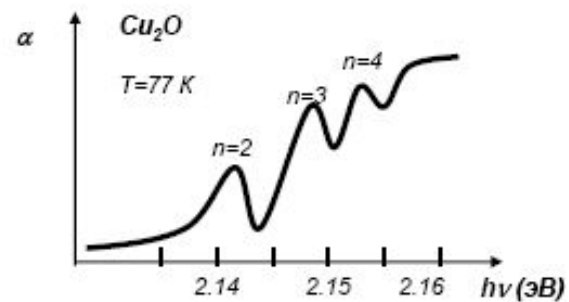
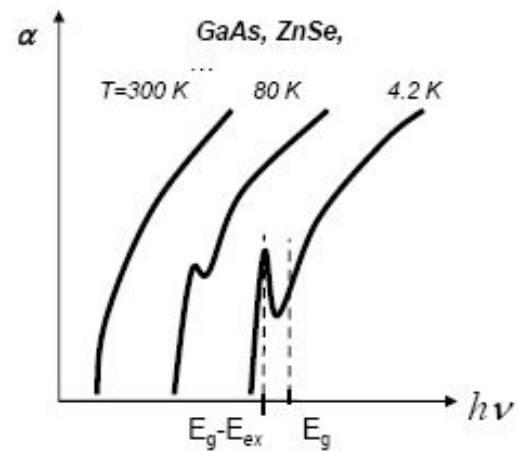
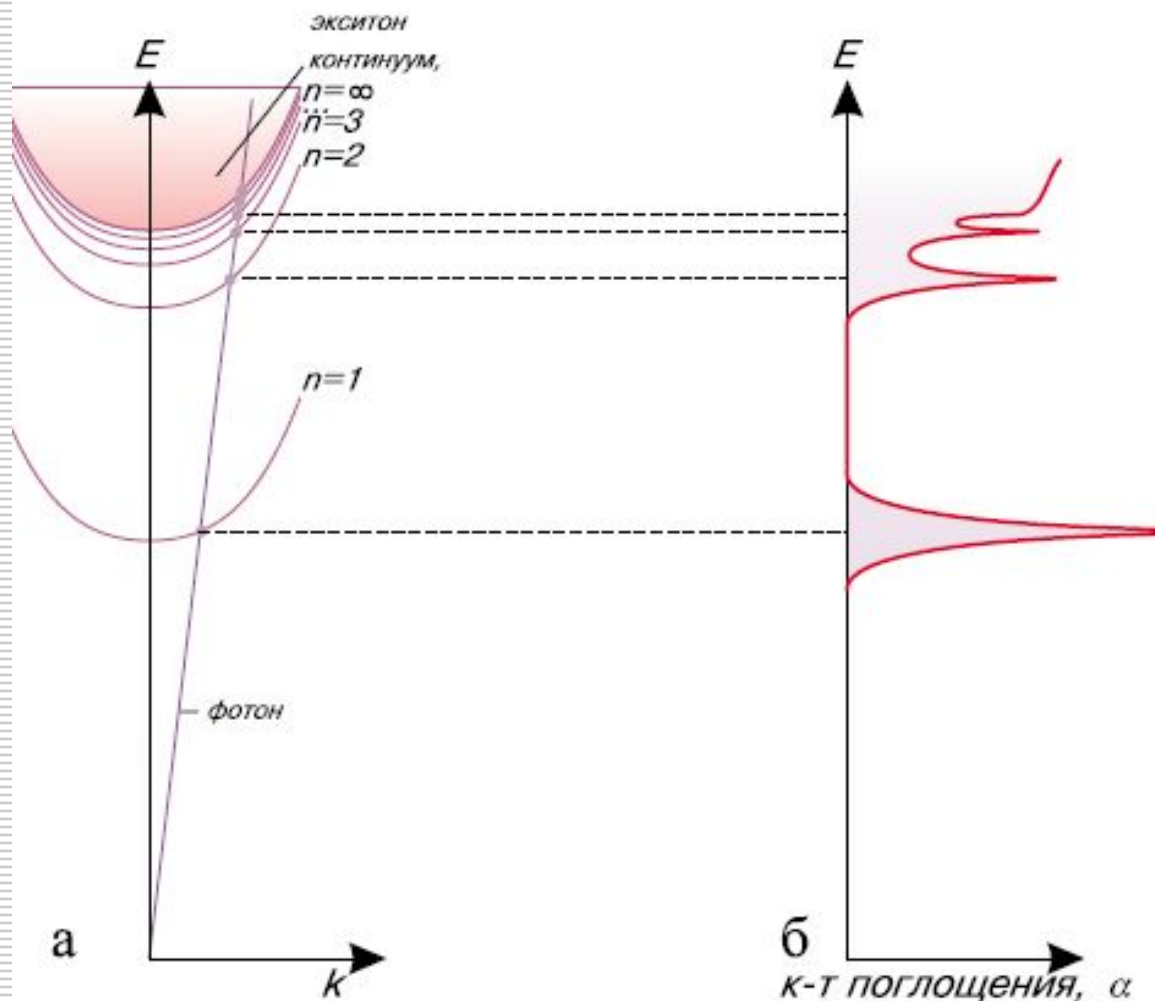


Структура спектральних ліній:
 А) Гідрогена
 Б) Екситона

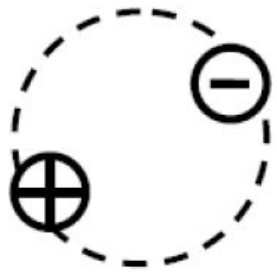
$$e^* = e / \sqrt{\kappa_0}$$



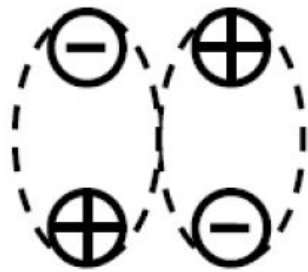
Природа экситонного спектра



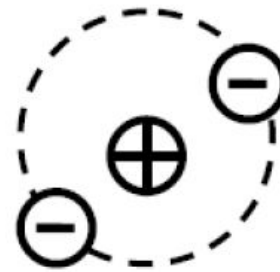
Колективні ефекти в екситонних системах



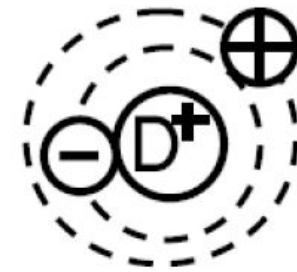
ЕКСИТОН



БіЕКСИТОН



Екситонний йон
(тріо)



Зв'язаний екситон
(на донорі)

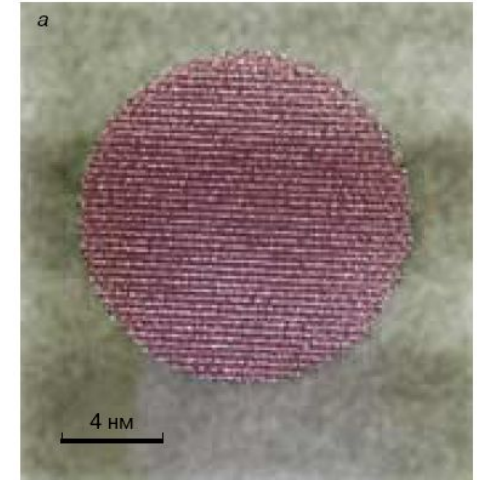
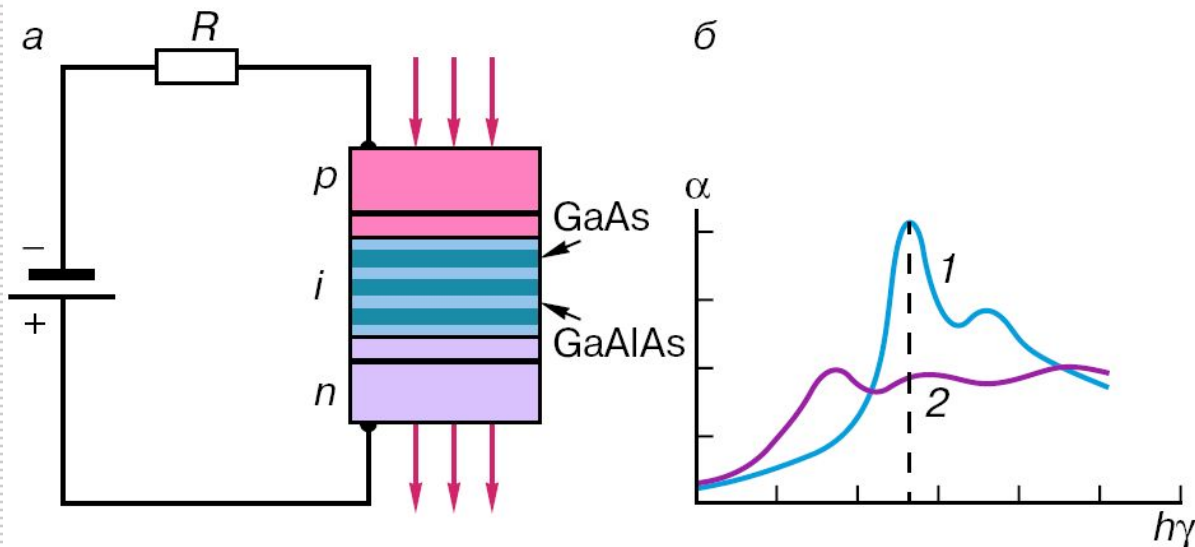


Мала енергія зв'язку екситонів та їх нестабільність при кімнатній температурі



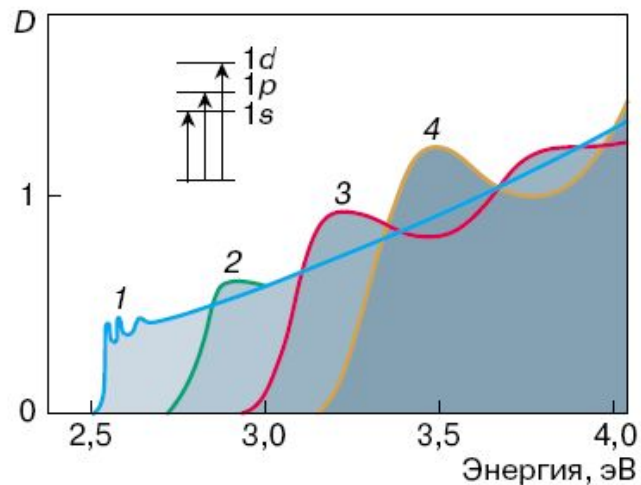
Малий вклад екситонних станів в оптичні константи за рахунок значного радіусу квазічасинки

Екситон в низькорозмірних гетеросистемах



Електрооптичний перемикач на екситонному переході

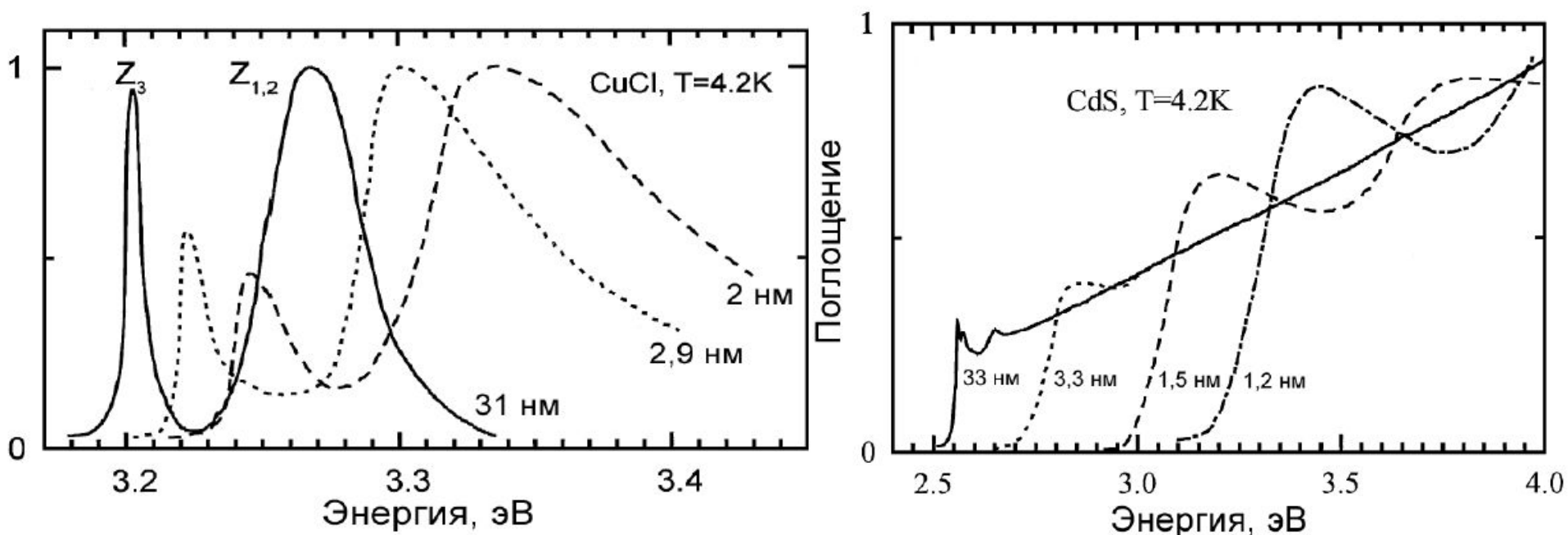
Квантові крапки на основі CdS



Спектри оптичної густини D скла з наночасточками CdS з радіусом:

- 1 – 320,
- 2 – 23,
- 3 – 15,
- 4 – 12 Å.

Екситонні піки в спектрах оптичного поглинання

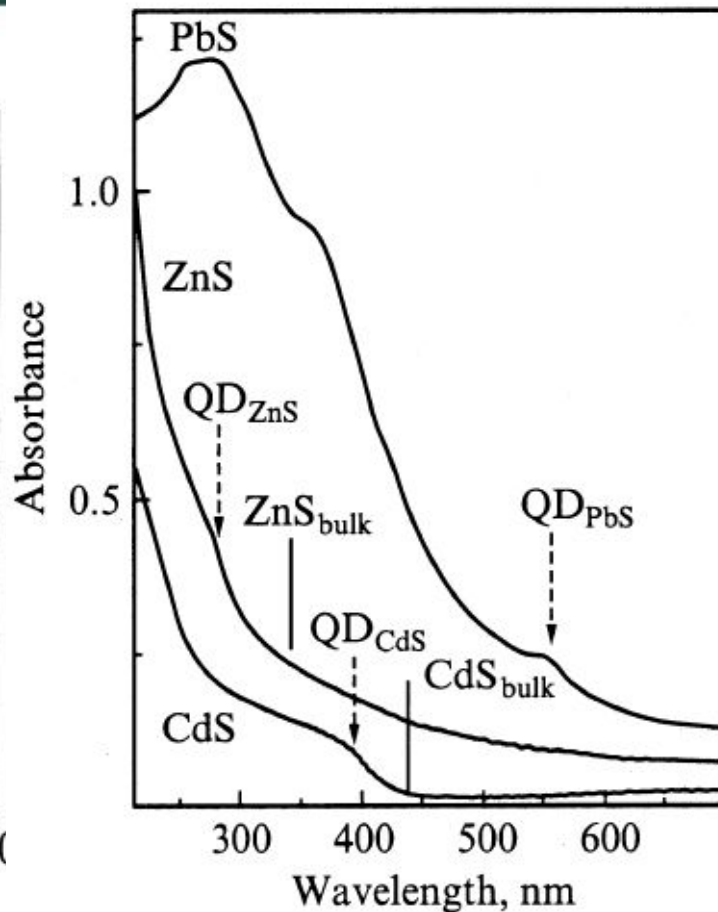
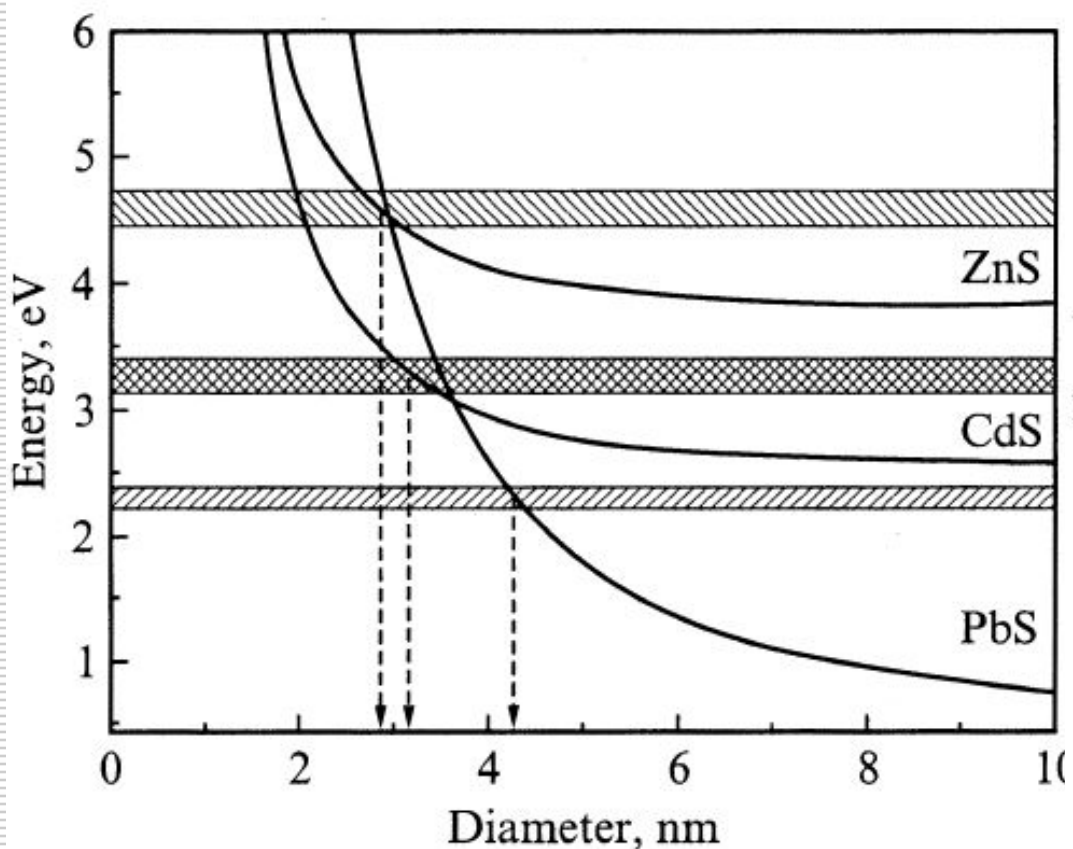


Спектри оптичного поглинання CuCl та CdS



Збільшення ширини забороненої зони в напівпровідниках призводить до зсуву межі поглинання у довгохвильову область при зменшенні діаметру наночасточок.

Визначення розміру наночастинок



$$\text{CdTe: } \varepsilon = 10043 \times (D)^{2.12}, \quad \text{CdSe: } \varepsilon = 5857 \times (D)^{2.65}, \quad \text{CdS: } \varepsilon = 21536 \times (D)^{2.3},$$

Спектри поглинання квантових крапок ZnS, CdS, PbS

Люмінесценція квантових крапок

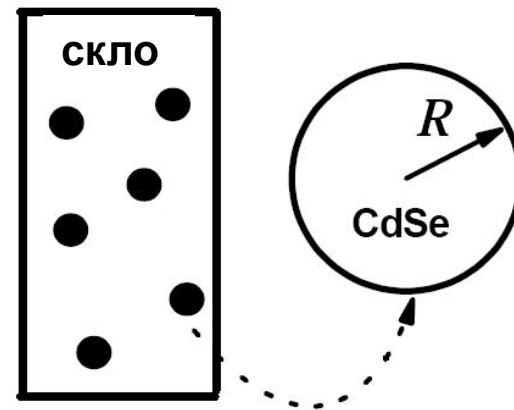
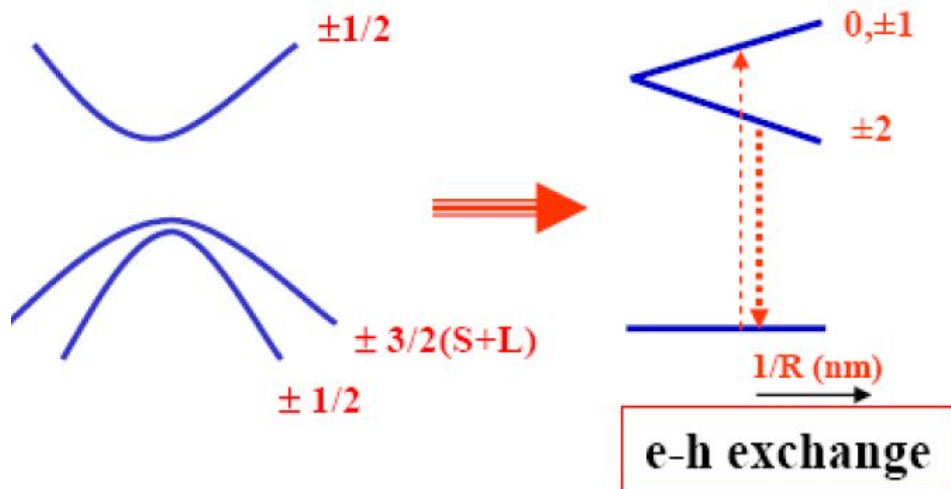
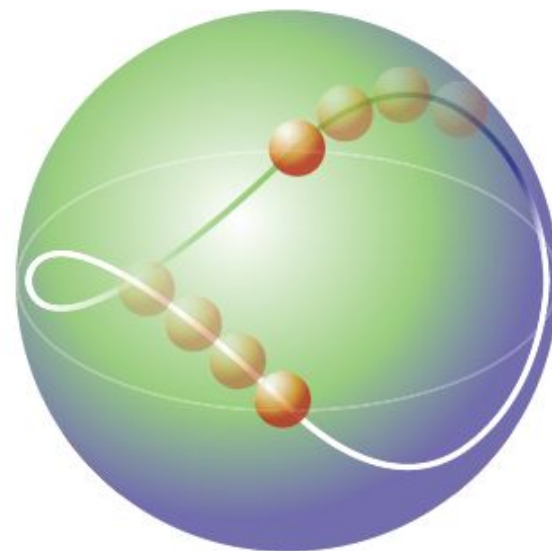
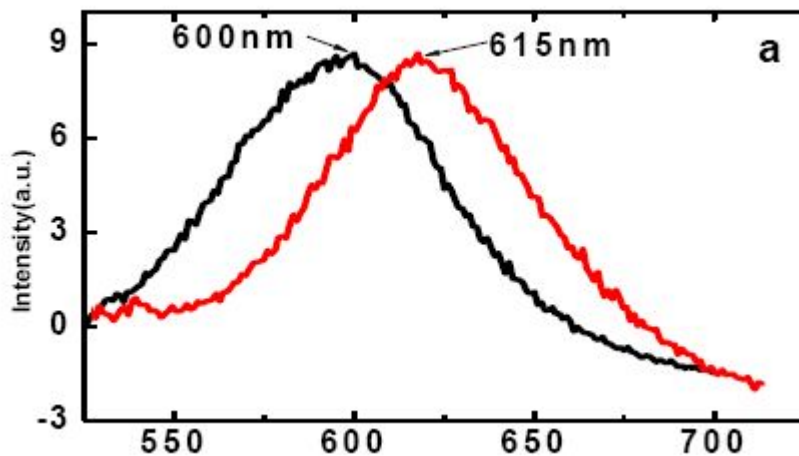
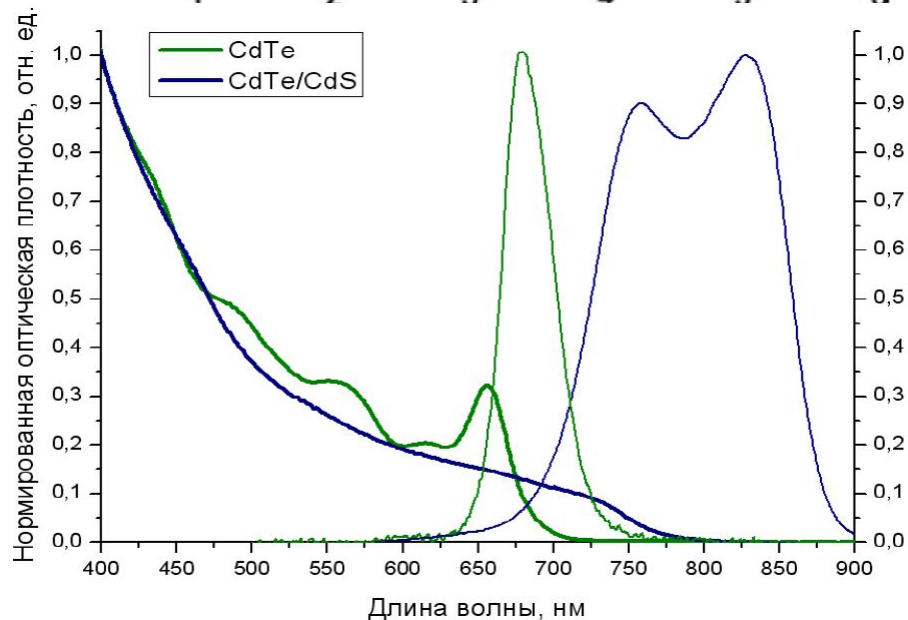
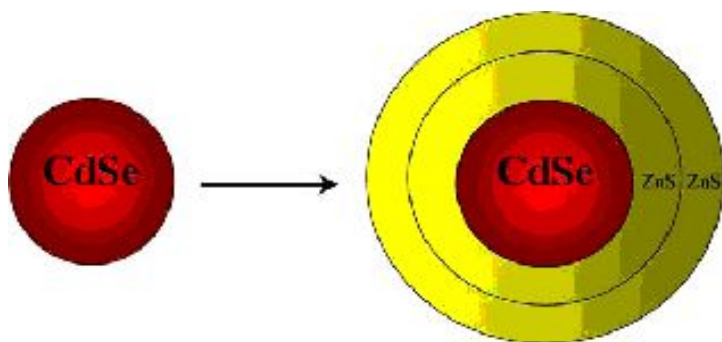
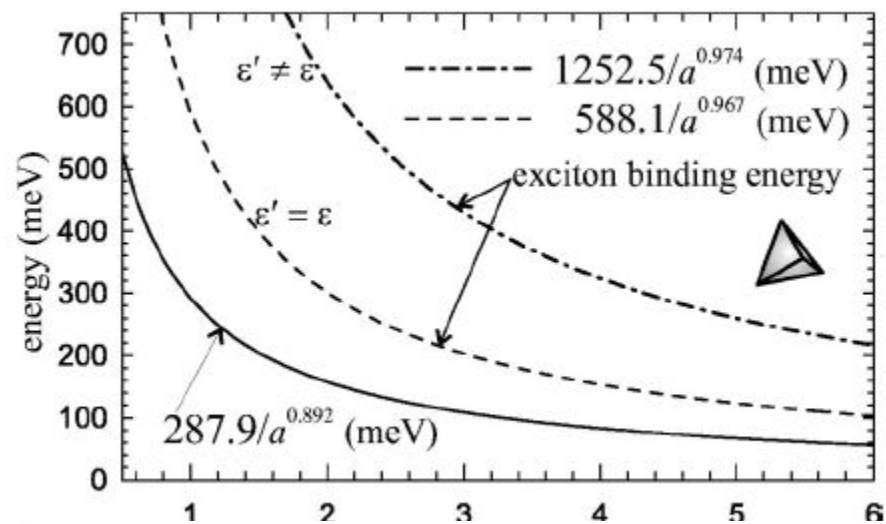
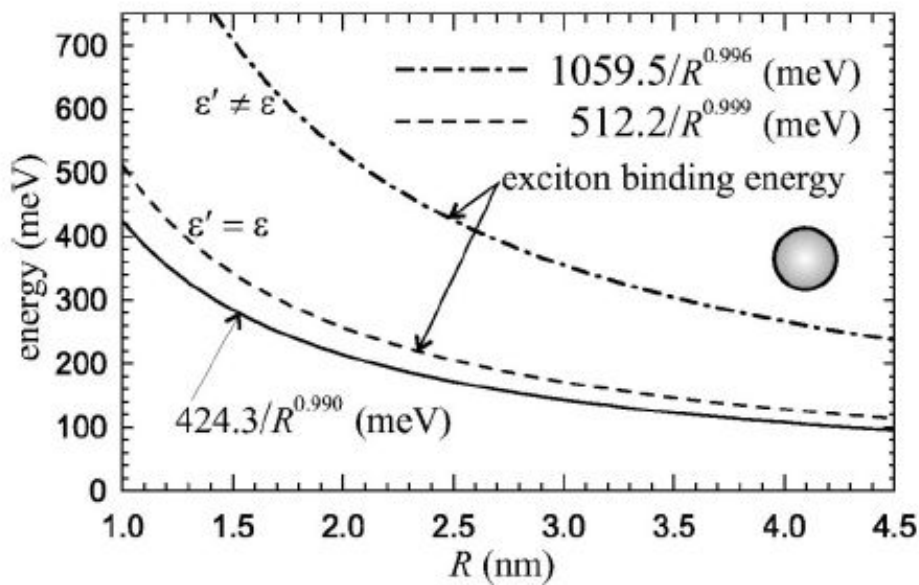


Схема виникнення стоксового зсуву

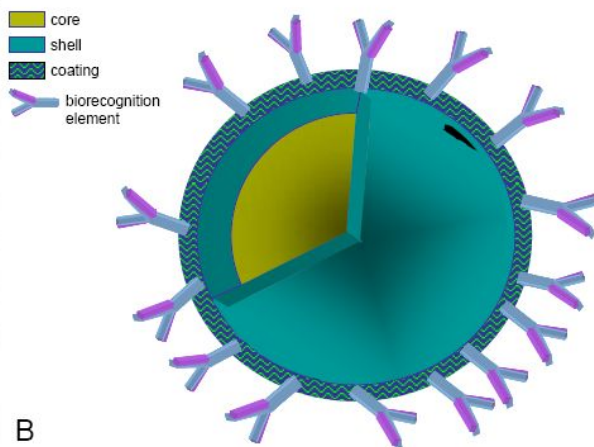
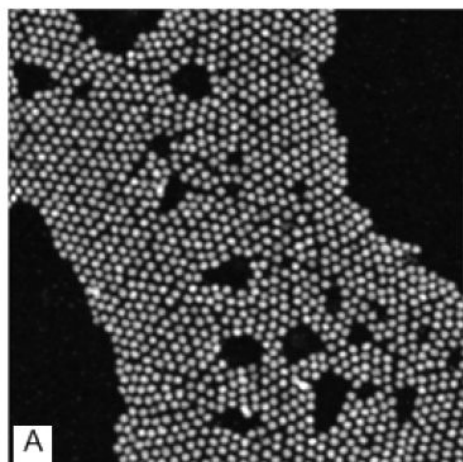


Морфологія та розмір квантових крапок



Аналіз спектрів поглинання дає можливість розрахунку розміру, форми та ширини забороненої зони.

Квантові крапки: синтез, властивості та застосування

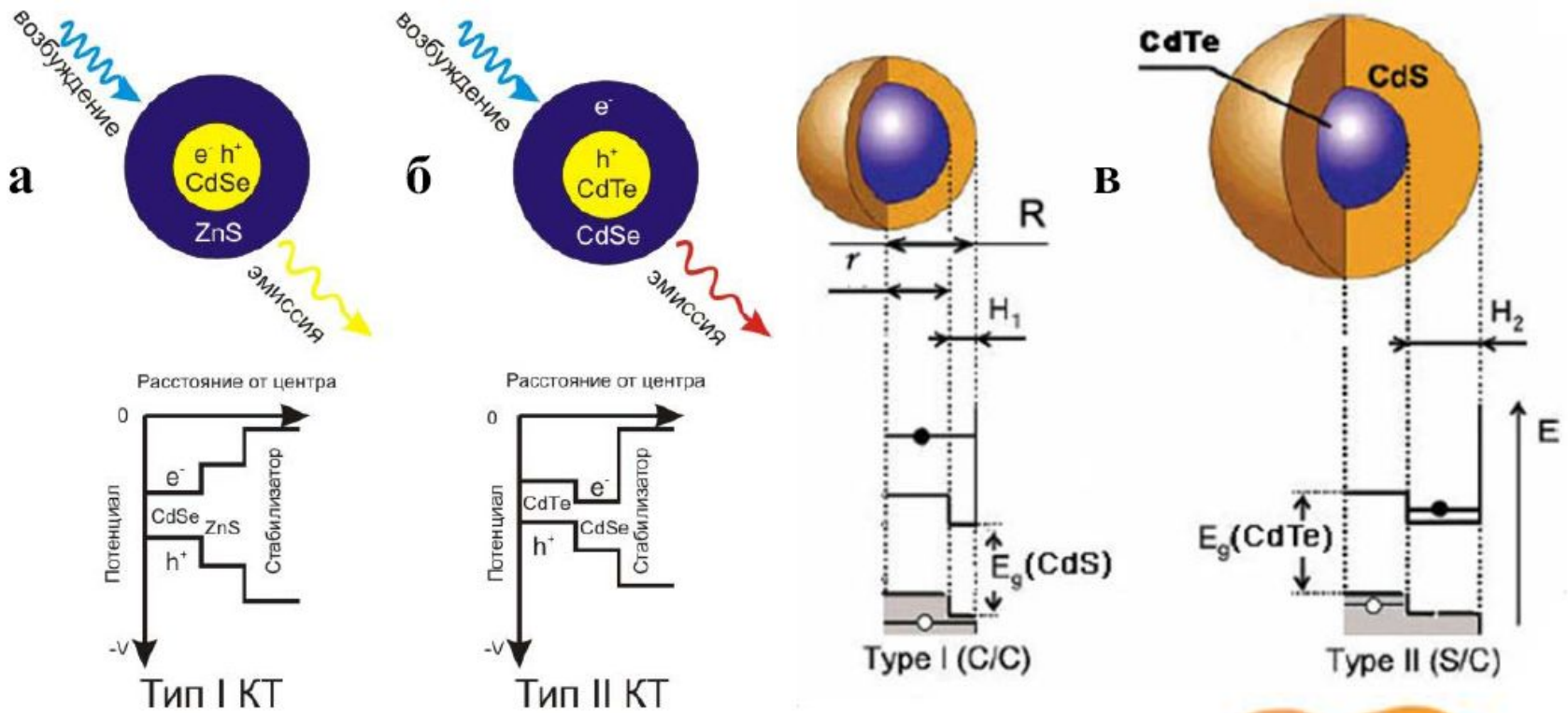


Розмірно-залежні:

- Смути оптичного поглинання;
- Смути люмінесценції;
- провідність.

<i>Core Composition</i>	<i>Size Range (nm)</i>	<i>Emission Range, reference</i>
ZnSe	~4.3-6.0	UV, Visible (Size dependent), [7,8]
ZnSe:Mn	~2.7~6.3	UV, Visible (Size dependent), [9]
CdSe	~1.0 up to 25	Visible, [1,3,10-14]
CdS	~1.0-6.0	UV, Visible (Size dependent), [3,8,15]
CdTe	~2.0-8.0	Visible, [3,15]
InP	3.0-4.6	UV, Visible, Near IR (Size dependent)
	~2.6-4.6	[1,16]
InAs	2.8-6.0	IR, [1]
GaP	~2.0-3.0	UV, Visible (Size dependent), [16]
GaInP ₂	~2.5-6.5	UV, Visible (Size dependent), [16]
PbSe	3-8 (small), 8-12 (large)	Near/mid-IR (Size dependent), [17-19]
SnTe	4.5-15	Mid-IR, [20]

Квантові крапки типу “ядро-оболонка”

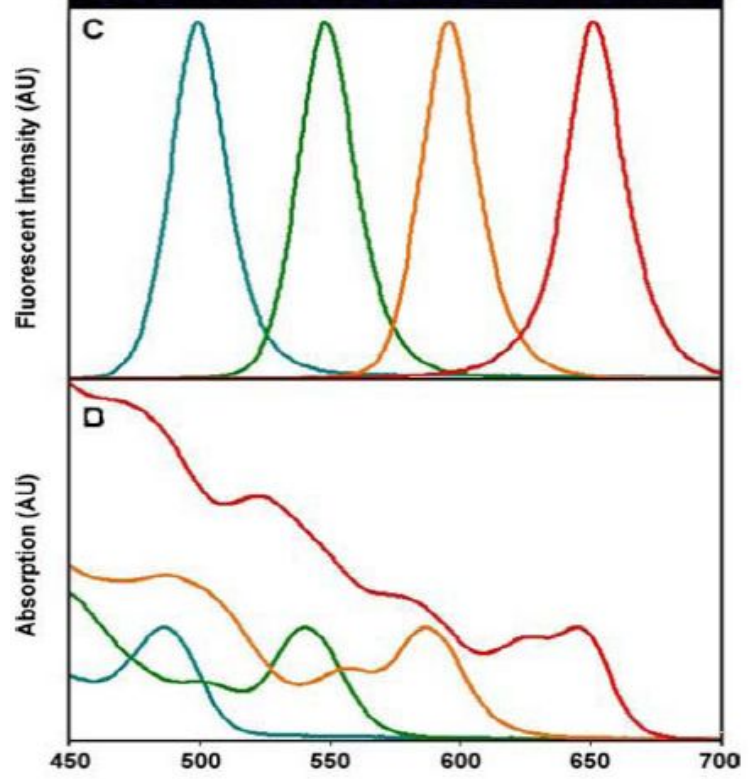
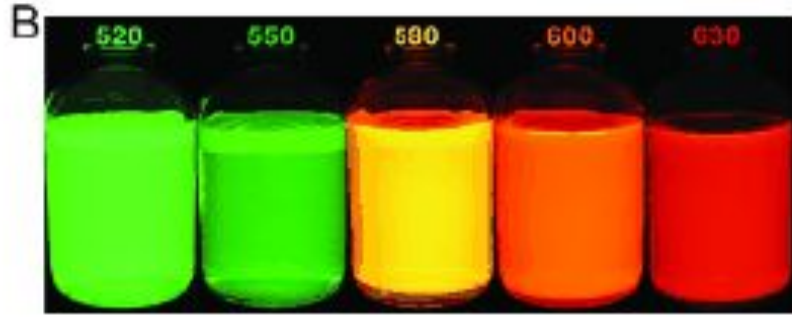
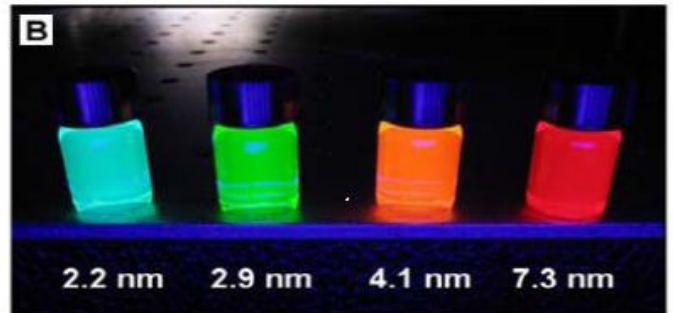
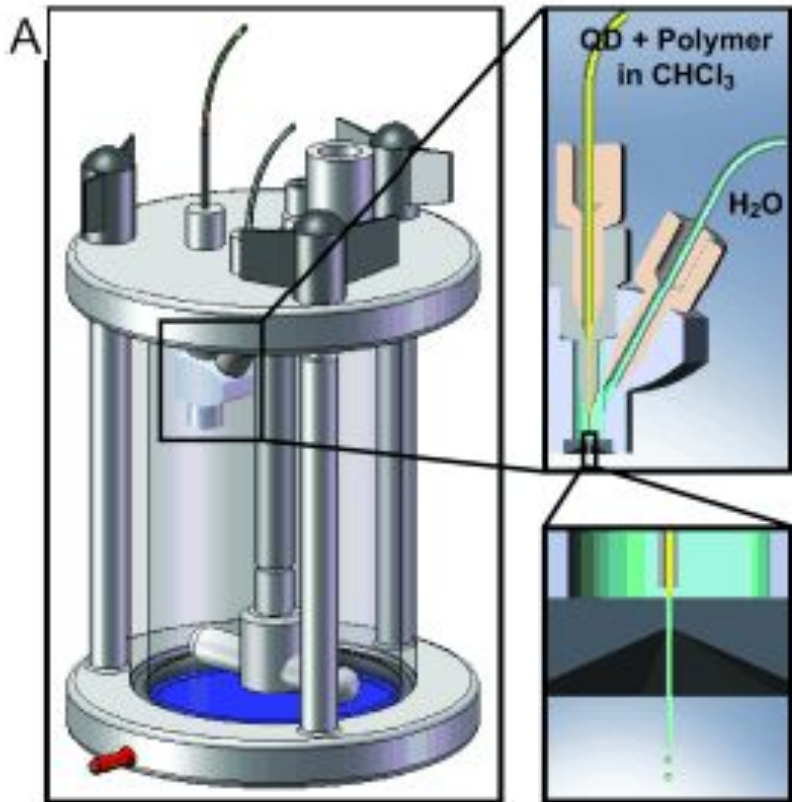


Два типи квантових крапок:

- CdSe/ZnS – збільшення виходу люмінесценції;
- CdTe/CdSe – “довгоживучі” екситони

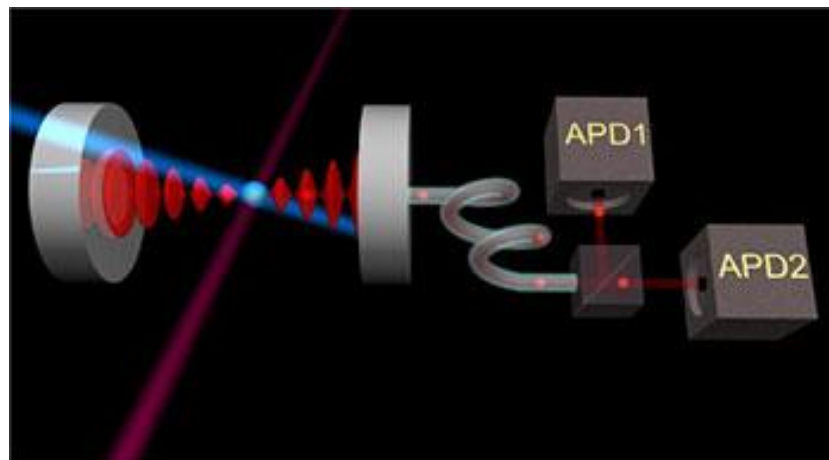
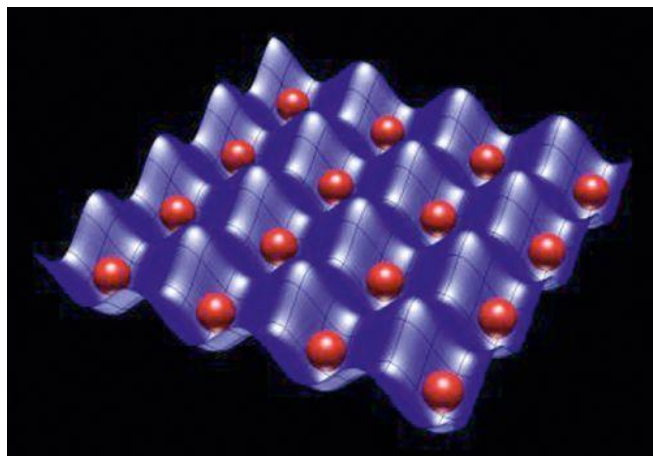


Квантові крапки: синтез, властивості та застосування

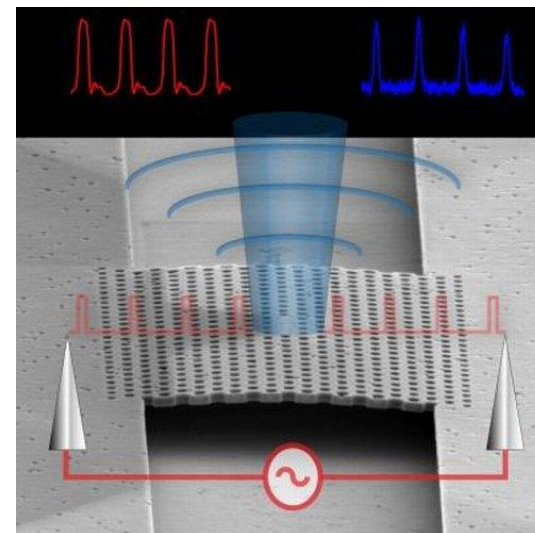
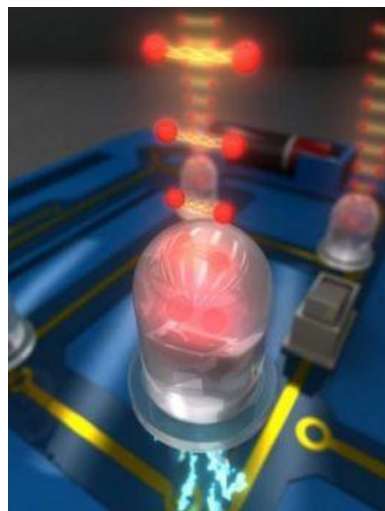
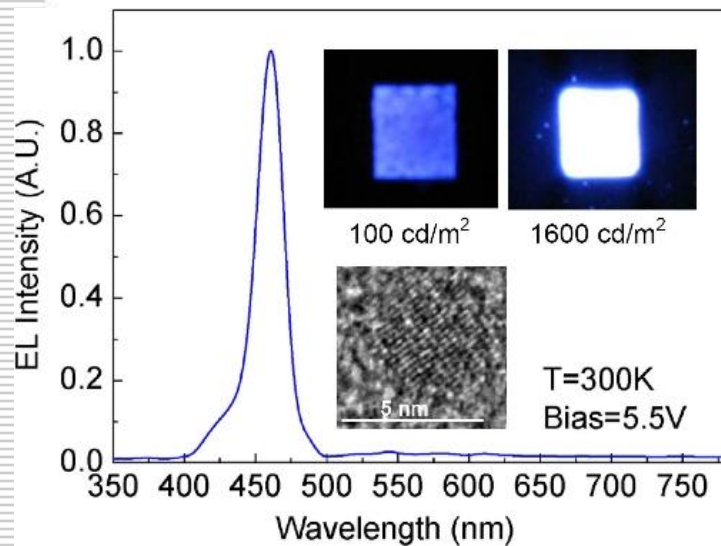


Квантові крапки: використання

1. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЛАЗЕРІВ



2. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СВІТЛОДІОДІВ

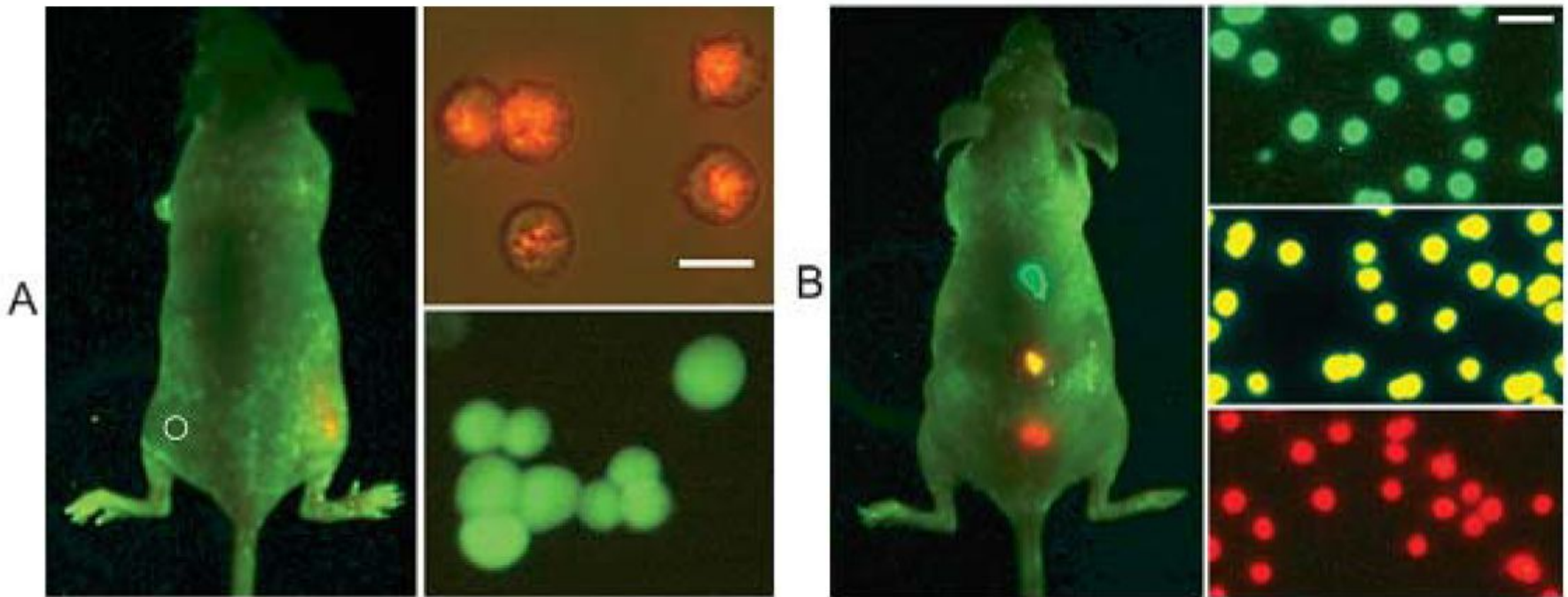


Квантові крапки: використання

3. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СОНЯЧНИХ БАТАРЕЙ

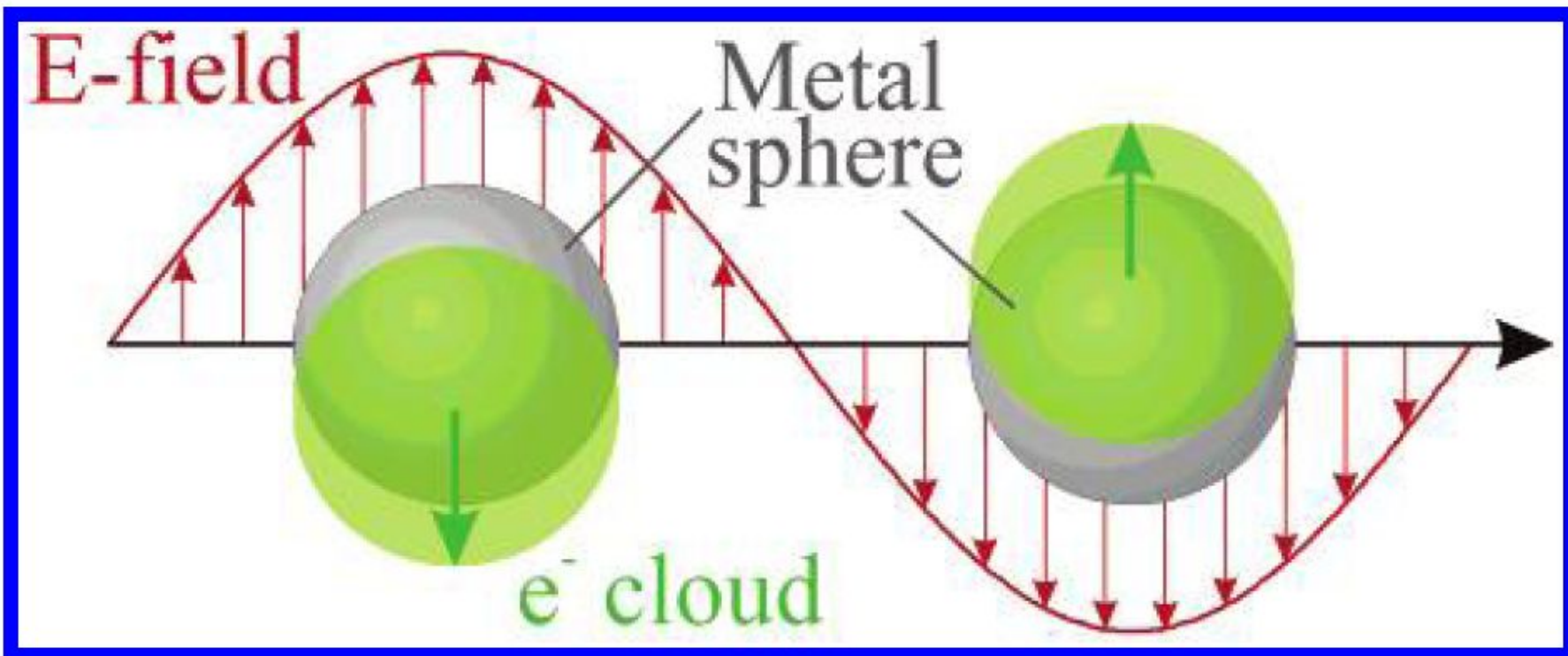
4. ПОЛЬОВІ ТРАНЗИСТОРИ

5. БІОЛОГІЧНІ ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ МІТКИ



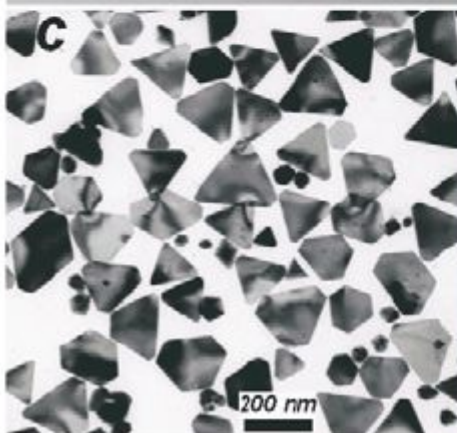
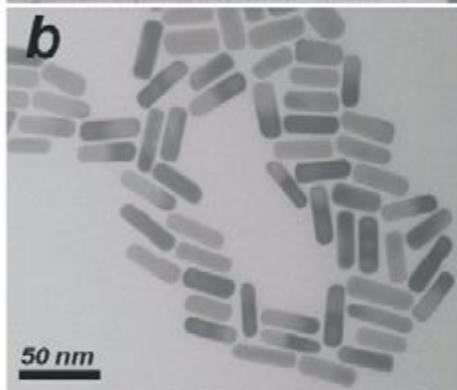
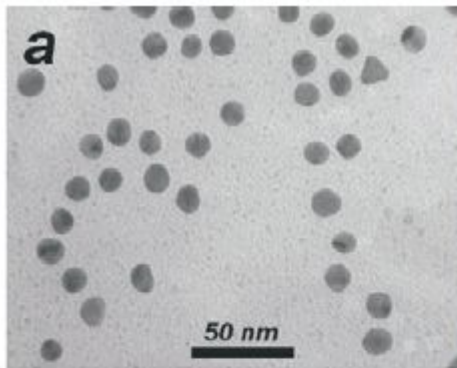
Як продати крапки? Квантові крапки – самий **нановий** продукт....

Явище плазмонного резонансу

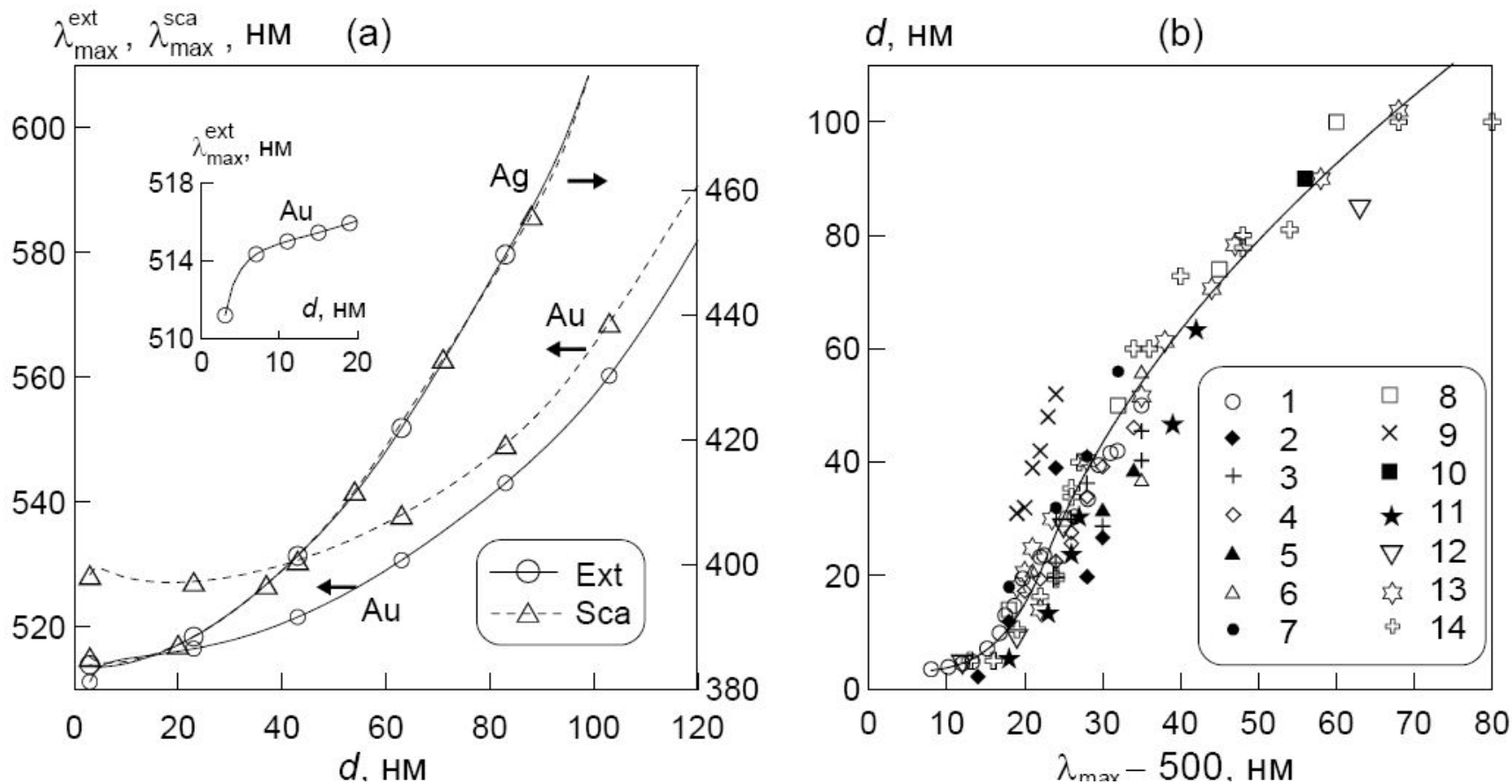


J. Phys. Chem. B
2003, 107, 668-677

Взаємозв'язок розмір- форма - поглинання



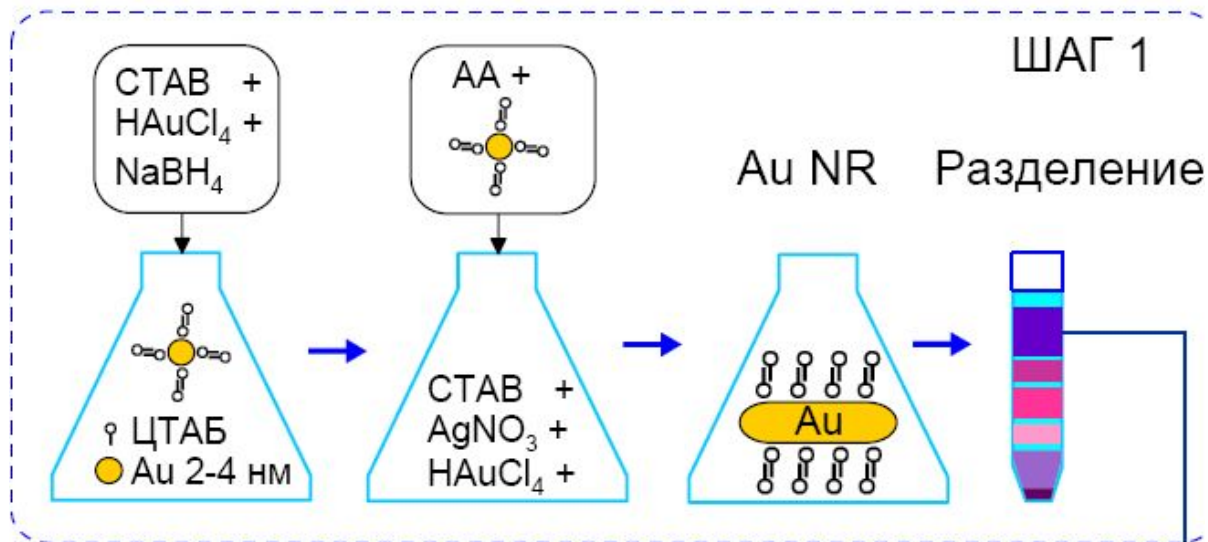
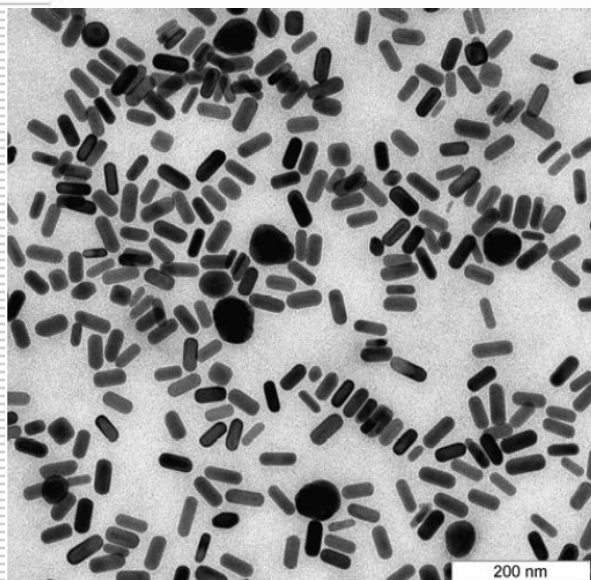
Розмірні залежності для сферичних НЧ Ag та Au



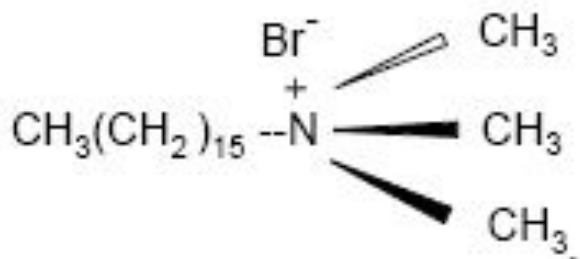
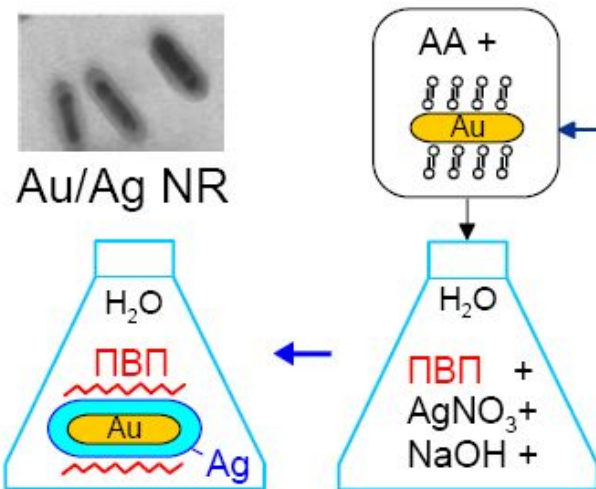
Залежність резонансних довжин хвиль екстинкції від розміру наночасточок золота

$$d = \begin{cases} 3 + 7.5 \times 10^{-5} X^4, & X \geq 23 \\ [\sqrt{X - 17} - 1] / 0.06, & X < 23 \end{cases}, \quad X = \lambda_{\max} - 500,$$

Синтез циліндричних НЧ Ag та Au

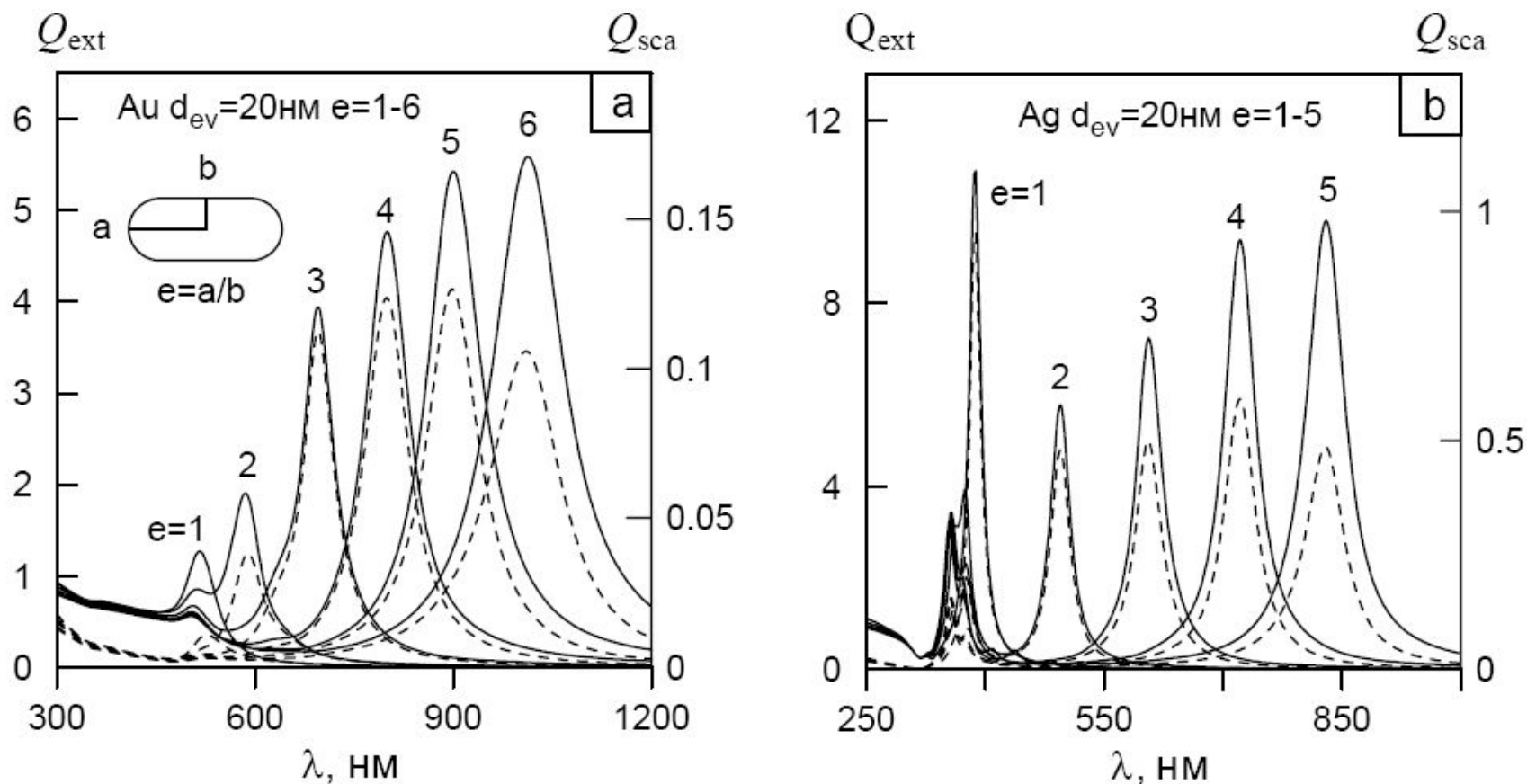


ШАГ 2



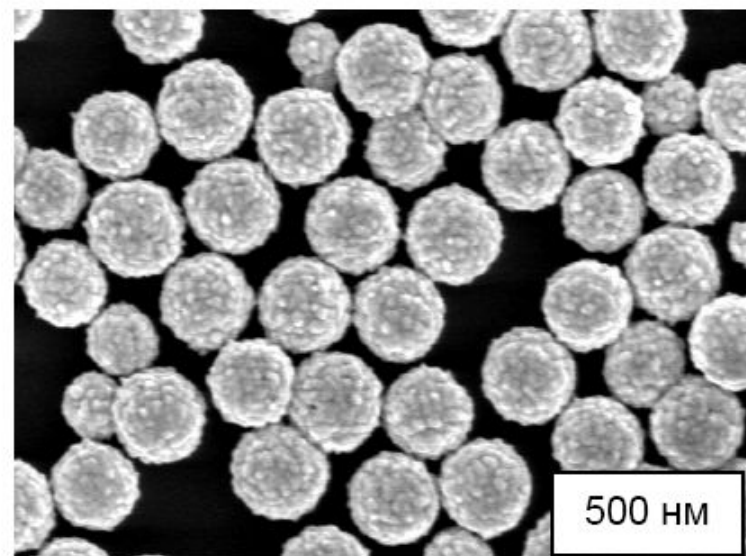
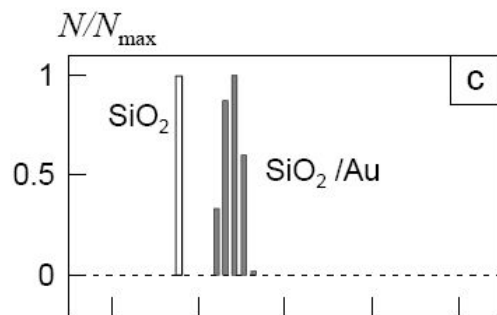
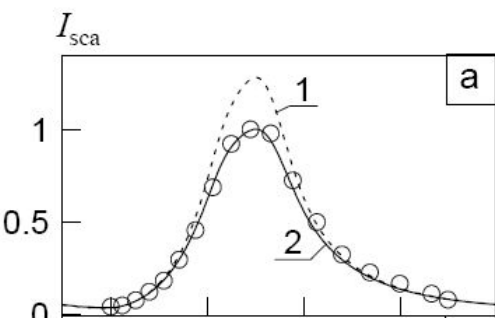
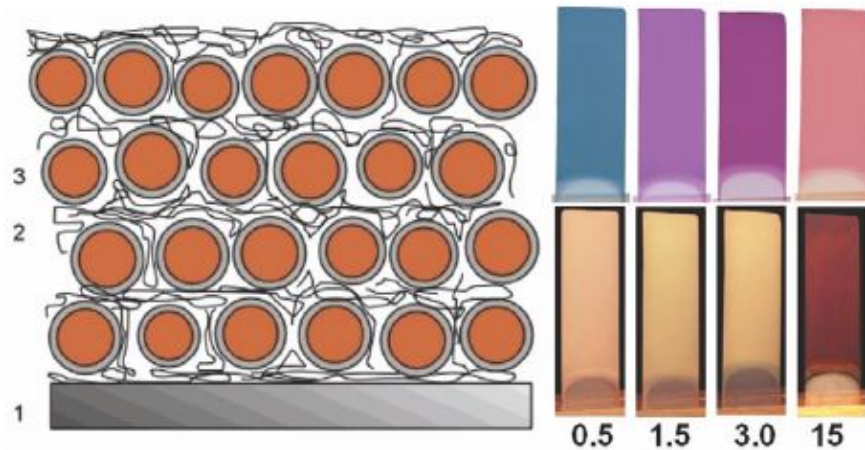
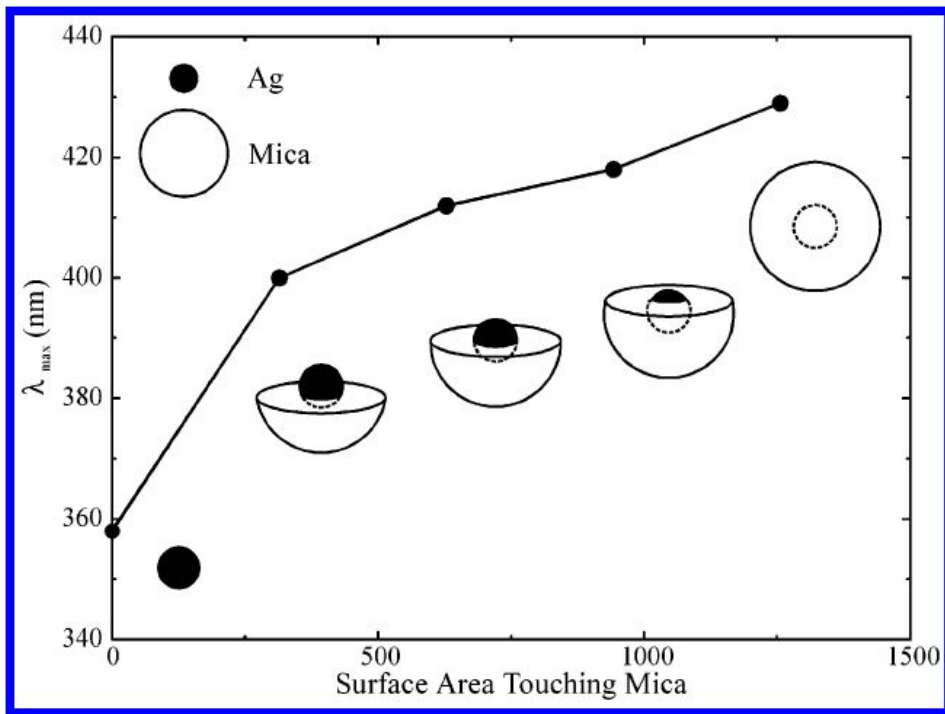
СТАБ

Синтез циліндричних НЧ Ag та Au

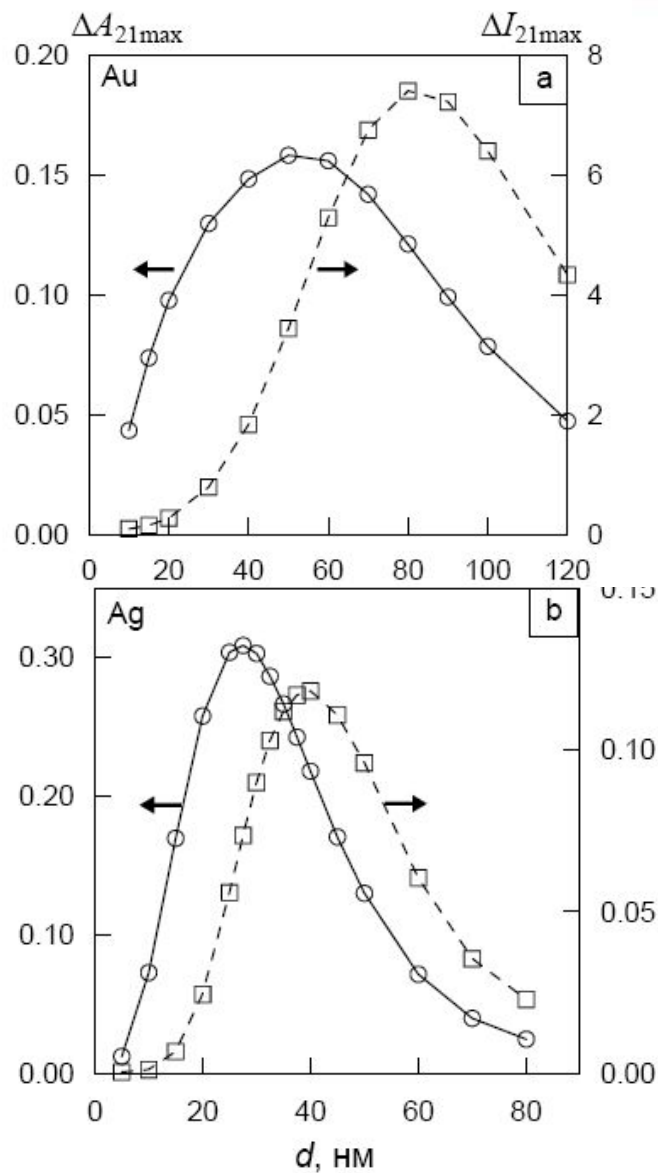
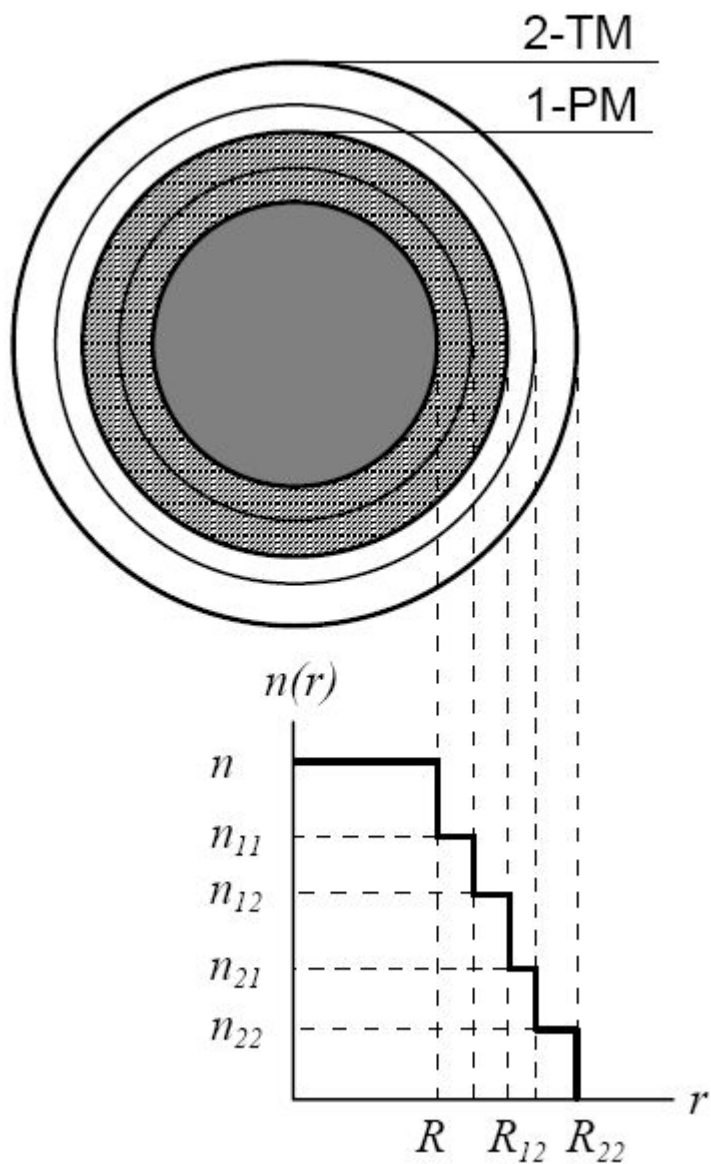


Залежність резонансних довжин хвиль екстинкції від розміру наночастинок циліндричних золота та срібла

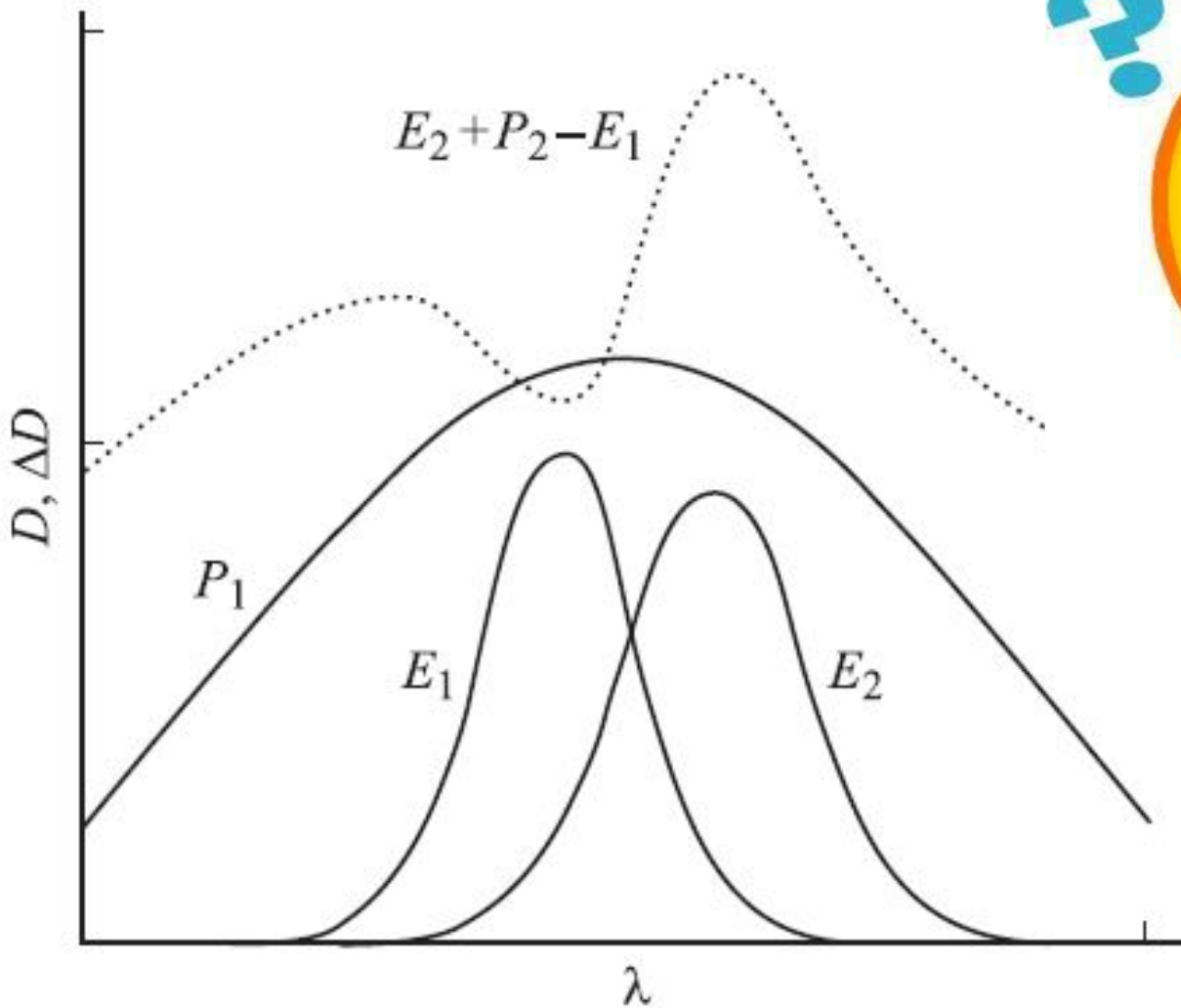
Наночастички типу ядро-оболонка



Оптимізація наночасточок для біосенсорики



Плазмон-экситонный резонанс?



Короткі нотатки

1. Для більшості наночасточок металів та напівпровідників ширина забороненої зони визначає появу розмірних ефектів у спектрах поглинання.
2. Для напівпровідників появу особливих смуг поглинання пов'язують з екситонним резонансом.
3. Для металічних наночасточок розмірних ефект проявляється за рахунок плазмонного резонансу.
4. І екситонний і плазмонний резонанс чутливі до розподілу за розміром, формою та особливостями будови поверхневого шару.

Література:

1. Сейсян Р.П. Экситон в низкоразмерных гетероструктурах // Соросовский образовательный журнал – 2001 – т.7, №4 – с. 90-96.
2. Васильев Р.Б., Дирин Д.Н. // Квантовые точки: синтез, свойства, применение /М.: ФНМ – 2007 – 34с.
3. Валянский С.И.// Соросовский образовательный журнал /1999 - № 8 - С. 76–82.
4. Н.Г. Хлебцов, В.А. Богатырев // Оптические методы определения параметров наночастиц с плазмонным резонансом - <http://www.sgu.ru>
5. А.С. Сигова. Получение и исследования наноструктур: Лабораторный практикум по нанотехнологиям / М. - 2008 - 116 с