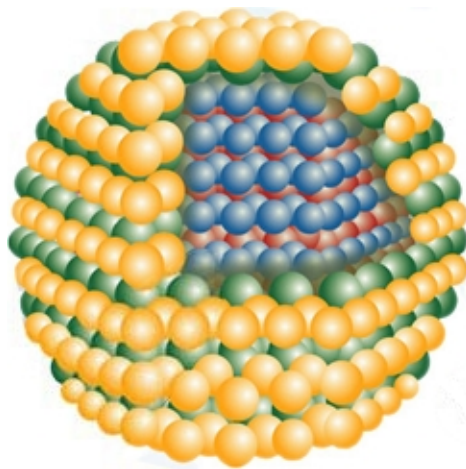


**Proiect de Diplomă**

**NANOCRISTALE  
SEMICONDUCTOARE  
ȘI APLICAȚII**



**Absolvent,**

**Victor CHIREA**

**Contact:**

e-mail: [victor\\_chirea@evonet.ro](mailto:victor_chirea@evonet.ro)

tel.: 0724.57.80.82

**Iunie 2006**

# Cuprins

<b>1. Scopul și rezumatul lucrării.....</b>	<b>4</b>
<b>2. Introducere.....</b>	<b>5</b>
<b>3. Teoria nanocristalelor semiconductoare.....</b>	<b>7</b>
3.1. Noțiuni de bază pentru înțelegerea analizei ulterioare.....	7
3.1.1. Nivele energetice în atomul liber.....	9
3.1.2. Stări energetice ale electronilor în cristal.....	12
3.1.3. Materialele semiconductoare.....	17
▶ Purtătorii de sarcină în semiconductoare.....	17
▶ Fenomenul de confinare cuantica.....	20
▶ Doparea semiconductoarelor cu impurități.....	21
▶ Generare. Recombinare.....	22
▶ Structura cristalină a materialelor semiconductoare.....	23
▶ Fononul.....	25
3.2. Metode de sinteză.....	28
3.2.1. Metoda de creștere Stranski-Krastanov.....	32
3.2.2. Sinteza coloidală.....	34
3.2.3. Metoda litografică cu jet de electroni.....	40
3.2.4. Metoda electrostatică.....	42
3.2.5. Materiale folosite în fabricarea nanodot-urilor.....	44
3.3. Proprietăți remarcabile ale nanocristalelor semiconductoare.....	49
3.3.1. Dimensiunea QD. Raportul Suprafață/Volum mare.....	50
3.3.2. Nivele discrete de energie. Densitatea de stări de energie.....	51
3.3.3. Variația benzii interzise( $E_g$ ) cu dimensiunea. Fenomenul de „Blue Shift” ...	53
3.3.4. Proprietăți legate de fenomenele de absorbție/emisie luminoasă.....	55
▶ Excitarea luminoasă.....	56
▶ Absorbția.....	57
• Legea Bouguer - Lambert - Beer.....	57
• Spectru de absorbție.....	58
▶ Emisia.....	62
• „Stokes Shift” .....	65
• „Quantum Yield” .....	67
• „Blinking” .....	70
▶ Fotostabilitatea. Fenomenul de fotodecolorare.....	79
3.3.5. Biotoxicitatea nanocristalelor.....	80
3.3.6. Măsurători efectuate pe nanocristale din CdS/CdS dopat cu Mn.....	81
3.4. Formalismul matematic.....	88
3.4.1. Calcule ce pornesc de la ecuația lui Schrödinger.....	88
▶ Groapa de potențial unidimensională cu pereți infiniți.....	91
▶ Ecuația Schrödinger în 3 dimensiuni.....	94
▶ Calculul densităților stărilor energetice.....	99
3.4.2. Cazul particular al nanocristalelor fabricate din CdS.....	106
▶ Nivele energetice în aproximarea cubică, sferică a nanocristalelor.....	106
▶ Modelarea excitonului. Ecuația Brus.....	109

<b>4. Aplicații</b> .....	<b>111</b>
4.1. Aplicații bazate pe fenomene de transport al electronilor în QD.....	<b>111</b>
4.1.2. Tranzistorul cu un electron (SET – Single Electron Transistor).....	<b>111</b>
▶ Efectul tunel.....	<b>111</b>
▶ Contactul cuantic punctual. Cuantizarea conductanței.....	<b>115</b>
▶ Blocarea Coulomb.....	<b>117</b>
4.1.2. Calculatoare cuantice. Spintronica.....	<b>122</b>
▶ Efectul Kondo.....	<b>128</b>
▶ Celule automate cu nanodot-uri (Quantum-Dot Cellular Automata).....	<b>130</b>
4.2. Aplicații în optoelectronică.....	<b>137</b>
4.2.1. LASER-i cu QD.....	<b>137</b>
▶ Concepte ce stau la baza funcționării laserilor.....	<b>137</b>
▶ Laseri ce au la bază medii active confecționate din QD-uri.....	<b>141</b>
4.2.2. Comutatoare (convertoare) .....	<b>144</b>
▶ LED-uri cu nanodot-uri.....	<b>144</b>
▶ Celule solare din generația a treia.....	<b>146</b>
4.3. Aplicații în biologie.....	<b>153</b>
<b>4. Concluzii. Dezvoltări viitoare</b> .....	<b>158</b>
<b>5. Anexe</b> .....	<b>160</b>
5.1. Anexa 1.....	<b>160</b>
5.2. Glosar.....	<b>161</b>

## 1. Scopul și rezumatul lucrării

Teza de față are ca scop popularizarea conceptului de **Quantum Dots** (*nanocristale semiconductoare*). La momentul elaborării lucrării, pare a fi prima de această factură din România și se vrea a fi un punct de plecare important pentru viitoare cercetări și aplicații ce au la bază aceste structuri, servind ca suport teoretic și practic. Se adresează în special studenților aflați la început de drum în domeniul cercetării științifice, aducând claritate asupra unor termeni și concepte de baza pentru înțelegerea universului nanodot-urilor. Dar poate fi folosită de asemenea și de către personalul didactic, pentru fixarea anumitor noțiuni sau material pentru elaborarea unor prezentări sau cursuri.

Lucrarea este împărțită în două părți principale:

- **prima parte** oferă suportul teoretic. Se face astfel legătura între fizica cuantică ce studiază fenomenele la nivel microscopic (atomi, particule elementare) și fizica solidului ce analizează macrosistemele. Nivelul intermediar aparține sistemelor mezoscopice din care fac parte și Quantum Dots-urile. Se trece apoi la prezentarea proprietăților specifice și a metodelor de sinteză, fiecare din ele dând naștere la nanostructuri specializate pe un anumit domeniu. Spre exemplu în biologie vor fi folosite doar QD-uri obținute prin metoda coloidală (*nanocristale*). În final se prezintă suportul matematic împreună cu o serie de calcule făcute pe structuri confecționate din CdS.

- **cea de a doua parte** se referă strict la aplicații, însoțite bine-nțeles de un suport teoretic necesar pentru înțelegerea completă a acestora. Se observă 3 domenii majore în care se vrea introducerea acestei tehnologii: mai întâi în *optoelectronică* cum ar fi LASER-i sau LED-uri cu un singur foton, ce sunt folosite în transmiterea informației; apoi în domeniul *electronicii pure* (denumită particular „single electronics” sau electronica cu un singur electron) unde întâlnim SET-urile (Single Electron Transistors), putând arunca o privire și asupra calculatoarelor viitorului; nu în ultimul rând revoluția ce poate fi adusă în *biologie*.

Teza conține și un *glosar* venit tot în sprijinul înțelegerii cât mai exacte a fenomenelor prezentate.

Voi încheia aici acest scurt rezumat, menirea lui fiind mai mult de a vă stârni curiozitatea de a parcurge în continuare o lucrare concepută în scopul unei citiri fluente și chiar agreabile pentru pasionații de nanotehnologie.

## 2. Introducere

La începuturile anilor '70 erau obținute primele heterostructuri de dimensiuni mici, cunoscute sub numele de *quantum wells* (gropi cuantice). Ele stau la baza multor din dispozitivele optoelectronice disponibile astăzi, importanța lor fiind recunoscută și prin acordarea Premiului Nobel (2000) fizicianului rus Zhores Alferov, pentru descoperirile aduse în domeniu. Avantajele incontestabile ale acestei tehnologii au motivat cercetătorii să împingă și mai mult granițele miniaturizării spre obținerea unei noi structuri, care face și obiectul studiului prezentei lucrări, denumită **Quantum Dot** (punct cuantic). Noțiunea a fost propusă pentru prima dată în anul 1982 de către Hiroyuki Sakaki și Yasuhiko Arakawa, odată cu laser-ul ce folosea această nouă tehnologie.

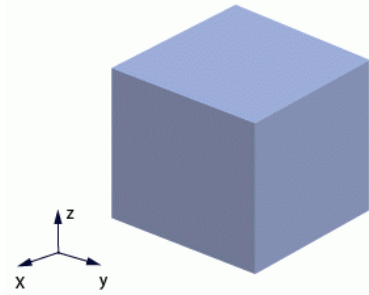
Termenul nu are o traducere exactă în limba română, în literatura de specialitate fiind preluat ca atare. În funcție de tehnologia folosită pentru sinteză, au denumiri, forme și aplicații diverse. Pot fi încastrate (fiind constituenți în circuite integrate - „*embedded systems*”), având forme de la piramide și cilindrii („*vertical dots*”) până la aproape planele „*lateral dots*” sau pot fi libere sub formă de *pulberi*, prezentând o structură sferică și primind denumirea de *nanocristale*.

Momentan sunt acceptate mai multe definiții, în cele ce urmează propunându-mi o sinteză a lor în vederea înțelegerii cât mai corecte a conceptului:

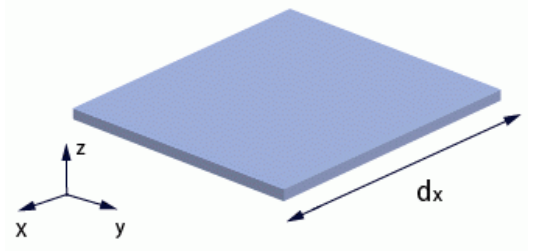
**Nanocristalele semiconductoare (quantum dots)** sunt structuri cuantice de dimensiuni comparabile cu cele ale atomilor (nanometrii) denumite adesea și „*atomi artificiali*”. Ele conțin ca purtători de sarcină electroni, goluri sau perechi electron-gol (*excitoni*). Ceea ce face interesantă studierea acestor structuri este analogia cu sistemele deja existente în natură (nuclee, atomi, molecule), având două mari avantaje față de acestea: se pot fabrica în laboratoare și se pot interconecta relativ ușor în diverse circuite electronice. Datorită dimensiunii foarte mici au proprietăți remarcabile care se modifică o dată cu mărimea, forma lor, concentrația de purtători, aplicarea unui câmp electric sau magnetic, lucruri ce pot fi controlate cu precizie mărită. Dimensiunea mică, ușurința implementării, proprietățile remarcabile, consumul mic de putere sunt doar câteva dintre avantajele, care vor impune destul de repede această tehnologie în domenii ca micro(nano) electronica, cu precădere în fabricarea componentelor pentru calculatoare, optoelectronica, termoelectrica, biologie, medicina.

Pentru a ajunge la dimensiuni uzuale de 20-80 atomi (4-16 nm), a fost necesară trecerea prin mai multe etape de miniaturizare:

- Inițial s-a pornit de la structuri de tip „**bulk**” - **3D** – (masive) care erau considerate a avea cele 3 dimensiuni specifice (lungime, lățime, înălțime) aproximativ de același ordin de mărime. Acestea au proprietăți obișnuite și nu fac studiul acestei lucrări.



- A doua etapă a fost reprezentată de așa zisele „**quantum well**” - **2D** - (văi cuantice) care aveau ca principală caracteristică o grosime foarte mică, comparabilă cu lungimea de undă de Broglie a purtătorilor de sarcină (confinare 1D):

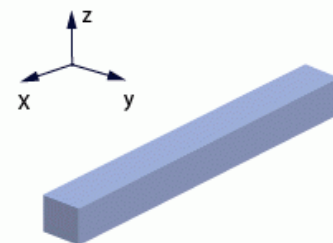


$$\lambda_B = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad (2.1)$$

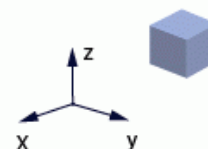
- $\lambda_B$  este lungimea de undă asociată particulei (electron, gol, exciton),
- $h$  este constanta lui Plank ( $h = 6.62 \cdot 10^{-34} J \cdot s$ )
- $p$  este impulsul particulei
- $m$  este masa particulei în stare liberă
- $v$  este viteza particulei iar  $c$  este viteza luminii ( $c_0 = 3 \cdot 10^8 m/s$ )

Astfel datorită grosimii foarte mici purtătorii de sarcină erau „obligați” să circule doar în planul format de lungime și lățime. Practic electronii există într-o lume 2D unde trebuie să se supună anumitor reguli specifice care conduc la fenomene mult diferite de cele ale structurilor 3D.

- Dacă se continua restricționarea și în plus față de grosime se va impune și o lățime comparabilă cu lungimea de undă particulei ( $\lambda_B$ ) atunci se poate vorbi de „**quantum wire**” - **1D** - sau fir cuantic. În acest caz electronii se pot mișca doar pe direcția lungimii.



- Un „**quantum dot**” - **0D** - se va obține atunci când toate cele 3 dimensiuni ale structurii vor fi comparabile cu lungimea de undă de Broglie, iar volumul ocupat va fi mai mic decât cel definit de *raza Bohr* (3.5) corespunzătoare materialului din care provine.



### 3. Teoria nanocristalelor semiconductoare

#### 3.1. Noțiuni de bază pentru înțelegerea analizei ulterioare

Noțiunile prezentate în acest subcapitol sunt cunoscute și oarecum redundante celor ce consideră că stăpânesc conceptele fizicii cuantice și fizicii solidului. Însă pentru cei aflați la început de drum, printre care mă găsesc și eu, consider că lectura acestei părți va aduce beneficii și sper că va fi și plăcută.

Înainte de a trece la prezentarea propriu-zisă să răspund la întrebarea: „*Ce leagă aceste noțiuni de nanodot-uri?*”. Poate ar fi fost mai potrivit să dau răspuns acestei întrebări la final după ce au fost prezentate conceptele, dar spiritul practic mă împinge a prezenta scopul mai întâi, pentru a da sens lucrurilor. Am considerat din totdeauna foarte importantă cauza, efectul fiind lipsit de stabilitate fără acesta.

*Quantum Dot*-urile sunt un efect. Cauza rezidă în natură și în încercările omului de a imita; cred cu putere în următoarea idee: „*Dacă la un moment dat, un om a putut să își imagineze un lucru inexistent la acea vreme cu siguranță acel lucru se va transforma din vis în realitate, când timpul și mijloacele o vor permite*”. Am citit despre cercetări făcute cu mult înainte de anii '80. Oamenii de atunci au visat, cei din generația mea vor materializa ceea ce mulți considerau atunci imposibil de fabricat.

Și dacă tot am ajuns într-o perioadă a dezvoltării tehnologice în care aproape orice este posibil, granițe sunt puse și depășite de aceeași care le-au creat, este păcat să uităm de cei care au pus cu adevărat bazele nanotehnologiilor.

Trebuie să plecăm de la *atom*. Dacă înțelegem funcționarea lui, ne este mult ușurată călătoria în universul *Quantum Dot*-urilor. Noțiunea este introdusă în anul 450 î.e.n. de către filosoful grec *Leucip* și răspândită mai apoi de un discipol al său: *Democrit*; „*atomos*” înseamnă indivizibil

De atunci s-au elaborat mai multe modele atomice, între timp descoperindu-se și subdiviziuni ale acestuia (neutroni, protoni, electroni). Electronul la rândul său este format din „*quarci*”. Părerea mea este că singura limită a micro cât și a macrocosmosului este dată de mintea omenească. Totul în această lume este conceput după un principiu simplu demonstrat în holografie: „*orice parte conține informații despre întreg*”. Nu știu dacă fizicianul englez *Ernest Rutherford* știa acest lucru în anul 1911 când a elaborat „*Modelul Planetar al Atomului*”, dar cu siguranță a avut o intuiție formidabilă luând-o însă pe calea inversă și încercând să explice partea (atomul) prin întregul reprezentat de Sistemul Solar.

Teoria a fost continuată de *Niels Bohr* (1913) și completată de *Sommerfeld* în 1915. Am prezentat cele 2 postulate precum și rezultatul cuantificării energiei. Până aici totul se referă la sisteme simple de 1 electron și un proton, dar care explică atât de bine conceptul de *exciton*. Și iată cum îi pronunțăm numele fizicianului danez (sunt destui cei care au auzit de *raza Bohr*), de fiecare dată când vrem să explicăm *efectul de confinare cuantică*; mulți apreciind ca acesta să fie motivul principal pentru care nanodot-urile au devenit așa de importante.

Momentul cheie este atins în 1926 de Schrödinger cu ecuația ce îi și poartă numele oferită în 2 variante: cea dependentă de timp și mai folosită variantă atemporală pentru stări staționare. În *subcapitolul 3.4.1* sunt oferite calcule pornind de la această formulă, plus o variantă tridimensională utilă în studiul nanocristalelor, approximate ca fiind cubice.

În această parte introductivă se mai face referire la *numerele cuantice* și „*Principiul excluziunii al lui Pauli*” care stă la baza dezvoltării „*spintronicii*” (electronica bazată pe spinul electronului); domeniu foarte vast amintit doar în treacăt.

Se trece apoi la descrierea structurii cristaline și fenomenelor la nivel macro. Se încadrează astfel domeniul de interes al *quantum dot-urilor* ce aparțin unei clase noi denumită *mezoscopică*; acesta făcând trecerea de la micro la macrosisteme, va împrumuta proprietăți și caracteristici de la ambele. Se descriu fenomene comune pentru semiconductoarele masive și nanostructurile făcute din același material, precum: generare-recombinare sau doparea, în *subcap. 3.3* fiind prezentate și diferențele ce intervin.

În final sunt explicate succint câteva concepte ce țin de organizarea *rețelei cristaline* a materialelor semiconductoare (*rețeaua directă/inversă, vector de undă, fononul*).

Importanța acestei părți introductive rezidă mai ales din faptul că odată ce am pornit pe drumul miniaturizării, vom observa că încet, încet conceptele fizicii clasice vor face loc legilor fizicii cuantice, iar dezvoltarea nanoștiinței necesită în primul rând o înțelegere solidă a principiilor care o guvernează.



### 3.1.1. Nivele energetice in atomul liber

La începutul secolului 20 problema mișcării electronilor în atom părea a-și găsi rezolvarea prin analogie cu cea a mișcării planetelor în jurul Soarelui. Cele 2 tipuri de forțe, de atracție gravitațională și de atracție electrică determină câmpuri de proprietăți analoage. Orbitale eliptice ale planetelor respectau legea conservării energiei și a momentului cinetic. Plecând de la aceste ipoteze *Rutherford* și *Perrin* au elaborat „*Modelul Planetar al Atomului*”: electronul (sarcină negativă) se mișcă în jurul nucleului (pozitiv) pe orbită circulară sub acțiunea forței de atracție Coulombiene; aproape toată masa atomului este concentrată în nucleu, iar sistemul este neutru din punct de vedere electric.

Modelul este perfecționat 2 ani mai târziu de către *Bohr*, care adaugă 2 postulate:

- conform **primului postulat a lui Bohr** stările legate ale atomului sunt stări în care atomul nu emite și nu absoarbe energie. Aceste stări se numesc **stări staționare** și sunt caracterizate de șirul discret de energii  $E_1, E_2, \dots, E_n$ .

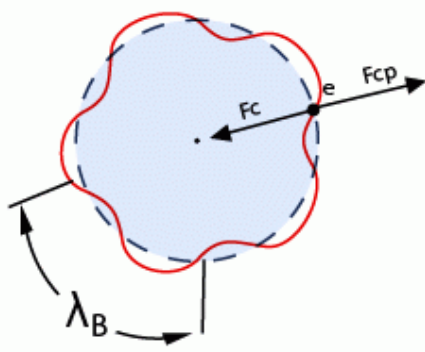
- **Postulatul 2** se referă la faptul că atomii absorb sau emit radiație electromagnetică doar la trecerea dintr-o stare staționară în alta, iar energia este cuantificată cu unitatea elementară  $h\nu$  (energia unui foton)

Concluzia a fost extinsă și la nivelul electronului, deoarece studiul a fost făcut pe atomul de Hidrogen ce are un singur electron. Acesta nu se poate mișca la voia întâmplării, ci doar pe o anumită orbită, iar dacă „vrea” să-și schimbe orbita, o poate face doar emițând sau absorbind o cantitate de energie cuantificabilă. Acesta este principala deosebire față de starea liberă în care electronul poate avea orice energie cinetică.

**Demonstrația** primului postulat pornește de la **condiția de undă staționară**:

Lungimea de undă asociată electronului  $\lambda_B = \frac{h}{p}$  trebuie să se cuprindă de un număr întreg de

ori în lungimea orbitei (circulară) electronului în jurul atomului.  $\left[ 2\pi r = n\lambda_B = n\frac{h}{p} \right]$



**Fig. 3.1**

Unda asociată unui electron care se mișcă pe o orbită circulară în jurul nucleului.

Egalând cele 2 forțe ce acționează asupra electronului în mișcare:

- forța centrifugă:  $F_{CF} = \frac{m_0 v^2}{r}$  și

- forța de atracție coulombiană electron-nucleu:  $F_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$

se obține expresia cuantificată a **razelor orbitelor staționare**:

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_0 e^2} \quad (3.1)$$

Obs: raza primei orbite Bohr pentru atomul de H:

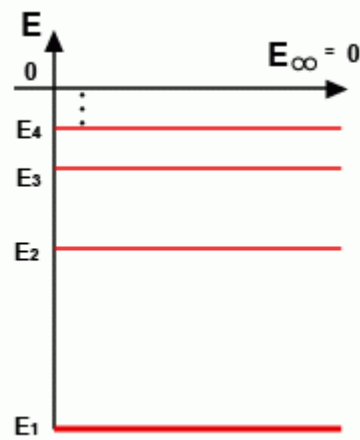
$$r_1 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_0 e^2} = 0.529 \cdot 10^{-10} m = 0.0529 nm \quad (3.2)$$

Rezultă astfel **energia totală** a electronului într-o stare legată, care însoțită de Fig. 3.2 reprezintă concluzia acestui capitol:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m_0 e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \quad (3.3)$$

**Fig. 3.2**

Schema nivelelor energetice legate ale atomului de hidrogen, După modelul lui Bohr



○  $m_0$  – masa de repaus a electronului ( $m_0 = 9.11 \cdot 10^{-31}$  kg)

○  $\epsilon$  – permitivitatea vidului ( $\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^9} F/m$ )

○  $e$  – sarcina elementară ( $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ )

$E_1 = -13.6$  eV

Se vor prezenta în continuare cele 4 numere cuantice ce caracterizează stările staționare ale electronului în atom:

**Tabel 3.1**

Număr cuantic	Semnificații	Relația de definiție	Valori posibile	Observații
<b>n</b> număr cuantic principal	Definește energia pe nivelul Bohr	$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m_0 e^4}{8h^2 \epsilon_0^2}$	n = 1, 2, 3...	K, L, M, N, O, ... (pături de electroni, straturi)
<b>l</b> număr cuantic orbital	Definește mărimea momentului cinetic orbital	$ \vec{L}  = \sqrt{l(l+1)}\hbar$	l = 1, 2, 3... (n-1) n valori	s, p, d, f (subpături, substraturi)
<b>m</b> număr cuantic orbital magnetic	Indica orientarea în spațiu a orbitei	$L_z = m\hbar$	m = -l, -l+1, ..., -1, 0, 1, ..., l 2l+1 valori	Numele provine de la faptul că <b>m</b> cuantifică și proiecția momentului magnetic orbital al electronului $\mu_z = -m \frac{e\hbar}{2m_0}$
<b>m<sub>s</sub></b> număr cuantic magnetic de spin	Cuantifică momentul cinetic propriu al electronului	$S_z = m_s \hbar$	$m_s = \pm \frac{1}{2}$ 2s+1=2 valori	Inițial momentul cinetic de spin a fost asociat cu imaginea intuitivă a electronului care se rotește în jurul axei proprii

Se poate demonstra ușor că numărul de electroni ce au același număr cuantic **n** este  $2n^2$  (numărul de electroni dintr-o pătură electronică)

Ex: pentru n=2(L) → l=0 → m

→ l=1 → m=-1

→ m=0

→ m=1

Obs.: dacă se ia în considerare și

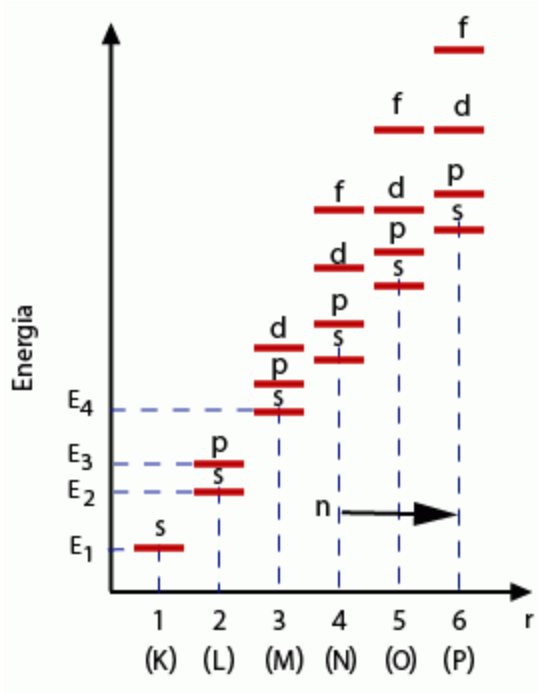
spinul electronului ⇒ numărul total

de stări posibile este 8

În ceea ce privește *ordinea ocupării cu electroni a straturilor și substraturilor* există **3 reguli**:

- electronul distinctiv tinde să ocupe în atom locul liber de energie minimă (o poziție cât mai aproape de nucleu).
- **Principiul lui Pauli:** într-un atom sau sistem atomic (moleculă) nu poate exista decât un singur electron caracterizat de același grup de 4 numere cuantice **n, l, m, m<sub>s</sub>**. Într-un *orbital* (v. *glosar*) nu pot exista decât maxim 2 electroni de spin opus.
- **Regula lui Hund:** un orbital nu poate fi ocupat cu 2 electroni decât după ce toți orbitalii substratului respectiv sunt ocupați cu câte un electron.

Pentru a respecta *Principiul lui Pauli* cât și *legea stabilității la energie totală minimă* pentru un sistem stabil, electronii vor ocupa stările energetice în ordinea crescătoare a lor.



**Fig. 3.3**

Ordonarea energiilor electronilor într-un atom, corespunzătoare diferitelor stări caracterizate prin numerele cuantice  $n$  și  $l$ .

Se observa că de la  $n \geq 3$  energiile unei pături se întrepătrund cu ale unei alte pături.

Am văzut modelul de discretizare a energiei electronilor legați (*v. glosar*) considerând analiza unui singur atom. Se poate trece acum la o analiză mai complexă a structurilor cristaline și să vedem cum este influențată cuantificarea energiei, de interacția între atomi.

### 3.1.2. Stări energetice ale electronilor în cristal

În urma experimentelor s-a constatat că *deosebirea* esențială între cristal și atomul liber constă în aceea că fiecare nivel energetic discret al atomului caracterizat prin perechea de numere cuantice ( $n, l$ ), în cristal, se transformă într-o **bandă energetică (BE)**.

Înainte de a începe discuția propriu-zis trebuie făcută o **precizare** importantă pentru buna înțelegere a contextului:

Limbajul folosit va fi unul convențional. Noțiunea de „benzi energetice” reflectă numai starea energetică a electronilor dintr-un corp solid. Când se vorbește de electronii dintr-o bandă ocupată sau liberă nu se are în vedere în acest caz nici un fel de electron care s-ar găsi în benzi ce au dimensiuni geometrice spațiale, ci se arată doar faptul că acești electroni posedă energii ale căror valori extreme sunt determinate de limitele benzilor energetice. Prin „*trecerea*” electronilor din *banda de valență (BV)* în *banda de conducție (BC)* – vezi glosar – se va înțelege că electronii în locul energiei anterioare, limitată de *valoarea superioară a benzii de valență ( $E_v$ )*, au primit o energie mai mare decât *lărgimea benzii interzise (BI) -  $E_g$*  – și acum au o energie mai mare decât  $E_c$  (*limita inferioară a benzii de conducție*)

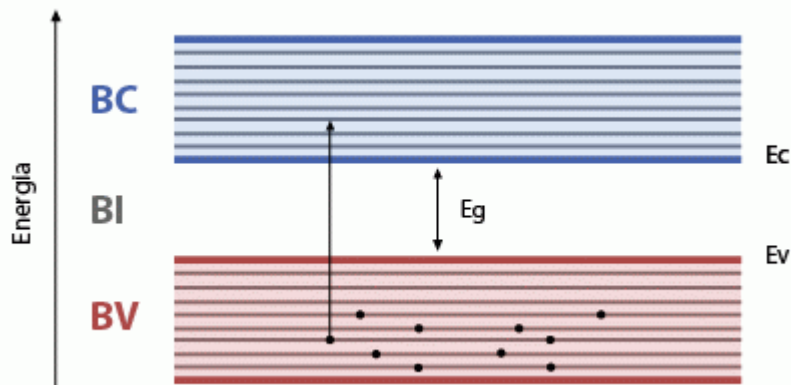


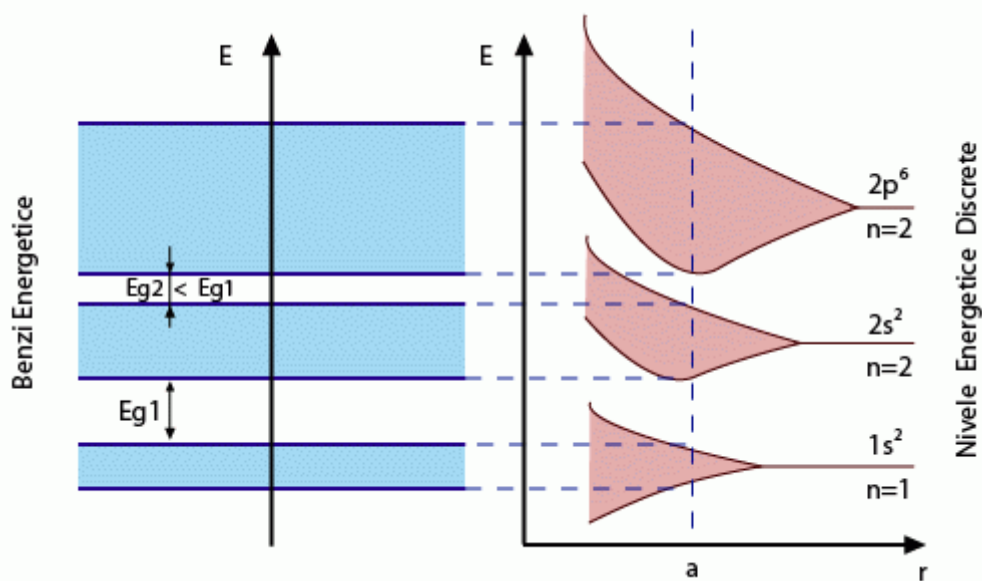
Fig. 3.4 – Benzi energetice în cristalul semiconductor

La nivel fizic această trecere a electronului **BV**→**BC** este echivalentă cu „smulgerea” electronului din atomul propriu.

Cu aceste precizări făcute în continuare se va aborda subiectul *benzilor e energie în sisteme cristaline* (un solid oarecare), cu evidențierea diferențelor față de nivelele de energie discrete ale atomului liber.

În formarea solidului, atomii legați sunt așezați la distanțe reduse. Din cauza apropierii, orbitele electronice exterioare se suprapun. Stările energetice fiind aceleași (pentru atomii vecini), se încalcă astfel „Principiul de excluziune al lui Pauli” care impune ca stările cu aceeași energie și același spin să nu poată coexista în situația prezentă. Pentru a respecta acest principiu, energiile orbitelor care se suprapun se modifică, deplasându-se cu o anumită cantitate de energie. În acest fel se formează benzile energetice (*efect Stark – vezi glosar*) prin „despicarea” nivelelor energetice individuale.

Într-un cristal format din  $N$  atomi, fiecare nivel energetic discret ( $1s^2, 2s^2, 2p^6, \dots$ ) se va transforma într-o bandă energetică având  $N$  subnivele:



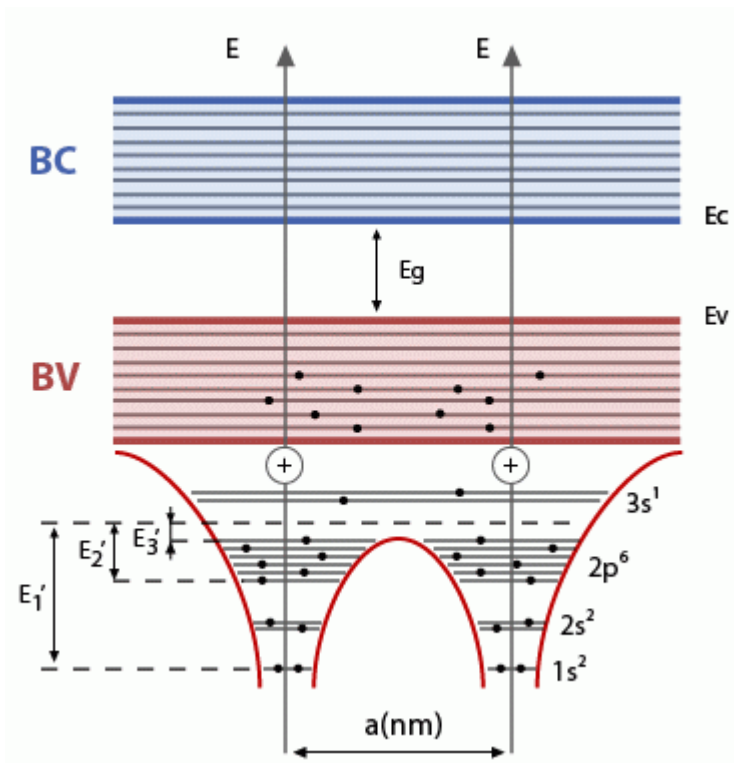
**Fig. 3.5** – Formarea benzilor energetice din nivelele energetice discrete ale atomilor  $a$  este *constanta rețelei cristaline* (distanța dintre 2 atomi consecutivi)

Pentru o degenerare cu  $(2l+1)$  al nivelului energetic corespund  $N(2l+1)$  subnivele.

Zonele energetice obținute astfel reprezintă *benzi permise (BP)* acestea fiind separate prin *benzi interzise (BI)*. Se observă că pe măsură ce energia electronilor crește, benzile de energie permise se lărgesc, iar cele interzise se îngustează (fig. 3.5).

Există un număr destul de mare de benzi energetice care se succed, iar **BP** interioare complet ocupate nu pot participa la conducție, pentru simplitate modelul limitându-se doar la prezentarea ultimelor două (**BV** și **BC**).

Pentru *semiconductorii intrinseci* (p. 21) structura de benzi arată ca în fig. 3.6:



**Fig. 3.6**

Structura de benzi a unui semiconductor

Este prezentat detaliul a 2 atomi (aproiați la o distanță comparabilă cu mărimea constantei cristaline). Lărgimea barierei de potențial se micșorează considerabil și electronii se pot deplasa ușor de la un atom la altul.

Putem face un mic calcul pentru cazul de mai sus. Lărgimea unui nivel energetic al electronului se poate evalua ușor cu ajutorul *relației de incertitudine a lui Heisenberg*:

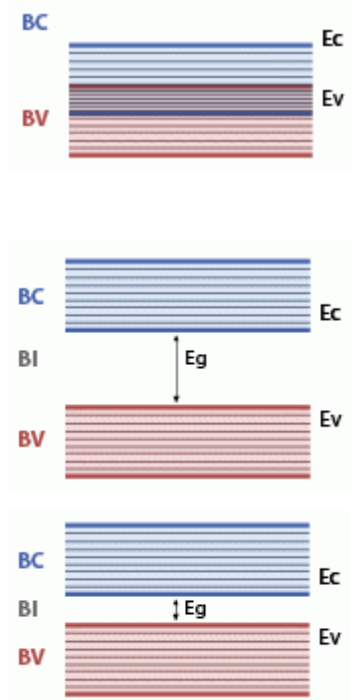
$\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar$  care se mai poate scrie și sub forma  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$  unde  $\Delta E$  este intervalul de nedeterminare al valorilor energiei, iar  $\Delta t = \tau$  reprezintă timpul mediu de viață al electronilor în stare excitată. În atomul liber  $\tau \cong 10^{-8} s$  și deci, pentru lărgimea nivelului obținem:

$$\Delta E \cong \frac{\hbar}{\tau} = 0.7 \cdot 10^{-8} eV \quad \text{(3.4)} \quad (\text{pentru definiția ev-ului v. glosar})$$

Această valoare exprimă valoarea naturală a nivelului energetic pentru un atom izolat. În cazul nostru dacă cei 2 atomi sunt apropiați probabilitatea ca un electron să treacă de la un atom la altul va crește foarte mult, iar intervalul  $\Delta t = \tau$  în care electronul de valență se va afla în vecinătatea unui atom va scădea foarte mult ceea ce v-a duce la creșterea lărgimii energetice  $\Delta E$ . De exemplu pentru  $\tau \cong 10^{-15} s$   $\Delta E \cong 0.6 eV$ . Iată o altă explicație pentru fenomenul de formare al benzilor energetice.

În funcție de valoarea lui  $E_g$ , de gradul de ocupare cu electroni a **BE**, rezistivitate și alte proprietăți corpurile solide se pot împărți în 3 mari grupe

- **conductoare** (metale)
- **izolatoare**
- **semiconductoare**



• **Metale**

- nu există **BI**. Se formează benzi parțial ocupate din suprapunerea unei **BV** (complet ocupate) cu o **BC** (liberă sau parțial ocupată)
- $\rho \in (10^{-8} \div 10^{-6}) \Omega \cdot m$  ( $\rho$  - rezistivitate)

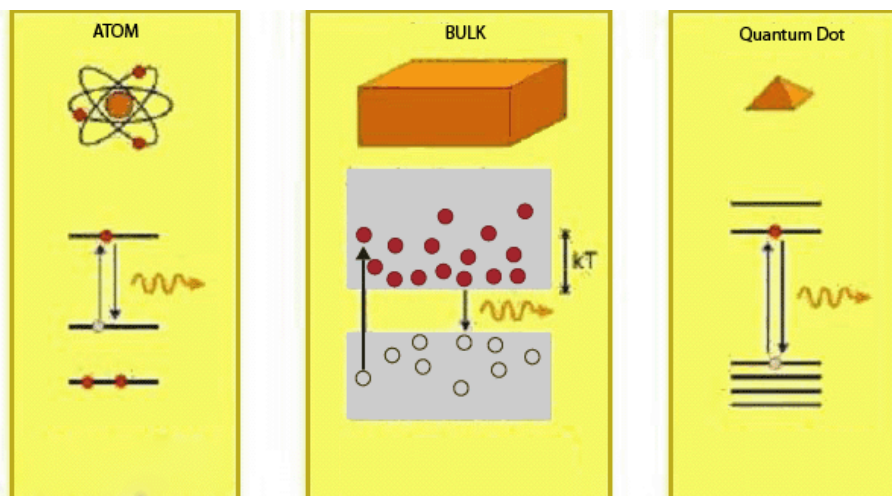
• **Izolatoare**

- $E_g > 3eV$ , **BC** liberă, **BV** complet ocupată
- $\rho \in (10^{-12} \div 10^{-22}) \Omega \cdot m$

• **Semiconductoare**

- $E_g < 3eV$ , **BC** liberă, **BV** complet sau parțial ocupată
- $\rho \in (10^{-6} \div 10^{-12}) \Omega \cdot m$

Această analiză va fi folosită pentru a explica una din proprietățile remarcabile ale *quantum dot*-urilor de a avea spectru de energie discret (similar cu cel al atomului liber), cu toate că este o structură de tip cristalină ce ar fi trebuit să fie descrisă de benzi de energie. Totuși cum se va putea vedea în analiza densităților stărilor de energie permise (p.52, 99), pentru dimensiuni foarte mici ale solidului, structura începe să se comporte cuantic.



**Fig. 3.7**

Comparație făcută între nivelele energetice în atom, semiconductorul masiv și quantum dot

Având în vedere că materialele din care sunt fabricate QD-urile sunt semiconductoarele, în continuare se va dezvolta acest subiect.



### 3.1.3. Materialele semiconductoare

**Semiconductoarele** sunt materiale de bază pentru fabricarea dispozitivelor și a circuitelor integrate, cât și a nanocristalelor. Două proprietăți justifică această acțiune:

- 1) Rezistivitatea semiconductoarelor poate fi modelată în limite largi  $(10^{-12} \div 10^{-22}) \Omega \cdot m$  și precis controlată cu impurități.
- 2) Transportul curentului în semiconductor este asigurat de 2 tipuri de purtători: electroni și goluri.

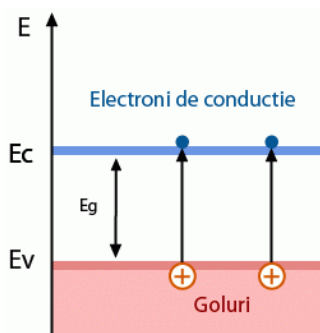
#### ► Purtătorii de sarcină în semiconductoare

**Conducția electrică** într-un solid înseamnă mișcarea *dirijată* a purtătorilor de sarcină de la o zonă la alta a materialului, sub acțiunea unui stimul exterior (câmp electric, creșterea temperaturii). Acest fenomen este condiționat de existența cel puțin a unei benzi incomplet ocupate cu electroni. În caz contrar conducția este imposibilă. La  $T=0K$  nu există conducție.

Mișcarea electronilor într-un semiconductor este descrisă de legile *mecanicii cuantice*. Dar pentru a analiza fenomenele de conducție e preferabilă utilizarea legilor *mecanicii Newtoniene*, de aceea se definesc 2 tipuri de particule mobile cu sarcină electrică, plus o a treia rezultantă în anumite condiții.

**a) Electronul de conducție ( $e^-$ )** folosit în modelare are aceeași sarcină ca și electronul obișnuit ( $-q = 1.6 \cdot 10^{-19} C$ ), dar o *masă efectivă* ( $m_e^*$  - v. glosar) diferită de masa electronului în repaus ( $m_0 = 9.1 \cdot 10^{-31} Kg$ ).

Specific semiconductoarelor este faptul că la conducție participă nu numai *electronii liberi* (de *conducție*), ci și *electronii de valență* care sunt legați de atomii din rețea. Datorită distanței foarte mici dintre atomii unei rețele cristaline, fiecare electron de valență al unui atom formează o pereche cu un electron de valență din atomul vecin stabilind o legătură covalentă.



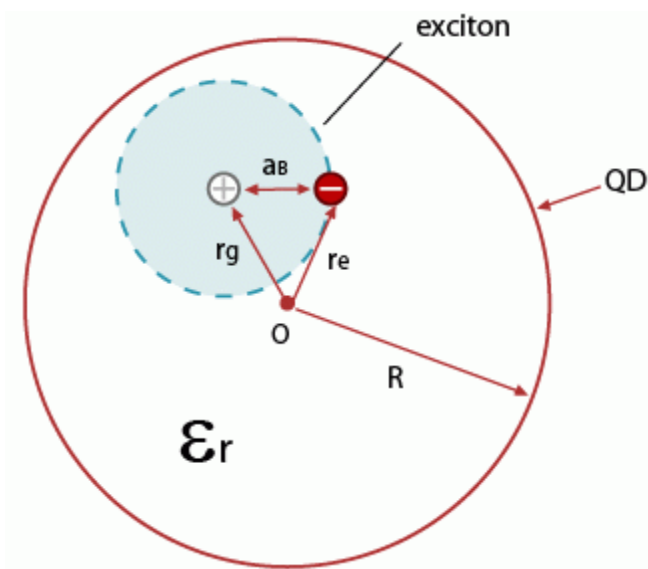
**Fig. 3.8** - Formarea electronilor de conducție și a golurilor

În momentul în care electronul de valență primește o energie cel puțin egală cu energia de activare ( $E_g$ ), legătura covalentă se va rupe și el va deveni *electron de conducție*. Astfel în urma lui va lăsa o legătură covalentă nesatisfăcută, care este modelată cu ajutorul unei particule numită *gol*.

**b) Golurile** sunt niște particule *fictive* cu sarcină pozitivă ( $+q = 1.6 \cdot 10^{-19}$  C) și masă efectivă ( $m_g^* \neq m_e^* = m_0$ ), care se deplasează prin cristal și contribuie ca și electronii liberi la conducția electrică.

Sub acțiunea unui câmp electric exterior, golurile formate în urma ruperii legăturii covalente, pot fi ocupate de electronii de valență ai atomilor vecini care la rândul lor vor lăsa în urmă alt gol. Prin urmare are loc o deplasare a electronilor legați (de valență) într-un sens și a golului în sens contrar.

**c) Excitonul.** O *pereche electron-gol* ( $e^-e^+$ ) ia naștere în momentul în care un foton, de energie mai mare sau egală cu lățimea **BI** ( $E_g$ ), este absorbit de rețeaua cristalină a unui semiconductor. Electronul și golul astfel formați sunt liberi să se pot mișca independent în interiorul cristalului, dar datorită forțelor de atracție coulombiene cele 2 particule se vor comporta ca o singură entitate numită **exciton**. Se poate face analogia imediată cu atomul de Hidrogen, locul protonului fiind luat de gol, în cazul de față; cu deosebirea că energia de legătură e mult mai mică și dimensiunea este mult mai mare din cauza ecranării și a masei efective a constituenților în material.



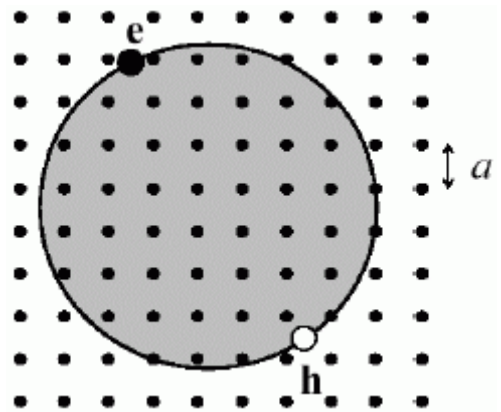
**Fig. 3.9 – Exciton**

**R** – reprezintă raza nanocristalului (QD), dimensiunea caracteristică a sistemului  
**re** – distanța ce definește electronul  
**rg** – distanța ce definește golul  
 $\epsilon_r$  – constanta dielectrică a materialului(qd-ului)  
**aB** – raza Bohr a excitonului

Există 2 tipuri de excitoni:

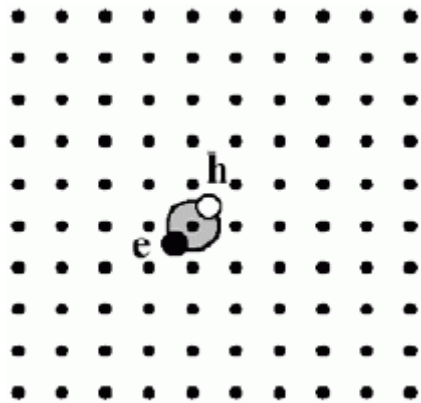
- **Excitonul Mott-Wannier**

Este specific *semiconductoarelor* și constituie un *sistem slab legat* ( $E_{leg} \approx 0.1eV < E_{leg.Hidrogen}$ ). Acesta se întâmplă deoarece constanta dielectrică ( $\epsilon$ ) este în general mare și ca urmare ecranarea tinde să reducă interacțiunile coulombiene dintre particule. Excitonul are o rază mai mare decât constanta rețelei ( $a$ ),  $e^-$  și  $e^+$  putând aparține unor atomi diferiți (stări delocalizate). Acest caz *prezintă interes*.



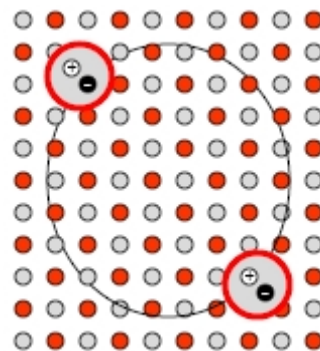
- **Excitonul de tip Frenkel**

Sistem *puternic legat* ( $E_{leg} \in (0.1 \div 1)eV$ ),  $\epsilon$  mic, interacții coulombiene puternice, cu distanța  $e^-e^+$  mică, așadar o probabilitate mare ca cele 2 particule să se găsească în același atom. Cazul este întâlnit în cristale ionice și molecule, neprezentând interes.



Excitonii au un timp de viață relativ mare (până la ms), deoarece probabilitatea de recombinare este limitată de dificultatea de a ceda energia în exces și de suprapunerea funcțiilor de undă a celor 2 particule.

Un fenomen interesant ce poate avea loc este cuplarea a 2 excitoni realizând un **biexciton** (analog formării unei molecule de  $H_2$  din 2 atomi)



**Fig. 3.10** - Biexciton

Distanța de separare electron-gol este denumită **raza Bohr a excitonului** ( $a_B$ ) și este un parametru important ce definește proprietățile acestuia, fiind folosit de multe ori ca etalon de măsură (fig. 3.9). Conceptul a fost extins putând vorbi acum de *razele Bohr specifice ale excitonului* în diverse materiale (chiar și sub formă masivă).

Prezentăm formula razei excitonului:

$$a_B = \frac{\hbar^2}{m_{ext}^*} \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}{e^2} = \epsilon_r \frac{m_0}{m_{ext}^*} r_1 \quad (3.5)$$

- $m_{ext}^*$  este masa efectivă redusă a excitonului notată și cu  $\mu$
- $\epsilon_r$  este constanta dielectrică relativă a respectivului material
- $r_1$  – prima rază Bohr (3.1)

O altă clasificare a excitonilor se face în funcție de *regimul de confinare cuantică* (infra).

- **regim de confinare slab** ( $R \gg a_B$ )

Raza sistemului (R) este mare, restricțiile de mișcare impuse excitonului sunt mici; forța coulomb domină și excitonul se comportă ca o singură particulă ( $m_{ext}^* = m_e^* + m_g^*$ )

- **regim de confinare mediu** ( $R \approx a_B$ )
- **regim de confinare puternic** ( $R \ll a_B$ )

Acesta este cazul de interes în care se obțin proprietățile remarcabile ale quantum dot-urilor

$$\frac{1}{m_{ext}^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_g^*} \quad (3.6)$$

Este potrivit acum să dăm explicația fenomenului de confinare cuantică, care este de fapt motivul pentru care nanodot-urile au devenit atât de celebre.

### ► Fenomenul de confinare cuantica

Prin **confinare cuantică** se înțelege restricționarea mișcării electronilor (pe toate cele 3 axe în cazul QD cubice). Astfel purtătorii de sarcină rămân captivi într-un volum cu dimensiuni comparabile cu raza Bohr, dând naștere la proprietăți similare cu cele ale unui atom. Principalele rezultate ce survin sunt: *discretizarea nivelelor energetice* și o *bandă interzisă invers proporțională cu dimensiunea structurii*.

Ne referim în continuare la cazul *confinării excitonului*:

Să ne reamintim de *modelul atomului de hidrogen* și cel al *excitonului* prezentate anterior. Dacă luăm spre exemplu cazul extrem de studiat al nanocristalelor din seleniură de cadmiu ( $\mathbf{Cd}^{+2}\mathbf{Se}^{-2}$ ), în momentul în care semiconductorul este excitat cu lumină, 1  $e^-$  ce avea probabilitatea de localizare mare în atomul de **Se** îl vom găsi apoi cu o probabilitate mai mare în atomul de **Cd** (proces similar cu trecerea unui  $e^-$  din **BV** în **BC**).

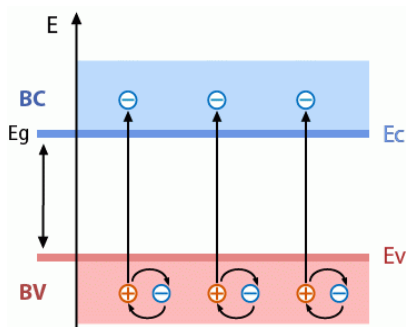
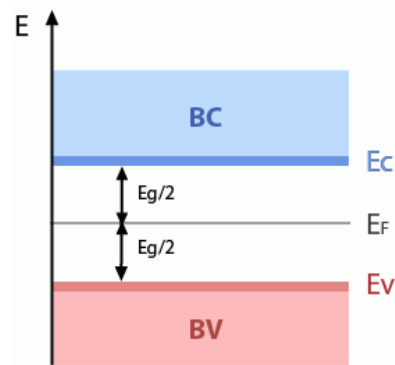
Astfel se va forma, după cum am văzut, un exciton caracterizat de o rază Bohr specifică. Acesta este cazul materialului masiv ( $a_B^3$  - notație uzuală a razei Bohr în acest caz).

„Problema” ce apare la nanocristale este dimensiunea lor inferioară față de razele Bohr ale materialului din care au fost confecționate (e.g. CdSe). Din moment ce purtătorii de sarcină ai excitonului ( $e^-$ ,  $e^+$ ) nu pot fi separați de o distanță mai mare ca dimensiunea nanostructurii, ei vor fi confinați într-un volum de rază mai mică decât  $a_B^3$ . Prețul plătit pentru acest lucru este surplusul de energie cheltuit pentru restricționarea excitonului. Energia necesară se va manifesta printr-o creștere a benzilor interzise. Dacă un material semiconductor poate absorbi un foton cu lungimea de undă  $\lambda_1=650$  nm (portocaliu), un QD din același material va absorbi lumină cu  $\lambda_2 < \lambda_1$  (e.g.  $\lambda_2=450$  nm - albastru), deci cu o energie mai mare. Fenomenul se numește „Blue Shift” (deplasarea spectrului spre albastru), diferența energetică ( $\Delta E_g$ ) fiind numit „Blue Shift Energy”. Toate acestea vor fi detaliat mai târziu în cadrul subcapitolului de proprietăți (3.3.3).

### ► Doparea semiconductorilor cu impurități

a) Un **semiconductor** se consideră a fi **intrinsec** (pur) dacă are concentrația purtătorilor de sarcină creați din atomi de impurități, neglijabilă în raport cu cea a purtătorilor de sarcină obținuți datorită agitației termice. Amintim și alte proprietăți:

- în condiții de echilibru termic concentrația (particule/cm<sup>3</sup>) de  $e^-$  este egală cu cea a golurilor ( $n_0=p_0=n_i$ ,  $n_i$  – concentrația intrinsecă a purtătorilor)
- *nivelul Fermi* (v. glosar) situat la mijlocul **BI** →
- la conducția electrică vor participa numai electronii excitați din BV în BC și golurile rămase libere în BC (fig. 3.11) – **conducție intrinsecă**:



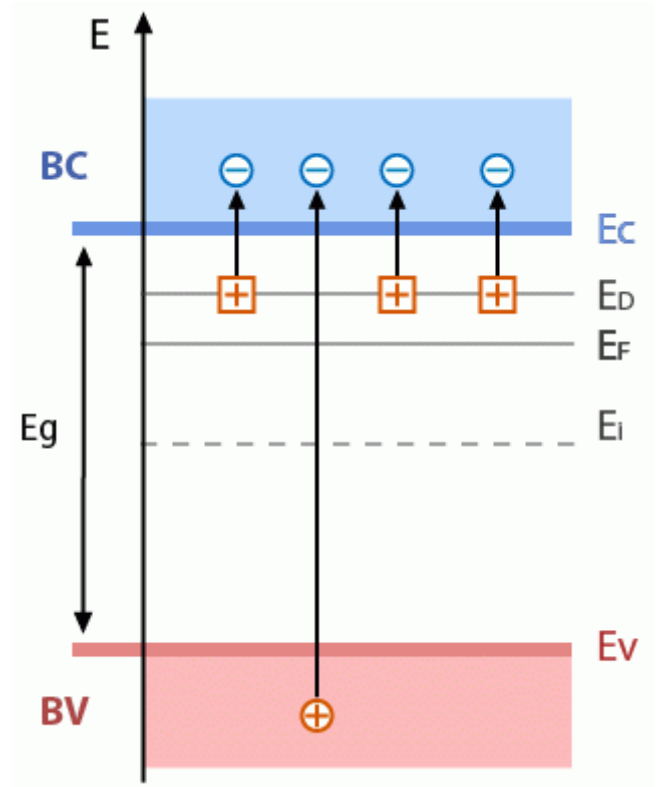
**Fig. 3.11**

Reprezentarea schematică a principalelor procese fizice care au loc într-un semiconductor ce are conducție intrinsecă

**b) Semiconductorii extrinseci** se obțin din cei intrinseci prin *dopare* intenționată cu impurități. Aceștia prezintă importanță practică. În funcție de natura impurităților (*donoare* sau *acceptoare*) se împart în 2 categorii:

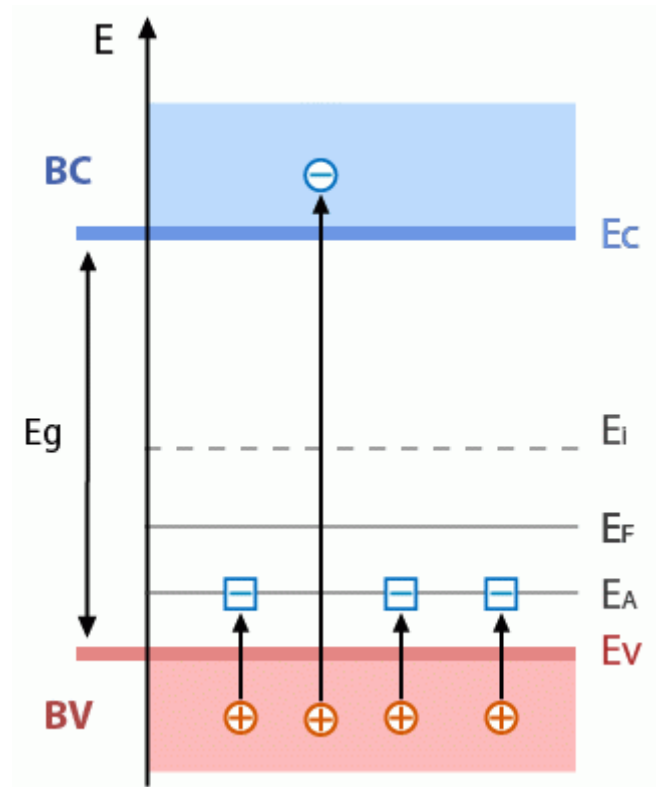
• **Semiconductorii de tip n**

- formați ca urmare a dopării cu *impurități donoare* ( $E_D$  – nivelul de impurități donoare)
  - purtătorii majoritari sunt electronii
  - apar astfel nivele permise în **BI**, mai aproape de limita **BC**
  - nivelul Fermi este plasat în jumătatea de sus
- ( $E_i$  – nivel intrinsec de energie, reprezintă jumătatea benzii interzise)



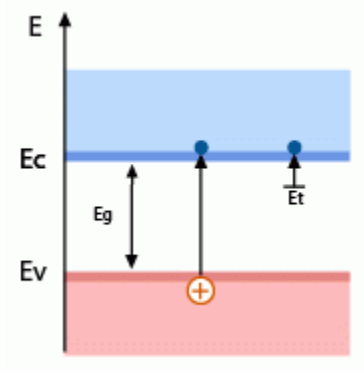
• **Semiconductorii de tip p**

- formați ca urmare a dopării cu *impurități acceptoare* ( $E_A$  – nivelul de impurități acceptoare)
- purtătorii majoritari sunt golurile
- apar astfel nivele permise în **BI**, mai aproape de limita **BV**
- nivelul Fermi este plasat în jumătatea de jos

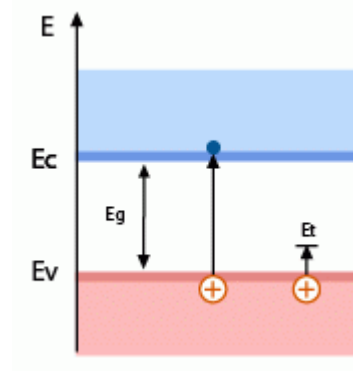


## ► Generare. Recombinare

• **Generarea** – reprezintă fie fenomenul de trecere a electronilor rețelei cristaline în **BC** → [fig. 3.12](#), fie părăsirea **BV** (generare de goluri) → [fig. 3.13](#)

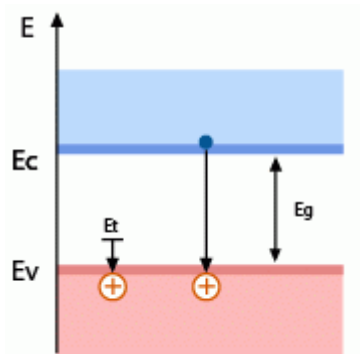


**Fig. 3.12** – generarea electronilor

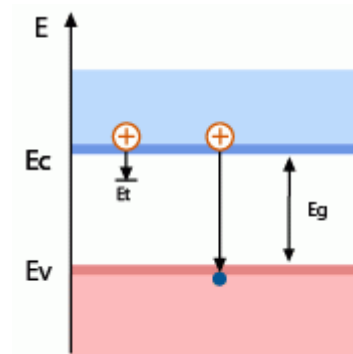


**Fig. 3.13** – generarea golurilor

• **Recombinarea** – procesul prin care electronii rețelei cristaline revin în **BV** combinându-se cu golurile (dispare  $e^-$  de conducție) → [fig. 3.14](#) sau revenirea golurilor în aceeași **BV** (dispare  $e^+$ ) → [fig. 3.15](#)



**Fig. 3.14** – recombinarea electronilor



**Fig. 3.15** – recombinarea golurilor

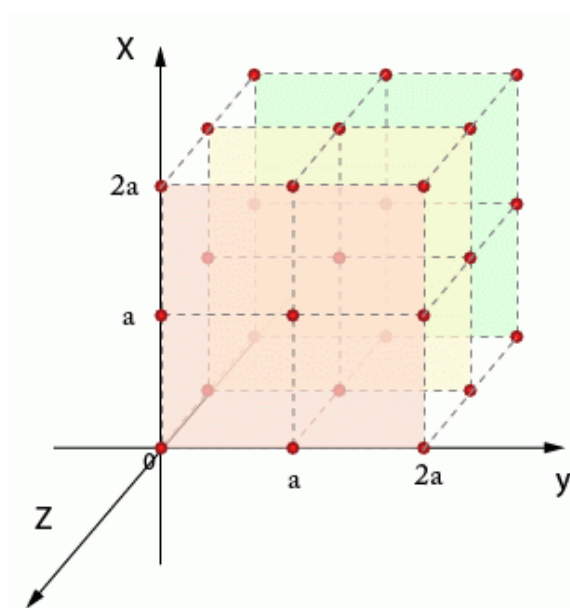
Ambele procese sunt de neutralizare a particulelor, în același moment emițându-se și un foton. În cazul nanocristalelor dimensiunea mică duce la creșterea probabilității de recombinare, îmbunătățindu-se performanțele optice.

Nivelurile secundare -  $E_t$  – reprezintă **trape** (capcane) de purtători de sarcină, altele decât cele donoare sau acceptoare și sunt situate în vecinătatea mijlocului **BI**. La nivel fizic ele pot fi atomi de impurități cu legături covalente nesatisfăcute.

## ► Structura cristalină a materialelor semiconductoare

Este binecunoscut faptul că în natură se tinde, în general, spre o stare de stabilitate a materiei. Pentru solide această stare se obține în condițiile de echilibru termodinamic (energie liberă minimă) și poartă denumirea de **stare cristalină**.

**Starea cristalină** se caracterizează printr-o așezare geometrică regulată a unei entități structurale denumită **bază** (formată dintr-un atom sau un grup de atomi), în punctele cu așezare periodică din spațiu (**noduri**) ce definesc **rețeaua cristalină** (spațială). Rețeaua + baza generează **structura cristalină**.



**Fig. 3.16** – Rețeaua cristalină cubică

**Nodurile** sunt reprezentate cu puncte roșii, **baza** fiind formată în acest caz dintr-un atom (coincide cu nodurile)

**Celula elementară** poate fi orice cub (în acest caz) cu latura egală cu „a” (**constanta rețelei**) și reprezintă acea regiune din rețea cu ajutorul căreia se construiește prin translație, după cele 3 direcții, întreaga rețea. O celulă elementară oarecare este prezentată și în [fig. 3.17](#).

Rețeaua se poate întinde infinit de mult (teoretic) în orice direcție.

Dacă celula elementară conține un singur nod, atunci ea se numește **primitivă** (în acest caz celula elementară este și primitivă – nu conține noduri în interior).

Obs.: nodurile din vârfurile unei celule participă la 8 celule.

Există 2 moduri în care se poate defini rețeaua cristalină:

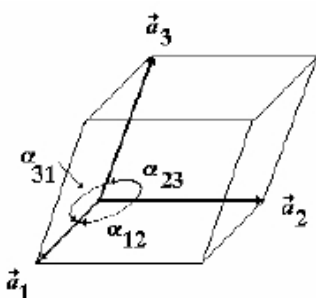
**a)** În mod **direct** ca mulțimea punctelor (*noduri*) discrete din spațiu determinate de

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (3.7)$$

$n_1, n_2, n_3$  sunt numere întregi

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  - **vectorii fundamentali ai rețelei directe**

Mărimile  $|\vec{a}_1|, |\vec{a}_2|, |\vec{a}_3|$  se numesc **constantele rețelei** pe direcțiile respective



**Fig. 3.17** – Celulă elementară oarecare

$$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3, \alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$$

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  - vectorii fundamentali ai rețelei directe.

$\alpha_{12}, \alpha_{23}, \alpha_{31}$  - unghiurile corespunzătoare dintre direcțiile vectorilor fundamentali.

Diversele combinații între cele 6 elemente alcătuiesc cele 14 **rețele Bravais** cunoscute.



**b)** În teoria corpului solid, pentru explicarea mai simplă și mai elegantă a unor proprietăți ale cristalului este util să se introducă **rețeaua reciprocă** (sau **inversă**). Aceasta este descrisă de **vectorul de poziție**  $\vec{k}$  căruia îi corespunde un **spațiu**  $\vec{k}$  (spațiul impuls):

$$\vec{K} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3 \quad \underline{\underline{(3.8)}}$$

$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  sunt *vectori fundamentali ai rețelei inverse* definiți astfel:

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)} \end{cases} \quad \underline{\underline{(3.9)}}$$

$(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  este produsul mixt al celor 3 vectori și reprezintă volumul celulei elementare în cazul direct. Se definește ca:

$$V_{CE} = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3) = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) = \vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad \underline{\underline{(3.10)}}$$

Obs.1: Spațiul  $\vec{k}$  este identic cu spațiul  $\vec{R}$  ca geometrie, dar distanța dintre 2 noduri va fi

$$k = \frac{2\pi}{a} \quad \underline{\underline{(3.11)}}$$

Aceasta este noua constată a rețelei în cazul **b)** *pentru cub*, care va fi folosită în toate calculele din *subcapitolul 3.4.1*

Obs.2: Spațiul  $\vec{k}$  este un *spațiu Fourier*

Se poate defini și **volumul celulei elementare al rețelei reciproce**  $V_{CE}^*$ :

$$V_{CE}^* = \frac{(2\pi)^3}{V_{CE}} \quad \underline{\underline{(3.12)}}$$

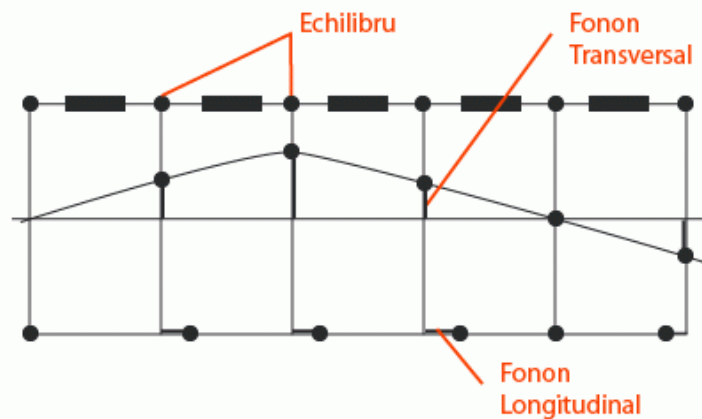
În cazul cubului:

$$V_{CE}^* = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 \quad \underline{\underline{(3.13)}}$$

## ► Fononul

Această noțiune a fost introdusă pentru a explica mai ușor proprietățile rețelei cristaline, mai ales cele legate de propagarea vibrațiilor.

Modelul este simplu: atomii sunt considerați ca fiind puncte de masă  $m$ , legați între ei de *resoarte elastice*. La echilibru ei sunt echidistanți. Deoarece vibrațiile produse de un atom se propagă în întreaga masă, problema nu se tratează individual, ci se preferă considerarea deformărilor sinusoidale ale unui întreg grup de atomi. *Deformările „colective”* sunt cunoscute sub denumirea de **fonon** ce pot fi considerați „*unități cuantice de vibrație*”. (fig. 3.18)



**Fig. 3.18** – Modelul unidimensional al unei rețele cristaline; Fononi transversali și longitudinali

Acestei particule  $i$  se atribuie o *lungime de undă*  $\lambda > a$  (constanta rețelei), un *număr de undă*  $\frac{2\pi}{\lambda}$  și o *viteză de fază* caracteristică. Fiecare mod de vibrație este descris de cei 3 parametri și are asociată o *energie*.

Ca modele deja consacrate amintim:

- **Modelul Debye.** Aici vorbim de **fononi acustici** ce determină *proprietățile elastice* (sau acustice) ale cristalului. Toți au *aceeași viteză* egală cu cea a sunetului ( $v_{\text{sunet}}=340$  m/s) și o *energie variabilă*, direct proporțională cu numărul de undă.
- **Modelul Einstein** folosește **fononi optici** cu *aceeași energie*. Undele staționare asociate creează, în cristalele ionice, dipoli, care interacționează cu câmpul electric al unei radiații electromagnetice. Multe dintre *proprietățile optice* ale solidului sunt determinate de interacțiunea dintre acești fononi optici și lumină. Unele dintre cele mai frecvente perturbații într-un cristal sunt date de interacțiile electron-fonon, în urma cărora electronul poate primi sau ceda energie deplasându-se în diagrama de benzi energetice. Fotonii se pot împrăștia pe rețeaua cristalină, absorbind sau creând un fonon.

## Bibliografie:

- [1] C. Ciubotaru, T. Angelescu, „*Fizică, Manual pentru clasa a XII-a*”, Ed. Didactică și Pedagogică, București – 1997
- [2] L. Vlădescu, O. Petrescu, „*Chimie, Manual pentru clasa a IX-a*”, Ed. Didactică și Pedagogică, București – 1997
- [3] Gh. Brezeanu, „*Dispozitive și circuite electronice. Partea I*”, Ed. It Group, 2002
- [4] M. Drăgulescu, A. Manea, „*Materiale pentru electrotehnică. Volumul 1 și 2*”, Ed. Matrix Rom, București – 2002
- [5] Dambarudhar Mohanta, „*Synthesis of semiconductor quantum dots on polymer matrix and application in nonlinear optics/electronics*”
- [6] V. Dolocan, „*Structuri cuantice cu semiconductor*”, Ed. Universității din București - 1997
- [7] [Wikipedia](http://wikipedia.org/) (<http://wikipedia.org/>)
- [8] Corneliu Moțoc, „*Fizica solidului*”, Ed. Didactică și Pedagogică – 1968
- [9] Note de curs „*DCE I*”, Gh. Brezeanu, An 2, Semestrul 1, UPB 2002
- [10] Note de curs „*Fizică cuantică*”, E. Niculescu, An 2, Semestrul 2, UPB 2002

### 3.2. Metode de sinteză

Se va începe cu o scurtă paranteză și definirea unor noțiuni utile:

#### ► Groapa cuantică

Acest subcapitol se referă strict la partea practică, așadar aici vom prezenta doar modul de realizare al gropilor de potențial (teoria matematică fiind prezentă la p. 91)

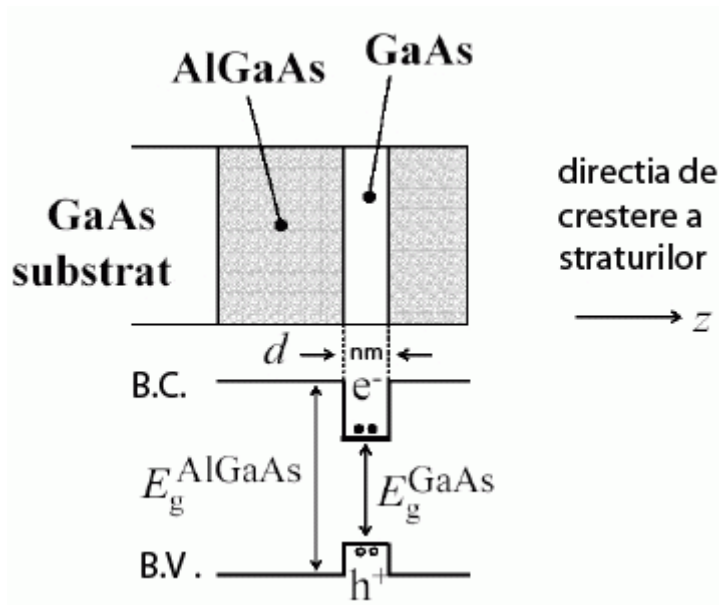
**Groapa cuantică** (quantum well) poate fi realizată prin formarea a 3 straturi semiconductoare (cu grosimi de ordinul nanometrilor), din 2 materiale distincte (sau același material dopat diferit), având energiile benzilor interzise diferite ( $E_{g1}$ ,  $E_{g2}$ ), astfel încât materialul cu BI mai mică ( $E_{g2}$ ) să fie poziționat între 2 straturi cu BI mai mare ( $E_{g1}$ ).

Diferența  $E_{g1} - E_{g2}$  joacă rol de barieră din modelul teoretic. Dacă diferența este mare atunci structura se apropie de cazul ideal al gropii de potențial cu pereți infiniți.

Cele 2 materiale trebuie să îndeplinească 2 **condiții**:

- să aibă aceeași structură cristalină
- să aibă constante de rețea foarte apropiate

Vom prezenta în continuare cazul destul de întâlnit al gropilor de potențial din AlGaAs/GaAs. Pentru o înțelegere mai exactă se face apel la următoarea figură:



**Fig. 3.19** – Desen schematic al unei gropi de potențial

→Materialul 1: **AlGaAs**

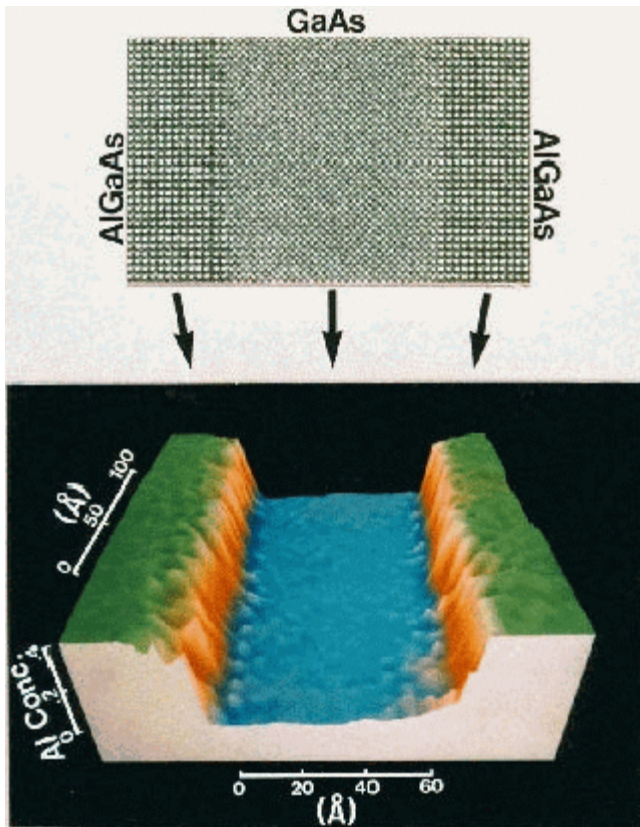
$$E_{g1} = (1.43 + 1.087x + 0.438x^2)$$

→Materialul 2: **GaAs**

$$E_{g2} = 1.43eV$$

Structura este în realitate verticală cu direcția de creștere indicată. Reprezentarea este convențională pentru a se putea face asocierile cu rolul fiecărui strat

Obs: în această structură există nivele energetice discrete permise pentru electroni și goluri, situate în groapa de potențial.



**Fig. 3.20** - Imagine a unei gropi cuantice obținută în urma scanării cu un microscop ce folosește fascicul de electroni

*Sus*: poză obținută cu un microscop cu electroni (Electron Microscope - EM). Poza a fost făcută în așa fel încât să scoată în evidență diferențele între cele 3 straturi, cel confecționat din GaAs (textură tip diamant) și cele 2 care conțin și Al (textură cubică). Tehnica constă în accelerarea unui fascicul de electroni spre proba, informația fiind culeasă din undele reflectate (cu indici de refracție diferiți)

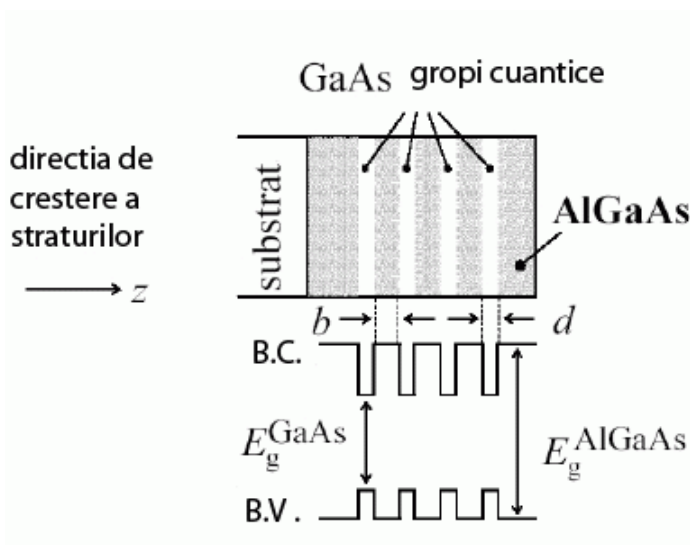
*Jos*: interpretare spațială a informației extrase, în urma scanării

În cele ce urmează se vor defini succint 3 noțiuni ce contribuie la definirea structurii prezentate anterior:

**Heterojuncțiunea** reprezintă contactul dintre 2 materiale semiconductoare diferite, cu benzi de energie interzise diferite.

O structură ce are mai mult de o heterojuncțiune se numește **heterostructură**.

Când gropile de potențial sunt separate prin straturi „barieră” foarte subțiri, funcțiile de undă au tendința de suprapunere formând o **superrețea**:

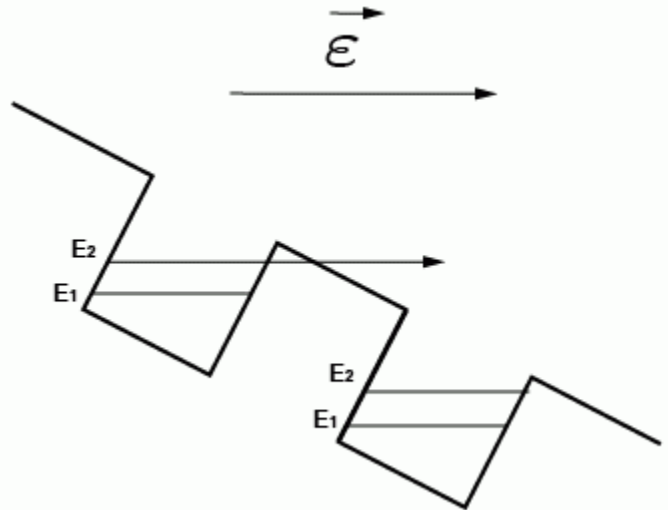


**Fig. 3.21**

Imagine intuitivă a unei superrețele

Este tot cazul AlGaAs/GaAs (fig. 3.18) dar pentru o succesiune de gropi cuantice. Și de această dată se formează nivele energetice permise, în partea inferioară a gropilor de potențial, ce facilitează tunelarea.

Prin aplicarea unui câmp electric ( $\mathcal{E}$ ), ce depășește o valoare critică (e.g. pentru Siliciu este  $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ ), apare o înclinare a benzilor energetice (**groapa de potențial triunghiulară**). Barierele vor fi mai ușor de trecut, apărând fenomenul de **tunelare** (v. p. 111) a electronilor, ce contribuie la generarea unui curent electric.



**Fig. 3.21** – Groapă de potențial triunghiulară

Să enumerăm acum principalele **metode industriale** de obținere a straturilor subțiri:

- **MBE** (Molecular Beam Epitaxy – evaporare în vid + condensare pe un suport) este o metodă de creștere epitaxială din faza de vapori, ce folosește un jet molecular, fiind cunoscută pentru simplitate, flexibilitate și posibilitatea de control riguros a grosimii și dopării. Un alt avantaj al metodei este legat de temperatura joasă la care se desfășoară, minimizând procesele termice activabile (difuzia).
- **MOCVD** (Metalorganic Chemical Vapor Deposition) este tot o metodă de epitaxie, dar de această dată se folosesc materiale metal-organice a căror molecule conțin legături metal-metal sau metal-oxid carbon.

Aceste 2 tehnici au înlocuit mai puțin precisa metodă de creștere epitaxială din faza lichidă (**LPE**), putându-se realiza straturi de circa 10 nm care permit confinarea cuantică a purtătorilor de sarcină.

Se va încheia aici această paranteză și se va trece la metodele propriu-zise de obținere a Quantum Dot-urilor:

## ► Metode de obținere a quantum dot-urilor

Începuturile nanotehnologiei își are originea în jurul anilor '80, când încep să se facă descoperiri revoluționare în ceea ce privește metodele tehnologice de obținere a structurilor foarte mici (quantum dot). Tehnicile de sinteză au o importanță mare, ele influențând dimensiunea, forma și proprietățile nanoparticulelor.

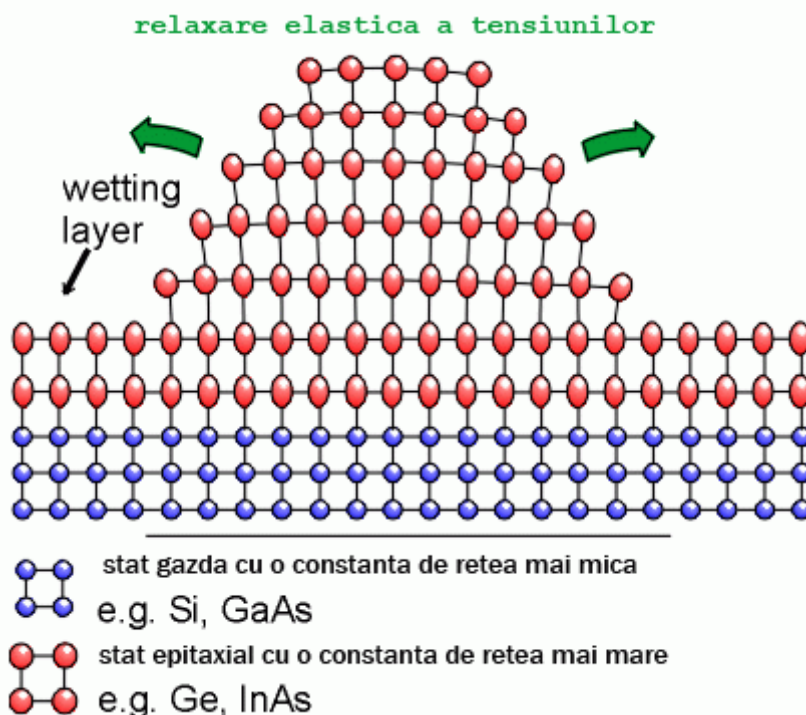
În prezent o *metodă ideală* de fabricare a qd-urilor ar trebui să producă o cantitate semnificativă de structuri, cu un control atât de bun al dimensiunii și formei, încât proprietățile eșantioanelor să nu fie influențate de neconcordanțe ale părților componente; *nanocristale identice și în număr cât mai mare*, am putea concluziona. Cu toate acestea, probele obținute prin cele mai bune tehnici actuale prezintă o oarecare dispersivitate a proprietăților, datorită inomogenităților dimensiunilor (amintim aici doar exemplul spectrului de absorbție sau emisie al luminii care deși mai îngust ca cel al pigmentilor organici obișnuiți, este departe de a fi de îngustimea unei linii spectrale). Îmbucurător este faptul că acestei secțiuni de cercetare i se acordă o atenție mărită, în scurt timp putând asista la îndepărtarea acestor dificultăți.

În această secțiune se va face o prezentare succintă a celor mai populare metode de sinteză. Tehnici diferite duc la tipologii diferite ale nanodot-urilor. Confinarea poate fi obținută în felurite moduri, qd-urile putând avea diverse aranjări în funcție de împrejurări: pot fi încastrate într-o matriță sau crescute pe un substrat, sau chiar sub formă liberă (nanocristalele). Fiecare dintre aceste cazuri este strict legat de metodele de preparare, după cum vom vedea în continuare.

### 3.2.1. Metoda de creștere Stranski-Krastanov

Descrierea se va face pentru un caz uzual **InAs/GaAs** (material activ/substrat). [Ca materiale se mai pot folosi și combinațiile Ge/Si, SiGe/Si, InGaAs/GaAs, pentru AlGaAs/GaAs se va folosi proprietatea că au benzi energetice diferite și nu constante diferite cum se va vedea în continuare.]

Principiul constă în depozitarea unui material (InAs în cazul de față) cu o *constantă de rețea mai mare* față de substratul de GaAs (diferențe aproximative între 1-8%). Această diferență va induce o tensiune. În urma depunerilor succesive, inițial se va forma un strat rezidual („*wetting layer*” în literatura de specialitate). După ce acesta va atinge grosimea critică, creșterea 2D nu va mai fi favorizată energetic, făcându-se tranziția la creșterea 3D (fig. 3.23); stratul imediat următor va lua forma unor mici insule eliberându-se astfel o parte din tensiunea creată inițial. Structurile rezultate sunt cunoscute în literatura de specialitate sub denumirea de „*self assembled/self organized quantum dots*” (nanocristale încastrate) - Fig. 3.24.

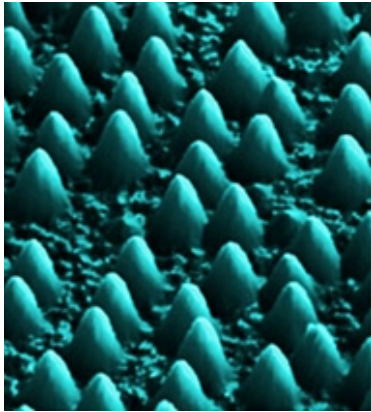


**Fig. 3.23** – Imagine schematică a unui „quantum dot” obținut prin metoda Stranski-Krastanov

Primele 3 rânduri de jos (albastru) reprezintă substratul din GaAs, următoarele 2 constituie stratul rezidual („*wetting layer*”), restul fiind quantum dot-ul propriu-zis.

Cele 2 săgeți verzi indică apariția unor defecte în rețeaua cristalină datorate relaxării elastice; atomii exterior nu respectă riguros aranjarea normală.



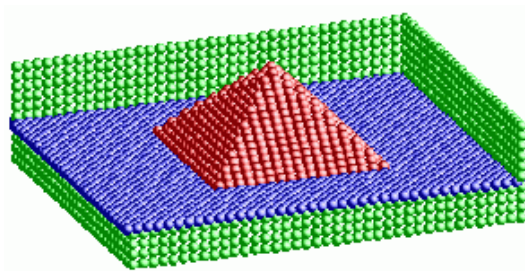


**Fig. 3.24**

Între altele, se observă și o imagine a cristalelor de Germaniu pe substrat de Siliciu, obținută cu ajutorul unui STM (Scanning Tunneling Microscope). De această dată sunt prezentate mai multe „insule” cu dimensiuni uzuale între 20-30 nm; se observă așezarea aleatoare a lor, în prezent întreprinzându-se cercetări importante pentru creșterea simetrică a qd-urilor pe substrat și mărirea numărului acestora pe unitatea de suprafață.

Forma și densitatea insulelor pot fi controlate de parametrii de creștere, ținând cont de efectele termodinamice și cinetice.

Ultima etapă constă în depunerea de straturi succesive de GaAs (sau InGaAs), până la acoperirea completă a insulelor. Importanța operațiunilor finale a fost demonstrată în ultimii ani, proprietățile quantum dot-urilor putând fi modificate în acest proces datorită interacțiunii cu materialul „gazdă”.



- In As - quantum dot
- In As - wetting layer
- Ga As - substrat

**Fig. 3.25** Quantum dot încadrat (vedere interioară a întregului ansamblu)

Se oferă vedere în interiorul structurii deja „căptușite” cu startul exterior de GaAs. În realitate nu am putea vedea nanodot-ul de formă piramidală. Procedeele se fac pentru a proteja structura și a o integra mai ușor în diverse circuite, dar nu este o etapă executată întotdeauna

Dimensiunea: 100-500 Å

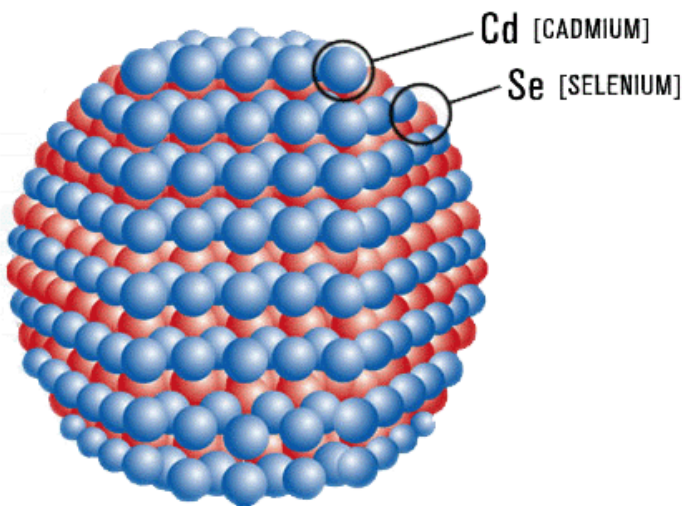
Dacă totul se desfășoară conform planului vor rezulta QD-uri coerente, tensiunea distribuindu-se prin *relaxare elastică*. În caz contrar (pentru diferențe mai mari de peste 10% între constantele de rețea) va interveni o *relaxare plastică* ce va conduce la apariția unor defecte în rețeaua cristalină (dislocații) → [fig. 3.23](#).

Creșterea SK s-a dovedit a fi cea mai de succes metodă de fabricație a mediului activ din componența laserilor, având ca **avantaje**: integrarea întregului proces într-o singură etapă tehnologică, densitatea mare a nanocristalelor rezultate pe același suport. Principalele **limitări** ale metodei sunt: costul de fabricație, lipsa controlului poziționării QD-urilor individuale ca și dificultatea realizării contactului electric, motiv pentru care pe aceste structuri nu se studiază fenomene de transport, având aplicații mai mult în domeniul optoelectronicii (medii optice de stocare, laseri).

### 3.2.2. Sinteza coloidală

O altă metodă de fabricare a nanoparticulelor este **sinteza coloidală** (*colloid – glosar*), ce aparține domeniului chimiei umede. Structurile obținute sunt fundamental diferite de cele rezultate prin „creșterea SK”, mai ales prin faptul că în mod uzual nu sunt atașate de un substrat (de aici venind și denumirea de nanopulberi sau nanocristale pentru quantum dori), fiind libere sau făcând parte din diverse soluții sau mixturi.

Primul pas în sinteza nanocristalelor semiconductoare este obținerea *miezului* structurii, denumit „**core**” în literatura străină. În funcție de spectrul dorit se pot folosi materiale precum: *CdS* (ultraviolet), *CdSe* (vizibil), *CdTe* (infraroșu apropiat). Formele sunt diverse: de la uzualele sfere sau cilindri („rod”), până la mai puțin folositele piramide.



**CdSe Core EviDot**

**Fig. 3.26 - CdSe core**

Poza prezintă un quantum dot uzual obținut de compania “*Evident Technologies*” [3], ce poartă denumirea particulară de EviDot.

După acest prim pas în urma experimentelor s-au evidențiat 2 **probleme** principale:

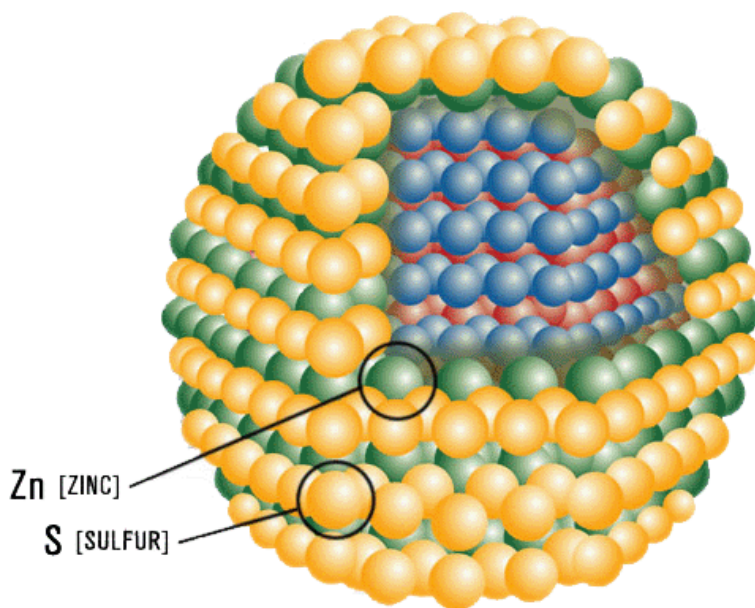
- defectele și imperfecțiunile rețelei cristaline în straturile marginale, datorită contactului cu exteriorul. Un atom de Cadmiu din exterior nu se va comporta la fel cu cel din interior, înconjurat din toate părțile de structuri asemănătoare.

- datorită reactivității mărite a stratului exterior, acesta se combină cu moleculele aerului sau respectivului solvent, impuritățile atenuând emisia de lumină.

Problemele sunt rezolvate prin aplicarea unei *pături protectoare* (en. „**shell**”) ce trebuie să posede următoarele **proprietăți**:

- să nu influențeze emisia de lumină a miezului (transparență)
- să aibă o structură cristalină apropiată de cea a miezului, pentru o bună aderență
- să aibă o bandă interzisă (BI) mai mare decât a miezului, pentru a avea loc fenomenul de *confinare cuantică* (p. 20) - proprietate asemănătoare cu cea din cazul gropii cuantice (p. 28)

Astfel atomii marginali de CdSe vor avea aceeași condiții ca și cei din interior. Un material uzual folosit în acest scop este ZnS.



**CdSe/ZnS Core-Shell EviDot**

**Fig. 3.27 – CdSe/ZnS core/shell**

Oarecum continuarea structurii din [fig. 3.26](#). Se folosește un strat adițional din ZnS (shell) cu rol protector.

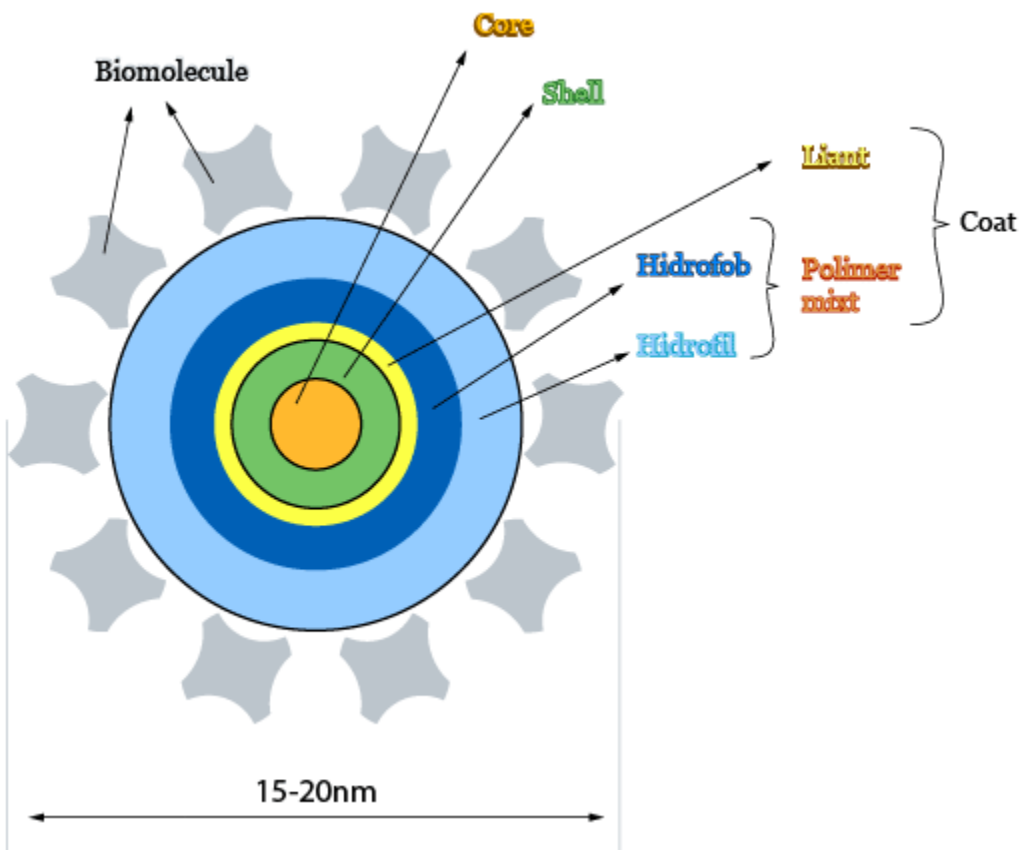
Pe lângă rolul protectiv trebuie amintite o serie de alte **îmbunătățiri** aduse.

- reducerea *tranzițiilor neradiative* (v. *Glosar*); ceea ce are ca efect o îmbunătățire a calității emisie de lumină și a *fluorescenței* (v. *Glosar*). Excitonul format în *miez* este împiedicat să părăsească acest spațiu și forțat să se recombine tot în aceeași zonă, acest lucru ducând la creșterea luminozității.

- o stabilitate mai bună
- spectru de absorbție mai bun
- protejare contra fotooxidării

Pentru a mări gama de aplicații, în care pot fi folosite quantum dot-urile, se mai utilizează un ultim strat (en. „**coat**”) de molecule organice ce are și un rol de a preveni „creșterea” necontrolată. Partea interioară a acestuia are rol de *liant* între pătura protectoare („*shell*”) și un strat exterior format dintr-un *polimer mixt hidrofob/hidrofil* ce prezintă radicali organici Carbon-Hidrogen. Contactul exterior cu solventul va fi realizat de partea *hidrofilă* acest lucru dând stabilitate structurii (pasivizare electrică) și posibilitatea de a fi folosită în aplicații biologice. Astfel organismul uman nu va mai intra în contact direct cu un material potențial toxic.

Tot ceea ce am prezentat până acum este sintetizat în următoarea figură:



**Fig. 3.27** – cele 3 părți principale ale unui nanocristal semiconductor (core/shell/coat)

Opțional se pot atașa molecule biologice (antigene, anticorpi, etc.) în funcție de aplicație. Dimensiunea poate fi superioară celei prezentate în figură dacă se adaugă straturi auxiliare

Să descriem acum metoda practică de sinteză, cu aplicabilitate industrială:

În procesul de fabricare a nanocristalelor coloidale, camera de reacție este reprezentată de un reactor ce conține o mixtură lichidă de componente cu rol în controlul creșterii și a **nucleației** (v. *Glosar*).

Fiecare specie de atomi ce va intra în compoziția nanostructurii este introdusă în reactor sub forma unor materiale primare numite **precursori**. Precursorul poate fi o moleculă sau un complex molecular, format dintr-unul sau mai multe tipuri de atomi, ce se va descompune (în urma coliziunilor termice sau a reacțiilor chimice) și va forma noi specii reactive denumite **monomeri**. Aceștia vor cauza creșterea și nucleația nanocristalelor.

Elementul cheie în cadrul procesului este prezența surfactanților.

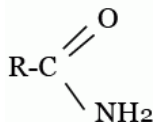
**Surfactanții** sau *agenții activi de suprafață* sunt substanțe chimice cu rol de a solubiliza materialele ce au o mică afinitate unele față de altele. Ei prezintă o structură moleculară asimetrică, compusă din 2 părți, cu proprietăți fundamentale diferite:

- una *nepolară* sau slab polară (hidrocarbonată), insolubilă în apă (hidrofobă) și în lichide puternic polare, dar ușor solubilă în uleiuri (lipofilă) și lichide nepolare.
- cealaltă, *polară* (ionizabilă sau neionizabilă), solubilă în apă (hidrofilă)

Ei reprezintă chiar cea de a treia pătură (coat), constituent al QD-ului ([fig. 3.27](#)).

Selectarea surfactanților se face alegând calea de mijloc între tipul de molecule care aderă foarte puternic împiedicând creșterea nanocristalelor și varianta de legătură slabă care ar da naștere la particule prea mari. Câteva exemple: *alchil tiol* ( $C_nH_{2n+1}$  (e.g.  $CH_3$  - metil)+ S în stare bivalentă), *fosfină* sau *hidrogen fosforat* ( $PH_3$ ), *acizi carboxilici* ( $R-COOH$ ), *amine* ( $R-NH_2$ ), *arene* sau *hidrocarburi aromatice* ce conțin azot (e.g.  $C_6H_5-NO_2$  - nitrobenzen),

*amide*



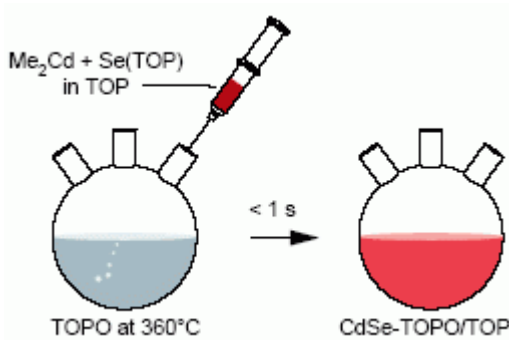
În cadrul metodei tocmai prezentate, un caz particular ce se bucură de o popularitate destul de mare este:

• **Sinteza TOP/TOPO**

Metoda a fost introdusă pentru prima dată în 1993 de către Murray [10] și este un procedeu chimic metal-organic ([2] p.61-63, [7]). Denumirea provine de la solventii folosiți:

- TOP (trioctylphosphine – trioctil fosfină)
- TOPO (trioctylphosphine oxide - trioctil fosfin-oxid) →  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]\text{PO}$

Se folosește pentru obținerea compușilor de tipul CdE (E=S, Se, Te).



După cum se observă și în figura alăturată și sus precursorii se injectează într-un recipient ce conține TOPO la temperaturi mari (cca.  $360^\circ\text{C}$ ) (a). Reacția ce are loc este de forma:  $\text{Me}_2\text{Cd} + \text{TOPSe} \rightarrow \text{CdSe} + \text{produs secundar}$ . Aceasta va genera nucleație temporară și va permite controlul dimensiunii nanocristalelor. După o perioadă fixată de timp se va opri încălzirea și reacția va lua sfârșit. Ca urmare vor precipita nanocristale (b), care opțional se pot distribui pe un substrat (c, d).

În dreapta este prezentat un astfel de nanocristal rezultat.

**Avantajele** metodei sunt: versatilitate, reproductibilitate, calitate mărită a NC-ilor din punct de vedere al uniformității.

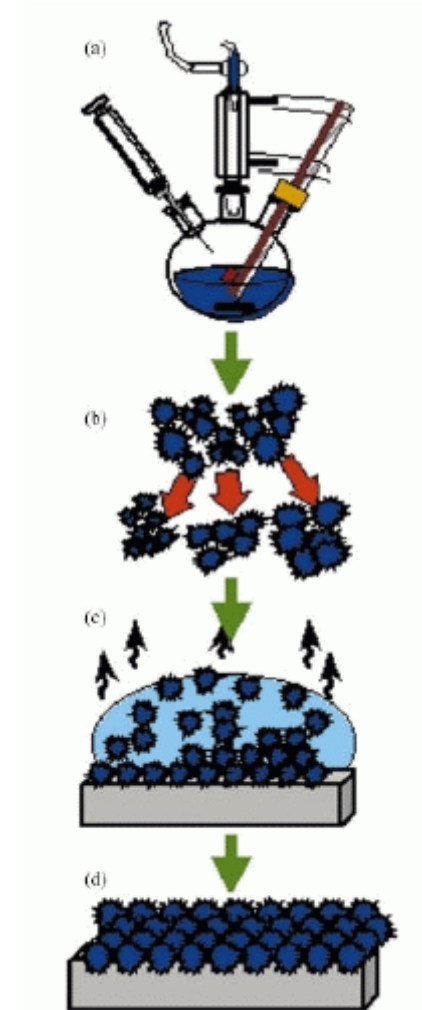
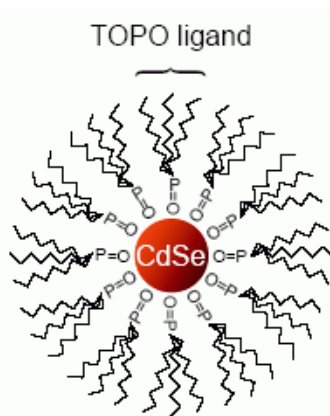


Fig. 3.29 - sinteza TOP/TOPO



Câteva cuvinte acum și despre **stabilitatea** nanostructurilor rezultate prin metoda de sinteză coloidală. După cum am spus și mai devreme aceasta este dată în principal de stratul auxiliar (**shell**) – fig. 3.27, care are rol de pasivizare electrică.

Trebuie menționat că atunci când vorbim de această proprietate ne referim în principal la **fotostabilitate** și la calitatea quantum dot-urilor de a rezista la fenomen de uzură datorate unei iluminări puternice de ex (depigmentare). De cele mai multe ori evidențierea calităților se face prin compararea cu *pigmenții organici* obișnuiți (en. „*dyes*”). Dacă în cazul acestora putem vorbi de o stabilitate de ordinul *secundelor*, nanodot-urile își păstrează proprietățile nealterate timp de *zeci de minute* ( în ziua de azi 60 min este un timp obișnuit). → *detalii 3.3.4, p. 79.*

Din punct de vedere al **oxidării** caracteristicile NC-lor tip core/shell (fig. 3.27) sunt net superioare celor simple (fig. 3.26). Experiențe au fost făcute ([2] p. 103-104) studiindu-se spectrele de emisie/absorbție ale NC-lor în diverse ipostaze: condiții normale/lăsate 10 luni în soluție saturată cu oxigen la lumina zilei, cu sau fără stratul protector adițional. Qd-urile necăptușite au prezentat o deplasare spre albastru a spectrului de absorbție și o diminuare foarte mare a amplitudinii (de 20 de ori); emisia a fost și ea compromisă, iar *randamentul optic* (p. 66) serios afectat (pierderi de aproximativ 98%). Nanodot-urile tip core/shell au avut o deplasare foarte mică spre albastru și pierderi de aproximativ 20% ale randamentului.

Să enumerăm în final principalele **avantaje** și **dezavantaje** ale metodei:

- **Avantaje:**

- costul cel mai scăzut dintre toate metodele
- procesul poate avea loc și la temperatura camerei
- este cea mai puțin toxică metodă de sinteză
- oferă un control mărit al dimensiunii și formelor NC-lor, prin ajustarea concentrației mixturii surfactanților (diametrul de ordinul nanometrilor până la zeci de nanometri)
- număr mare de structuri rezultate, la o singură sinteză, ce pot fi transferate mai târziu în orice substanță, obiect sau chiar țesut (aplicații biologice)

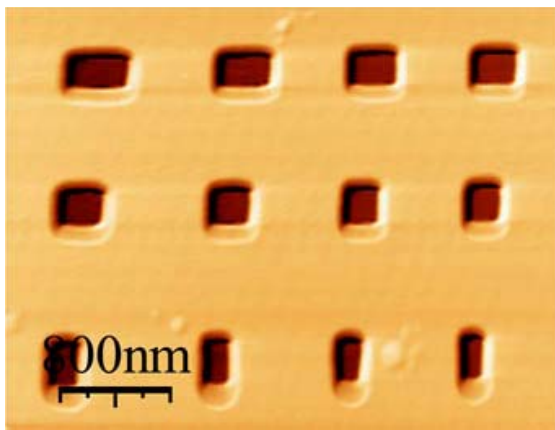
- **Dezavantaje:**

- greutatea realizării contactelor electrice, lucru care limitează folosirea lor în domenii specifice, cu precădere în *biologie* (markeri), dar și în *optoelectronică* (laseri)
- dimensiune mărită de eventuale straturi auxiliare

### 3.2.3. Metoda litografică cu jet de electroni

Cunoscută în literatura de specialitate sub denumirea de **Electron Beam Lithography** este o metodă de generare a unui tipar (matriță) pe o suprafață (gravură). Există 2 tipuri principale prin care se folosește această tehnologie:

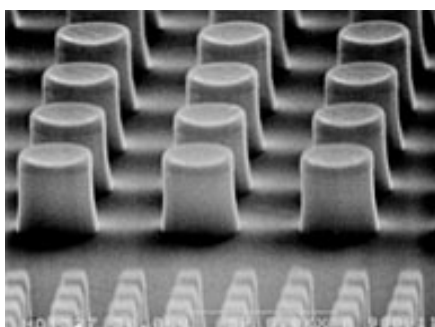
a) Pe substratul activ se gravează modelul dorit; apoi locurile goale astfel formate vor fi umplute cu materialul semiconductor ales (fig. 3.30).



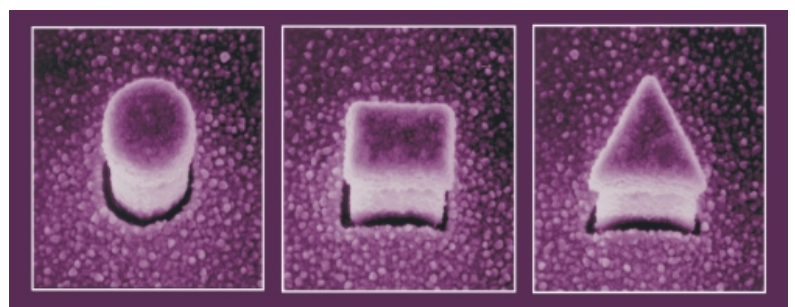
**Fig. 3.30** – Matriță rezultată în urma tehnicii EBL

Sunt gravate diverse mărimi în funcție de scop. Cu tehnicile actuale se pot obține dimensiuni sub 50nm. Tehnica nu este folosită foarte mult industrial.

b) o metodă ce are la bază tot litografia și tehnicile de gravură dar oarecum opusă celei prezentate anterior. Se pornește de la o structură de tip „*quantum well*” (p 28-30) în care alternează straturile de GaAs cu AlGaAs și electronii sunt confinați într-un plan formând un gaz electronic bidimensional. De această dată, însă, nanocristalele vor rezulta îndepărtând materialul prin gravură, ceea ce rămâne fiind qd-uri de formă cilindrică (Fig. 3.31) cele mai des întâlnite, sau alte forme (Fig. 3.32):



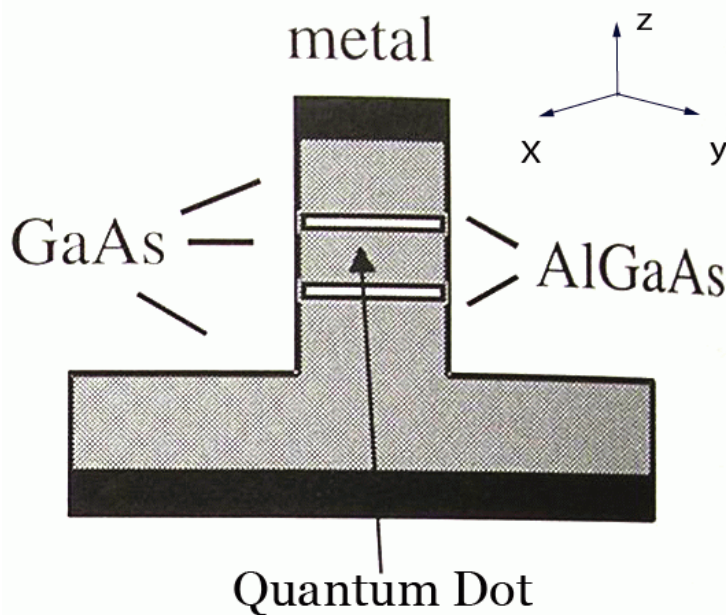
**Fig.3.31** –Mai multe qd-uri cilindrice obținute pe un substrat



**Fig. 3.32** – Forme uzuale de qd-uri, cele cilindrice fiind cele mai folosite



Principiul este ilustrat în următoarea figură:



**Fig. 3.33** – Qd cilindric (detaliu)

Acesta este o heterostructură dublu-bariere. Se observa straturile succesive de GaAs și AlGaAs. AlGaAs are banda interzisă mai mare decât GaAs și face astfel confinarea purtătorilor de sarcină pe  $oz$ . Pe  $ox$  și  $oy$  restricțiile sunt impuse de spațiul liber.

Contactul electric se face destul de ușor, fiind reprezentat în figură de zona mai închisă la culoare (deasupra și dedesubtul structurii).

Qd este izolat de zonele de contact prin cele 2 bariere tunel reprezentate de starturile de AlGaAs.

Principalul **avantaj** al metodei este depășirea limitărilor aduse de difracție în cazul luminii (similar cu trecerea de la microscopie bazată pe fascicul de lumină la cele cu electroni – TEM, SEM). În 2000 se puteau obține astfel fascicule de ordinul a 50 nm (mult îmbunătățit astăzi). Alt avantaj este interconectarea facilă a nanodot-urilor între ei sau cu exteriorul

Această tehnică se folosește des pentru pregătirea probelor în cercetare, dar datorită vitezei mici și a numărului mic de nanoparticule rezultate pe un substrat, nu a devenit încă un standard în tehnicile industriale. Motivul pentru viteza mică este scanarea *serială* (față de cea *paralelă* în cazul fotolitografiei). Spre exemplu pentru a crea matrița unui singur strat ce conține 60 de structuri, pentru metoda *EBL* este necesar aproximativ 2 ore, față de cele mai puțin de 2 minute în cazul fasciculului luminos. Alte eventuale probleme sunt în legătură cu defectele de formă (după cum se poate observa în [Fig. 3.31](#) qd-urile nu sunt identice).

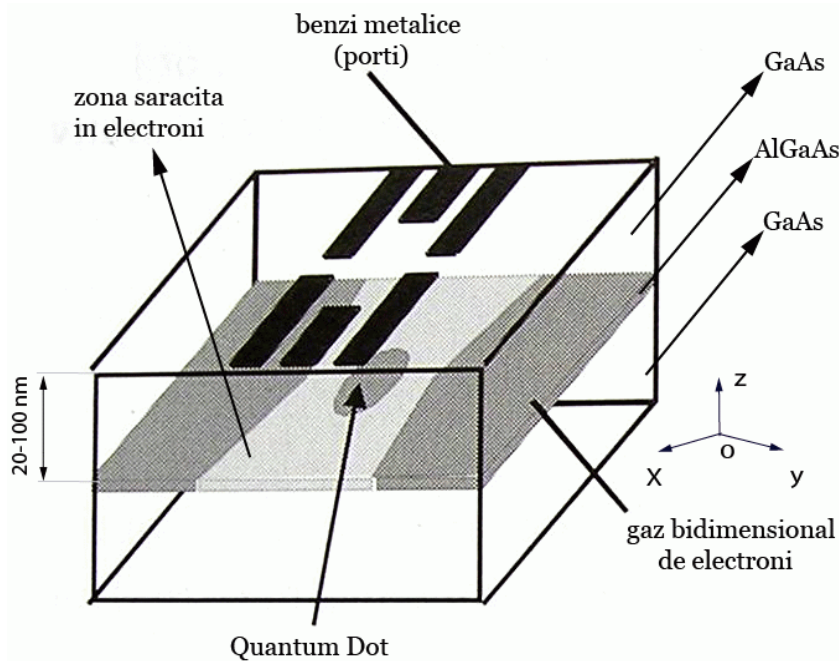
Structurile se folosesc în aplicații ca *tranzistorul cu un singur electron* (SET- Single Electron Transistor), unde este necesară izolarea unui număr mic de electroni (chiar și un singur purtător de sarcină); momentan mai mult în domeniul cercetării.

### 3.2.4. Metoda electrostatică

O ultimă metodă, cea electrostatică (întâlnită și sub denumirea de „split-gate”, en.), dă naștere la așa numitele „lateral dots” (quantum doruti laterale).

**Principiul** constă în depunerea unor *benzi metalice* pe suprafața unei heterostructuri AlGaAs/GaAs tip „*quantum well*” (Fig. 3.19) ce confinează în interior *gazul bidimensional de electroni* (în mod uzual cu 20-100 dedesubt). Dacă se aplică un voltaj negativ electrozilor, electronii aflați imediat sub ei, în gazul bidimensional, vor fi respinși de câmpul electrostatic format, ducând la apariția unor zone sărăcite în purtători de sarcină. O suprafață de acest gen se comportă ca un izolator, „decupându-se” astfel o mică *insulă* ce confinează electronii, care pentru dimensiuni destul de mici reprezintă un **Quantum Dot**. (Fig. 3.34)

(obs.: electronii pot totuși ieși și intra în QD prin tunelare)



**Fig. 3.34 – Lateral Dot**

- straturile de GaAs au fost reprezentate transparent pentru a permite vizualizarea stratului interior de AlGaAs (gazul de electroni bidimensional – quantum well).

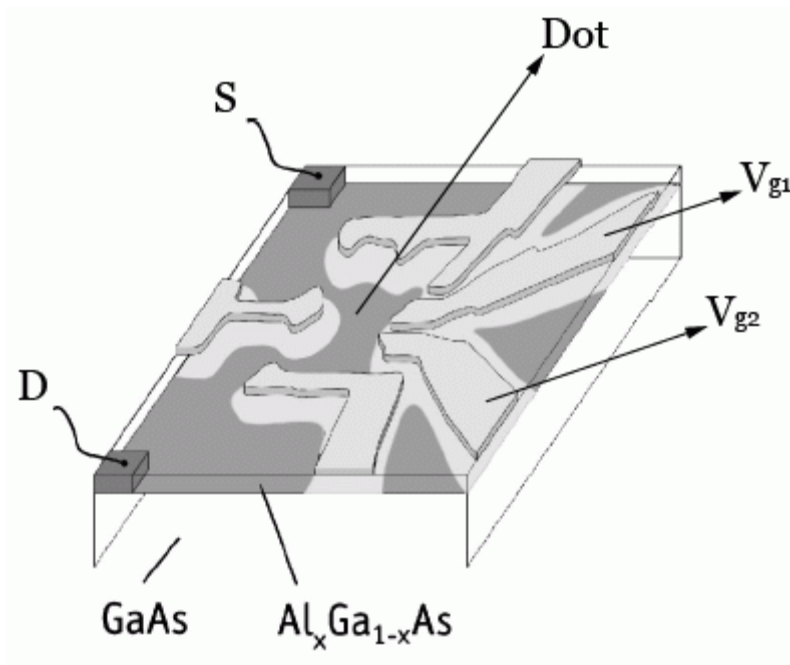
- *benzile metalice* (electrozi poartă) sunt desenate cu negru, *zonele sărăcite de electroni* cu gri deschis, iar cele care încă mai conțin purtători de sarcină cu gri închis. La mijloc se formează *quantum dot-ul*.

- în acest caz confinarea pe oz este dată de barierele de potențial reprezentate de straturile de AlGaAs, iar pe ox și oy de câmpul electrostatic (de aici denumirea).

Metoda este ingenioasă și simplă în același timp, pentru noi părând ceva aproape natural, dar trebuie precizat că modul de manipulare a unei structuri închise efectiv în interiorul alteia a dat multe bătăi de cap cercetătorilor.

Realizarea contactelor electrice reprezintă o altă provocare. Pentru niște entități atât de mici cum sunt quantum dot-urile, „firele” din aur folosite în mod obișnuit, putea depăși de multe ori dimensiunea lor, un contactul direct cu ele putând duce la alterarea iremediabilă a nanodot-urilor. Era clar că legătura cu exteriorul nu se putea face direct. Metoda electrostatică rezolvă însă această problemă.

Legătura cu *sursa* (S) și *drena* (D) se face cu ajutorul a 2 *contacte ohmice* (v. Glosar), după cum se observă în figura. Prin cele 2 tensiuni  $V_{g1}$  și  $V_{g2}$  se poate controla forma și dimensiunea quantum dot-ului.



**Fig. 3.35** – Modul de realizare al contactelor

Acest quantum dot a fost folosit de Folk [11]  
 Acum electrozii sunt de culoare deschisă. Se observă și în această situație formare zonelor sărăcite în electroni (tot de culoare deschisă dar fără contur)  
 Contactele ohmice sunt reprezentate de culoarea cea mai închisă

Nanostructurile obținute cu ultimele 2 metode se folosesc mai cu seamă în studiul *fenomenelor de transport ale electronilor*, datorită avantajelor:

- ușurința realizării conexiunii cu exteriorul
- control facil al dimensiunii prin intermediul voltajului
- control riguros al numărului de electroni conținut de QD prin fenomenul de tunelare.

După această analiză putem concludiona că nu există încă o tehnică net superioară celorlalte. Fiecare are avantajele și dezavantajele sale, fiind preferată sau nu în funcție de scopul fiecărui producător; se preferă încă tehnologii specializate bine-nțelese cu optimizările și compromisurile de rigoare.

### 3.2.5. Materiale folosite în fabricarea nanodot-urilor

Știința materialelor este un domeniu ce evoluează foarte rapid și în prezent aduce contribuții foarte mari cercetărilor din domeniul nanotehnologiilor.

Tendința actuală de proiectare a noilor generații de componente electronice este de a lua în considerare dimensiuni din ce în ce mai mici, putere și căldură disipată minimă și o creștere a vitezei de execuție a proceselor pentru care au fost concepute diversele dispozitive. În aceste ipoteze, tehnologiile bazate pe Siliciu își vor atinge limitele (în unele domenii deja au făcut-o), în scurt timp fiind necesară înlocuirea acestora. Pe de altă parte odată cu avansarea miniaturizării încet, încet principiile clasice vor fi înlocuite de mai noile legi ale fizicii cuantice, fiind nevoie de materiale alternative deoarece alte proprietăți vor căpăta importanță: conductivitate termică și electrică mărită, răspuns optic bun, elasticitate, rezistență la uzură, răspuns selectiv/senzitiv față de o moleculă anume, rata bună de conversie a luminii în curent electric, eficiență mărită în stocarea energiei.

În general întâlnim 2 categorii de materiale folosite în metodele de sinteză:

**a) Materialele propriu-zise** care pot fi semiconductoare, metale sau alte aliaje. Lucrarea de față abordează doar cazul primelor, descrise și în capitolul anterior (3.1.3). O categorie aparte este reprezentată de materialele organice ce căpătesc qd-urile folosite în aplicații biologice, făcându-le netoxice (amine, polimeri carboxilici, lipide carboxilice).

Amintim aici semiconductoarele cele mai des folosite sub forma unei clasificări:

→ *materiale elementare*: Si, Ge

Practic nu mai au nevoie de prezentare. Este cunoscut faptul că siliciul are performanțe modeste la frecvențe mari și în domeniul optoelectronicii. O remarcă totuși. Printre primele cercetări în domeniul optic au fost făcute pe nanodot-uri confecționate din siliciu și germaniu. La începutul anilor '90 cercetătorii europeni reușeau pentru prima dată să facă siliciul să emită lumină eficient și în domeniul vizibil. S-a pornit cu roșu, apoi pe măsură ce se reducea dimensiunea (cu perfecționarea tehnologiei) s-a produs acea deplasare spre albastru a spectrului („Blue Shift” – **3.3.3**). Tehnicile de miniaturizare au dat un nou înțeles folosirii materialelor clasice, dar asta nu a întârziat descoperirea a noi soluții cu proprietăți mai bune pe domenii specifice.

→ *materiale complexe, compuși binari*

Rolul lor este de a acoperi sectoarele în care siliciul este inutilizabil.

Și aceștia se împart în mai multe categorii:

- *compuși IV-VI*: SiGe (deja uzat moral), mai noile materiale din PbS, PbSe folosite mai mult în optoelectronică în domeniul ultraviolet apropiat, cu performanțe foarte bune.
- *compuși III-V*: GaAs, AlAs, InAs, InSb. Folosiți mai mult în tehnologiile ce utilizează tehnica starturi, a litografiei și a gravurii
- *compuși II-VI*: CdSe, CdS, CdTe, ZnS, ZnSe. Aceste materiale reprezintă marea descoperire în domeniul confecționării nanocristalelor. Se folosesc în diverse soluții sau combinații (core/shell), care le evidențiază proprietățile remarcabile.

→ *compuși ternari*: aparțin tot categoriei materialelor III-V, cel mai cunoscut fiind AlGaAs.

În domeniul nanotehnologiilor se preferă alăturarea diverselor specii în urmărirea unor scopuri cum ar fi:

- asemănări ale structurilor cristaline pentru eliminarea tensiunilor și nepotrivirilor la nivelul rețelei, sau din contră diferențe ca în cazul metodei SK (3.2.1)
- neconcordanțe ale benzilor energetice, materialul cu  $E_g$  mai mare având rolul de a confina particulele celui cu  $E_g$  mai mic

**b)** A doua categorie este destul de diversificată; nu am găsit un termen consacrat care să le descrie așa că le voi numi „**materiale suport**”. În principiu ele însoțesc materialele din prima categorie și au principalul rol de a le influența pe acestea în diverse moduri. Voi aminti aici câteva cazuri întâlnite:

- diverși catalizatori, sau substanțe care contribuie doar la condițiile de reacție nefăcând neapărat parte din produsul final: exemplele cele mai întâlnite sunt în cazul sintezei coloidale (3.2.2): substanțele cu rol în controlul creșterii nucleației, surfactanții, mediile de natră organică (TOP/TOPO), etc.
- materiale cu rol de „substrat”. Nu reprezintă quantum dot-urile propriu-zise dar sunt legate de acestea îndeplinind roluri variate: confinare a purtătorilor de sarcină, trape pentru electroni, materiale ce realizează contactele electrice.

- materiale folosite pentru impurificare (donori sau acceptori), cu rol de a îmbunătății proprietățile optice sau electrice. De exemplu nanocristalele care le-am avut spre analiză erau confecționate din CdS și dopate cu Mangan ( $Mn^{2+}$ ). Alte cazuri întâlnite: nanocristale de Si dopate cu metale nobile (aur în special) cu rol în micșorarea benzii interzise [12]; qd-uri încastrate, din InAa, dopate cu Erbium (Er - lantanide) [13], siliciu dopat cu fosfor (donori) [14], oxid de Zinc (ZnO) dopat cu impurități de cupru [15].

- soluții sau mixturi gazdă pentru nanocristale: toluen, policarbonați în cloroform, polimetacrilat de metil (PMMA, en. polymethylmethacrylat), polistiren+toluene, polietilenă. Din categoria celor netoxice, folosite în aplicații bio, cea mai folosită este apa distilată; sau alte soluții organice ușor asimilabile de organism.

Ne vom concentra acum asupra a două materiale: CdSe (pentru că se pare a fi cel mai popular) și CdS (deoarece probele deținute spre examinare sunt confecționate din acest material).

Unul dintre cele mai folosite materiale este CdSe, care poate apărea cu sau fără un strat protector (ZnS, CdS). Acesta este și din cauza unor proprietăți remarcabile întâlnite (3.3):

- BI largă, ce se mărește o dată cu micșorarea nanostructurii
- Fotostabilitate mărită (minute) la temperatura camerei
- Fotosensitivitate bună
- „Quantum Yield” mare (v. p.67)
- Fluorescență, luminozitate mărite
- Rezistență la fotooxidare
- Surse bune de emisie monofoton
- Spectru larg de emisie/absorbție

Este normal să întâlnim și dezavantaje:

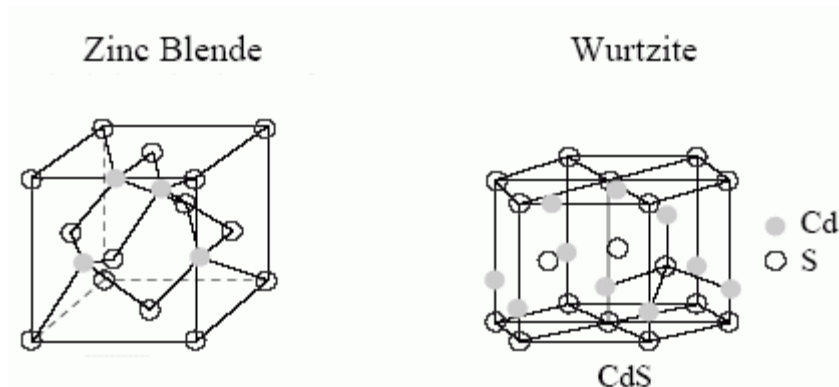
- fenomenul de intermitență a fluorescenței („Blinking” – p.70), dar care a început să-și găsească rezolvarea în urma cercetărilor
- toxicitatea cadmiului (în aplicațiile bio.), înlăturate prin căptușirea cu moleculele organice

În principiu cam aceleași idei sunt valabile și pentru CdS.

În tabelul următor prezentăm câteva date caracteristice a materialelor de bază (*bulk*):

**Tabel 3.2**

Mărimea prezentată	CdSe	CdS
<b>Structura cristalină</b>	Wurzită/Blendă de zinc	Wurzită/Blendă de zinc
<b>Lărgimea benzii interzise (la temperatura camerei)</b>	$E_g=1.75$ eV	$E_g=2.5$ eV
<b>Masa molară</b>	191.37 g/mol	144.46 g/mol
<b>Densitate</b>	5.816 g/cm <sup>3</sup> (W)	4.82 g/cm <sup>3</sup> (W)
<b>Temperatura de topire</b>	1268°C	1750°C (la 100 bari) (W)
<b>Raza Bohr a excitonului</b>	$a_B=53$ Å	$a_B=17$ Å (W) $a_B=26$ Å (B.Z.)
<b>Alte caracteristici</b>	dificil de dopat p transparent luminii infraroșii	stabilitate termică bună
<b>Masa efectivă a electronilor raportată la <math>m_0</math></b>	$\frac{m_e^*}{m_0} = 0.13$	$\frac{m_e^*}{m_0} = 0.22$ (W) $\frac{m_e^*}{m_0} = 0.14$ (B.Z.)
<b>Masa efectivă a golurilor raportată la <math>m_0</math></b>	$\frac{m_g^*}{m_0} = 0.45$	$\frac{m_g^*}{m_0} = 0.70$ (W) $\frac{m_g^*}{m_0} = 0.51$ (B.Z.)
<b>Constantă dielectrică (pentru frecvențe foarte mari)</b>	$\epsilon_{  } = 10.16$ $\epsilon_{\perp} = 9.29$	$\epsilon_{\infty} = 5.3$
<b>Constanta rețelei</b>	$a=4.2999$ Å (W.) $a=6.052$ Å (B.Z.)	$a=4.1363$ Å (W.) $a=5.818$ Å (B.Z.)



**Fig. 3.36** – Structura de blendă de Zinc (cubică) și Wurzită (hexagonală)

Exemplificarea este făcută pe CdS, dar este valabilă și pentru CdSe, înlocuindu-se S→Se

## Bibliografie:

- [1] M. Drăgulescu, A. Manea, „*Materiale pentru electrotehnică. Volumul 2*”, Ed. Matrix Rom, București – 2002
- [2] Günter Schmid, „*Nanoparticles: From Theory to Application*”, Wiley-VCH - 2004
- [3] “*Evident Technologies*” ( <http://www.evidenttech.com> )
- [4] “*Quantum Dot Corporation*” ( <http://probes.invitrogen.com/products/qdot/> )
- [5] Wikipedia ( [http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium\\_selenide](http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_selenide), [http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium\\_sulfide](http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_sulfide) )
- [6] Stephanie M. Reimann, “*Electronic structure of quantum dots*”, REVIEWS OF MODERN PHYSICS, VOLUME 74, OCTOBER 2002
- [7] Victor I. Klimov, “*Nanocrystal Quantum Dots - From fundamental photophysics to multicolor lasing*”, LOS ALAMOS SCIENCE, NUMBER 28, 2003
- [8] D.A.B. Miller, “*343 Advanced Optoelectronic Devices – 1. Introduction to quantum wells and superlattices*”
- [9] Imperial College (London)  
<http://www.imperial.ac.uk/research/exss/research/semiconductor/qd/index.htm>
- [10] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8706
- [11] Folk et al., “*Statistics and Parametric Correlations of Coulomb Blockade Peak Fluctuations in Quantum Dots*”, *Phys. Rev. Lett.* 76, 1699–1702 (1996)
- [12] Zachary Helms, Lubos Mitas (North Carolina State University), Munir Nayfeh (University of Illinois at Urbana-Champaign), „*Silicon nanocrystals doped by Au and Au-thiolates*”
- [13] Jie Zhu, Mengbing Huang, Serge Oktyabrsky, „*Structural and optical properties of erbium doped self-assembled InAs quantum dot structures*”
- [14] Dmitriy V. Melnikov and James R. Chelikowsky, “*Quantum confinement in phosphorus-doped silicon nanocrystals*”, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 046802 (2004)
- [15] Kavita Borgohain et al 1998 *Semicond. Sci. Technol.* **13** 1154-1157 „*Luminescence behaviour of chemically grown ZnO quantum dots*”



### 3.3. Proprietăți remarcabile ale nanocristalelor semiconductoare

Iată-ne ajunși și la cel mai important (și cu siguranță cel mai lung) subcapitol al *Teoriei nanocristalelor semiconductoare*. S-a dat o atenție mărită acestei părți, înțelegerea fenomenelor ușurând foarte mult parcurgerea capitolului de aplicații (4). De altfel am ales să descriu o bună parte a proprietăților (mai ales cele electrice) chiar înaintea aplicației care le folosește, pentru o structură mai organizată și pentru ca acest capitol să nu devină extrem de lung și greu de parcurs.

Pentru început trebuie amintit că structurile studiate aparțin unei clase intermediare, ce face trecerea între sistemele microscopice (atomi, nuclee, electroni) și cele macroscopice (materiale masive), denumită **mezoscopică** pentru prima dată în 1981 de von Kampen. De aceea nu trebuie să mire faptul că întâlnim proprietăți comune cu cele 2 mari categorii amintite mai sus. Astfel, nanocristalele păstrează structura cristalină a materialului din care provin, dar în același timp o dată cu micșorarea dimensiunilor și confinarea cuantică a purtătorilor de sarcină, proprietățile optice și electrice se modifică în sensul asemănării cu atomii și moleculele. Putem observa o deplasare a spectrului spre albastru („*Blue Shift*”), o dată cu o *mărire a dimensiunii benzii interzise și apariția nivelelor energetice discrete*. În ceea ce privește proprietățile electrice, adăugarea sau îndepărtarea unui singur electron (prin tunelare) din componența quantum dot-ului, începe să aibă efecte notabile, în plus intervenind și o *cuantizare a sarcinii* (ca și în cazul lumii în care se putea accepta sau ceda energie sub formă de cuante (fotoni) și în acest caz unitatea de referință devine sarcina unui electron).

O atenție specială se acordă nanodot-urilor sferice de tip core/shell (Fig. 3.27) numite și nanocristale. Pe acestea se vor explica proprietățile optice (spectru de absorbție/emisie, fluorescența, randamentul optic, etc.).

Înainte de a începe efectiv prezentarea caracteristicilor, să avem în vedere că nu se poate face o tratarea individuală a fiecărei proprietăți fără a face referire la alta, existând o interdependență între acestea. De exemplu dimensiunea nanostructurii e direct legată de lărgimea benzii interzise; aceasta la rândul ei definește absorbția și emisia. Și astfel un fenomen se va explica cu ajutorul altuia, în final rezultând o imagine de ansamblu asupra caracteristicilor quantum dot-urilor.

### 3.3.1. Dimensiunea QD. Raportul Suprafață/Volum mare

- Există mai multe tipuri e abordări.

Dacă dorim **dimensiunea** în *sens strict* vom considera doar miezul (core) și stratul protector (shell). Aceștia au diametre e aproximativ 3-10 nm (minim – emisie albastră, maxim - roșu).

Într-o abordare *mai puțin strictă* se consideră și cei 1-2 nm ai stratului organic (coat)

Mai există și o ultimă *dimensiune*, cea *hidrodinamică*, care consideră și solventul aderat în timpul sintezei, ajungându-se la dimensiuni comparabile cu cele ale unei proteine.

În figura de mai jos se compară dimensiunile nanocristalelor cu agenții de etichetare (markere) folosiți în mod obișnuit și alte structuri biologice ca bacterii sau celula animală.

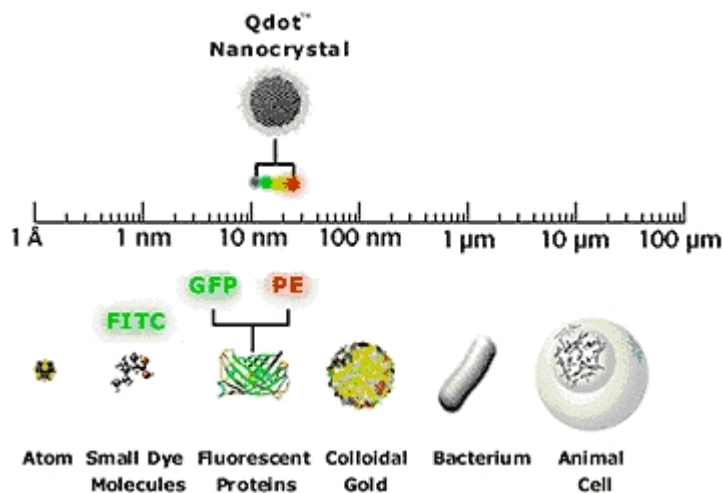


Fig. 3.37 – Dimensiunea nanocristalelor

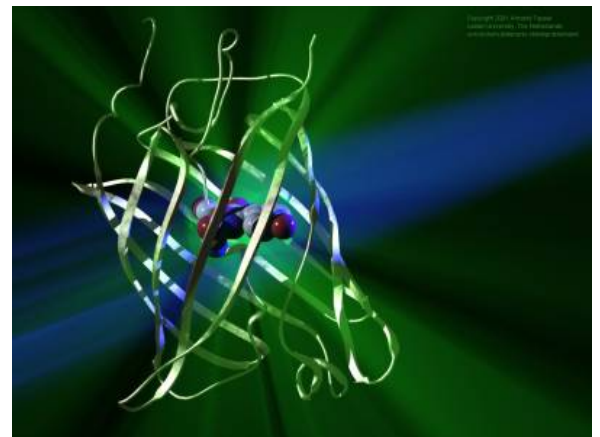


Fig. 3.38 – GFP(Green Fluorescent Protein)

Luând în calcul al treilea criteriu, nanocristalele au dimensiuni de la cele mai mici (albastru), la cele mai mari (roșu), între 10-20 nm. Ca referință sunt prezentate 2 proteine: *proteina cu fluorescență verde* (GFP - Fig. 3.38) și *ficoeritrina* (pigment roșu) cu dimensiune mai mare.

- În ceea ce privește **raportul suprafață/volum** în nanocristalele cu dimensiuni mici ( $D \approx nm$ ), mai mult de jumătate din atomii constituenți pot fi conținuți de parte exterioară a structurii. De aici importanța mărită a suprafeței de contact și a proprietăților acesteia, în directă legătură cu producerea „trapelor” energetice și fenomenelor e fotoluminescență.

### 3.3.2. Nivele discrete de energie. Densitatea de stări de energie

• **Nivele discrete** de energie sunt o consecință directă a fenomenului de confinare cuantică a electronilor. Este întâlnit și la gropile sau firele cuantice, dar aici cuantizarea are loc pe toate cele 3 direcții după formula:

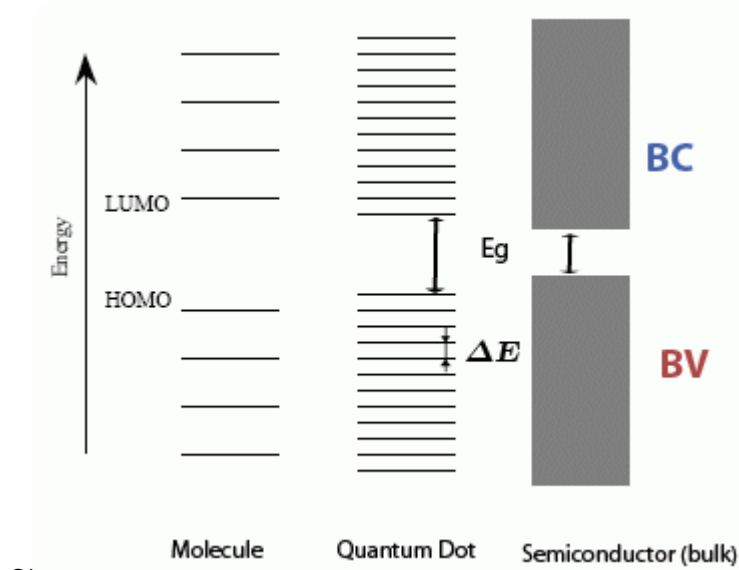
- pentru *cube*: 
$$E_n = \frac{\hbar \pi}{2m_e^*} |\vec{k}|^2 \quad (3.14)$$

Unde: 
$$\vec{k} = n_x \vec{k}_x + n_y \vec{k}_y + n_z \vec{k}_z \quad (3.15)$$

este vectorul e undă.

- pentru *sferă*: 
$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \frac{b_{n,l}^2}{R^2} \quad (3.16)$$

Unde R este raza sferei, iar  $b_{n,l}$  sunt zerourile funcției Bessel de ordinul 1.



**Fig. 3.39** - Nivele discrete de energie

Se compară nivelele energetice în molecule, materiale semiconductoare în stare masivă și quantum dot.

Se observă cum se păstrează caracteristici de la ambele sisteme: nivelele discrete de la molecule și structura de benzi energetice de la solide.  $\Delta E$  reprezintă energia dintre nivele consecutive. Acest loc nu prezintă zone permise.

Trebuie făcută observația că trecerea de la benzile de energie la structura discretă se face treptat. O dată cu micșorarea dimensiunii nanostructurii, nivele încep să se discrediteze de la  $E_V, E_C$  spre exterior.

Modul de obținere al acestor relații cât și o explicație detaliată vor fi date în *subcapitolul 3.4*, aici vrând doar să atrag atenția asupra asemănării cu nivelele energetice ale atomului **(3.3)**, denumirea de „atom artificial” dată quantum dot-urilor începând să capete explicație.

Proprietate poate fi testată cu ajutorul fenomenului de *tunelare* (detalii în capitolul de fenomene de transport). Electronii pot ocupa doar anumite stări energetice, zona dintre 2 nivele consecutive ( $\Delta E$ ) fiind interzisă. Cu mărirea numărului de atomi din cristal, distanța dintre nivele va scădea, dar nu va fi niciodată 0. Dacă dimensiunea structurii depășește ca ordin raza Bohr, atunci putem vorbi de benzi de energie.

• Pentru studiul unor proprietăți optice cum ar fi rata de absorbție/emisie sau cum se distribuie purtătorii de sarcină în solid avem nevoie să știm *numărul stărilor permise pe unitatea de volum*. Acesta este dat de un parametru denumit **densitatea a stărilor energetice**.

Vom prezenta doar formulele pentru cele 4 cazuri (Fig. 3.40), deducerea și explicarea lor făcându-se în subcap. 3.4:

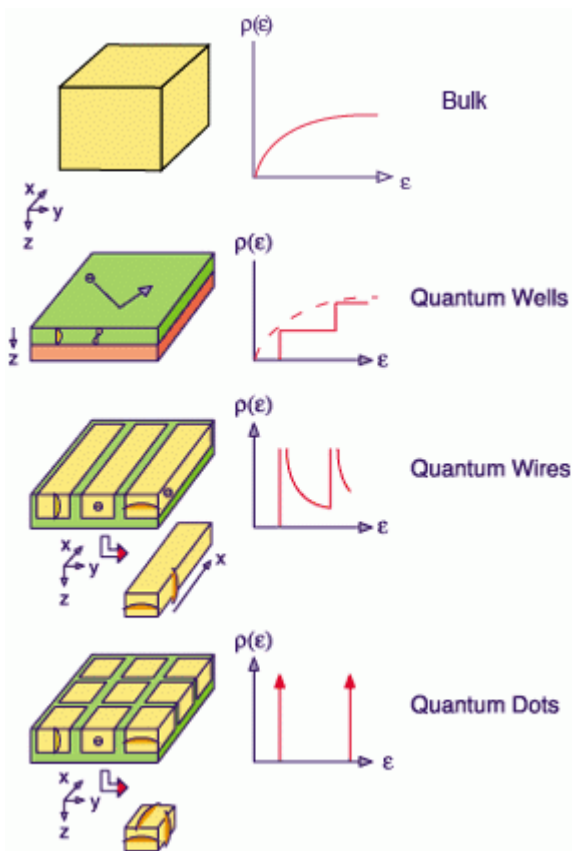
$$3D \text{ (Bulk): } \rho_{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_C)^{1/2} \quad (3.17)$$

$$2D \text{ (Quantum Well): } \rho_{2D}(E) = \frac{m^*}{\pi L_X \hbar^2} \sum_{n_X} \Theta(E - E_C - E_{n_X}) \quad (3.18)$$

$$1D \text{ (Quantum Wire): } \rho_{1D}(E) = \frac{1}{\pi L_X L_Y} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}} \sum_{n_X} \sum_{n_Y} (E - E_C - E_{n_X n_Y})^{-1/2} \quad (3.19)$$

$$0D \text{ (Quantum Dot): } \rho_{0D}(E) = \frac{2}{L_X L_Y L_Z} \sum_{n_X} \sum_{n_Y} \sum_{n_Z} \delta(E - E_C - E_{n_X n_Y n_Z}) \quad (3.20)$$

Pentru înțelegerea semnificației fizice se prezintă următoarea figură:



**Fig. 3.40** – Densitatea de stări de energie

(en. DOS – Density of States)

Cu  $\epsilon$  s-a notat energia și cu  $\rho(\epsilon)$  DOS.

Graficele reprezintă de fapt niște distribuții ale valorilor energiilor (stărilor) permise. Arată ce valori sunt cel mai des întâlnite în fiecare caz.

O dată cu aplicarea a din ce în ce mai multe constrângeri dimensionale, se observă că aceste restricții se răsfrâng și asupra nivelelor energetice.

- În cazul *clasic* (**3D**) nu există nici o îngrădire cu privire la valorile energetice permise.

- La *gropile cuantice* (**2D**), DOS nu depinde de energie. Imediat cum a fost depășit un prag existând destule nivele permise (pentru valori mari, aproape există coincidență cu primul caz).

- În situația *firelor cuantice* (**1D**) începe să se observe o oarecare discretizare a repartizării energiilor.

- Foarte important de observat este faptul că doar în cazul *nanocristalelor* (**0D**) nivelele energetice sunt complet discrete, neexistând alte zone permise între 2 funcții  $\delta$ ; se demonstrează astfel asemănarea cu structura energetică a atomilor. Dacă facem o analogie cu fig. 3.39 distanța între cele 2 stări energetice desenate (săgețile roșii) este chiar  $\Delta E$ .

**Obs:** în realitate datorită nedeterminării Heisenberg nici în cazul qd-urilor nu avem o distribuție perfectă de linii.

### 3.3.3. Variația benzii interzise( $E_g$ ) cu dimensiunea. Fenomenul de Blue Shift

• Una dintre caracteristicile principale ale unui semiconductor este **lățimea benzii interzise** ( $E_g$  – „Energy gap”) – v. glosar, subcap. 3.1.2 – ce influențează proprietățile luminoase în mod direct. Aceasta poate fi controlată foarte precis prin **variarea dimensiunii** nanocristalelor. În cazul QD-urilor, ele fiind oricum foarte mici, adăugarea sau îndepărtarea unui singur atom se va concretiza într-o modificare sesizabilă a organizării la nivel energetic. Acest lucru nu este posibil pentru materialele semiconductoare masive, un atom reprezentând o cantitate infimă, de aceea ele au o BI fixă în general, ce nu depășește 3 eV.

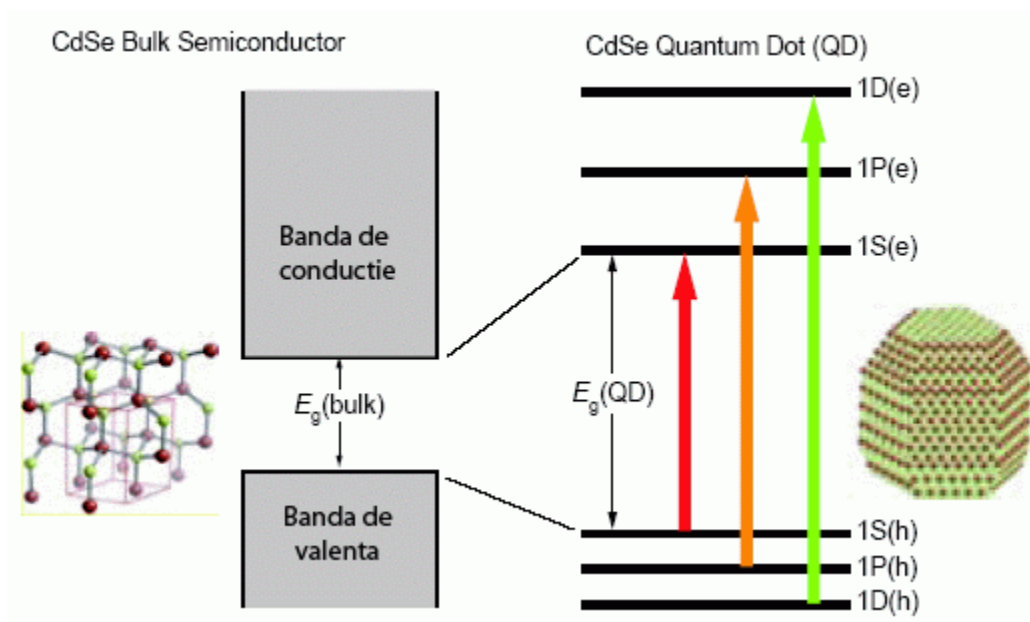
Dacă folosim pentru argumentare modelul quantum dot-urilor sferice se găsește o dependență a BI invers proporțională cu dimensiunea razei conform relației **(3.16)** în care se

înlocuiește  $m_e^* \rightarrow m_{e-g}^* = \frac{m_e^* m_g^*}{m_e^* + m_g^*}$ , particula luată în discuție fiind excitonul în acest caz.

În măsurarea BI se consideră recombinarea pentru stare minimă de energie (cea mai probabilă)  $\rightarrow e^- \in E_V$  și  $e^+ \in E_C$  pentru care  $b_{n,l} = \pi$

$$\Rightarrow E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{e-g}^*} \frac{1}{R^2}, \text{ dacă se consideră } E_V \text{ referință sau}$$

$$E_g = E_V + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{e-g}^*} \frac{1}{R^2}, \text{ față de nivelul energetic minim posibil}$$



**Fig. 3.41** – Comparație între banda interzisă a unui qd din CdSe și a materialului din care a provenit

- Înainte de a trece mai departe la explicarea fenomenului de „Blue Shift” (deplasarea spectrului spre albastru), 2 idei trebuie reținute:

1. Nanodot-urile fac trecerea de la atomi la macrosisteme. Ele preiau structura discretă de energii de la microsisteme și păstrează benzile interzise din cadrul semiconductoarelor.
2. Distanța dintre nivelele energetice ( $\Delta E$ ) și valoarea  $E_g$  cresc o dată cu micșorarea dimensiunii quantum dot-ului care va avea întotdeauna  $BI >$  decât a materialului din care provine.

De aici pornim cu explicarea următorului fenomen:

Să luăm exemplul nanocristalelor sferice. Dacă vom reduce treptat raza,  $E_g$  va crește și fotonul absorbit de electron la excitare va avea o energie mai mare ( $E = h\nu$ ), deci o frecvență mai mare și o lungime de undă mai mică ( $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ). Conform figurii de mai jos (fig. 3.42) unei scăderi a lungimii de undă în corespunde o *deplasare spre albastru*. De aici și denumirea de „Blue Shift”.

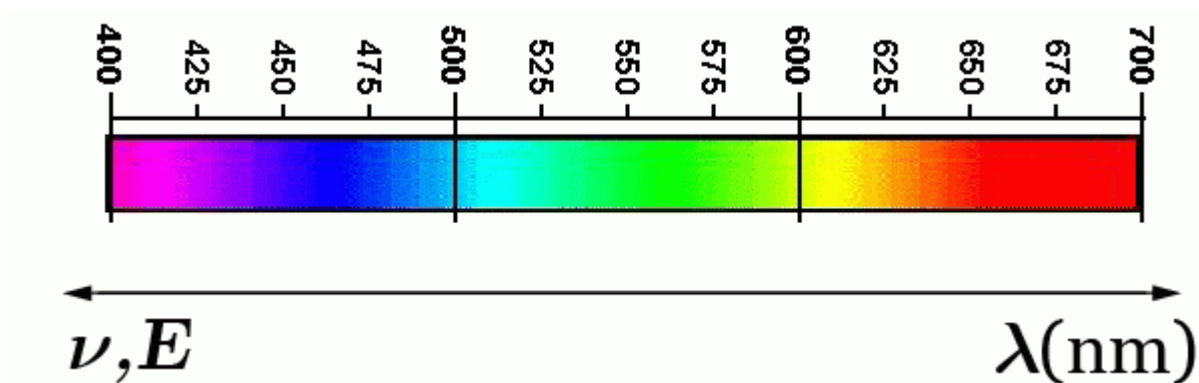


Fig. 3.42 - Spectru vizibil

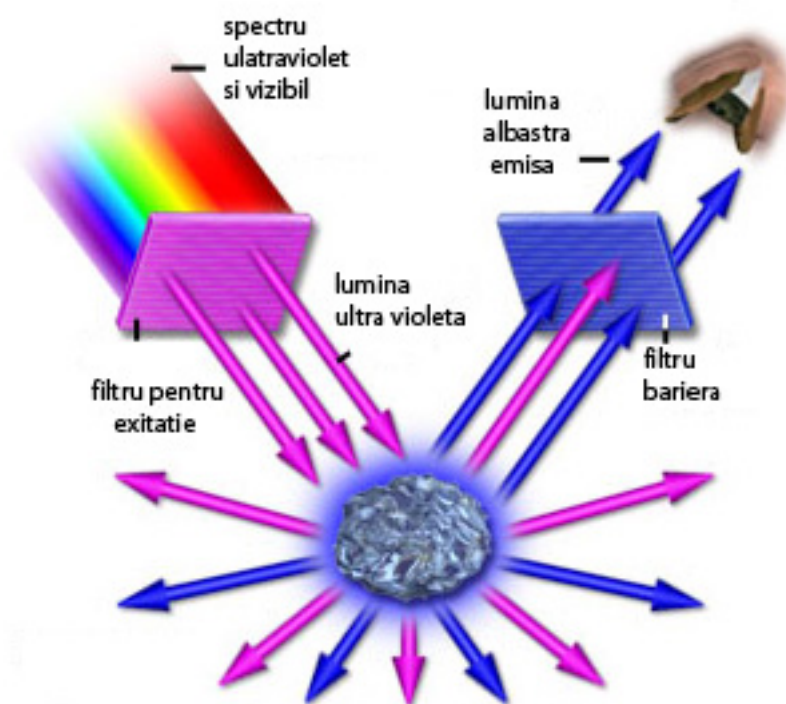
Pentru lungimi de undă mici (frecvențe mari) avem culoarea **albastră** → energii mari  
 Pentru lungimi de undă mari (frecvențe mici) avem culoarea **roșie** → energii mici

Prima interpretare corectă a fenomenului de „Blue Shift” a fost făcută de *L. Brus* [14] : „în aproximarea masei efective, se poate calcula shiftarea în energia cinetică a purtătorilor de sarcină ca urmare a confinării cuantice într-un volum de dimensiuni nanometrice”. Deci după cum spuneam (*subcap. 3.1.3, p. 20*), răspunzătoare pentru această deplasare a spectrului este energia suplimentară cheltuită ( $\Delta E_g$  - „Blue Shift Energy”) pentru a confina excitonii. Ca *exemplu*: unei măriti a  $BI$  cu  $\Delta E_g \approx 1eV$ , îi corespunde o deplasare cu  $\Delta \lambda \approx 260nm$  ( $E_{g,bulk,CdSe} = 1.75eV \Rightarrow \lambda_{bulk} \approx 710nm$ ,  $E_{g,QD,CdSe} = 2.75eV \Rightarrow \lambda_{QD} \approx 450nm$ )

### 3.3.4. Proprietăți legate de fenomenele de absorbție/emisie luminoasă

Acestea sunt de fapt proprietățile care aduc, atâta popularitate quantum dot-urilor și nu neapărat pentru că ar fi cele mai importante, dar deocamdată aplicațiile care le folosesc au răspândirea cea mai mare. Și acesta poate fi și din cauza evidențierii lor foarte ușoară. *Fluorescența* nanocristalelor se poate observa chiar și cu o sursă ultraviolet ce provine de la un breloc de buzunar. Aceste calități le-au impus destul de repede ca înlocuitori ai *pigmenților organici obișnuiți* (en. „*organic dyes*”). De aceea mulți parametri care îi definesc pornesc de la aceștia din urmă. Comparația o voi lăsa pentru mai târziu, fiind mai potrivit să o prezint chiar la începutul aplicațiilor în biologie, aici voi face doar referiri scurte în scopul de a sublinia anumite caracteristici.

În cadrul *fotoluminescenței* (v. glosar) intervin 3 procese: **stimularea** probei, **absorbția** radiației excitatoare, **emisie** luminoasă. În această ordine logică se vor prezenta și proprietățile remarcabile ce survin în cadrul fiecărui fenomen.

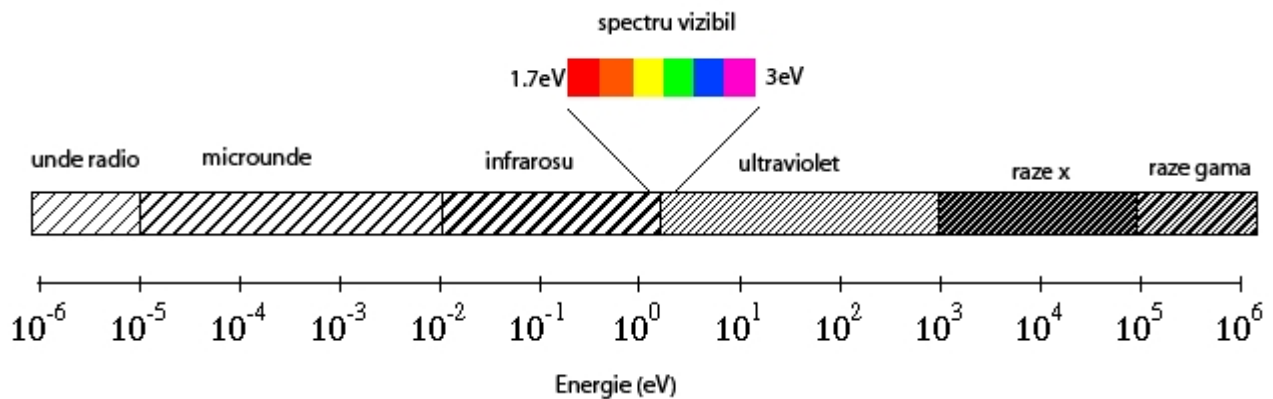


**Fig. 3.43** – Cele trei procese ale fotoluminescenței  
(excitație - absorbție - emisie)



## ► Excitarea luminoasă

Să vedem întâi caracteristicile ce trebuie să le îndeplinească radiația excitatoare. Știm din *subcap. 3.1.2* (p. 16) că un materiale semiconductor are în general banda interzisă între  $1 \div 3eV$ . Din **3.3.3** aflăm că datorită miniaturizării se mai adaugă, în medie, un surplus de energie de aproximativ  $\Delta E_g \simeq 1eV$ . Suntem deci într-o gamă orientativă  $(1 \div 4)eV$ . Între aceste limite trebuie să se situeze energia radiației stimuloare pentru a obține emisie. Conform figurii 3.44 ne situăm în zona spectrului vizibil și ultraviolet apropiat.



**Fig. 3.44** - Spectru electromagnetic în funcție de energie (ev – preferabil în acest caz)

**Spectrele de excitație** sunt generate scanând spectrul de absorbție în timp ce se monitorizează emisia pentru un singur maxim (lungime de undă). Se găsește astfel lungimea de undă optimă pentru iluminare. Dacă analizăm spectrul de absorbție (Fig. 3.46) se observă prezența unui maxim în apropierea maximumului de emisie și apoi spre ultraviolet o creștere aproape exponențială. În mod uzual pentru aplicațiile comune se va folosi o sursă cu radiație ultravioletă, dar nu foarte depărtată de spectrul vizibil pentru a nu suprasatura probele (electronii pot absorbi o cantitate puțin mai mare de energie decât cantitatea necesară tranziției, surplusul transformându-se în energie termică sau vibrație (fonon) transmisă rețelei cristaline).

Și acum *marele avantaj pe care îl posedă quantum dot-urile* spre deosebire de structurile obișnuite (e.g. pigmenți organici): **nanocristale cu dimensiuni diferite pot fi stimulate în același timp, cu aceeași sursă de excitație ultravioletă**. De aici derivă: *costul minim* pentru sursele de radiație mult simplificate, efectuarea măsurătorilor simultane pe mai multe specii diferite (*analize multiplex*), în biologie: posibilitatea utilizării soluțiilor compuse care conțin mai multe tipuri de NC-le cu roluri și afinități pentru diverse țesuturi și substanțe, *observarea* organelor fiind făcută *în paralel*, aceeași soluție poate emite lumină din tot spectrul vizibil.



## ► Absorbția

### • Legea Bouguer - Lambert - Beer

Legea generală care descrie fenomenul de absorbție a fost găsită experimental și fundamentată teoretic de către Bouguer (1729). Se găsea o legătură astfel între cantitatea de lumină absorbită de proprietățile materialului pe care-l străbătea.

Dacă luăm o probă spre analiză, vom observa că fiecare moleculă adăugată contribuie la mărirea cantității de lumină absorbită; din acest motiv eșantioanele concentrate sunt colorate mai intens decât cele diluate. Pe de altă parte dacă ținem constantă concentrația și variem doar volumul, absorbția va crește cu acesta.

Combinând conceptele de absorbție cuantizată pentru lungimi de undă discrete (specifice qd-urilor) cu efectele legate de concentrație și volum se poate scrie o relație pentru anticiparea cantității de lumină absorbită la o lungime de undă dată.

$$A = \alpha \cdot l \cdot c \quad (3.21)$$

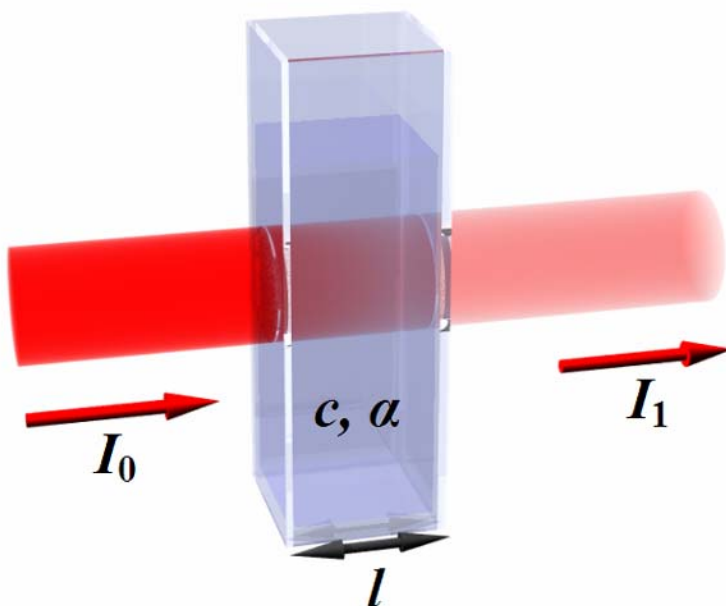
O altă formă poate mai ușor de înțeles a legii Beer-Lambert este:

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-\alpha \cdot l \cdot c} \quad (3.22)$$

**Enunț:** Intensitatea fasciculului luminos care străbate un mediu absorbant scade exponențial cu densitatea (concentrația) mediului respectiv și cu grosimea stratului străbătut.

Sau notând cu:  $T = \frac{I_1}{I_0} = 10^{-\alpha \cdot l \cdot c} \Rightarrow A = -\lg \frac{I_1}{I_0} = -\lg T \quad (3.23)$

formă ce subliniază dependența logaritmică între transmisia luminii printr-o substanță și concentrația ei, respectiv lungimea străbătură din acea soluție



**Fig. 3.45** - Legea Bouguer Lambert – Beer

Lumina este monocromatică, după cum se observă din poză se alege lungimea de undă pentru culoarea roșie.

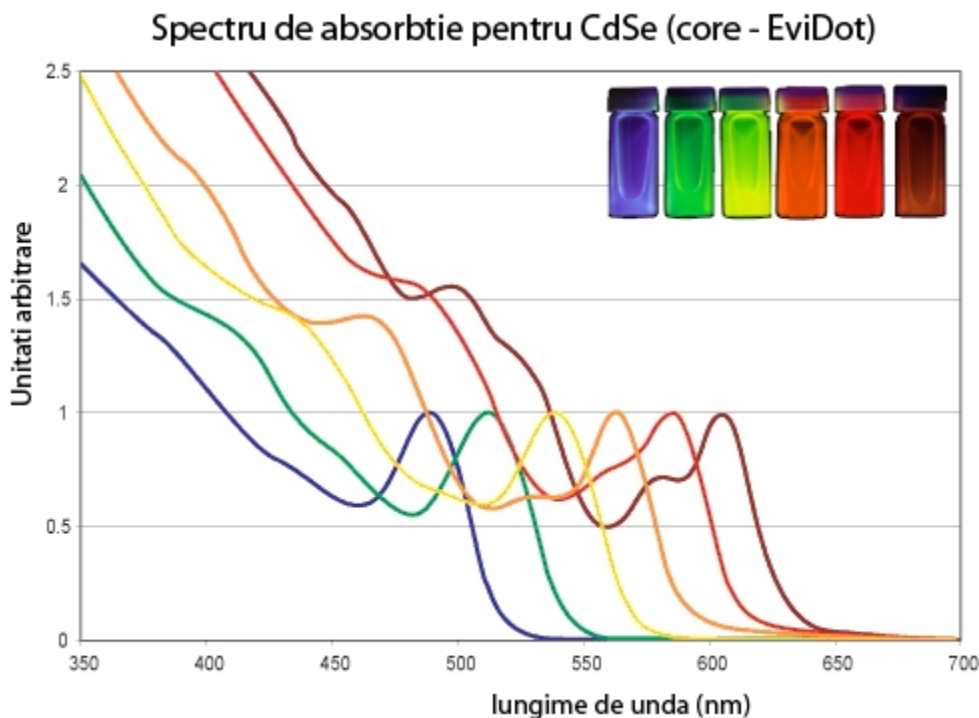
Să explicăm acum parametrii întâlniți:

- $\mathcal{A}$  - *absorbanță*
- $\alpha$  - *absorbțivitatea mediului sau coeficient de extincție*. Este proporțional cu numărul de molecule absorbante din unitatea de volum și invers proporțional cu lungimea de undă a radiației ce străbate substanța. (notat deseori și cu  $\varepsilon$ ). Coeficientul de extincție este o măsură directă a capacității unei molecule de a absorbi lumină.
  - *coeficient de extincție (absorbțivitate) specific* dacă  $[c] = g/l$
  - *coeficientul de extincție (absorbțivitatea) molară* dacă  $[c] = mol/l$ . Determinarea coeficientului se face în modul următor : se măsoară absorbanța ( $\mathcal{A}$ ) la o lungime de undă de referință (caracteristică moleculei absorbante) pentru o concentrație de 1 mol/litru, într-un recipient de lungime 1 cm. Lungimea de undă de referință este de obicei cea pentru care se obține maximum de lumină absorbită din domeniul ultraviolet sau vizibil.
- $l$  - *dimensiunea* (lungimea, grosimea) stratului de soluție străbătut de lumină
- $c$  - *concentrația* componentei care absoarbe radiația (a soluției)
- $I_0$  - *intensitatea luminii incidente* (asociată cu intensitatea maximă a luminii transmise pentru apa distilată)
- $I_1$  - *intensitatea luminii transmise* (emergente)
- $T$  - *transmitanța*

Se fac diverse convenții de unități de măsură alegându-se  $[l] = 1cm$  (dimensiunea uzuală a unei probe) și dacă se alege și concentrația  $c = 1$  atunci totul se va putea exprima în funcție de  $\alpha$ . Deci dacă știu lungimea de undă a radiației ( $\lambda$ ) care stimulează Quantum Dot-ul voi putea calcula automat cantitatea de lumină absorbită  $\mathcal{A}$ .

## • Spectru de absorbție

Spre deosebire de spectrul uniform al materialelor semiconductoare masive, în cazul quantum dot-urilor spectrul de absorbție apare sub forma unor suișuri și coborâșuri, cu maxime din ce în ce mai pronunțate o dată ce ne deplasăm spre lungimi de undă mai mici. (Fig. 3.46). Este exact fenomenul descris la pagina 56 (*excitarea luminoasă*), în care s-a observat o afinitatea a nanodot-urilor pentru radiații ultraviolete.



**Fig. 3.46** - Spectru de absorbție CdSe

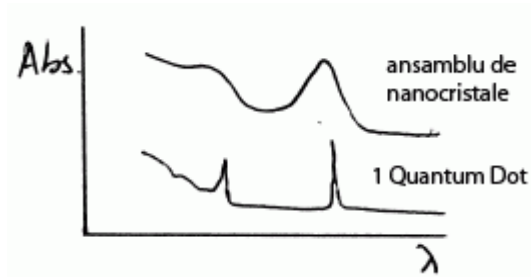
Poza inițială este preluată de pe site-ul celor de la *Evident Technologies* [2] și reprezintă spectrul de absorbție al unui set de 6 eșantioane (6 spectre de absorbție).

Unitățile arbitrare pot fi: număr de tranziții efectuate în urma excitării într-un interval de timp, intensitatea de lumină, etc. Este irelevantă unitatea de măsură pe ordonată, ceea ce interesează este alura spectrului.

Dacă s-ar fi reprezentat și spectrul de absorbție al materialului semiconductor din care provin respectivele nanoparticule, s-ar fi observat o deplasare spre lungimi de undă mai mici ale acestora din urmă.

Se observă din grafic prezența unui prim maxim în partea dreaptă (apropiat ca poziție de maximul de emisie – Fig. 3.50), ce corespunde lărgimii benzii interzise ( $E_g$ ). Acesta nu este reprezentat doar printr-o linie spectrală (lungimea de undă corespunzătoare  $E_g$ ), deoarece pe de o parte probele nu sunt perfect pure, existând nivele permise donoare sau acceptoare în interiorul BI, iar pe de altă parte datorită faptului că nanocristalele nu sunt identice (putând exista diferențe de până al 5%, cu tehnologiile actuale) . Apoi absorbția crește exponențial spre lungimi de undă mai mici (energii de excitație mai mari).

În figura de mai jos se compară spectrul de absorbție al unui singur QD (jos) cu cel al unui ansamblu de nanocristale (sus). Se evidențiază astfel dispersia datorită limitărilor tehnologice.

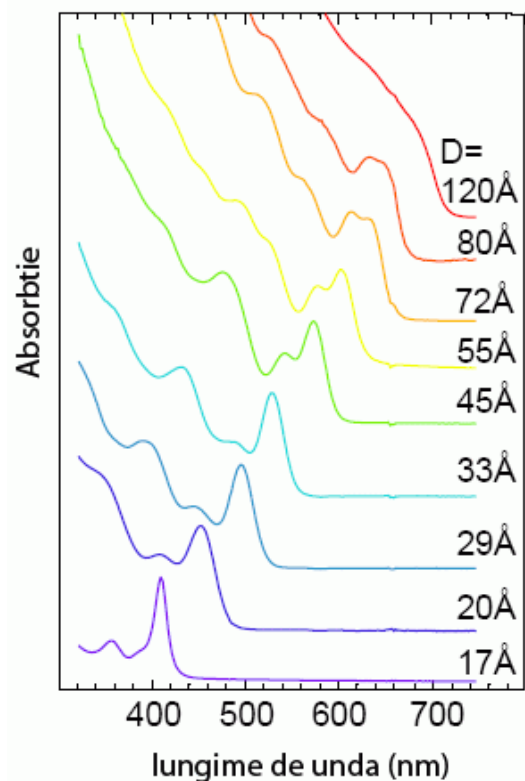


**Fig. 3.47** - Spectru de absorbție comparativ  
1 qd - ansamblu de qd-uri

Se observă faptul că principala cauză a lărgirii spectrului este neconcordanța dintre dimensiunile nanocristalelor și mai puțin impuritățile prezente (1 singur QD are spectrul foarte îngust. Aproape o linie).

Proprietatea nanocristalelor de a **absorbi radiație într-un spectru foarte larg** (absorbția corespunzătoare materialelor din care provin se întinde pe o gamă mult mai restrânsă), se poate explica în felul următor: după cum deja știm nivelele de energie în QD-uri sunt discrete (*subcap. 3.3.2*); lumina absorbită trebuie să corespundă diferenței de energie dintre cele 2 nivele implicate în tranziție. În BV există electroni aflați în foarte multe stări energetice (degenerarea mare a nivelelor energetice datorită fenomenului de confinare cuantică → discretizarea energiei pe toate cele 3 axe). În BC există destule nivele libere, astfel încât este o probabilitate foarte mare ca o radiație cu energia mai mare decât lărgimea BI să găsească o combinație de nivele BV-BC cu diferența energetică potrivită.

Pe de altă parte există o dependență directă între dimensiunile nanocristalelor și alura spectrului de absorbție:



**Fig. 3.48** - Spectru de absorbție variabil cu dimensiunea (CdSe/ZnS core/shell QD)

Poza este destul de celebră reprezentând unul din primele spectre de absorbție atât de complex. Contribuția este adusă de Murray, Norris și Bawendi în anul 1993 [4]

Este prezentată evoluția spectrului de absorbție pentru nanocristale cu diametre de la 1,7 nm (aproapiată de dimensiunea unei molecule) până la 12 nm ( $\approx$  "fragmente" materiale ce conțin zeci de mii de atomi) Pentru dimensiuni mai mari se observă tendința de asemănare cu spectrul continuu al materialului semiconductor din care provine.

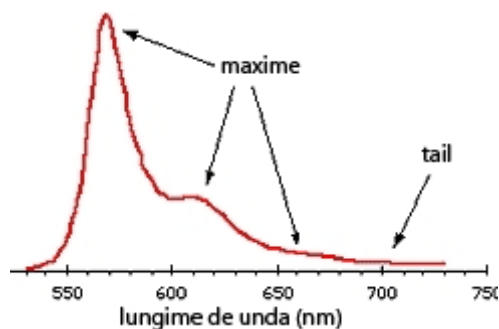
Spectrul se deplasează spre albastru la dimensiuni mai mici, similar emisiei.

O altă proprietate a nanocristalelor semiconductoare este **mărirea probabilității de absorbție a luminii cu adăugarea fiecărui atom** (de Cd sau Se) conform *Legii Bouguer - Lambert - Beer*. Din moment ce anumite nanodot-uri pot avea în componență și mii de atomi identici, absorbția va deveni foarte mare. Coeficientul de extincție poate ajunge până la valori de  $(10^5 \div 10^6) \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Să vedem în continuare ce informații se pot deduce cu ajutorul unui spectru de absorbție:

- măsurând deviația („Blue Shift”, **3.3.3**) spectrului de absorbție putem calcula raza quantum dot-ului cu „modelul benzii hiperbolice” și putem afla informații despre confinarea cuantică.

- o alungirea considerabilă a spectrului în partea inferioară („tail” – v. jos) ne dă informații asupra unei inhomogenități pronunțate a soluției sau defecte la nivelul rețelei cristaline ale nanostructurilor, din cauze diverse ca dopare sau iradiere.

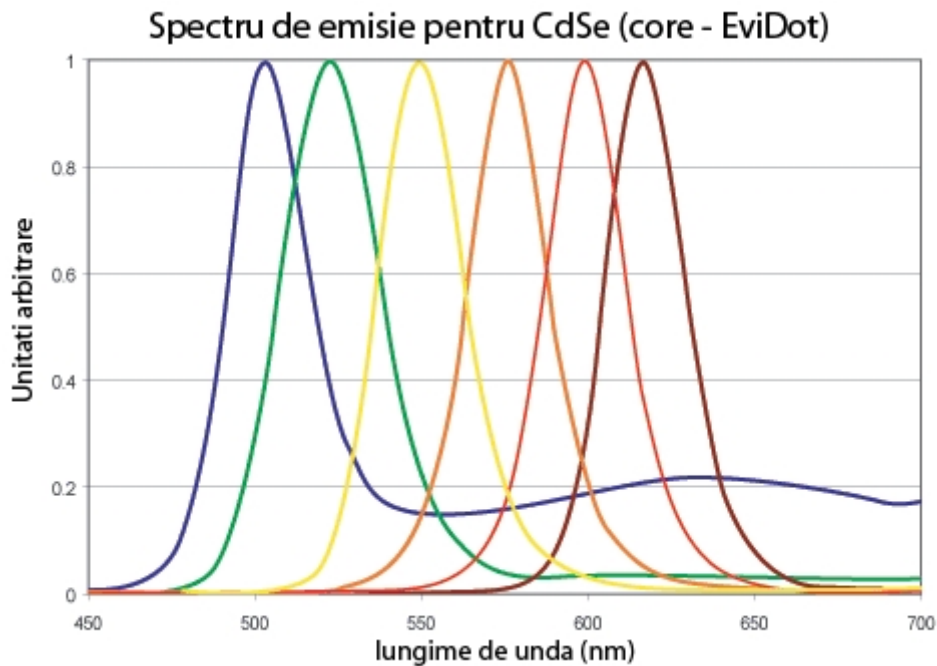


**Fig. 3.49** – Spectru de absorbție al unei soluții de nanocristale cu defecte

- existența unor maxime ascuțite în spectrul de absorbție reprezintă o absorbție excitonică ce corespunde unei tranziții de tip  $E_V - E_C$  (niv. inf. BV – niv. sup. BC). Tranzițiile ce implică nivele energetice superioare sunt rar întâlnite și caracterizează mostrele extrem de pure.

## ► Emisia

Se știe că electronii ce au făcut tranziția din  $BV \rightarrow BC$  vor reveni, în mod natural după un scurt timp, în  $BC$  (*n.a.* conform principiului izvorât din inteligența autohtonă: ceea ce urcă trebuie să și coboare). Altă tendință naturală este ca această trecere dintr-o stare în alta să se facă cheltuind o energie minimă (atât de naturală încât se manifestă și la oameni, prin lene). Astfel tranzițiile radiative dominante vor fi între nivelul minim al benzii de conducție ( $E_C$ ) și nivelul maxim al benzii de valență ( $E_V$ ) (denumite și *tranziții 1s-1s sau 0-0*), adică exact lărgimea benzii interzise ( $E_g$ ). Dacă purtătorii de sarcină se află pe un nivel superior aceștia vor ajunge pe  $E_V$  cedând energia suplimentară rețelei cristaline. Procese tocmai descrise definesc **spectrul de emisie** prezentat în figura de jos:



**Fig. 3.50** - Spectru de emisie CdSe

Analizând graficul se observă niște proprietăți imediate:

→ **spectrul de emisie nu prezintă maxime secundare**

Aceasta se întâmplă din 2 motive:

- în primul rând datorită efectelor cuantice emisiile de tipul  $1s - 1s$  sunt foarte eficiente și domină celelalte tranziții. Componentele *vibronice* (se vor explica în cadrul subcap. de aplicații biologice) rămase sunt așadar foarte slabe.

- în al doilea rând, nivelele vibraționale existente sunt foarte apropiate de  $E_V$  sau  $E_C$ , deci contribuția lor nu va lărgi foarte mult spectrul

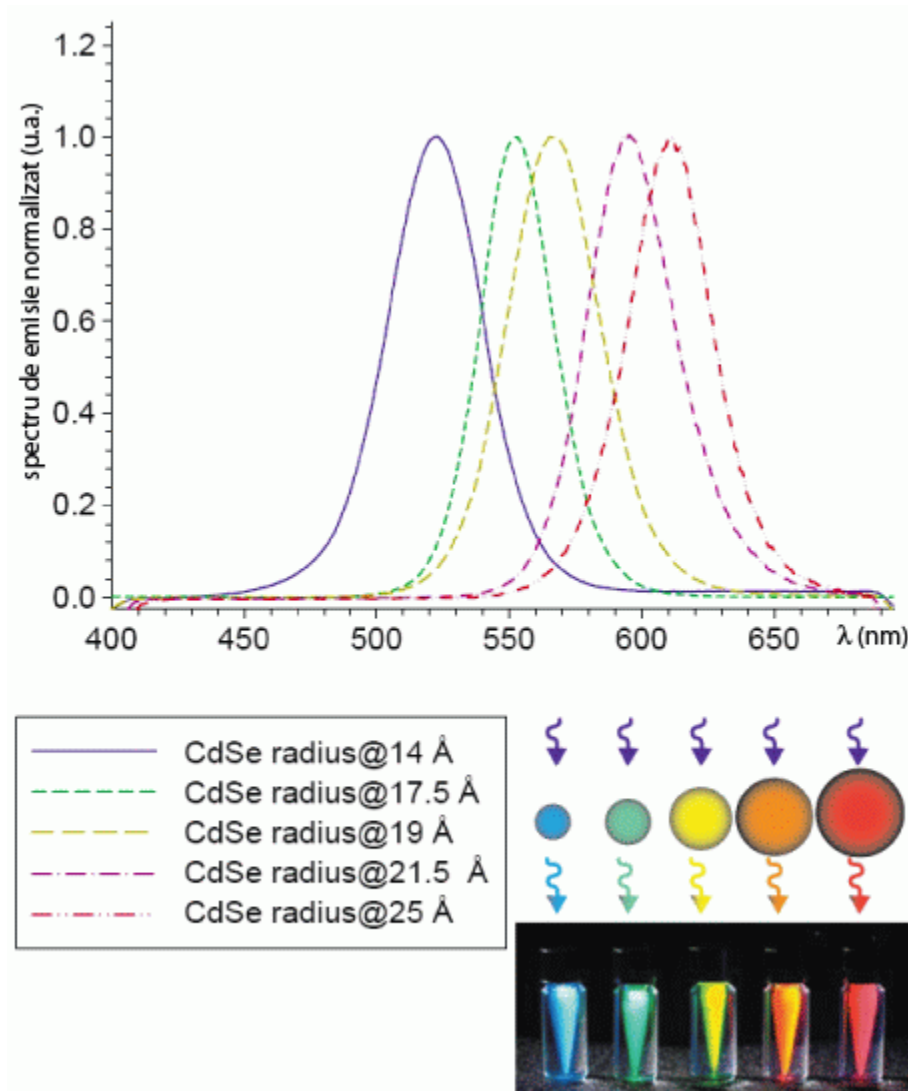
→ **spectrul de emisie este îngust** (pentru considerarea unui eșantion cu maximum de omogenitate realizabil - diferențe între constituenți de până la 4-5%)

Este o consecință a primei caracteristici prezentate. Qd-urile suferă totuși o lărgire a spectrului, dar este de altă natură față de pigmentii organici (tranziții vibraționale). După cum am mai spus emisia de radiație este dependentă de mărimea nanocristalelor. În procesul de fabricație nu se pot obține structuri perfect identice; chiar dacă diferențele sunt foarte mici, spectrul unei mixturi va fi mai larg decât al unui singur constituent (1 qd emite o singură linie îngustă – v. asemănarea cu spectrul de absorbție Fig. 3.47).

În ultimii ani s-au făcut eforturi susținute pentru a reduce lărgimea spectrului de la 45 nm FWHM (v. Glosar) la aproximativ 30 nm FWHM, anticipându-se că în următorii ani se va ajunge la 20-25 nm (față de 50-100 nm la pigmentii organici obișnuiți).

→ **spectru foarte larg** (*tunabil* – din en.) **de culori disponibile**

Consecință directă a subcap. 3.3.3 (Variația benzii interzise( $E_g$ ) cu dimensiunea. Fenomenul de Blue Shift).



**Fig. 3.51** – spectru tunabil cu dimensiunea

Exemplul prezintă nanocristale confecționate din CdSe, *avantajul* fiind **folosirea aceluiași material semiconductor** (singurul lucru ce variază este dimensiunea și deci BI) și **unei singure surse de radiație excitatoare**.

Alt avantaj este **prepararea lor în același mediu** și în cadrul **aceluiași proces**, rezult quantum dot-uri cu **dimensiuni diferite**, dar cu **același randament** („Quantum Yield”).

Prezentăm acum și alte avantaje ce decurg din proprietățile tocmai prezentate:

→ se micșorează substanțial zonele de suprapunere a spectrelor vecine măbind performanțele în cadrul *analizei de tip multiplex* (metodă prin care mai mulți parametri sunt testați și procesați simultan). Așadar culori diverse pot fi folosite în același timp fără interferențe.

→ în aplicațiile medicale nanocristalele vor avea o **senzitivitate mărită** la stimuli diverși.

→ avantajul **calitativ** reiese imediat → un spectru mai îngust va da o culoare de **saturație mărită**, ochiul percepând o puritate, o claritatea și o intensitate mărită a culorii.

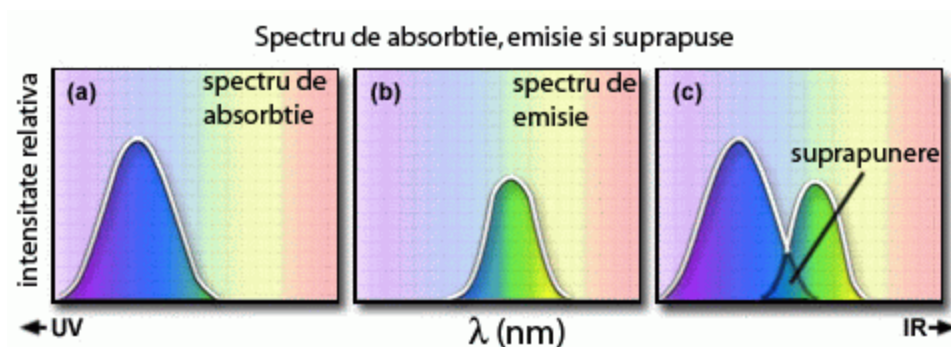
→ din punct de vedere **cantitativ se emite mai multă radiație** din următoarele considerente:

- având un spectru îngust, se vor elimina sau în orice caz diminua foarte tare metodele (inexacte) de compensare a pierderilor de radiație. În plus fiind necesară o singură sursă de excitare, nu mai prezintă interes reglările adiționale de intensitate.

- în cazul coloranților organici tradiționali, mare parte din lumina emisă era înlăturată datorită interferenței maximelor secundare cu spectrul altor culori. În cazul Qd-urilor acest fenomen nu mai are loc.

- se pot folosi filtre mai înguste cu performanță mărită, ce pot rejecta mai bine „zgomotele” sau interferențele fluorescente (Fig. 3.52).

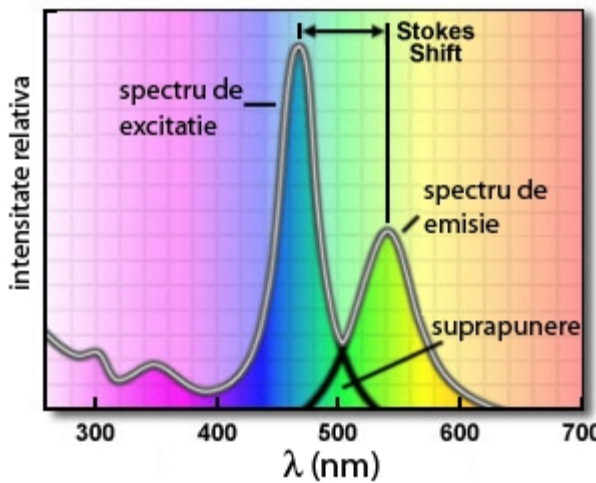
Alt avantaj este ușurința separării spectrului de absorbție de cel de emisie, aici intervenind și fenomenul deplasării Stokes („**Stokes Shift**”) prezentat în continuare.





- „Stokes Shift” (deplasarea Stokes)

Fenomenul poartă numele fizicianului irlandez George G. Stokes și a fost observat pentru prima dată în anul 1852 în timp ce studia la universitatea din Cambridge; **reprezintă diferența** (măsurată în nm sau Hz) **între poziția maximului spectrului de excitație și cel de emisie**, corespunzătoare tranzițiilor între aceleași 2 nivele.



**Fig. 3.52 – Stokes Shift**

Spectrul de emisie este poziționat într-o regiune cu lungimi de undă mai mari, față de spectrul de excitație și are intensitate mai mică (egală pentru randament =1).

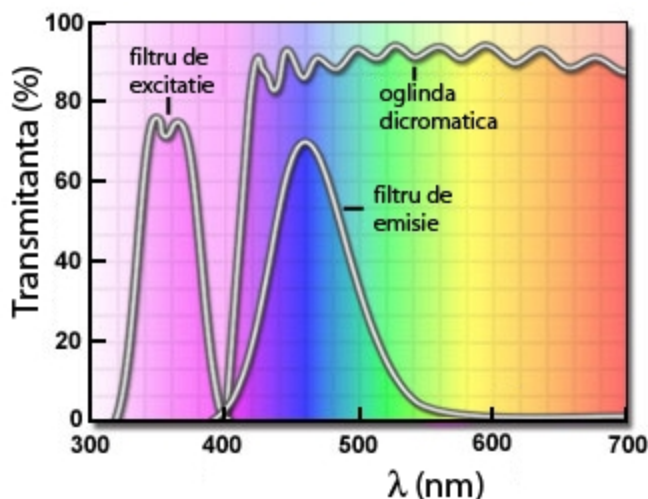
Adesea se face aproximarea spectrului de excitație cu cel de absorbție dar ele nu coincid întotdeauna:

- dacă există impurități în material, care pot absorbi un foton, dar pot să nu îl reemită (spectrul de absorbție va crește, dar cel de excitație nu).

- procesele de conversie internă pot să nu fie eficiente (e.g. dacă se excită cu  $\lambda_1 = 410nm$  și  $\lambda_2 = 620nm$ , starea 1 va suferi conversii interne și va ajunge în starea 2 de unde va emite, ca și cum ar fi fost excitată cu  $\lambda_2$ . Deci nu se va obține energia emisă așteptată pe baza calculelor ce implică spectrul de absorbție, iar spectrul de excitație este atenuat pentru  $\lambda_1$  în comparație cu spectrul de absorbție)

Diferența dintre spectre se traduce în pierderea unei mici cantități de energie (de obicei termică) la nivel molecular. În procesul formării stării excitate, absorbția se produce prea rapid pentru ca solventul să poată răspunde. Reacția acestuia va veni după aceea, în forma unei relaxări generale a sistemului. Moleculele polarizate se vor reorienta treptat pentru a favoriza atingerea unei noi stări de echilibru a nivelului excitat (în natură se ajunge la echilibru preferând stări de energie inferioară). Se va ceda deci o cantitate mică de energie și când se va produce emisia, acesta se va face dintr-un loc de energie mai mică decât cea înregistrată imediat după absorbție. (o teorie mai complicată - „dark exciton model” - ce implică momentul cinetic, este descrisă în [5] p.31)

Shiftarea Stokes este foarte importantă, deoarece permite separarea radiației excitatoare de lumina emisă. Aceasta se face cu filtre speciale care dau un randament maxim dacă au banda de trecere poziționată exact pe aceste maxime (fig. 3.52). Dacă deplasarea este mică nu se va putea face o diferențiere foarte bună între cele 2 spectre, fapt ce va duce la pierderea sensibilității și ale calității în general.

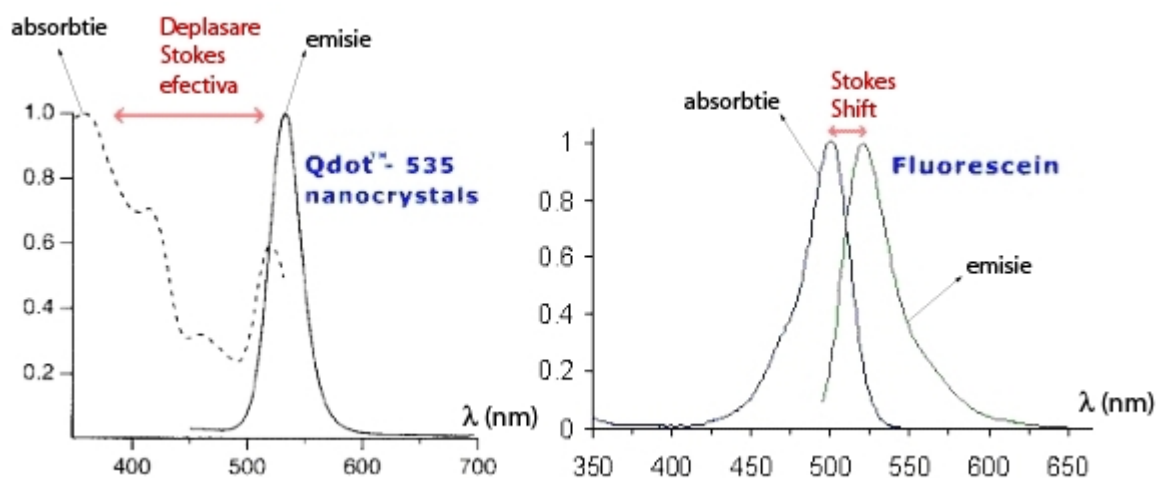


**Fig. 3.52** – Set de filtre pentru fluorescență

De obicei sub forma unui bloc optic cubic, setul de filtre fluorescent este compus dintr-un *filtru de excitație* și un *filtru de emisie (barieră)* împreună cu o *oglină dicromatică* (v. glosar pt. cei 3 termeni)

Pentru înțelegerea completă trebuie făcută corelația cu [Fig. 3.43](#).

Deplasarea Stokes caracteristică nanocristalelor este comparabilă cu cea a pigmentilor obișnuiți. *Avantajul* Qd-urilor vine acum din proprietățile absorbante net superioare, introducând conceptul de „**Shiftare Stokes efectivă**”. Eficiența va crește dacă vom excita nanodot-urile cu o radiație mai depărtată față de maximum de emisie; astfel **deplasarea efectivă va fi mai mare decât în cazul pigmentilor** ([Fig. 3.53](#)).



**Fig. 3.54** – Stokes Shift comparație între QD și colorant organic obișnuit

Prima figură prezintă maximum de absorbție și emisie ale nanocristalelor, iar a doua este pentru pigmentii organici. Distanța mare în cazul quantum dot-urilor, permite folosirea unor filtre destul de largi pentru excitație și emisie, fără ca benzile acestora să se suprapună. Acest lucru mărește luminozitatea și sensibilitatea. Distanța mică din cazul coloranților obișnuiți necesită filtre foarte apropiate ce nu pot include curbele întregi, ducând astfel la o scădere a calității.

Obs: O altă proprietate a quantum dot-urilor este că **lungimea de undă a maximumului de emisie nu depinde de lungimea de undă a luminii excitatoare (legea Kasha-Vavilov)**, singura condiție este ca radiația folosită pentru excitație să se afle în gama permisă de absorbție. Legea a fost de fapt formulată în legătură cu randamentul cuantic [15] prezentat în continuare.

- „Quantum Yield” (Randamentul cuantic)

Termenul corespunzător în engleză este „Quantum Yield” (QY). Adesea încercarea traducerii unor denumiri deja consacrate, nu face decât să contribuie la o oarecare ambiguitate. Cititorul va face imediat asocieri pe baza experienței sale anterioare și va trage concluzii mai mult sau mai puțin potrivite. Caz similar și termenului de „Quantum Dot” (Punct Cuantic), voi prefera să folosesc chiar versiunea din engleză.

Pentru a ne face o idee de început putem **defini QY ca raportul între numărul de fotoni emiși și numărul celor absorbiți**, un fel de **randament optic**, măsură a eficienței unei substanțe de a converti radiația de excitație în lumină emisă de o anumită lungime de undă. Definiția este particulară pentru cazul de interes, vorbind de fapt despre o eficiență a fluorescenței („**Fluorescence Quantum Yield**” - FQY). Notația folosită este  $\Phi$ .

De ce a fost necesară introducerea unui asemenea parametru?

Cuantificarea luminii emise este mult mai greu de făcut decât în cazul celei absorbite. Motivul este că *absorbanta* ( $\mathcal{A}$ ) este în principiu măsurabilă și legată logaritmic de raportul lumină emergentă/lumină incidentă, pe când în cazul emisie nu există lumină incidentă pentru comparație (nu luăm în calcul emisia stimulată a laserilor). Cel mult în această situație se poate măsura randamentul ca raport al luminii emise și absorbite. Cazul unei probe cu un QY=1 este impresionant, acesta însemnând că fiecare foton absorbit a format o stare excitată ce s-a „întors” la nivelul minim de energie reemitând un foton.

Totuși acest parametru nu este un etalon pentru luminozitate, de unde și dificultățile apărute în stabilirea exactă a cantității de lumină emisă. Din acest motiv mare parte din randamentele măsurate sunt relative. Spre exemplu în cazul pigmentilor organici un standard al fluorescenței des folosit este Sulfatul de Chinină, o substanță toxică, ce are un QY de aproximativ 50%, radiind o lumină de culoare turcoaz. Rezultatele vor fi pe atât de precise pe cât de bună a fost măsurătoarea pentru colorantul standard. În plus există coloranți specializați pe diverse domenii din spectru, fiind importantă de fiecare dată precizarea referinței.

Câteva date numerice comparative:

În cazul coloranților obișnuiți FQY variază de la 10% la 100% (destul de rar). În cazul nanocristalelor ce nu prezintă un strat protector (shell) fluorescența este destul de neînsemnată. Pe lângă această „căptușire”, îmbunătățiri se pot aduce și prin dopare (de exemplu cu Mangan, ca în cazul probelor de CdS deținute, pe care am făcut o serie de măsurători).

Pentru tipul CdSe/ZnS (core/shell) o medie satisfăcătoare este 80% (aici se ține seama și de fenomenul de „Blinking”); în perioadele de emisie (ON time) FQY este aproape 100%). Acest randament are valori atât de mari din cauză că energia degajată la recombinarea electron-gol (dispariția excitonului) este prea mare pentru a fi disipată nivelelor vibraționale (tranzitie neradiativă) și aproape întotdeauna se va emite un foton (tranzitie radiativă).

Obs: îngroșarea exagerată a păturii exterioare (shell) nu va îmbunătăți randamentul; *scopul* acestui strat este de a *îndepărta trapele* de miez (core); dimensiunea mare a lui nu va duce decât la apariția unor tensiuni (datorită diferențelor de structură cristalină) și în final a unor fisuri de vor readuce trapele aproape de miez.

În final se va prezenta un exemplu simplu:

Să presupunem 2 substanțe **A** și **B** cu următoarele caracteristici:

**Tabelul 3.3**

caracteristici	A	B
Quantum Yield (QY)	0.5	1
Coefficient de extincție ( $\alpha$ )	10.000	5.000

Pentru o aceeași dimensiune a nanoparticulelor componente și o aceeași sursă de excitație, se păstrează mai întâi concentrația constantă. Probele emit aceeași cantitate de lumină chiar dacă au QY diferite.

$$(QY = \frac{E}{A} \Rightarrow E = A \cdot QY \text{ și } A = \alpha l c, l c = const. \Rightarrow E \sim \alpha \cdot QY)$$

Similar dacă **A** este de 2 ori mai concentrată conform Legii Bouguer - Lambert – Beer va absorbi de 4 ori mai multă lumină ca substanța **B**:

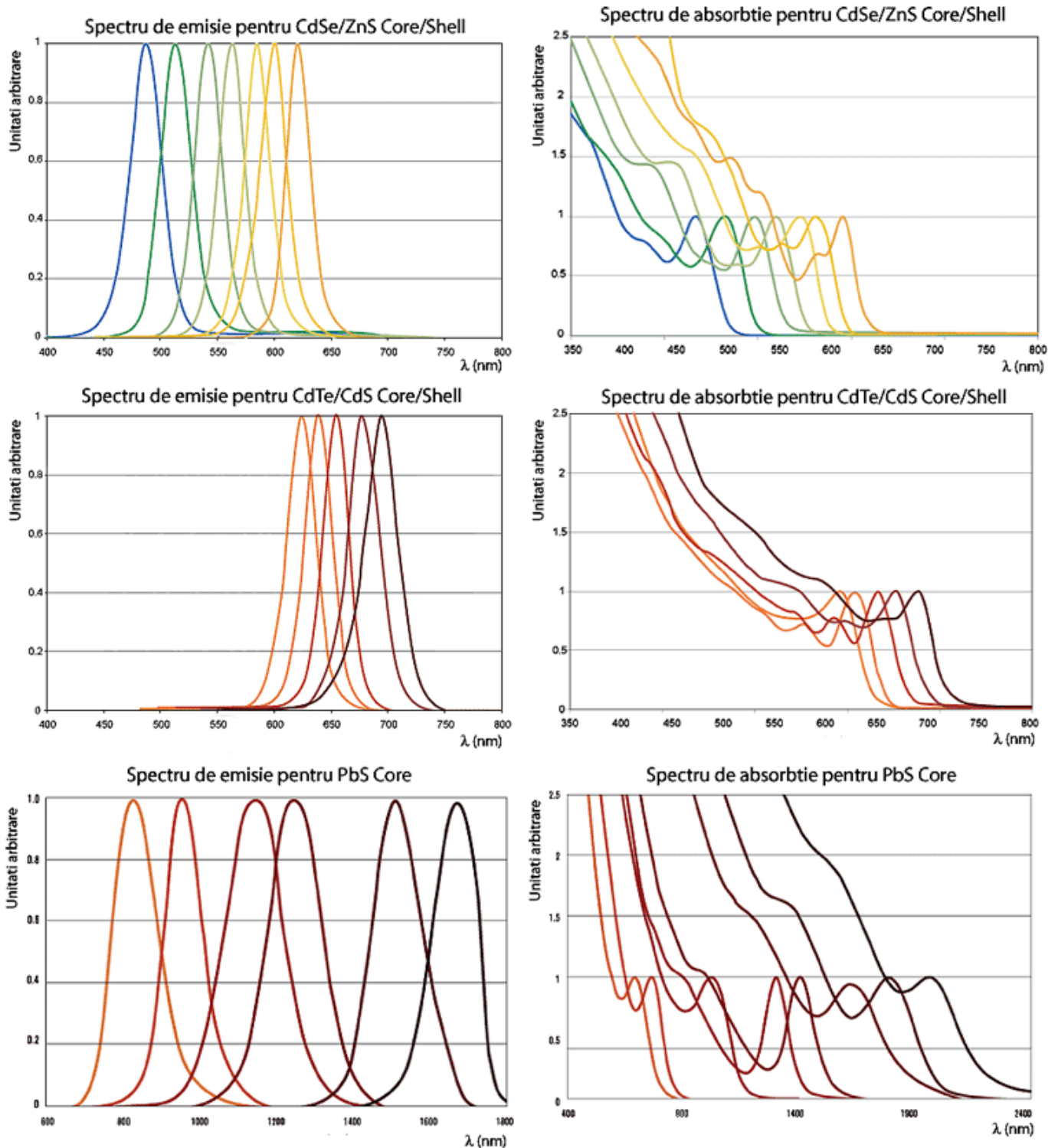
$$\begin{cases} \mathcal{A}_A = 10.000 \cdot l \cdot 2c = 20.000 \cdot l \cdot c \\ \mathcal{A}_B = 5.000 \cdot l \cdot c = 5.000 \cdot l \cdot c \end{cases}$$

dar v-a fi doar 2 de ori mai luminoasă:

$$\begin{cases} E_A = \mathcal{A}_A \cdot QY = 10.000 \cdot l \cdot c \\ E_B = \mathcal{A}_B \cdot QY = 5.000 \cdot l \cdot c \end{cases}$$

*Concluzia* este că substanța cu luminozitatea cea mai mare va fi aceea cu cea mai mare concentrație ( $c$ ), coeficient de extincție ( $\alpha$ ) și randament ( $QY$ )

În final prezentăm comparativ spectrele de absorbție/emisie pentru încă 3 specii:



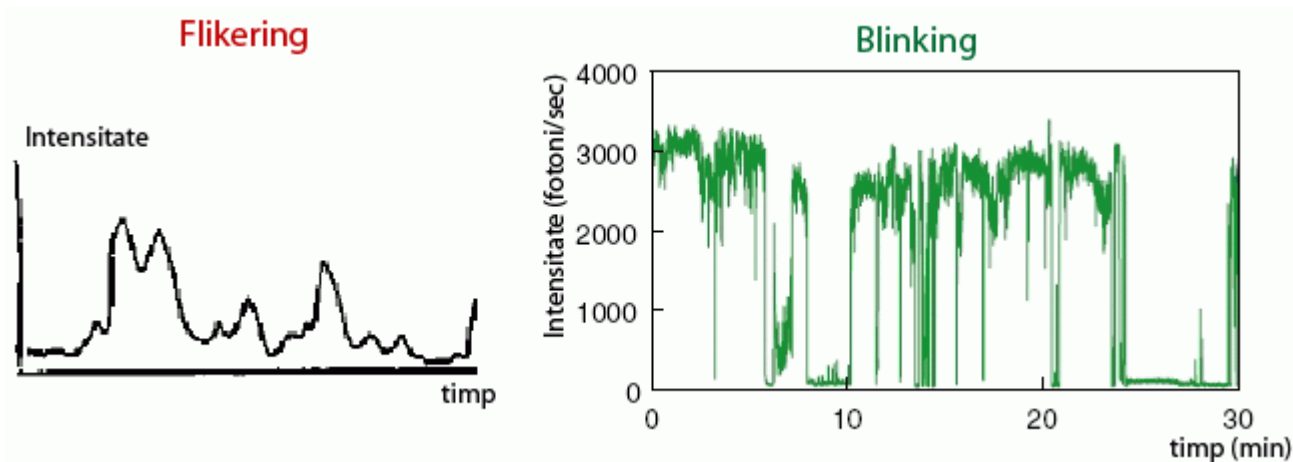
**Fig. 3.55** - Spectru de emisie/absorbție comparativ

Pentru CdSe (fig. 3.46, fig. 3.50) limitele de emisie se situează între 500-630 nm (pentru performanță maximă). Pentru acoperirea celorlalte benzi se utilizează CdSe/ZnS (lungimi de undă mai mici) și CdTe/CdS, PbS (lungimi de undă mai mari)

- „Blinking” (Fenomenul de „intermitență a fluorescenței”)

Dacă izolăm un singur QD și-i analizăm spectrul în funcție de timp, vom observa o **alternanță a perioadelor de emisie (stări ON) cu cele de inactivitate (stări OFF)**. Fenomenul este denumit „**Blinking**” (clipire) în literatura de specialitate și a fost observat pentru prima dată în cadrul experimentelor efectuate pe moleculele organice fluorescente.

Se poate întâlni o variație progresivă („*Flickering*” - licărire) sau schimbări bruște între stările ON/OFF („*Blinking*” - pâlpâire). Ultimul caz prezintă interes (Fig. 3.56)



**Fig. 3.56** – Fluctuațiile intensității fluorescenței în funcție de timp (Flickering/Blinking)

Experimentele au loc pe un singur nanocristal, pentru concentrații mari fenomenul de pâlpâire deseori nu se poate observa, deoarece fluctuațiile individuale nu sunt sincronizate. În unele cazuri sincronizarea poate surveni din exterior (comutarea ON/OFF a sursei de excitație).

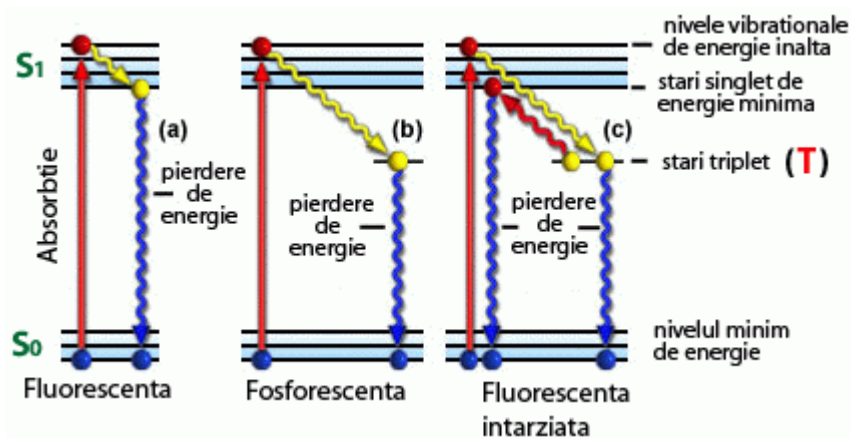
După cum am menționat, în momentul când a fost observat pentru prima dată pe Quantum Dots, fenomenul nu era nou; este normal deci ca cercetările să înceapă prin analogie cu ceea ce era deja cunoscut. Se vor prezenta și aici pe scurt câteva din rezultatele obținute din studiul moleculelor fluorescente, o parte din concluzii putând fi aplicate și nanocristalelor.

Există câteva surse ce pot duce la fenomenul de „Blinking” :

### A) Starea de triplet. Transferul unui electron.

După cum se poate observa din Fig. 3.57 moleculele sunt caracterizate de:

- stări singlet ( $S_0, S_1$ ) pentru care momentul total de spin ale electronilor este  $S=0$  și
- stări triplet ( $T$ ) pentru care  $S=1$  (v. glosar)



**Fig.3.57** - Diagrama energetică Jablonski

Absorbția este reprezentată prin culoarea roșie, prin galben tranzițiile neradiative, iar prin albastru cele radiative.

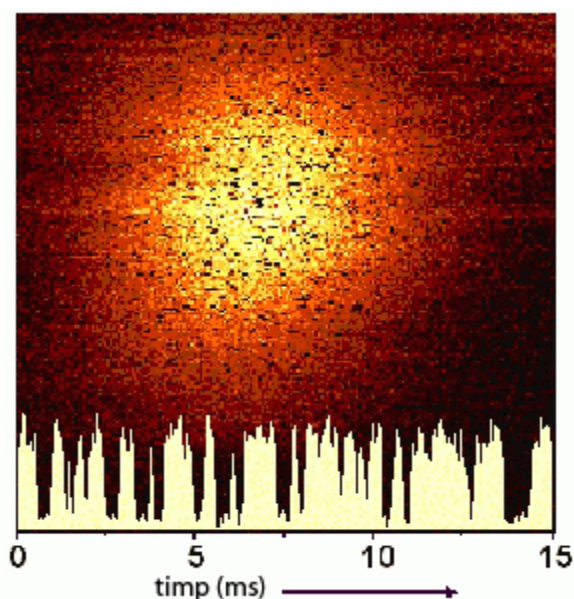
În plus specific moleculelor este ca fiecare stare electronică să fie împărțită în mai multe nivele vibraționale. Această structură permite o serie de reacții fotochimice dintre care două sunt de interes:

- prima este o dezexcitare radiativă normală singlet – singlet ( $S_1 \rightarrow S_0$  – fig. 3.57 a)) și poartă numele de **fluorescență** (v. glosar)

- a doua stă la baza **fosforescenței** (v. glosar) și reprezintă o tranziție singlet - triplet - singlet ( $S_1 \rightarrow T \rightarrow S_0$  - fig. 3.57 b)). Acest nivel intermediar ( $T$ ) este de fapt o capcană (trapă), ce poate fi reprezentată de orice stare liberă a unei molecule vecine. Electronul este astfel „furat” pentru o perioadă destul de lungă, timp în care emisia de lumină este întreruptă (stare OFF). Există totuși o probabilitate de reîntoarcere a electronului pe nivelul de energie minimă ( $S_0$ ). Când această tranziție este radiativă apare fenomenul de fosforescență. Apoi se pot relua procesele obișnuite de emisie (stări ON).



În figura următoare este prezentată imaginea unei molecule de cianină (colorant folosit ca stabilizator fotografic pentru radiațiile infraroșii):



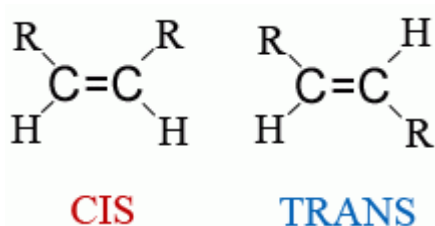
**Fig. 3.58** - Molecula de cianina

Imaginea reprezintă o singură moleculă de cianină.

Banda de emisie (FWHM) aparentă este de aproximativ 100 nm. Măsurându-se fluorescența linie cu linie se observă comutările ON/OFF (punctele negre discrete). În partea inferioară a pozei este prezentat un grafic al intensității fluorescenței funcție de timp, cu o rezoluție de 50  $\mu$ s.

### B) Reacții fotochimice reversibile

Molecula în stare excitată poate să își schimbe conformația. Dacă cele 2 forme au proprietăți optice diferite, iar starea este reversibilă va apărea fenomenul de „Blinking” (ON - moleculă inițială, OFF – moleculă transformată). Un exemplu uzual este *izomeria cis-trans* (izomerie geometrică). Aceste reacții fotochimice necesită energie mare de activare, deoarece implică rearanjări masive de atomi; de aceea sunt inexistente la temperaturi mici.



**Fig. 3.59** – Izomerie cis-trans

**CIS** - Radicalii se află de aceeași parte a planului determinat de dubla legătura

**TRANS** - Radicalii se află de părți opuse ale planului determinat de dubla legătura

### C) Alte schimbări de stare ale moleculei

Se pot face comutări între stări de polarizare paralelă și perpendiculară.

Se poate deplasa spectrul de absorbție al moleculei între diferite poziții. Astfel de transformări sunt specifice la temperatura camerei

Acest tip de procese dau naștere la intermitențe nesemnificative.



**Revenind la nanocristale** observăm aceleași stări ON/OFF în cadrul emisiei. Deși am fi tentați să presupunem o oarecare periodicitate aceasta nu există. Intermitența fluorescenței urmează principiul *statisticii Levy* având câteva caracteristici:

- duratele perioadelor ON/OFF au o distribuție largă, fără valoare medie, ce are la bază funcția putere ( $y = x^k$ )

- fluorescența este nestaționară și manifestă „îmbătrânire” statistică

- funcția de autocorelație este nestaționară

- distribuția stărilor OFF este legată de cea a trapelor, din care purtătorii de sarcină pot scăpa prin efect tunel

Obs: distribuția aleatoare a duratelor perioadelor ON/OFF, ca și intervalele lungi în care nu se emite, constituie principalele restricții pentru folosirea nanocristalelor din CdSe ca emitor de 1 foton.

Originea intermitenței fluorescenței a fost studiată în detaliu și în prezent majoritatea cercetătorilor au căzut de acord asupra **cauzei: fenomenul de fotoionizare** (v. glosar) **ce extrage un purtător de sarcină din Quantum Dot.**

În continuare vom prezenta rezultatele obținute în 2004 de către o echipă de cercetători de la Universitatea Pierre și Marie Curie din Paris (laboratoarele Kastler Brossel)[11].

Sunt prezentate 3 secțiuni:

**1)** emisia unui singur foton („fluorescence antibunching”)

**2)** efectele proceselor de tip Auger asupra emisiei unui singur foton (de la numele francezului Auger; a nu se face confuzia cu englezescul *auger* = burghiu)

**3)** în final se explică fenomenul de intermitență fluorescentă

Ca probe se folosesc obișnuitele nanoparticule tip CdSe/ZnS core/shell. Este preparată o soluție specială și apoi depozitată pe o lamelă curată, astfel încât distanța între nanocristale este  $\approx 1\mu m$ , **se poate prelua fluorescența de la un singur Qd**. Dimensiunea lor este de 1.7nm, maximul de emisie fiind aproximativ la 560 nm.

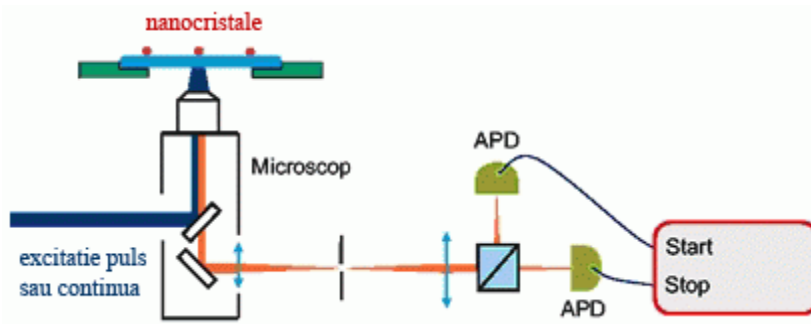
*Dispozitivul experimental:*

Se folosesc 2 tipuri de surse de excitație:

- *continuă* (laser cu Argon,  $\lambda = 514nm$ )

- *puls* (diodă laser,  $\lambda = 400nm$ , durata pulsului  $\tau_p = 50ps \ll \tau_{rad} = 20ns$  timpul de viață al fluorescenței pentru evitarea emisiei a 2 fotoni; perioada de repetiție  $T_p = 100ns > \tau_{rad}$  pentru evitarea suprapunerilor fotonilor emiși de pulsuri consecutive).

Montajul experimental este schițat în figura de jos:



**Fig. 3.60** - Montaj experimental

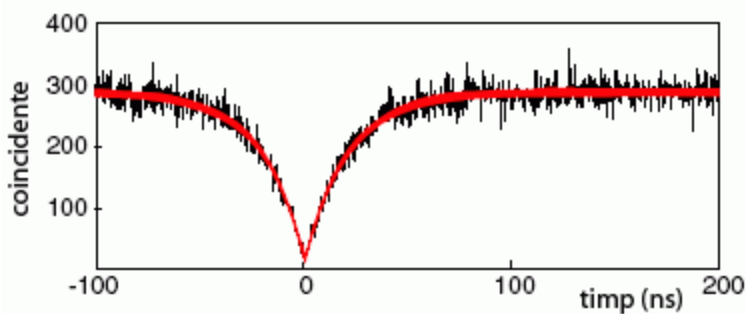
2 APD (photon avalanche photodiodes) fotodiode cu avalanșă, cu rezoluția timpului de 300 ps. Între start și stop e un delay de 200ns  
Obiectivul are o apertură numerică mare (NA=1.4)

### 1) Emisia unui singur foton

Termenul asociat din engleză este „*fluorescence antibunching*” și exprimă nesuprapunerea a 2 fotoni în anumite situații.

Corespunzător cazurilor menționate se pot obține 2 grafice cu ajutorul unui analizor de timp cu rezoluția picosecunde (PTA, EG&G 91 38 – Picosecond Time Analyser)

#### a) Emisia continuă

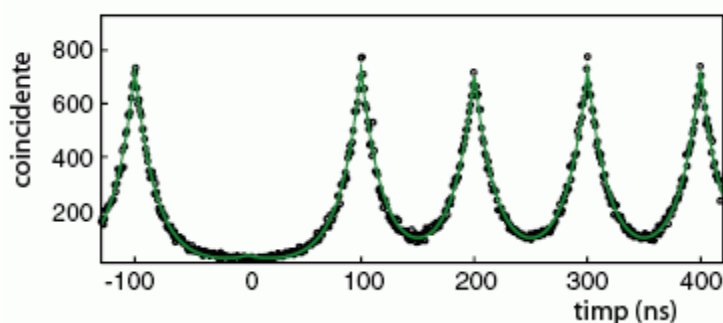


**Fig. 3.61** - Emisia continua

Pe ordonată este prezentat numărul de suprapuneri ale fotonilor înregistrați la un anumit moment de timp. Se introduce o întârziere de 200ns pentru o înregistrare negativă a corelației semnalului, facilitându-se astfel alegerea originii chiar la momentul de interes (emisia unui singur foton = 0 suprapuneri)

După ajustarea datelor experimentale se găsește un timp de viață al fluorescenței  $\tau_{rad} = 20ns$  în concordanță cu așteptările

#### b) Emisia cu impulsuri



**Fig. 3.62** - Emisia cu impulsuri

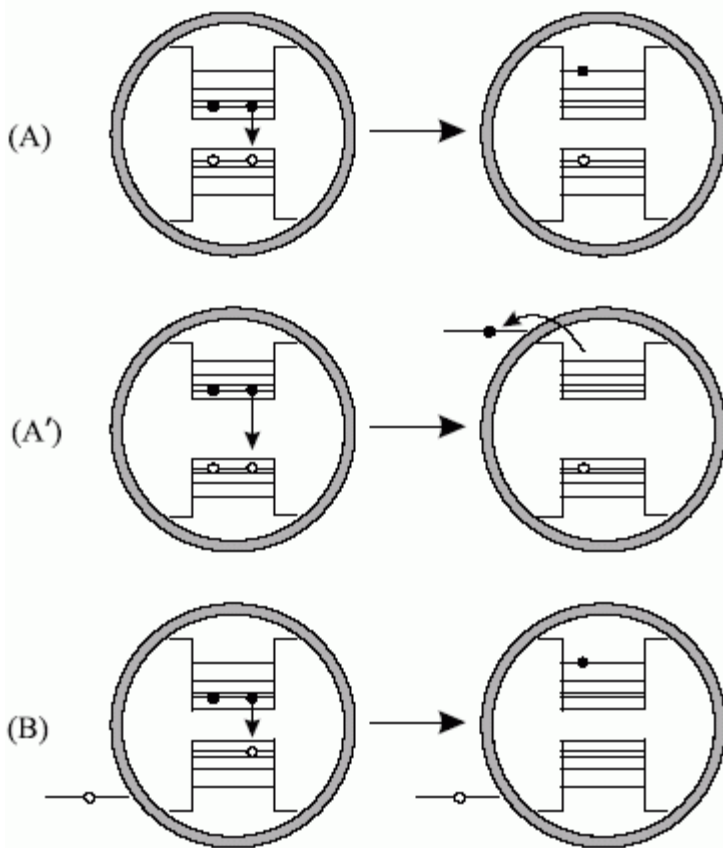
Ca și în cazul precedent zona de interes este originea. Chiar dacă se folosește intensitate maximă de pompaj, în zona corespunzătoare originii nu se înregistrează nici o suprapunere. Se observă că maximele sunt atinse atunci când se emite pulsul (cum era și normal).

de această dată  $\tau_{rad} = 22ns$

Absența suprapunerii a 2 fotoni (în origine) în ambele cazuri dovedește că nanocristalele coloidale din CdSe/ZnS sunt emitori perfecți de 1 foton la temperatura camerei. Din acest punct de vedere QD-urile se aseamănă cu atomii. Există totuși diferențe importante față de aceștia și aici trebuie explicat:

## 2) Efectul Auger

În acest caz explicația cea mai potrivită este cea grafică (după cum zice și un proverb chinez: „o poză face cât 1000 de cuvinte”):



**Fig. 3.63 – Efectul Auger**

**Definiție:** În fiecare dintre procesele prezentate perechea electron-gol (exciton) se combină neradiativ, energia rezultată transferându-se purtătorului de sarcină rămas (se emite un electron în loc de un foton).

**(A) Relaxare Auger neradiativă a unui biexciton într-un QD neutru.** Purtătorii rămași sunt confinați în continuare în nanocristal.

**(A') Autoionizarea unui QD neutru prin proces Auger.** Electronul (negru) ce primește radiația părăsește nanostructura.

**(B) Relaxare Auger a unui biexciton într-un QD ionizat (-),** ducând la extincția acestuia (stare OFF)

Mai multe perechi  $e^-e^+$  pot fi create de laserul excitator. Foarte important este faptul că **recombinările sunt neradiative datorită efectului Auger (Fig. 3.63 (A))**. În acest caz un nivel energetic minim biexcitonic se transformă într-un nivel excitat monoexcitonic (se observă că electronul „urcă” un număr de poziții în banda de conducție, dar nu părăsește nanodot-ul). În cele din urmă purtătorul de sarcină excitat se va „relaxa” rapid ( $\approx ps$ ) din nou pe nivelul de energie minimă. Ultimele experimente au arătat că pentru o dimensiune a qd:  $R \in (1.2 \div 3.6)$  nm, procesele Auger au loc în mai puțin de 100 ps, mult mai rapid ca timpul de fluorescență ( $\tau_{rad} \approx 20ns$  - timpul în care are loc tranziția radiativă pentru emisie).

Procesele Auger sunt mult mai eficiente în nanostructuri față de materialele masive (bulk) din 2 motive:

- în cazul materialelor masive, densitatea maximă de excitoni corespunde valorii  $1 \text{ exciton}/V(a_B^3)$ . În plus purtătorii de sarcină nu formează un gaz, ci o plasmă metalică, efectul de ecranare reducând interacțiile Coulomb. Într-un nanocristal cu raza  $< a_B^3$  câțiva excitoni pot ocupa un volum  $< a_B^3$ , fără posibilitatea unei ecranări dinamice; din cauza confinării cuantice puternice interacțiile Coulomb sunt intensificate.

- vectorul de undă ( $\vec{k}$ ) nu se conservă (așadar nici impulsul  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ), din cauza dimensiunii foarte mici. O consecință ar fi nesimetria la translație.

Această eficiență mărită a proceselor Auger este folosită ca motiv pentru suprimarea emisiei multi-excitonice în cazul *excitării continue* (1.a)).

În cazul *excitării cu impulsuri* (1.b)), absența unui maxim în origine confirmă faptul că dacă un quantum dot conține mai mult decât o pereche electron-gol, după un impuls excitator, pentru relaxare se preferă recombinațiile nonradiative de tipul **(A)** până la ultimul exciton, care se poate combina radiativ, emițând un foton.

În cazul Qd-urilor obținute prin epitaxie pentru suprimarea tranzițiilor radiative biexcitonice este necesar doar un pompaj de intensitate mică. Aproape de saturarea emisiei monoexcitonice se va observa și o recombinație radiativă biexcitonică. Aceste structuri se pot folosi și ele în aplicații ce implică 1 singur foton, dar nevoia de a utiliza filtre pentru separarea emisiilor mono de cele biexcitonice duce la pierderi optice. Nanocristalele din CdSe rămân deci favorite.

Procesele tocmai prezentate explică fenomenul de *saturare fluorescentă* în cazul emisiei unui foton și deschid calea pentru descrierea procesului următor:

### 3) Intermitența fluorescenței („Blinking”)

În plus față de cele deja precizate mai trebuie adăugate câteva **observații**:

- pentru simplitate în exemplul Fig. 3.63 (B) s-a considerat golul ca particulă activă, față de cazul **(A')** în care electronul părăsea structura. În situația **(B)** Qd este nefluorescent (OFF), ultimul exciton recombinaându-se și cedând energie electronului care totuși nu părăsește nanodot-ul (urcă doar câteva nivele energetice).

- în 1997 Efros *et al* propunea un model prin care se lega procesul de ionizare al Qd **(A')** de perioadele de nonfluorescență (se presupunea că procesul **(A')** ar duce la ionizarea nanodot-ului care automat devenea nonfluorescent). În orice caz rezultate recente ([18], [19]) evidențiază o probabilitate destul de mare ca **(A')** să nu stea la originea ionizării. Un argument ar fi faptul că procese de autoionizare ar duce la o distribuție exponențială a probabilităților de apariție a stărilor ON, în contradicție cu legea de putere observată experimental.

- se rămâne așadar pentru moment la **teoria** conform căreia **la originea „intermitenței fluorescente” stă „furarea” unui purtător de sarcină de către o trapă** și a unei legi de putere invers proporționale ( $\tau^{-m}$  cu  $m \in (1 \div 2)$ ) → pentru mai multe detalii v. [19], [13] lecture 14)

În domeniul *criptografiei cuantice*, problema principală rămâne durata aleatoare a perioadelor de lumină (ON) și întuneric (OFF), alături de inexistența unor valori medii a lor și valoarea mare a stărilor de nonemisie.

Deși fenomenul de „Blinking” a fost clasat demult ca proprietate intrinsecă a nanocristalelor din CdSe, rezultate recente [20] demonstrează o posibilitate de reducere semnificativă a lui prin procese chimice. Înconjurând Qd-urile cu o soluție concentrată de molecule ce conține tiol, se observă suprimarea intermitenței, ceea ce subliniază încă o dată că procesul Auger **(A')** nu este cauza ionizării nanocristalelor.

## ► Fotostabilitatea. Fenomenul de fotodecolorare („bleaching”)

**Fotostabilitatea** se referă de obicei la *proprietatea nanocristalelor de a-și păstra caracteristicile fluorescente cât mai mult posibil* (chiar și ore în anumite condiții [21], față de minute în cazul pigmentilor organici). Perioada la care se face referire a fost numită în literatura de specialitate „*fluorescence lifetime*” („*timpul de viață al fluorescenței*” – v. glosar) și este un parametru important, considerat mai ales în aplicațiile biologice de durată.

Teoria este din nou adaptată după cea a moleculele fluorescente. Aici se vorbește de *fluorofori* și *fluorocromi* (v. glosar), acele entități ce dau proprietățile fluorescente moleculelor. Când se ajunge la distrugerea acestor structuri apare fenomenul de **fotodecolorare** sau **depigmentare** („*photobleaching*”). Termenul a fost preluat și în teoria nanocristalelor și va fi prezentat succint în cele ce urmează.

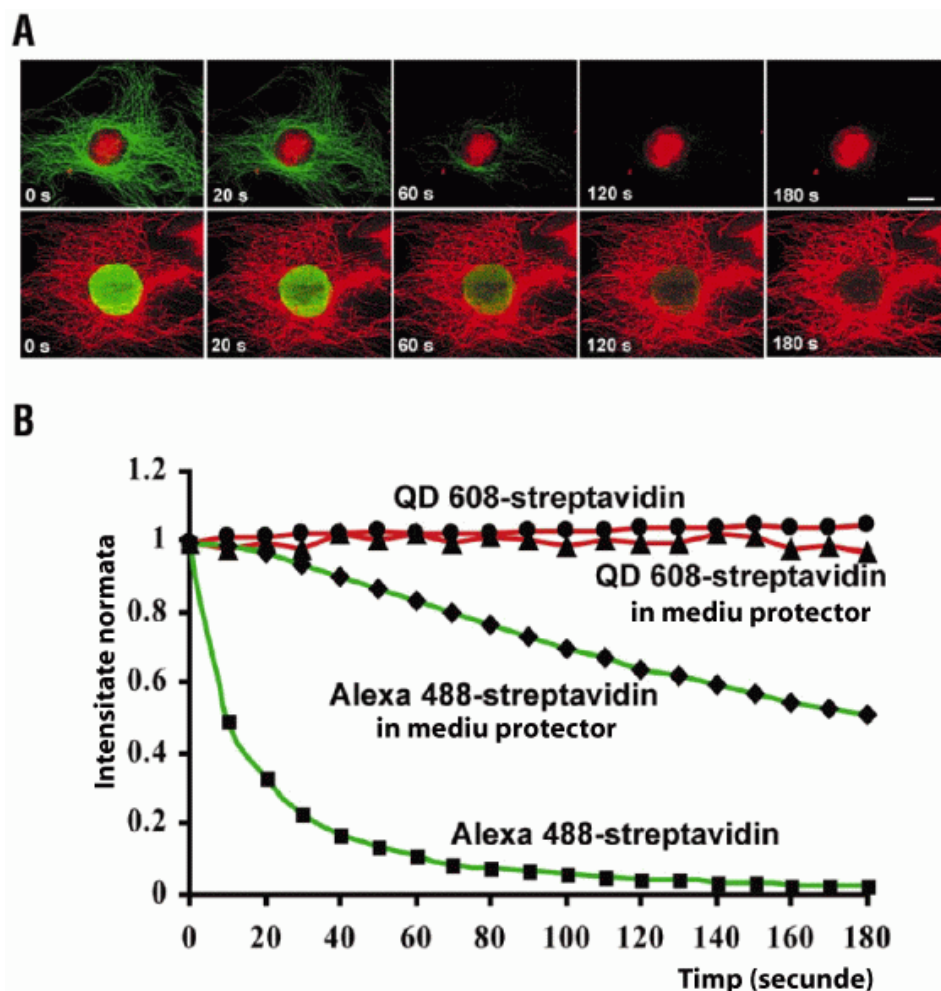
**Fotodecolorarea** reprezintă distrugerea *fluoroforilor* de către lumina intensă, diverse procese chimice, interacțiuni mecanice de suprafață sau variații ale pH-ului soluției gazdă. În microscopie acest fenomen îngreunează observarea moleculelor fluorescente deoarece chiar lumina folosită pentru excitație sau observarea diverselor zone, produce stricăciuni iremediabile. Astfel mostrele nu vor mai putea fi reexamineate mai târziu; de obicei procesul este ireversibil.

Ca măsuri se încercă o expunere mai mică a probelor prin baleiaj laser, o creștere a concentrației fluoroforilor, scăzând-o pe cea a oxigenului sau introducerea substanțelor cu rezistență mai mare la stimuli luminoși (cum sunt Quantum Dot-urile).

Nanodot-urile sunt mai bune din toate punctele de vedere (fiind niște fluorofori aproape ideali): au *stabilitate mai mare* (aproape 100% în condiții optime de lucru), senzitivitate mai mare, luminozitate mărită și o siguranță sporită în analize. Acestea sunt calitățile principale ce ies în evidență la o primă examinare.

O degradare ușoară poate apărea pentru excitație din zona ultraviolet ( $\lambda < 300nm$ ). Pe de altă parte se preferă acest „overclocking” (pentru a face o analogie cu ducerea la maxim a abilităților microprocesoarelor). Dacă vom iradia cu o lumină mai puternică vom avea și o intensitate mult mărită a emisiei. Frecvent se acceptă aceste compromisuri pentru a îmbunătăți calitatea; de fapt distrugerile structurale serioase apar pentru fascicule foarte intense de radiație stimulatorie.

În continuare se prezintă un test comparativ [22] ce evidențiază proprietățile net superioare ale quantum dot-urilor față de pigmenții organici (specimenul ales face parte dintre cei mai fotostabili pigmenți):



**Fig. 3.64** – Comparație fotostabilitate QD608-Alexa488

Experimentele s-au realizat pe celulele fibroblastice ale embrionului de șoarece (3T3).

S-a reușit performanța de a se marca părți diferite ale aceleiași celule, cu cei doi coloranți. S-a excitat cu aceeași lungime de undă (485nm – intensitate mărită) și s-a analizat simultan timp de 3 minute.

**A)** nucleul a fost marcat cu nanocristale (roșu), iar microtubulii cu Alexa (verde)

**B)** zonele marcate se inversează păstrându-se codul culorilor

Obs: după primele 10 s, fluorescența pentru A488 a scăzut la 50%, iar după 60s la 10%. QD-urile își păstrează fotostabilitatea până la sfârșit, indiferent de mediu și de structura marcată.

În final trebuie menționat că stabilitatea nanocristalelor este influențată de foarte mulți factori: contează în primul rând materialul din care sunt confecționate, apoi dacă sunt sau nu protejate de un strat suplimentare (shell) sau dacă prezintă conjugări cu molecule biologice. Apoi trebuie luat în calcul mediul gazdă; de exemplu în uzualele soluțiile ce conțin apă, nanodot-urile ce au la suprafață tiol (pentru protecție) pot experimenta instabilitate chimică în 3 etape: oxidare fotocatalitică a liganzilor din tiol, foto-oxidarea nanodot-urilor și în final precipitarea acestora, ce duce la formarea unor aglomerații mai mari (clustere), ce îngreunează deplasarea sau penetrarea membranelor celulare. Cu toate acestea nanocristalele sunt o alternativă bună pentru înlocuirea tradiționalilor pigmenți organici, singurul lucru ce rămâne în discuție fiind toxicitatea acestora.

### 3.3.5. Biotoxicitatea nanocristalelor

Datorită proprietăților remarcabile, nanodot-urile au început să fie folosite din ce în ce mai mult în aplicațiile „*in vivo*” (v. *glosar*). Este normal, deci să ne punem întrebări în legătură cu biotoxicitatea lor. Părerile sunt împărțite și de cele mai multe ori contradictorii. Acesta este și din cauza lipsei efective a studiilor toxicologice, ca să nu mai vorbim de faptul că mare parte din studiile făcute până în prezent au fost întreprinse de cercetători în nanotehnologie, ci nu experți toxicologi. Ambiguități vin și din cauză că toxicitatea derivă din factori multipli variabili cum ar fi: proprietățile fizico-chimice, condițiile de mediu (durata expunerii, intensitatea radiației), dimensiunea, structura quantum dot-urilor, dacă sunt sau nu căptușite (unele mostre s-au dovedit toxice doar după degradarea stratului protector). Multe confuzii vin chiar din utilizarea unităților de măsură diferite în ceea ce privește concentrațiile.

În legătură cu acest subiect au fost făcute numeroase cercetări ([23]-[26]), care ne avertizează asupra faptului că în urma expunerii la radiație UV, în soluțiile pe bază de apă pot avea loc oxidări care produc ionii de  $Cd^{+2}$  (toxici). Pentru o expunere de 30 min la aer sau iradiere îndelungată (2-8 ore), chiar și o concentrație de 0.0625 mg/mL a nanocristalelor în soluție, este toxică [23].

În decembrie 2004 Mihrimah Oykan [27] afirma: *”În prezent, toxicitatea potențială, manifestată în anumite condiții, exclude folosirea QD-urilor ca mobile în distribuirea medicamentelor (în organisme, n.a.), deși au un potențial foarte mare mai ales dacă sunt aduse modificări la nivelul de suprafață”*

Părerii recente (2005, 2006) mai optimiste ([3], [27]) ne aduc aminte că doar miezul (core) conține cadmiu, restul de straturi adiționale (v. [Fig. 3.27](#)) au rolul de a proteja organismul de eventualele pericole. Există exemple destul de clare care certifică faptul că funcționarea normală a moleculelor nu a fost influențată de marcarea lor cu nanocristale (celulele erau stabile și după 12 zile de la dopare).

Cu privire la introducerea qd-urilor în organism aceasta se poate face în diverse moduri: injectare, fagocitoză sau mecanisme asemănătoare contaminării cu viruși. Studiul eliminării lor este abia la început, în prezent. S-a observat însă că nanoparticulele sunt recunoscute imediat de către organism ca fiind străine și se elimină prin căile excretorii primare (ficat, splină, sistem limfatic).

Cu toate că nu au fost făcute până acum cercetări numeroase pentru a determina toxicitatea față de organismul uman sau mediul înconjurător, se poate concluziona că aceste structuri nu sunt foarte toxice. Riscuri există totuși în anumite condiții și înainte de implementarea în masă a acestei tehnologii se vor mai face destule cercetări.



### 3.3.6. Măsurători efectuate pe nanocristale din CdS

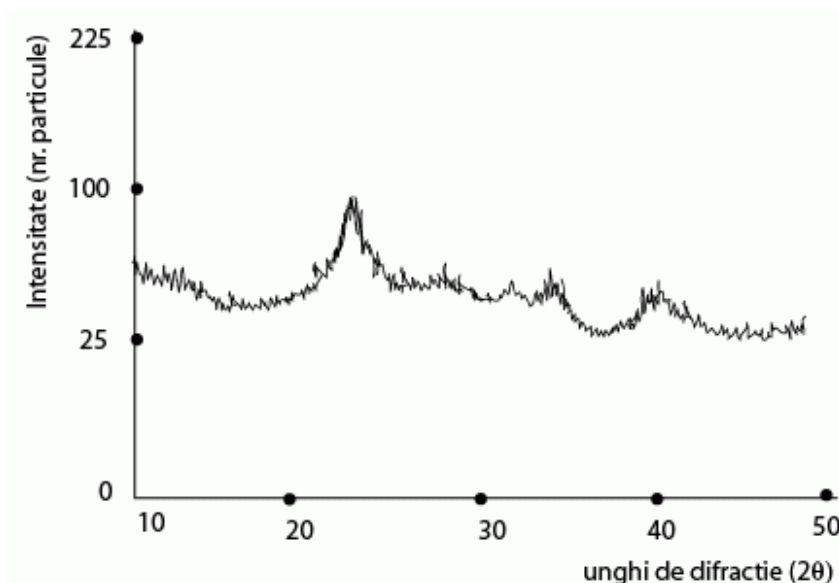
În continuare se vor prezenta câteva rezultate experimentale și calculele aferente, realizate în cadrul „Centrului de Microscopie - Microanaliza și Procesarea Informației”, UPB [29], în colaborare cu [30], [31], pe nanocristale din CdS (cristalizate Wurzită) și CdS dopat cu  $Mn^{+2}$ . Se exemplifică astfel în mod practic unele din proprietățile prezentate în capitolul 3.3.

Se studiază mai întâi proprietățile cristalelor de CdS, apoi cele dopate cu Mangan pentru a vedea influența acestuia asupra parametrilor de bază.

→ Pentru calculul **dimensiunii** nanocristalelor s-a folosit metoda difracției razelor x (XRD – X-ray diffraction) și ecuația Debye-Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{W \cos \theta} \quad (3.24)$$

- $D$  - **diametrul** nanocristalelor
- $\lambda$  - lungimea de undă a radiației x ( $\lambda = 0.1541nm$  în acest caz)
- $W$  - reprezintă FWHM (v. *glosar*) pentru spectrul de difracție, extras în grade din difractogramă (Fig. 3.65) și transformat în radiani pentru folosirea în (3.24)
- $\theta$  - unghiul de difracție (unghiul Bragg)



**Fig. 3.65** – Diffractograma CdS

Din această figură se poate afla lărgimea spectrului de difracție (FWHM) în grade și apoi se face conversia în radiani, precum și valoarea unghiului  $2\theta$  în grade. Fiecare maxim rezultă pentru alt plan de difracție. Maximele sunt largi datorită dimensiunii mici ale nanocristalelor.

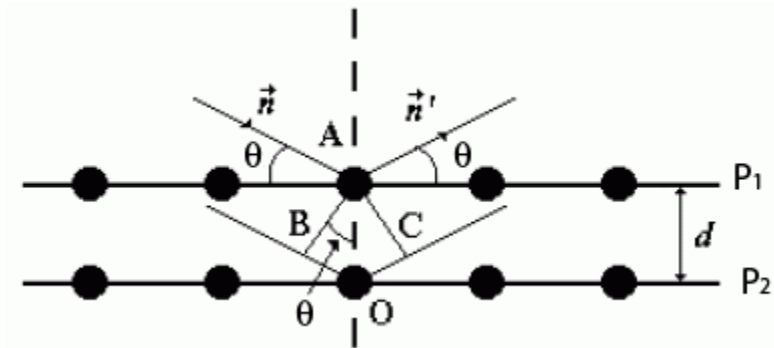
→ Putem reprezenta un cristal ca o formă de plane reticulare  $P_1, P_2$  (Fig. 3.66) separate prin distanța „d”. Această distanță reprezintă **constanta rețelei** și poate fi calculată cu ajutorul **condiției Bragg**:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.25)$$

,unde  $n=1,2,3,\dots$  se numește *ordinul reflexiei*

**Enunț:** un cristal poate reflecta razele X dacă și numai dacă lungimea de undă a radiației e comparabilă cu distanța dintre planele atomice (d)

Pentru  $n=1 \Rightarrow$  relația de calcul: 
$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.26)$$



**Fig. 3.66** - Condiția Bragg

Punctele negre reprezintă atomi  
Razele x sunt paralele

Vom prezenta rezultatele sub formă tabelată:

**Tabelul 3.4**

Plane de difracție	Unghiul de difracție ( $2\theta$ )	FWHM (radiani)	Constanta rețelei (nm)	Constanta rețelei medie (nm)	Dimensiunea nanocristalelor (nm)	Dimensiunea medie a nanocristalelor (nm)
[100]	25	0.020	0.36	0.31	7.1	8.8
[010]	30.66	0.016	0.29		9	
[001]	31.40	0.014	0.28		10.3	

**Obs1:** În general proprietățile unui material monocristalin depind de direcțiile pe care au fost măsurate. De aceea se prezintă 3 măsurători, pentru 3 direcții diferite și se mediază ([100] înseamnă direcția care unește originea cu punctul de coordonate  $x=1, y=0, z=0$  – adică chiar axa  $ox$ )

**Obs2:** Măsurătorile efectuate cu TEM (Transmission Electron Microscopy) confirmă rezultatele.

→ Se studiază **spectrul de absorbție** al nanocristalelor comparativ cu cel al materialului de proveniență. Maximul (corespunzător benzii interzise) obținut pentru quantum dot este de  $\lambda_{QD} = 375nm$  iar cel al materialului bulk de  $\lambda_B = 496nm$ . Se observă astfel fenomenul de „Blue Shift” (subcap. 3.3.3):  $\Delta\lambda = 121nm$ .

Benzile interzise corespunzătoare sunt de  $E_{gQD} = 3.31eV$  și  $E_{gB} = 2.5eV$  (v. și Tabelul 3.2), ceea ce înseamnă  $\Delta E_g = 0.81eV$ , datorită confinării cuantice.

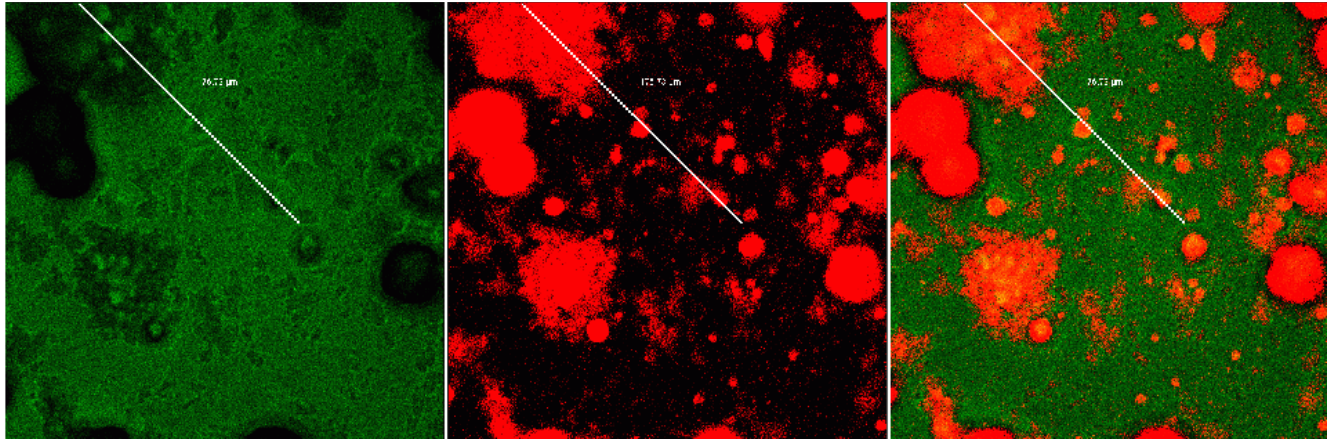
→ În ceea ce privește **spectrul de emisie** măsurătorile au fost făcute pe nanocristale CdS dopate cu  $Mn^{+2}$  (prin procedeul de implantare cu ioni), fluorescența fiind îmbunătățită față de nanocristalele pure.

Pentru efectuarea măsurătorilor s-a utilizat un *Microscop confocal cu baleiaj laser Leica TCS SP* (Fig. 3.67). Sistemul este prevăzut cu trei laseri pentru excitație (Ar:  $\lambda = 476nm, 488nm$ ; Kr:  $\lambda = 568nm$ ; He-Ne:  $\lambda = 633nm$ ) în vederea imagisticii confocale și cu port de infraroșu pentru imagini produse pe baza excitării cu fotoni multipli. Moduri de lucru: reflexie, fluorescență bazată pe excitație cu un foton, fluorescență bazată pe excitație cu fotoni multipli, imagini obținute pe baza generării de armonici.



**Fig. 3.67** - Microscop confocal cu baleiaj laser Leica TCS SP

S-a folosit modul de lucru reflexie/fluorescență (1 foton), excitație cu Ar ( $\lambda = 476nm$ ). Modul de scanare  $xy\lambda$ , rezoluția 1024x1024, apertura numerica 0.7, zoom 40x.



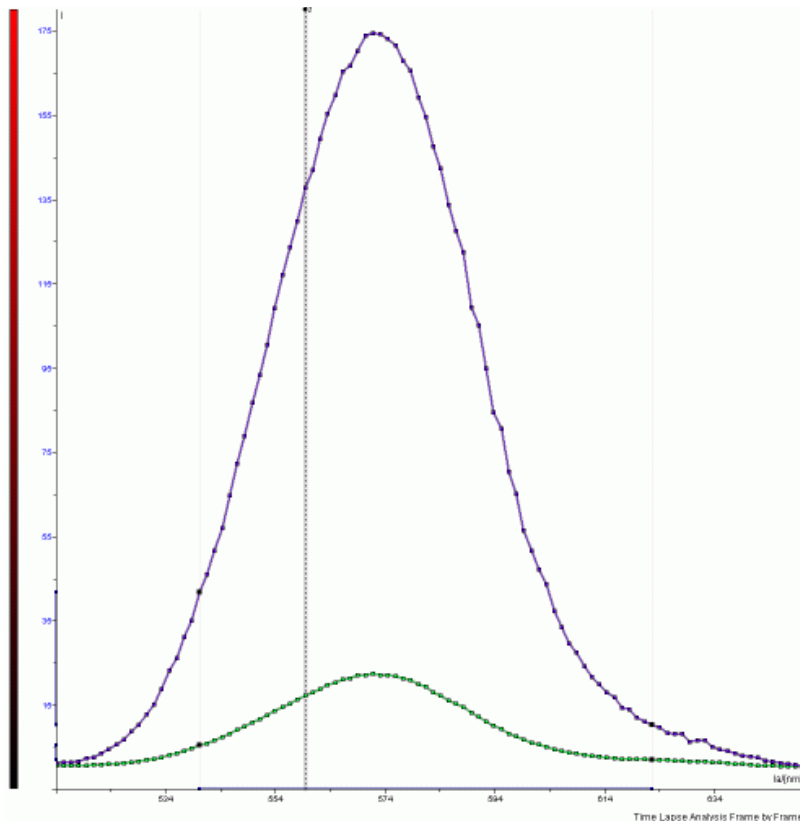
**Fig. 3.68** - Fluorescenta CdS:Mn

*Stânga* – mod reflexie pentru evidențierea substanței (cu verde - lumina reflectată). Porțiunile cu negru apar datorită neuniformizării soluției pe lamelă și reprezintă sticla ce absoarbe radiația folosită pentru acest mod (linia albă indică dimensiunea de 176,73  $\mu m$ ).

*Mijloc* –modul fluorescență (se observă emisia de radiație - roșu). Se excită cu  $\lambda = 476nm$ .

*Dreapta* – cele 2 imagini suprapuse pentru a se face distincția între emisia provenită de la nanocristale (fluorescență) și cea provenită de la sticlă (reflexie)

Pentru obținerea spectrului de emisie s-a analizat inițial o zonă (A) de 249.45x249.45  $\mu m$ , apoi s-a selectat o zonă mai mică (B) cu fluorescență intensă (31.25x31.25  $\mu m$ ).



**Fig. 3.69** – Spectru de emisie CdS:Mn

Cu verde este reprezentat spectrul de emisie pentru zona A, iar cu albastru pentru zona B.

Cu toate că intensitatea luminoasă a zonei B este aproape de 7 ori mai mare ca a zonei A, ceea ce contează este că maximele lor coincid ( $\lambda = 571.12nm$ ), deci măsurătoarea este corectă și radiația emisă vine de la nanocristale, ci nu de la sticlă.

Alt motiv pentru considerarea cele 2 zone și compararea spectrelor astfel încât maximele să coincidă este că nanocristalele se află în diferite plane de localizare, emisia putând să varieze cu direcția

Rezoluția pe abscisă este de 4 nm.

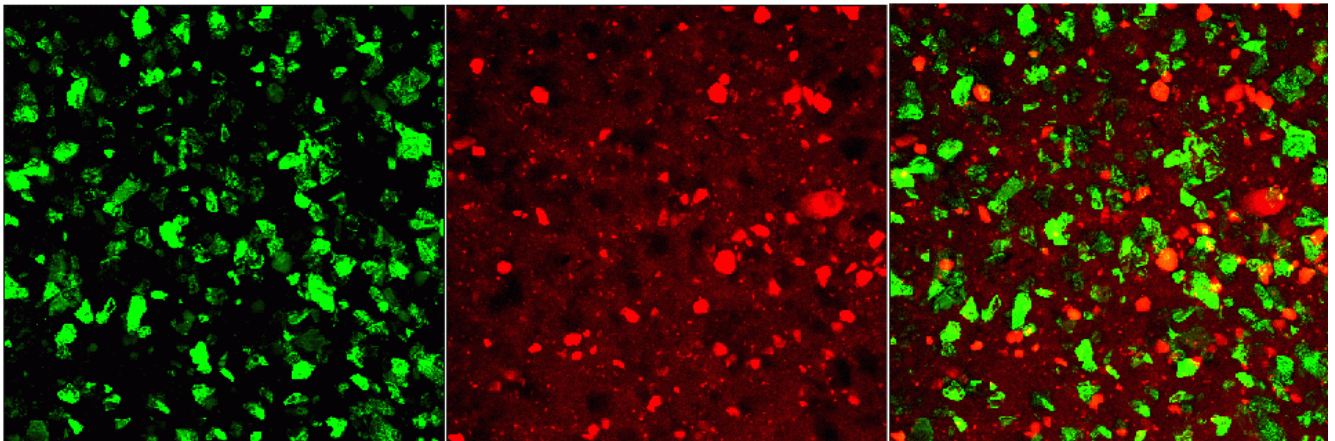
Din analizele efectuate se pot extrage următoarele date:

- lungimea radiației de excitație:  $\lambda = 476nm$  (albastru)
- maximul fluorescenței se obține pentru:  $\lambda = 571nm$  (galben)
- se poate calcula astfel deplasarea Stokes (Stokes Shift, p. 65) ca fiind  $\Delta\lambda = 95nm$
- din Fig. 3.68 (varianta mărită nu cea prezentată aici) se poate calcula lărgimea spectrului de emisie, după eliminarea radiațiilor reziduale  $\rightarrow FWHM=42nm$  (valori normale)
- calculând lărgimea benzii interzise pentru maxim ( $\lambda = 571nm$ ) cu formula  $E_g = \frac{hc}{\lambda}$  se

observă că aceasta (2.17 eV) este inferioară celei determinate pentru CdS nedopat în stare masivă (2.5 eV), cu toate că teoria ne spune că datorită confinării  $E_g$  ar trebui să crească o dată cu micșorarea dimensiunii (subcap. 3.3.3).

Fenomenul apărut se datorează impurităților de Mangan care introduc nivele suplimentare permise în cadrul benzii interzise. Acum majoritatea tranzițiilor care au loc sunt datorate impurităților și unui transfer eficient al energiei de la purtătorii CdS spre ionii de  $Mn^{+2}$ . În final se obține o fluorescență mărită ca urmare a dopării, dar contează foarte mult și modul de preparare al probelor.

$\rightarrow$  se prezintă în final imaginile rezultate în urma analizei unei mixturi celule biologice – nanocristale:



**Fig. 3.70** – Soluție ce conține nanocristale și celule biologice

Tehnica este aceeași cu cea descrisă în Fig. 3.68 cu deosebirea că în prima imagine (stânga) se prezintă celulele (verde) ce reflectă o anumită radiație pentru care nanocristalele sunt transparente, în a doua figura (mijloc) iradiindu-se cu o lumină din spectrul de absorbție al quantum dot-urilor se obține fluorescența, molecule absorbând această lungime de undă. În ultima poză (stânga) se suprapun cele 2 imagini, acolo unde se observă coincidență înseamnă că nanocristalele au penetrat membrana, marcând celulele



## Bibliografie:

- [1] Victor I. Klimov, "Nanocrystal Quantum Dots - From fundamental photophysics to multicolor lasing", LOS ALAMOS SCIENCE, NUMBER 28, 2003
- [2] "Evident Technologies" (<http://www.evidenttech.com> )
- [3] "Quantum Dot Corporation" (<http://probes.invitrogen.com/products/qdot/> )
- [4] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8706
- [5] Günter Schmid, „Nanoparticles: From Theory to Application”, Wiley-VCH - 2004
- [6] Wikipedia ([http://en.wikipedia.org/wiki/Main\\_Page](http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page) )
- [7] Dambarudhar Mohanta, „Synthesis of semiconductor quantum dots on polymer matrix and application in nonlinear optics/electronics”
- [8] Optical Techniques group Department of Science & Technology University of Twente (<http://ot.tnw.utwente.nl/project.php?projectid=23&submenu=16> )
- [9] "Bunching and Antibunching in the fluorescence of semiconductor nanocrystals", G. Messin, J.P. Hermier, E. Giacobino, P. Desbiolles, M. Dahan, December 1, 2001 / Vol. 26, No. 23 / OPTICS LETTERS **1891**
- [10] "Characterizing Quantum-Dot Blinking Using Noise Power Spectra", Matthew Pelton, David G. Grier and Philippe Guyot-Sionnest (<http://www.physics.nyu.edu/~dg86/dots4b/>)
- [11] "Colloidal CdSe/ZnS quantum dots as single-photon sources", X Brokmann et al 2004 *New J. Phys.* **6** 99
- [12] Semiconductor Nanocrystals Project, Laboratoire de Spectrometrie Physique, Joseph Fourier University, Grenoble (<http://www-drfrm.ccea.fr/spram/NanoX/research2.htm> )
- [13] Michel Orrit, Single-Molecule Optics (SMO). Lecture 5, 10, 14.
- [14] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 79, 5566 - 5571, (1983) "A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites"
- [15] [www.iupac.org/goldbook/K03371.pdf](http://www.iupac.org/goldbook/K03371.pdf)
- [16] „Molecular expressions<sup>TM</sup>. Optical Microscopy Primer. Physics of Light and Color" (<http://micro.magnet.fsu.edu>)
- [17] Efros A L and Rosen M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1110
- [18] Kuno M, Fromm D P, Hamann H F, Gallagher A and Nesbitt D J 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 1028
- [19] Kuno M, Fromm D P, Johnson S T, Gallagher A and Nesbitt D J 2003 *Phys. Rev. B* **67** 125304
- [20] Hohng S and Ha T 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1324

- [21] *Nature Biotechnology* **21**, 47 - 51 (2002), Published online: 2 December 2002
- [22] *Nature Biotechnology* **21**, 41 - 46 (2002) Published online: 2 December 2002
- [23] Derfus, A.M. *et al.* (2004). "Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots". *Nano Lett.* **4**, 11–18
- [24] Colvin, V.L. (2003) "The potential environmental impact of engineered nanomaterials". *Nat. Biotechnol.* **21**, 1166–1170
- [25] Seydel, C. (2003) "Quantum dots get wet". *Science* **300**, 80–81
- [26] Dagani, R. (2003) "Nanomaterials: Safe or unsafe?" *Chem. Eng. News* **81**, 30–33
- [27] M. Ozkan, "Quantum dots and other nanoparticles: What they can offer to drug discovery", *Drug Discovery Today*, vol9. no 24, 1065-1071 December 2004 (Invited Contribution)
- [27] Ron Hardman,"A Toxicologic Review of Quantum Dots: Toxicity Depends on Physicochemical and Environmental Factors", VOLUME 114 | NUMBER 2 | February 2006 • Environmental Health Perspectives
- [28] M. V. Artemyev et al, „Luminescence of CdS Nanoparticles Doped with Mn”, *phys. stat. sol. (b)* **224**, No. 1, 191–194 (2001)
- [29] „Centrul de Microscopie - Microanaliza si Procesarea Informatiei” (<http://www.cmmip.ro/> )
- [30] D. Mohanta, Department of Physics, Tezpur University, Assam – 784 028, India
- [31] A. Choudhury, Nuclear Science Centre, Aruna Asaf Ali Road, New Delhi 110 067, India

### 3.4. Formalismul matematic

#### 3.4.1. Calcule ce pornesc de la ecuația lui Schrödinger

Conform ipotezei lui De Broglie fiecărei microparticule i se asociază o undă cu

lungimea de undă: 
$$\lambda_B = \frac{h}{p} \quad (3.27)$$

și funcția de undă: 
$$\Psi_B(r, t) = A \cdot e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} = A \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\vec{r})} \quad (3.28)$$

- $h$  - constanta lui Plank ( $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ )
- $\hbar$  - constanta lui Plank redusă ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ )
- $p$  - impulsul microparticulei
- $\vec{r}$  - vectorul de poziție
- $\vec{k}$  - vector de undă ( $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$ )
- $A$  - constantă
- $\omega$  - viteza unghiulară corespunzătoare
- $E$  - energia microparticulei ( $E = h\omega$ )

Derivăm funcția de undă în raport cu timpul:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \cdot \Psi \Rightarrow E \cdot \Psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} \quad (3.29)$$

Derivăm funcția de undă în raport cu vectorul de poziție:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \vec{p}\Psi \xrightarrow{\text{derivăm a doua oară}} \Delta \Psi = -\frac{\vec{p}^2}{\hbar^2} \Psi \Rightarrow \vec{p}^2 \Psi = \hbar^2 \cdot (\Delta \Psi) \quad (3.30)$$

┌ În fizica clasică avem energia cinetică  $E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$  ─

În fizica cuantică i se asociază operatorul  $\hat{E} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$  ( $\Delta$  - operatorul Laplace.)

$$(\vec{p} \rightarrow \hat{p} = i\hbar \nabla \Rightarrow \hat{p}^2 = -\hbar^2 \Delta \text{ și } \hat{E} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta)$$

└ Dacă aplicăm operatorul  $\hat{E}$ , funcției de undă  $\Psi \Rightarrow \hat{E}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta \Psi)$  ─ (3.31)



Revenind se poate scrie produsul:

$$\underbrace{\hat{E}\Psi}_{\text{din(3.29)}} = \frac{1}{2m} \underbrace{\vec{p}^2 \cdot \Psi}_{\text{din(3.30)}} \xrightarrow[(3.30)]{(3.29)} i\hbar \frac{\delta\Psi(r,t)}{\delta t} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta\Psi)}_{\text{este chiar operatorul considerat la (3.31)}} \Rightarrow i\hbar \frac{\delta\Psi(r,t)}{\delta t} = \hat{E}\Psi$$

Se notează energia totală cu  $H = E_{\text{cinetica}} + E_{\text{potentia}}$ . Dacă se consideră în discuție și energia potențială a particulelor atunci  $\hat{E}$  se înlocuiește cu  $\hat{H}$  (Hamiltonianul) și  $\Rightarrow$  **Ecuția lui Schrödinger temporală** pentru particule libere:

$$\boxed{i\hbar \frac{\delta\Psi(r,t)}{\delta t} = \hat{H}\Psi(r,t)} \quad \textbf{(3.32)}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r,t) \quad \textbf{(3.33)}$$

În cazul sistemelor conservative H nu depinde explicit de timp.

Soluția ecuației Schrödinger temporală **(3.32)** se poate scrie conform procedurii separării variabilelor ca:

$$\Psi(r,t) = \Psi(r) \cdot \Psi(t) \xrightarrow{(3.32)} i\hbar \frac{\delta\Psi(t)}{\delta t} \Psi(r) = \Psi(t) \cdot \underbrace{\hat{H}[\Psi(r,t)]}_{\text{operatorul aplicat lui } \Psi}$$

$$\frac{i\hbar \frac{\delta\Psi(t)}{\delta t} \Psi(r)}{\Psi(t)} = \frac{\hat{H}[\Psi(r,t)]}{\Psi(r)} = \text{const.} \xrightarrow{\text{not.}} E,$$

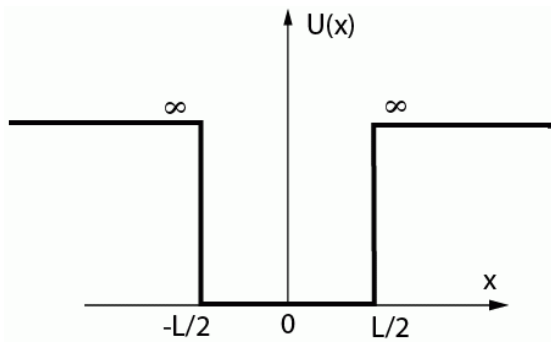
unde  $E$  este o valoare proprie a operatorului  $\hat{H}$ , adică o realizare particulară a sa la un moment de timp.

Rezultă astfel forma pentru **Ecuția lui Schrödinger atemporală** :

$$\boxed{\hat{H}[\Psi(r)] = E \cdot \Psi(r)} \quad \textbf{(3.34)}$$

► **Groapa de potențial unidimensională cu pereți infiniți**

Această situație corespunde mișcării unei particule într-o regiune de energie potențială constantă (aleasă convenabil 0) și de lățime  $L$ , limitată de doi pereți impermeabili. Este chiar cazul văii cuantice („*Quantum Well*”, p. 28) care va fi tratat în curând și din punct de vedere matematic.



**Fig. 3.71** - Groapa de potențial cu pereți infiniți

Lățimea gropii este de  $L$ . Originea se alege la mijloc. Este foarte important locul unde se consideră originea. Alt loc poate fi chiar în locul lui  $-L/2$ , lucru ce ar aduce mici schimbări asupra rezultatelor.

$$U(x) = \begin{cases} 0 & , x \leq \left| \frac{L}{2} \right| \rightarrow \text{în interiorul gropii de potențial} \\ \infty & , x \geq \left| \frac{L}{2} \right| \rightarrow \text{în exteriorul gropii de potențial nu există particule} \end{cases}$$

În acest caz *Ecuția lui Schrödinger atemporală* **(3.34)** în interiorul gropii devine:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = E \cdot \Psi(x) \Rightarrow E \cdot \Psi(x) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = 0 \quad \left| : \frac{\hbar^2}{2m} \right.$$

$$\underbrace{\frac{2mE}{\hbar^2}}_{k^2} \Psi(x) + \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = 0 \quad , \text{ notăm } \quad \boxed{k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}} \quad \textbf{(3.35)}$$

⇓

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + k^2 \Psi(x) = 0$$

Soluția generală a acestei ecuații va fi:

$$\Psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$$

Se pun condițiile de continuitate (la capete):

$$\Psi\left(\pm \frac{L}{2}\right) = 0 \Rightarrow \begin{cases} A \sin kx = 0 \\ B \cos kx = 0 \end{cases}$$

Cum acestea nu pot fi îndeplinite simultan  $\Rightarrow$  2 cazuri:

$$\text{a) } \begin{cases} A = 0 \\ \cos \frac{kL}{2} = 0 \Rightarrow \frac{kL}{2} = \frac{n\pi}{2} \Rightarrow k_n = \frac{n\pi}{L} \end{cases} , n=1,3,5,\dots$$

$$\Psi_n(x) = B \cos k_n x$$

Din condițiile de normare ( $\int |\Psi|^2 dx = 1$ )  $\Rightarrow B = \sqrt{\frac{2}{L}}$  și deci:

pentru n impar : 
$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad \text{(3.36)}$$

$$\text{b) } \begin{cases} B = 0 \\ \sin \frac{kL}{2} = 0 \Rightarrow \frac{kL}{2} = n\pi \Rightarrow k_n = \frac{n\pi}{L} \end{cases} , n=2,4,6,\dots$$

pentru n par: 
$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad \text{(3.37)}$$

Se observă că indiferent de cazul a) sau b) valorile lui k sunt cuantificate:  $k_n = \frac{n\pi}{L}, n=1,2,3,\dots$

urmarea fiind cuantificarea lungimilor de undă De Broglie:  $\lambda_n = \frac{2\pi}{k_n} = \frac{2L}{n} \rightarrow L = n \frac{\lambda}{\pi}$ ,

deci apar unde staționare pe direcția lui x, în loc de unde plane

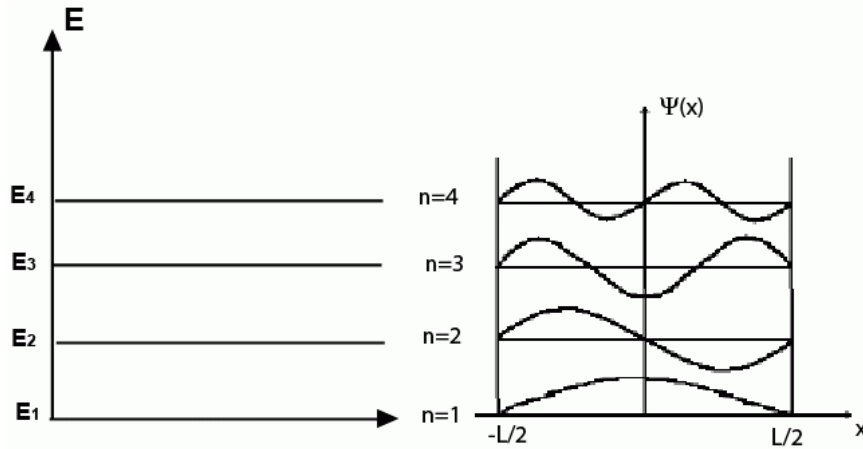
Rezultatul ce prezintă interes este cuantificarea energiei, care rezultă ca urmare a cuantificării vectorului de undă ( $\vec{k}$ ). Din **(3.35)**  $\Rightarrow$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \quad \text{(3.38)}$$

Spectrul energetic constă dintr-un număr infinit de nivele energetice discrete corespunzătoare stărilor legate

Nivelele energetice sunt nedegenerate.

Primele valori proprii ale energiei și funcțiile proprii corespunzătoare sunt prezentate în figura de jos:



**Fig. 3.72** - Valori proprii ale energiei si funcțiile proprii corespunzătoare

Obs1: Dacă se alege originea în colțul din stânga condițiile pe frontieră vor fi:

$$\begin{cases} \Psi(x=0) \Rightarrow B = 0 \\ \Psi(x=L) \Rightarrow A \sin kL = 0 \Rightarrow k_n = \frac{n\pi}{L} \text{ și } \Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \end{cases}$$

Obs2: În realitate pereții gropii au o înălțime finită ( $U_0$ ). Ecuația Schrödinger va fi:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - |E|) \Psi(x) = 0 \rightarrow \text{în interiorul gropii de potential} \\ \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} |E| \Psi(x) = 0 \rightarrow \text{în exteriorul gropii de potential} \end{cases}$$

După calcule  $\Rightarrow$  
$$\begin{cases} \alpha \cdot \text{tg}\left(\alpha \frac{L}{2}\right) = \beta \rightarrow \text{pentru stari pare} \\ \alpha \cdot \text{ctg}\left(\alpha \frac{L}{2}\right) = -\beta \rightarrow \text{pentru stari impare} \end{cases}$$

Cele 2 ecuații se rezolvă mai simplu prin metoda grafică rezultând apoi valorile energetice permise.

Obs3: În teorie există și cazul *gropii de potențial cu pereți sferici* și *Ecuația Schrödinger atemporală în coordonate sferice*. Nu se va intra în detalii cu aceste subiecte (*cei interesați pot consulta [6] p. 129-134*). Aici se vor folosi, mai târziu, doar rezultatele.

► **Ecuatia Schrödinger în 3 dimensiuni**

$$\hat{H}(x, y, z)[\Psi(\vec{r})] = E \cdot \Psi(\vec{r}) \quad (3.39)$$

$$\text{cu } \begin{cases} H(x, y, z) = H_x(x) + H_y(y) + H_z(z) \\ \Psi(x, y, z) = \Psi_x(x) \cdot \Psi_y(y) \cdot \Psi_z(z) \\ E = E_x + E_y + E_z \end{cases}$$

De exemplu Ecuatia Schrödinger pentru axa  $ox$  va fi asemănătoare cu relația (3.34):

$$\hat{H}(x)[\Psi_x(x)] = E_x \cdot \Psi_x(x) \quad (3.40)$$

$$\text{cu } \begin{cases} \hat{H}_x(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U_x(x) \rightarrow \text{asemanator cu (3.33)} \\ \Psi_x(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n\pi}{L_x} x\right) \rightarrow \text{asemanator cu (3.37)} \\ E_x = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} \rightarrow \text{asemanator cu (3.38)} \end{cases} \quad (3.41)$$

Similar și pentru celelalte 2 axe de coordonate.

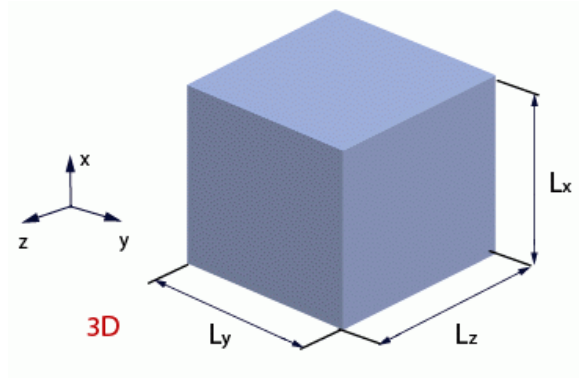
Obs: Dacă electronul se mișcă într-un cristal mișcarea acestuia va fi afectată de un potențial intern  $V(x, y, z)$  produs de aranjamentul periodic al atomilor în solidul cristalin. Interacția cu ceilalți electroni se neglijează. Pentru modelarea electronului în cristal se păstrează studiul de la modelul electronului liber, dar se va folosi masa efectivă ( $m^*$ ) în loc de  $m_0$  ( $e^-$  liber cu masa de repaus  $m_0 = e^-$  „legat” cu masa efectivă  $m^*$ ).

La structuri de tipul Quantum Dot (0D) s-a ajuns prin treceri succesive  $\underbrace{3D}_{Bulk} \rightarrow \underbrace{2D}_{\text{Quantum Well}} \rightarrow \underbrace{1D}_{\text{Quantum Wire}} \rightarrow \underbrace{0D}_{\text{Quantum Dot}}$  de fiecare dată impunându-se o nouă constrângere asupra libertății de mișcare a particulei.

Se vor analiza în continuare cele 4 situații separat, punând accentul pe discretizarea nivelelor energetice, lucru ce v-a fi folosit în discuțiile ulterioare ce privesc *densitățile de stări de energie*.

### 1) Cazul 3D (Bulk)

În acest practic nu se aplică nici o constrângere particulei (electronii sunt delocalizați). Cum lungimile paralelipipedului nu sunt de ordinul lungimii de undă De Broglie **(3.27)**, aici nu va exista cuantificare a energiei pe nici o direcție, după cum se va demonstra.



Ecuția Schrödinger atemporală va fi (se renunță la reprezentarea vectorială pentru simplitate):

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r) \right] \Psi(r) = E \cdot \Psi(r) \quad \text{(3.42)}$$

Conform relațiilor **(3.40)**, **(3.38)** și formei generale **(3.28)** adaptată cazului nostru ( $t=0$ ):

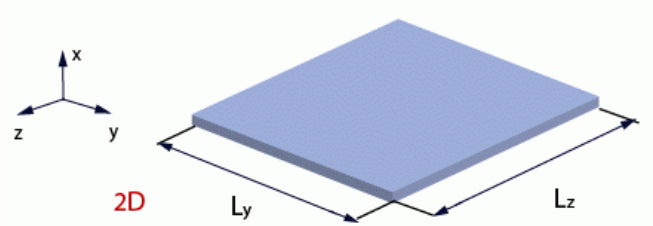
$$\begin{cases} \Psi_{3D}(x, y, z) = C \cdot e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = C \cdot e^{i(kr)} \\ E_{3D} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 p^2}{2m^*} \end{cases} \quad \text{(3.43)}$$

Obs1: spectrul de energie al particulei este continuu (este permisă orice valoare diferită de 0 a lui  $E$ )

Obs2: fiecare valoare a lui  $E$  este infinit degenerată (pentru o valoare a lui  $E$  există o infinitate de orientări ale lui  $\vec{k}$ )

## 2) Cazul 2D (Quantum Well) – gazul de electroni bidimensional

Principiul acestui caz a fost abordat și cu alte ocazii (p. 26, 88), stând la baza explicării multor fenomene. Pe direcția ox apare discretizarea nivelelor energetice



$$(L_x \approx \lambda_B \ll L_y, L_z) \quad \underline{\underline{(3.44)}}$$

Funcțiile de undă și valorile energie pe axe vor fi:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_{n_x}(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \rightarrow E_{n_x} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n_x \pi}{L_x}\right)^2, \quad n_x = 1, 2, 3, \dots \\ \Psi_y(y) = C_y \cdot e^{i(k_y y)} \quad \rightarrow E_y = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_y^2 \\ \Psi_z(z) = C_z \cdot e^{i(k_z z)} \quad \rightarrow E_z = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_z^2 \end{array} \right. \quad \underline{\underline{(3.45)}}$$

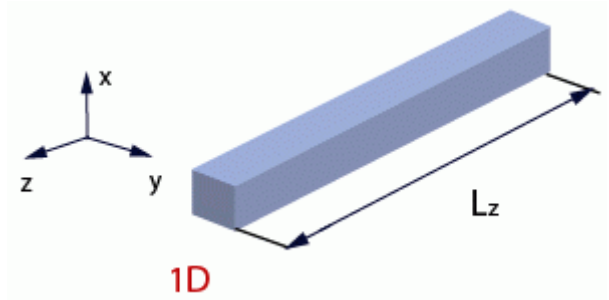
Valorile pentru întreg sistemul:

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Psi_{2D}(x, y, z) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \cdot C_y \cdot C_z \cdot \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \cdot e^{i(k_y y + k_z z)} \\ E_{2D} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ \left(\frac{n_x \pi}{L_x}\right)^2 + k_y^2 + k_z^2 \right] \end{array} \right. \quad \underline{\underline{(3.46)}}$$

### 3) Cazul 1D (Quantum Wire) – gazul de electroni unidimensional

Față de cazul anterior se adaugă constrângere și pe  $oy \Rightarrow$  electronul se va putea mișca liber doar pe axa  $oz$ . Energia se cuantifică pe  $ox$  și  $oy$ .

$$(L_x, L_y \approx \lambda_B \ll L_z)$$



Funcțiile de undă și valorile energie pe axe vor fi:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_{n_x}(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \rightarrow E_{n_x} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n_x \pi}{L_x}\right)^2, \quad n_x = 1, 2, 3, \dots \\ \Psi_{n_y}(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right) \rightarrow E_{n_y} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n_y \pi}{L_y}\right)^2, \quad n_y = 1, 2, 3, \dots \\ \Psi_z(z) = C_z \cdot e^{i(k_z z)} \quad \rightarrow E_z = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_z^2 \end{array} \right. \quad (3.47)$$

Valorile pentru întreg sistemul:

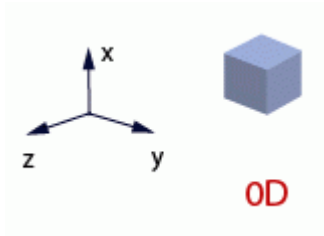
$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Psi_{1D}(x, y, z) = \sqrt{\frac{4}{L_x L_y}} \cdot C_z \cdot \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \cdot \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right) \cdot e^{i(k_z z)} \\ E_{1D} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ \left(\frac{n_x \pi}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y \pi}{L_y}\right)^2 + k_z^2 \right] \end{array} \right. \quad (3.48)$$



#### 4) Cazul 0D (Quantum Dot) – gazul de electroni zero dimensional

Acesta reprezintă cazul de interes. Electronului i se impun restricții pe toate cele 3 axe, energia cuantificându-se pe  $ox$ ,  $oy$ ,  $oz$ .

$$(L_x, L_y, L_z \approx \lambda_B)$$



Expresiile finale pentru funcția de undă și energie vor fi

$$\Rightarrow \begin{cases} \Psi_{0D}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \cdot \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \cdot \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right) \cdot \sin\left(\frac{n_z \pi}{L_z} z\right) \\ E_{0D} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ \left(\frac{n_x \pi}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y \pi}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z \pi}{L_z}\right)^2 \right] \end{cases} \quad (3.49)$$

Obs: Pentru cazul paralelipipedului dreptunghic, spectrul energetic este nedegenerat. Cu toate acestea în cazul particular al unei „cutii” cubice ( $L_x = L_y = L_z = L$ ):

$$\begin{cases} \Psi_{0D}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{V}} \cdot \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \cdot \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \cdot \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right) \\ E_{0D} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2, \quad \text{cu } n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \end{cases} \quad (3.50)$$

Singura stare nedegenerată este starea fundamentală pentru:

$$n_x = n_y = n_z = 1 \rightarrow n^2 = 3 \text{ și } E_1 = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{3\pi^2}{L^2}$$

Restul nivelelor sunt degenerate, aceeași stare putându-se obține din diverse combinații ale numerelor cuantice. De exemplu nivelul al doilea ( $n^2 = 6$ )  $E_2 = 2E_1$  este triplu degenerat:  $(n_x, n_y, n_z) = (2, 1, 1); (1, 2, 1); (1, 1, 2)$ . Existența degenerării este legată de simetria potențialului.

► **Calculul densităților stărilor energetice**

Acest paragraf aduce suport celor prezentate în *subcap. 3.3.2, p.52*

După cum s-a văzut în analiza stărilor energetice ale electronilor în cristal, energia depinde de vectorul de undă  $\vec{k}$  după expresia **(3.38)**. Și detaliat:

$$E_n = \frac{\hbar^2 |\vec{k}_n|^2}{2m^*} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \frac{k_x^2 \hbar^2}{2m_x^*} + \frac{k_y^2 \hbar^2}{2m_y^*} + \frac{k_z^2 \hbar^2}{2m_z^*}$$

$$|\vec{k}_n|^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$

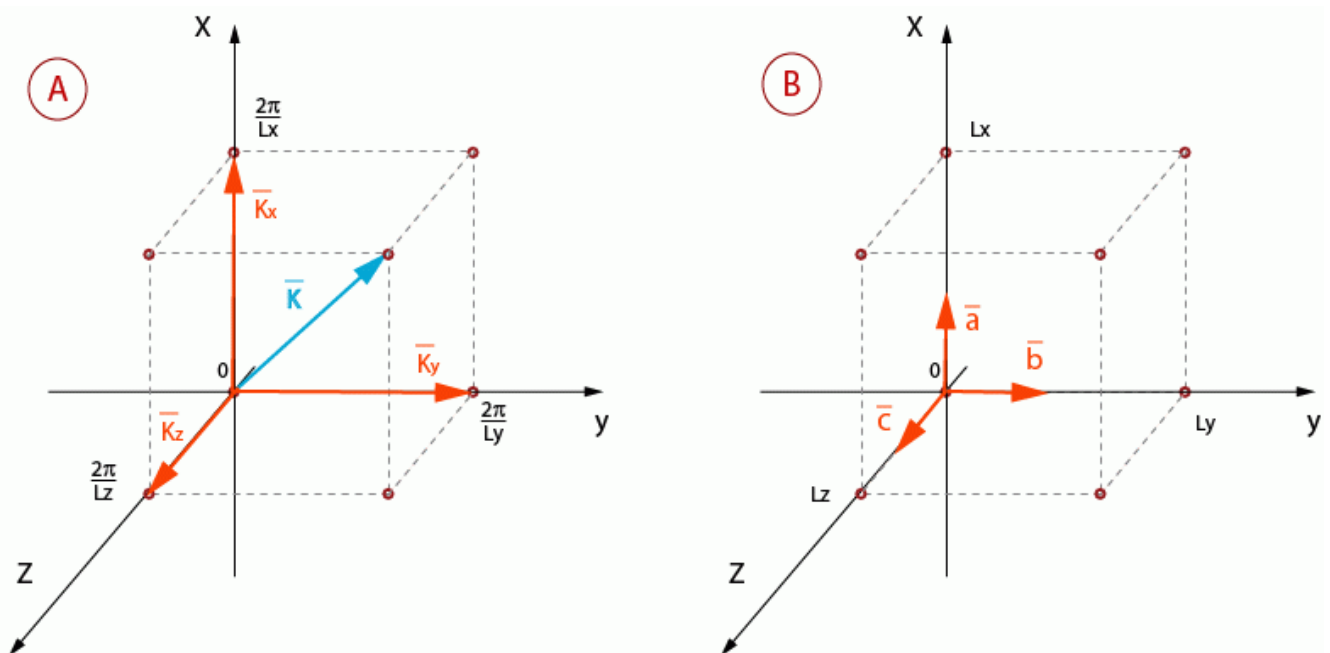
,pentru orice valoare a vectorului de poziție  $\vec{k}$  există un punct în spațiul  $\vec{K}$

Pentru simplificarea modelului se consideră că masa efectivă a electronului nu variază cu axele de coordonate ( $m_x^* = m_y^* = m_z^* = m^*$ ).

Din condițiile de periodicitate  $\Rightarrow$  că vectorii  $\vec{k}$  pot lua doar valori discrete, iar capetele lor vor fi situate numai pe nodurile unei rețele paralelipipedice, având metrica:

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x; k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y; k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z \text{ (v. Fig. 3.73 A)}$$

$L_x, L_y, L_z$  sunt dimensiunile cristalului considerat (v. Fig. 3.73 B)), fiind multiplii întregi ai constantelor rețelei directe (pentru multiplicitate 1 sunt chiar laturile celulei elementare)



**Fig. 3.73 – A) rețea inversa / B) rețea directă** (pentru înțelegerea completă v. și p.24, 25)

Datorită *relației de incertitudine a lui Heisenberg* ( $\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar$  sau  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ ) un electron va fi localizat la un moment dat într-un anumit volum -  $V_S$  (de exemplu volumul celulei elementare a rețelei inverse → Fig. 3.73 A)) și va avea o energie a cărei distribuții de valori posibile descrie tot un volum.

Astfel pentru fiecare **stare** se atribuie:

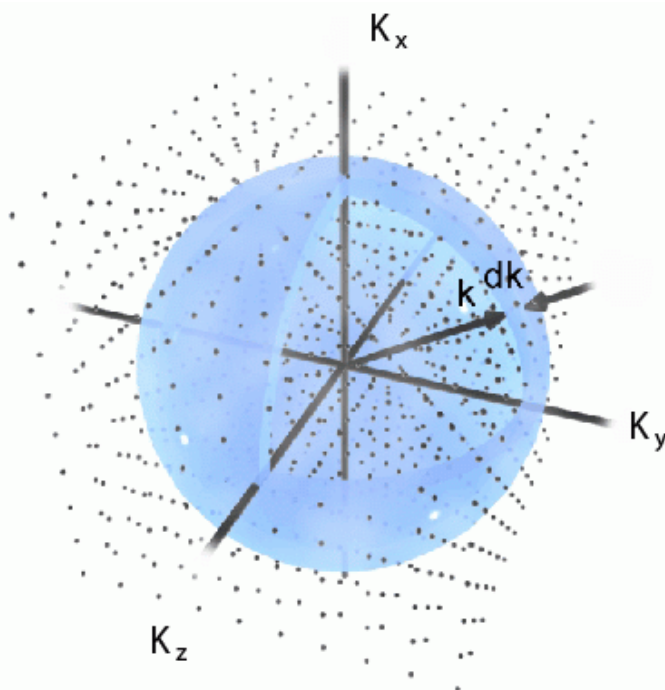
- un vector de undă:  $\vec{k}_n (\vec{k}_x, \vec{k}_y, \vec{k}_z)$

- o energie: 
$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ \left( \frac{2\pi}{L_x} n_x \right)^2 + \left( \frac{2\pi}{L_y} n_y \right)^2 + \left( \frac{2\pi}{L_z} n_z \right)^2 \right] \quad (3.51)$$

- un volum: 
$$V_S = \frac{2\pi}{L_x} \cdot \frac{2\pi}{L_y} \cdot \frac{2\pi}{L_z} = \frac{8\pi^3}{L_x L_y L_z} \quad (3.52)$$

(v. asemănarea cu (3.12), (3.13), p.25)

Energiile din (3.51) sunt evident cuantificate. Deci pentru o valoare a energiei fixată este foarte puțin probabil să existe o stare (combinație de  $n_x, n_y, n_z$ ) având exact această energie. Sau dacă se fixează un interval de energie ( $E \div E + dE$ ) se vor găsi mai multe stări a căror energie se găsește în acest interval. Numărul de stări, ce aparține intervalului precizat, pe unitatea de volum se numește **densitate de stări energetice**.



**Fig. 3.74** - Spațiul  $\vec{K}$

Reprezentare a spațiului  $\vec{K}$ ; fiecare vector de poziție  $\vec{k}_n$  este reprezentat prin punctul care-l determină. Fiecărui punct i se atribuie volumul  $V_S$  (3.52)

Este reprezentat și volumul de analiză  $dk$  căruia în spațiul energiilor îi corespunde  $dE$ .

**Numărul de stări permise este numărul acestor puncte conținute în coroana sferică de rază  $k$  și grosime  $dk$**

Există o corespondență directă între densitatea de stări din spațiul  $\vec{K}$  și cel din spațiul  $E$ .

Relația ce leagă energia de vectorul de undă **(3.38)** nu este altceva decât ecuația unei sfere de rază  $k$ , rezultă de aici că suprafețele de egală energie sunt suprafețe sferice. Pentru găsirea densității de stări se vor considera 2 astfel de sfere având razele  $k$  și respectiv  $(k + dk)$  ce corespund energiilor  $E$  și  $E + dE$  (Fig. 3.74). Volumul cuprins între aceste 2 sfere reprezintă spațiul de analiză și este:

$$V_k = 4\pi k^2 dk \quad \text{(3.53)}$$

Așadar pentru a afla numărul total de stări permise (puncte în Fig. 3.74) cuprins în zona considerată nu avem decât să împărțim volumul ei ( $V_k$ ) la volumul unei stări ( $V_s$ ).

$$dN_s = \frac{V_k}{V_s} = \frac{4\pi k^2 dk}{\frac{8\pi^3}{L_x L_y L_z}} = \frac{L_x L_y L_z}{2\pi^2} k^2 dk$$

Dacă introducem pe  $k^2$  din relația **(3.35)**, cu schimbările de rigoare va rezulta:

$$dN_s = 2 \cdot \frac{L_x L_y L_z}{2\pi^2} \cdot \underbrace{\frac{2m^* E}{\hbar^2}}_{k^2} \cdot \underbrace{\frac{(2m^*)^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \frac{1}{2} E^{-\frac{1}{2}} dE}_{dk} \quad \text{(3.54)}$$

S-a înmulțit cu 2 pentru a se lua în considerare și degenerarea de spin (aceeași stare energetică poate fi ocupată în același timp de 2 electroni cu spin opus - **Principiu Pauli**)

*Densitatea stărilor energetice energie va fi:*

$$\rho(E) = \frac{dN_s}{dE}$$

Uzual se folosește și altă formă raportată la volum:

$$\rho(E) = \frac{1}{L_x L_y L_z} \frac{dN_s}{dE}$$

După efectuarea calculelor *densitatea stărilor energetice pe unitatea de volum* va fi:

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad \text{(3.55)}$$

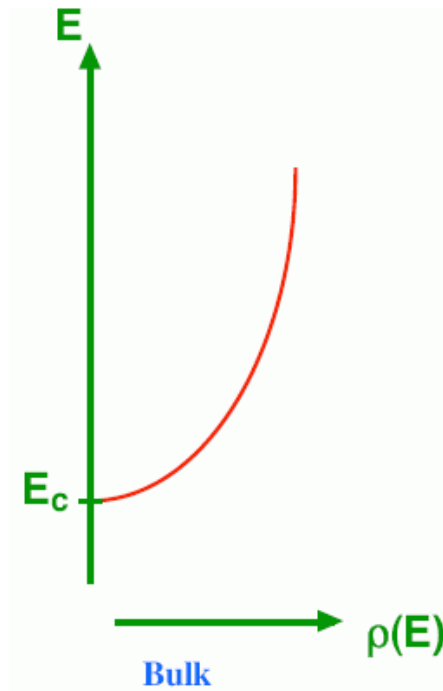
### 1) Cazul 3D (Bulk)

Calcululele sunt foarte asemănătoare cu cele prezentate în urmă. Trebuie făcute doar câteva precizări:

- în materialele masive energia nu se cuantifică ( $L_x, L_y, L_z$  nu sunt de ordinul lungimii de undă De Broglie)

- energia totală va fi egală cu o energie cinetică  $E$  minus potențialul intern al rețelei cristaline  $U(\vec{r}) = U(x, y, z)$ , care pentru electron este chiar limita superioară a benzii de conducție ( $U(\vec{r}) = E_c$ ). Se va face, deci, o modificare față de formula **(3.55)** și anume:  $E \rightarrow (E - E_c)$ :

$$\rho_{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_c)^{\frac{1}{2}} \quad \text{3.56}$$



**Fig. 3.75** – Densitatea stărilor energetice pentru materialele masive (Bulk)

Sunt permise toate valorile de energie

Obs: Dacă se calculează  $\rho_{3D}(E)$  pentru gol, energia potențială „văzută” de acesta va fi  $E_v$ . Acest caz este mai dificil întrucât intră în discuție 2 tipuri de purtători: goluri grele și ușoare.

## 2) Cazul 2D (Quantum Well)

Spre deosebire de cazul 3D aici starea de energie va ocupa o suprafață:

$$S_S = \frac{2\pi}{L_y} \cdot \frac{2\pi}{L_z}$$

, definită de vectorii de undă  $(\vec{k}_y, \vec{k}_z)$ .

Corespunzător spre analiză se va considera sectorul circular (v. stânga):

$$S_k = 2\pi k dk$$

Energia va fi:  $E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ \left( \frac{2\pi}{L_x} n_x \right)^2 + k_y^2 + k_z^2 \right] = E_{n_x} + E_y + E_z$ , conform notațiilor din **(3.45)**.

Vectorul de undă ce va defini aria de interes  $S_k$  va fi  $|k|^2 = k_y^2 + k_z^2 \Rightarrow k = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} \sqrt{E - E_{n_x}}}$

Numărul de stări permise va fi:

$$dN_S = \frac{S_k}{S_S} = \frac{2\pi k dk}{\frac{4\pi^2}{L_y L_z}} = \frac{L_y L_z}{2\pi} k dk$$

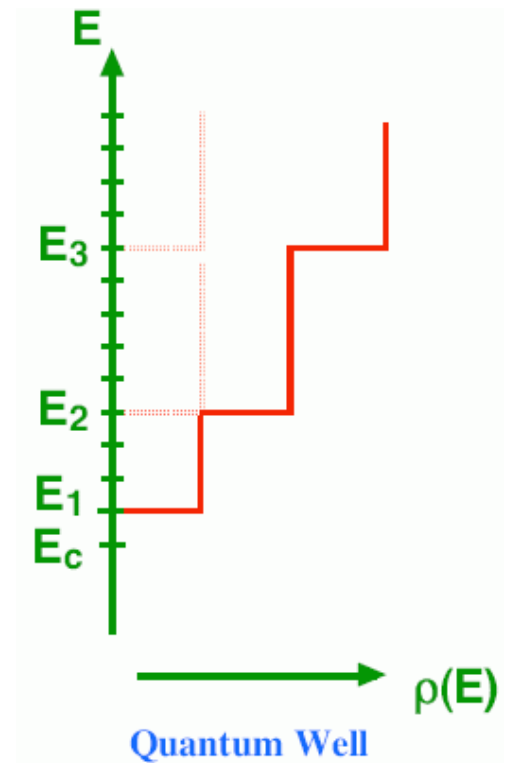
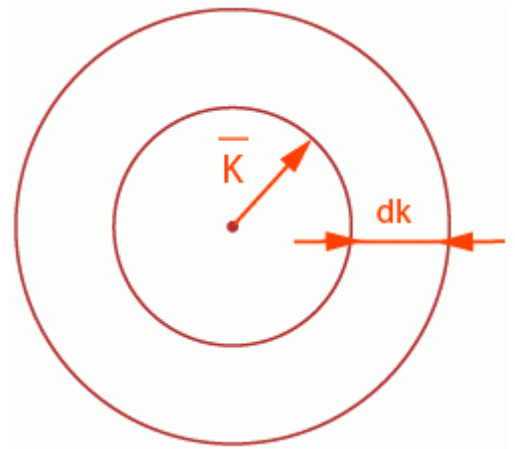
Se introduc expresiile pentru  $k$  și  $dk$ , se înlocuiește  $(E - E_{n_x}) \rightarrow (E - E_C - E_{n_x})$  similar cazului precedent, se înmulțește cu 2 (Principiul lui Pauli), se împarte la volumul total  $V_t = L_x L_y L_z$ .

În final *densitatea stărilor energetice pe unitatea de volum* va fi:

$$\rho_{2D}(E) = \frac{m^*}{\pi L_x \hbar^2} \sum_{n_x} \Theta(E - E_C - E_{n_x}) \quad \text{(3.56b)}$$

unde  $\Theta$  este funcția treaptă unitate.

În dreapta este reprezentat graficul pentru această situație.



**Fig. 3.76** – Densitatea stărilor energetice pentru gropile cuantice

### 3) Cazul 1D (Quantum Wire)

Acum o stare va ocupa o lungime:  $L_S = \frac{2\pi}{L_z}$

Se va analiza lungimea:  $L_k = dk$

Energia va fi:  $E = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ \left( \frac{n_x \pi}{L_x} \right)^2 + \left( \frac{n_y \pi}{L_y} \right)^2 \right]}_{E_{n_x n_y}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m^*} k_z^2}_{E_z}$  conform notațiilor de la **(3.47)**

Vectorul de undă ce va defini lungimea de interes  $L_k$  va fi:  $|k|^2 = k_z^2 \Rightarrow k = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} \sqrt{E - E_{n_x}}}$

$$dN_S = \frac{L_k}{L_S} = \frac{dk}{\frac{2\pi}{L_z}} = \frac{L_z}{2\pi} dk$$

Se fac operații similare celor de la cazul precedent. În final rezultă:

$$\rho_{1D}(E) = \frac{1}{\pi L_x L_y} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}} \sum_{n_x, n_y} (E - E_C - E_{n_x, n_y})^{\frac{1}{2}} \quad \text{(3.57)}$$

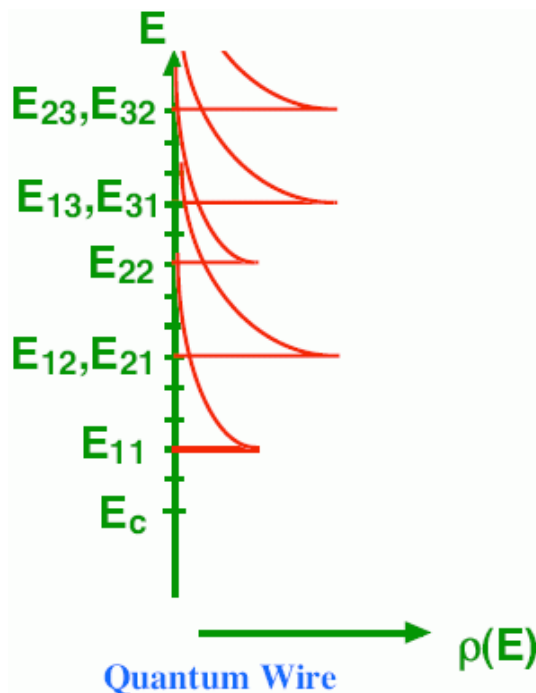


Fig. 3.77 – Densitatea stărilor energetice pentru firele cuantice

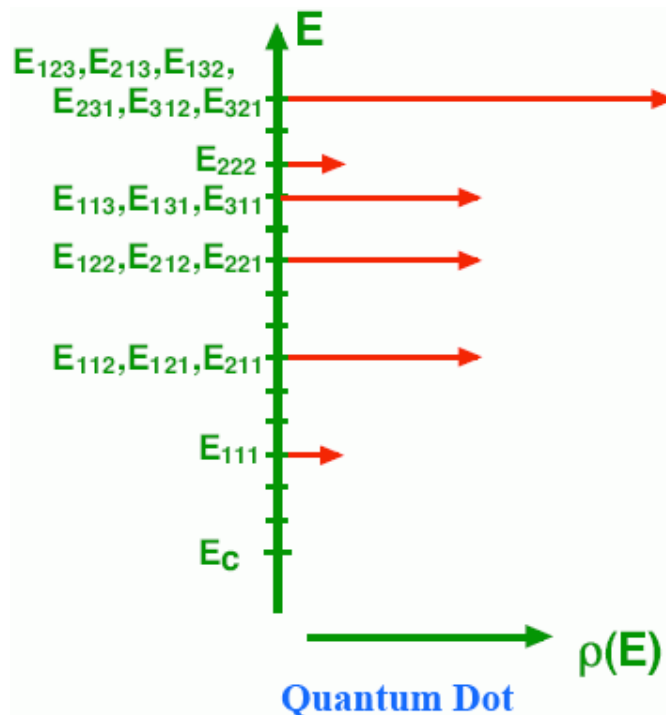
#### 4) Cazul 0D (Quantum Dot)

Energia va fi cea din relația **(3.49)**:

$$E_{0D} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ \left( \frac{n_x \pi}{L_x} \right)^2 + \left( \frac{n_y \pi}{L_y} \right)^2 + \left( \frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2 \right]$$

În acest caz densitatea de stări energetice pe unitatea de volum al unui nanocristal, este alcătuită din funcții delta:

$$\rho_{0D}(E) = \frac{2}{L_x L_y L_z} \sum_{n_x n_y n_z} \delta(E - E_C - E_{n_x n_y n_z}) \quad \text{(3.57b)}$$



**Fig. 3.78** – Densitatea stărilor energetice pentru nanocristalele semiconductoare

Se observă energia complet discretă.

S-au reprezentat și stările degenerate. După cum am menționat și într-o observație trecută (p. 97) degenerare apare doar în cazul cubului, nu și în cazul paralelipipedului dreptunghic.

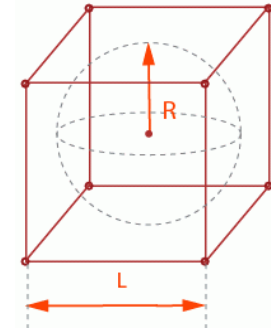
Degenerarea maximă este 6.



### 3.4.2. Cazul particular al nanocristalelor fabricate din CdS

#### ► Nivele energetice în aproximarea cubică, sferică a nanocristalelor

Scopul acestor calcule este de a vedea în ce măsură se pot aproxima nanocristalele sferice (formă uzuală) cu cele cubice (mult mai ușor de „prelucrat” matematic), din punct de vedere al energiei.  
(se studiază cazul sferei înscrise în cub  $\rightarrow L = 2R$ )



Pentru calculul valorilor nivelelor energetice în cele 2 cazuri se vor folosi formulele:

Pentru cub:

$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} \quad \text{(3.58)}$$

Pentru sferă:

$$E_{n,l} = b_{n,l}^2 \frac{\hbar^2}{2m^* R^2} \quad \text{(3.59)}$$

#### Observații:

- în ambele cazuri „pereții” sunt „impermeabili”; purtătorii de sarcină vor fi confinați în volumele respective
- în formula finală pentru cub **(3.58)** se va înlocui  $L \rightarrow 2R$ , pentru a avea o singură variabilă
- $b_{n,l}$  sunt zerourile funcției Bessel de ordinul 1 (tabelate)
- constantele pentru CdS sunt extrase din *Tabelul 3.2*, și anume  $m_e^* = 0.22m_0$  (Wurzită). Se vor face calcule doar pentru electroni; pentru goluri rezultatele fiind similare, singura diferență fiind în ceea ce privește masa efectivă. Se preferă tratarea cazului în care CdS cristalizează Wurzită, fiind mai des întâlnit.

- **Atenție** la unitățile de măsură:  $[h]_{SI} = J \cdot s$ ,  $[m]_{SI} = Kg$ ,  $[R]_{SI} = m$ , iar  $1J = \frac{1Kg \cdot 1m^2}{1s^2}$ .

Rezultatul este așa cum ne-am așteptat în Joule, doar că această unitate este prea mare. La nivel atomic se folosește electron-voltul (v. glosar), deci în final se va împărți cu  $1.6 \cdot 10^{-19}$ .

- dacă se alege referința nivelul maxim al benzii de valență ( $E_V$ ) în cadrul formulelor **(3.58)**, **(3.59)** se adaugă lărgimea benzii interzise ( $E_g = 2.5eV$  pentru CdS)

După ce se efectuează calculele rezultă formulele finale care vor fi folosite, pentru a compara cele 2 cazuri:

Pentru cub:

$$E_n = \frac{n^2}{R^2} 0.4263 \cdot 10^{-18} eV \quad \underline{\underline{(3.60)}}$$

Pentru sferă:

$$E_{n,l} = \frac{b_{n,l}^2}{R^2} 0.1718 \cdot 10^{-18} eV \quad \underline{\underline{(3.61)}}$$

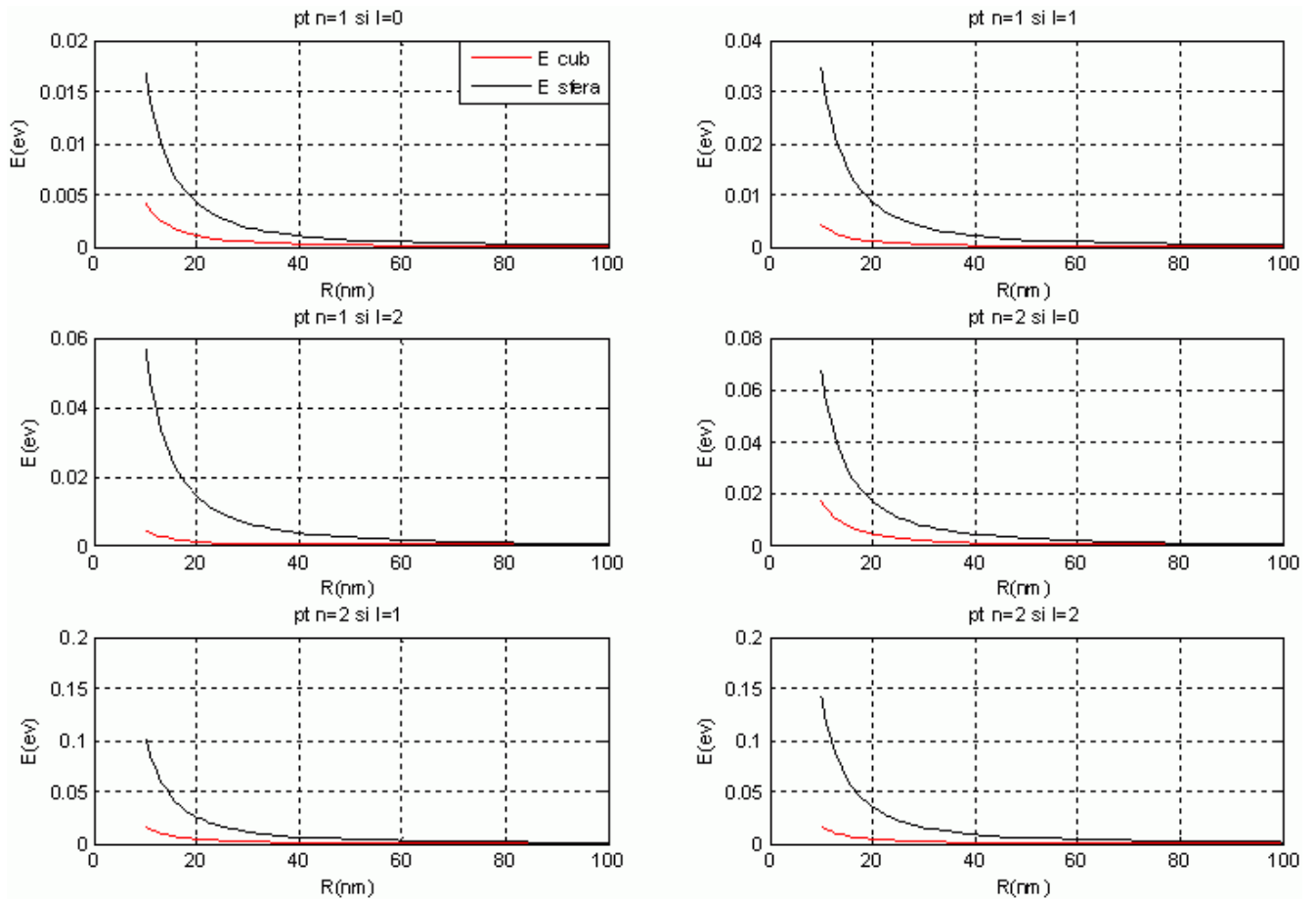
În tabelul de jos se dau primele 6 valori ale nivelelor energetice pentru o rază de 1nm:

**Tabel 3.5**

Numărul cuantic principal ( $n$ )	Numărul cuantic orbital ( $l$ )	Starea	Zerourile funcției Bessel ( $b_{n,l}$ )	Nivele energetice pentru cub $E_n$ (eV)	Nivele energetice pentru sferă $E_{n,l}$ (eV)
1	0	1s	3.1416	0.4263	1.6958
1	1	1p	4.4934	0.4263	3.4687
1	2	1d	5.7635	0.4263	5.7068
2	0	2s	6.2832	1.7054	6.7824
2	1	2p	7.7253	1.7054	10.2530
2	2	2d	9.0950	1.7054	14.2111

La prima vedere aproximația (sferei cu un cub circumscris sferei) din punct de vedere al nivelelor energetice nu este viabilă: în primul rând pentru faptul că în cazul sferei degenerarea este mai mare și pentru diferențele mari de valori. Cu toate acestea calculul a fost făcut pentru o rază de 1 nm, dimensiune destul de greu de obținut tehnologic. Pentru dimensiuni uzuale ( $>10nm$ ), diferențele încep să fie rezonabile.

Pentru a vedea exact în ce condiții se poate utiliza această aproximație se apelează la programul Matlab v.7.0.1. Se reprezintă grafic evoluția nivelelor energetice pentru cele 6 cazuri și o rază  $R \in (10 \div 100)nm$ . Pasul considerat este de 1nm. (programul este redat la **Anexa 1**).



**Fig. 3.79** - grafice realizate în Matlab reprezentând nivele energetice în aproximație cub/sferă

Din grafice se observă că pentru  $R > 40nm$  se poate face aproximația. Rezultatul este oarecum satisfăcător pentru un model teoretic și o analiză calitativă. În practică, însă, unde este nevoie de o precizie mult mai mare (fiecare nanometru modificând substanțial proprietățile) de obicei nu se utilizează astfel de aproximații, folosindu-se modelul sferic.

Dacă am vrea să știm ce latura trebuie să aibă cubul ce aproximează exact o anumită sferă din punct de vedere al nivelelor energetice, nu avem decât să egalăm formulele **(3.58)** și **(3.59)**:

$$n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} = b_{n,l}^2 \frac{\hbar^2}{2m^* R^2} \Rightarrow L = \frac{n\pi}{b_{n,l}} R \quad \text{(3.62)}$$

Obs: pentru starea fundamentală ( $n=1, l=0$ ), cubul echivalent reprezintă o pătrime decât cubul circumscris considerat inițial.

► Modelarea excitonului. Ecuația Brus.

Despre exciton (perechea electron-gol) s-a vorbit deja (p. 18-21). Aici vom prezentat conceptele care ajută la modelarea matematică a acestuia.

Din **(3.5)**, cu ajutorul datelor din *Tabelul 3.2* ( $\frac{m_e^*}{m_0} = 0.22, \frac{m_g^*}{m_0} = 0.70, \epsilon_r = 5.3$  –

constanta dielectrică relativă la frecvențe înalte este mare, ceea ce înseamnă ecranare bună a interacțiilor Coulomb) și **(3.2)** – raza Bohr a Hidrogenului - se poate calcula raza Bohr efectivă a excitonului:

$$a_B = \frac{\hbar^2}{m_{ext}^*} \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}{e^2} = \epsilon_r \frac{m_0}{m_{ext}^*} r_1 \approx 17 \text{ \AA} \quad \text{(3.63)}$$

$$\frac{m_0}{m_{ext}^*} = \frac{m_0}{m_e^*} + \frac{m_0}{m_g^*} = \frac{1}{0.22} + \frac{1}{0.70} = 5.97 \quad \text{deci} \quad \frac{m_{ext}^*}{m_0} = 0.17$$

Ecuația Schrödinger își va păstra forma generală din **(3.34)** -  $\hat{H}[\Psi(r)] = E \cdot \Psi(r)$  - intervenind modificările:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\Delta}_{\text{electron}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_g^*}\Delta}_{\text{gol}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon(\vec{r}_e - \vec{r}_g)}}_{\text{forțe Coulomb}} + \underbrace{U(\vec{r}_e, \vec{r}_g)}_{\text{retea cristalină}} \quad \text{(3.64)}$$

$$\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_g) = N(1 - \alpha |\vec{r}_e - \vec{r}_g|) \cdot j_0\left(\frac{\pi r_e}{R}\right) \cdot j_0\left(\frac{\pi r_g}{R}\right) \quad \text{(3.65)}$$

- $\vec{r}_e, \vec{r}_g$  - vectorii de poziție ce definesc electronul și golul
- $N$  - constantă de normare
- $j_0(\rho)$  - funcția Bessel sferică de ordinul 0 ( $j_0(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho}$ )
- $\alpha = \frac{0.498}{a_B}$

**Obs:** expresia **(3.65)** este o funcție de undă asimptotică a nivelului de energie minimă într-o structură sferică

În ceea ce privește energia, primul model a fost propus de L. Brus în 1984 [8]. Se oferea o relație intuitivă pentru energia necesară unei tranziții minime (1s-1s), folosindu-se aproximația masei efective și o tratare asemănătoare cu cea din cazul materialelor masive, adaptată pentru cazul dimensiunilor mici. Fenomenele care puteau complica calculele (rearanjarea structurală datorită dimensiunii reduse sau contribuția trapelor de la suprafață) nu s-au luat în calcul. S-a lucrat în aproximarea sferică, cu pereți impenetrabili. Deși aproximația masei efective nu este validă pentru dimensiuni foarte mici ale structurilor, formula ce este prezentată în continuare a fost folosită de multe ori pentru evidențierea efectului de confinare cuantică:

$$E = E_g + \underbrace{\left(\frac{h^2}{8m_{ext}^*}\right) \frac{1}{R^2}}_{\text{confinare cuantica}} - \underbrace{\left(\frac{1.82e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}\right) \frac{1}{R}}_{\text{interacții Coulomb}} - 0.248E_{R_y}^* \quad (3.66)$$

Primul termen ( $E_g$ ) reprezintă lărgimea benzii interzise a materialului masiv.

Al doilea termen se datorează confinării cuantice a excitonului în quantum dot, iar cel de al treilea, perturbațiilor ce rezultă din interacțiunile Coulomb electron-gol.

Termenul final este o energie remanentă datorată efectului excitonic.

$E_{R_y}^*$  - Rydberg efectiv, este energia celei mai joase stări legate a excitonului:

$$E_{R_y}^* = \frac{m_{ext}^* e^2}{4h^2 (\epsilon_0 \epsilon_r)^2} = \frac{m_{ext}^*}{m_0 \epsilon_r^2} R_y \quad (3.67)$$

$$\text{iar } |R_y| = 13.6eV \rightarrow |E_{R_y}^*| = 0.0823eV \text{ pentru CdS (W)}$$

(vezi asemănarea cu **(3.3)**, p. 10 pentru n=1)

Observații:

- pentru dimensiuni mari  $E \simeq E_g$

- pentru cazul CdS ecuația **(3.66)** devine:

$$E(eV) = 2.5 + \frac{2.210 \cdot 10^{-18}}{R^2} - \frac{0.495 \cdot 10^{-9}}{R} - 0.002$$

Dacă se consideră  $R = 1nm \Rightarrow E \simeq 4.2eV$

Pentru  $E_{R_y}^*$  se ia de obicei valoarea în modul (lucru nu neapărat corect, dacă nu se precizează referința) și atunci ultimul termen se scade (oricum e foarte mic și nu contează).

Calculul confirmă fenomenul „Blue Shift” **(3.3.3)**, datorat confinării cuantice. Pentru o rază din ce în ce mai mică, banda interzisă va crește mai mult.

## **Bibliografie:**

- [1] M. Drăgulescu, A. Manea, „*Materiale pentru electrotehnică. Volumul 1 și 2*”, Ed. Matrix Rom, București – 2002
- [2] Dambarudhar Mohanta, „*Synthesis of semiconductor quantum dots on polymer matrix and application in nonlinear optics/electronics*”
- [3] V. Dolocan, “*Structuri cuantice cu semiconductor*”, Ed. Universității din București - 1997
- [4] Corneliu Moțoc, „*Fizica solidului*”, Ed. Didactică și Pedagogică – 1968
- [5] Note de curs “*Fizică cuantică*”, E. Niculescu, an 2, sem. 2, UPB 2002
- [6] Ecaterina C. Niculescu, Mihail Cristea, „*Mecanică Cuantică – Probleme rezolvate*”, Editura MatrixRom, București - 2002
- [7] Günter Schmid, „*Nanoparticles: From Theory to Application*”, Wiley-VCH - 2004
- [8] L. E. Brus, “*Electron-electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State*” J. Chem. Phys. 80, 4403 (1984)

## 4. Aplicații

### 4.1. Aplicații bazate pe fenomene de transport al electronilor în QD

#### 4.1.2. Tranzistorul cu un electron (SET – Single Electron Transistor)

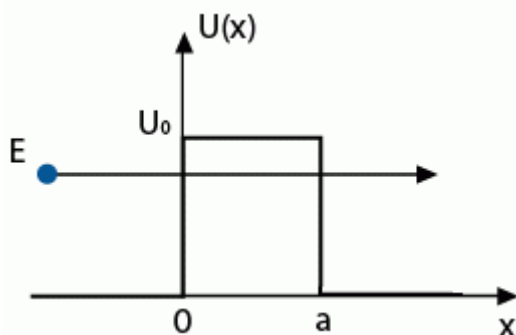
Quantum Dot-urile ce se folosesc în astfel de aplicații sunt cu precădere cele „legate” de un substrat (metodele de sinteză de la **3.2.3.b**, **3.2.4**) și aceasta din necesitatea realizării contactelor cu exteriorul. În principiu un **tranzistor cu un electron** este orice nanodot (Fig. 3.34 – cazul uzual) care în anumite condiții se lasă tunelat de un singur electron. Componenta este abia în faza experimentală, până acum nefiind realizări notabile în ceea ce privește proiectări de circuite complicate care să le folosească. Electronica bazată pe un singur electron („**Single Electronics**”) este abia la început. Sunt foarte multe fenomene, ce guvernează aceste structuri, majoritatea împrumutate și din zona fizicii cuantice. Cercetătorii încă studiază moduri diverse de a controla și folosi proprietățile remarcabile ale acestor „atomi artificiali”. Se încearcă să se înlăture cât mai mult fenomenele aleatorii specifice sistemelor mici.

Se va descrie în continuare un concept important pentru analiza ce va urma întrucât el stă la baza fenomenelor de transport în sisteme microscopice:

#### ► Efectul tunel

Conform mecanicii *clasice* o particulă de energie  $E$ , incidentă pe o barieră de potențial de valoare  $U_0$ , se va reflecta dacă  $E < U_0$  și va fi transmisă pentru  $E > U_0$ .

În tratarea *cuantică* există o probabilitate ne nulă ca o particulă cu  $E < U_0$  să depășească bariera de potențial, probabilitate cu atât mai mare cu cât masa ( $m_e$ ) a particulei, lățimea barierei ( $a$ ) și diferența ( $U_0 - E$ ) sunt mai mici (Fig. 4.1).



**Fig. 4.1** - Efectul tunel

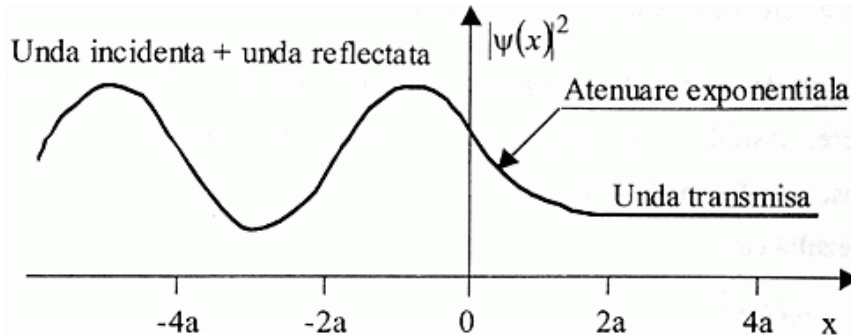
Pentru explicarea efectului tunel se face apel din nou la modelul „gropii de potențial”. Un QD se comportă identic cu acesta dacă se consideră interacțiunile pe o singură axă.

$E$  – energia electronului incident

$U_0$  – înălțimea barierei de potențial

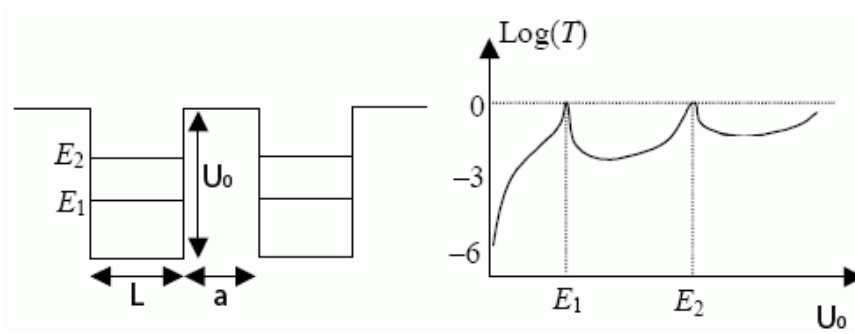
$a$  – lățimea barierei

Acest fenomen cunoscut sub numele de „**efect tunel**” poate fi explicat prin faptul că funcția de undă asociată particulei nu se anulează în zona barierei, ci se atenuează în cele mai multe situații de o manieră exponențială după cum se poate observa din Fig. 4.2



**Fig. 4.2** – Atenuarea undei în cadrul efectului tunel

Un caz aparte îl reprezintă **tunelarea rezonantă** care este un efect tunel între nivelele energetice ale unor gropi de potențial consecutive.



**Fig. 4.3** – Tunelare rezonantă stânga – structură rezonantă.

dreapta – transmitanța în funcție de energie. Curba de transmisie are valori mari doar dacă am cel puțin 2 gropi de potențial ( $L$ ) separate printr-o barieră îngustă ( $a$ )

Tunelarea va avea loc doar pentru anumite energii ale electronului (în cazul de față  $E_1, E_2$ ). În aceste condiții transmitanța e maximă ( $T = 1$ ), iar lățimea barierei de potențial trebuie să verifice relația:  $a = n \frac{\lambda_B}{2}$  (multiplu de semilungimi de undă De Broglie). Este chiar condiția de formare a undelor staționare, ceea ce susține formarea nivelelor energetice permise în gropile de potențial.

Trecerea electronilor printr-o structură rezonantă de tipul celei din figura 4.3, la energiile corespunzătoare stărilor staționare din groapă, reprezintă **tunelarea rezonantă**.

Dacă se aplică diferență de potențial, tunelarea va avea loc mai ușor datorită înclinării benzilor energetice (Fig. 3.21 – p.28)

Obs: trecerea particulei prin bariera de potențial nu este însoțită de pierdere de energie; particula străbate bariera cu energia constantă  $E$ .



Revenim acum la prezentarea propriu-zisă cu enumerarea **avantajelor** ce fac *quantum dot-urile aproape ideale în studiul fenomenelor de transport*:

- în primul rând sunt realizabile în laboratoare și sunt destul de mici pentru a se supune legilor fizicii cuantice.

- control ridicat asupra dimensiunii și formei.

- studierea unor proprietăți ale QD-urilor prin analiza unor structuri exterioare lor, cum ar fi *contactele cuantice*.

- control asupra numărului de purtători de sarcină implicați, ajungându-se până la performanța de a studia contribuția unui singur electron.

- varierea proprietăților prin aplicarea unei tensiuni, unui câmp magnetic sau electric, toate ușor controlabile.

- spre deosebire de sistemele macroscopice, aici, datorită dimensiunilor foarte mici, distanța parcursă în care electronul își va păstra coerența fazei este mai mare sau comparabilă cu mărimea quantum dot-ului. Se pot studia astfel fenomene noi: de exemplu conductanța este caracterizată de o coerență cuantică.

- în final simpla observare a fenomenelor, aduce o serie de beneficii în înțelegerea structurilor atomice. Multe din proprietățile nanostructurilor erau intuite mai întâi prin analogie cu atomii, apoi erau testate dacă sunt valabile sau nu în cazul respectiv. Același lucru se poate face și în sens invers. Caracteristici noi observate pe quantum dot-uri, în anumite condiții se pot generaliza și pentru sistemele atomice și moleculare.

În cadrul analizelor putem avea 2 categorii de nanoparticule:

→ sisteme deschise („**open dots**”) – legătura cu exteriorul este puternică și dinamica electronilor nu este afectată de joncțiune, corespunzător unei comportări clasice.

→ sisteme închise („**closed dots**”) – cazul de interes:

- legătura cu exteriorul este slabă, conducția apărând datorită fenomenului de tunelare al electronilor prin *contactele cuantice* ce se comportă ca niște bariere, izolând QD-ul total în anumite condiții.

- interacția electron-electron joacă un rol important.

- sarcina este cuantizată.

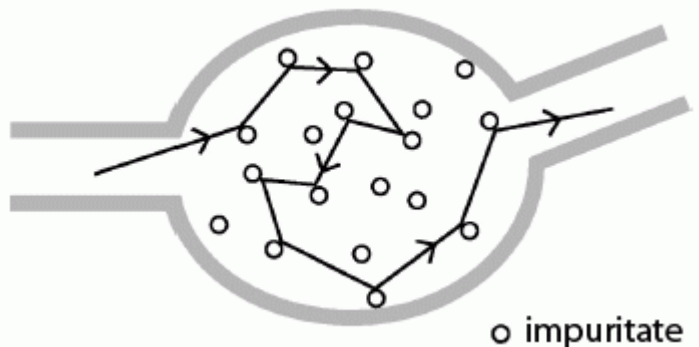
- fenomenele de transport sunt controlate de *blocarea Coulomb*, fapt ce conduce la vârfuri ale conducției.

Analizând comportarea unui electron la echilibru, într-un material semiconductor, se poate observa o mișcare haotică a acestuia, datorită agitației termice (pentru  $T > 0K$ ); la acesta se adaugă și eventualele defecte sau impurități prezente într-o structură cristalină reală, ce produc împrăștieri ale purtătorilor de sarcină reducându-le mobilitatea.

Se poate vorbi de 3 regimuri de transport ale electronilor:

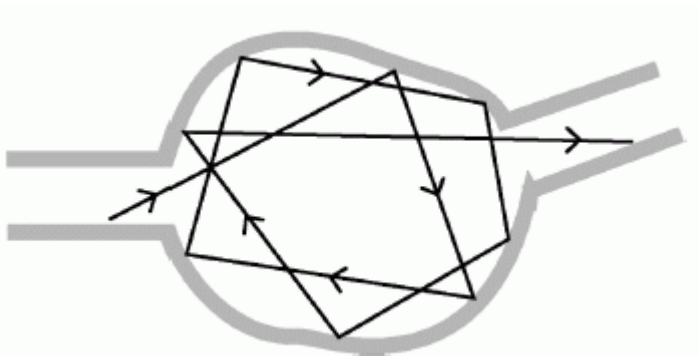
### 1) Regimul de difuziune

În acest caz lungimea medie parcursă de electron fără a se ciocni cu altă particulă sau impurități este mult mai mică decât dimensiunea quantum dot-ului, predominând împrăștieria pe impurități.



### 2) Regim balistic

Fenomenele de transport sunt dominate de împrăștierile datorită ciocnirilor cu rețeaua cristalină, în acest caz neexistând impurități. Electronii balistici vor parcurge distanțe mai mari decât dimensiunea Qd-ului până când îl



vor părăsi pe acesta, fiind caracterizați de o mobilitate semnificativă. Este practic un regim ideal pentru semiconductorul masiv, dar într-o oarecare aproximare și pentru nanostructuri destul de mici, se poate considera ca model, fiind folosit de majoritatea cercetătorilor.

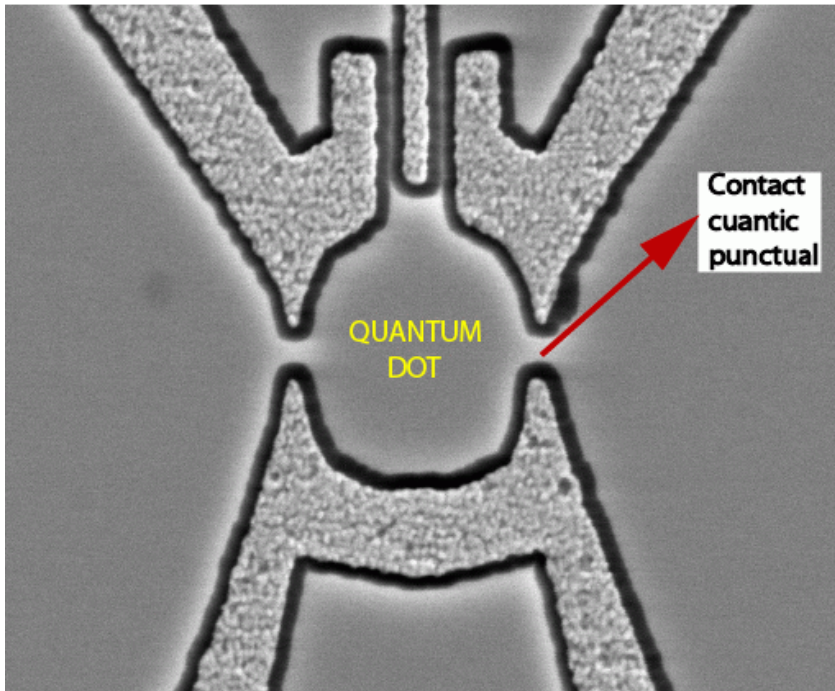
### 3) Regimul cuasi-balistic

Este situat între cele 2 regimuri amintite, constituind cel mai frecvent caz real. Impuritățile, deși reduse la număr, există și contribuie la dinamica fenomenelor. Distanța medie parcursă de un electron față de o ciocnire cu altă particulă este comparabilă cu dimensiunea nanostructurii.

Revenind la cazul de interes (*regimul balistic*) voi prezenta în continuare exemplul tipic al conductorului balistic: **contactul cuantic punctual**, noțiune cheie pentru înțelegerea **blocării Coulomb**, fenomen ce stă la baza obținerii tranzistorului cu un singur electron.

### ► Contactul cuantic punctual. Cuantizarea conductanței.

Cum s-a menționat și mai devreme **contactele cuantice punctuale** fac legătura între quantum dot-ul propriu-zis și mediul extern, fiind singurul loc pe unde pot intra și ieși electronii (Fig. 4.4). Controlând proprietățile acestor zone, se obține controlul asupra fenomenelor de transport ce au loc în nanodot-uri.



**Fig. 4.4** - Contact cuantic punctual

Explicarea teoretică se va face pe un quantum dot lateral.

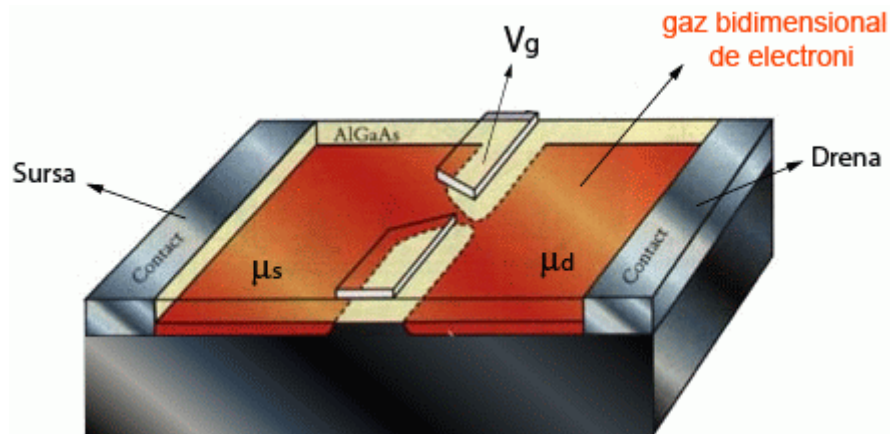
La prima vedere denumirea de contact punctual pare nepotrivită deoarece, în fapt nu este decât un spațiu gol. Nu este vorba de un contact în sensul în care am fost obișnuiți (e.g. „*contact ohmic*” – v glosar). Totuși datorită proprietăților speciale pe care le prezintă, a primit această denumire sugestivă.

La mijloc între cele 2 contacte cuantice, se formează quantum dot-ul.

Cel mai simplu și natural mod de a studia proprietățile de transport într-un quantum dot este să îl cuplăm la 2 conductori (denumiți *sursă* și *drenă*) și apoi să trecem prin el curent electric.

Obs: Conectarea cu sursa și drena nu este făcută în mod direct, întrucât de multe ori simplele „fire” de legătură pot fi comparabile cu dimensiunea structurii, ca să nu mai vorbim de faptul că este imposibil să ajungem în mod direct la nanodot, acesta fiind „îngropat” în substrat (vezi explicațiile suplimentare de la **3.2.4** și figurile 3.34, 3.35).

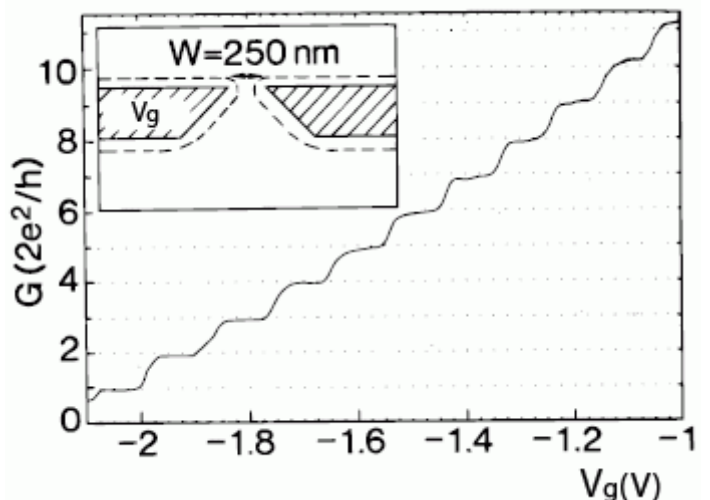
Să înțelegem mai întâi fenomenele ce au loc la nivelul unui contact cuantic. În Figura 4.5 cu portocaliu a fost reprezentat gazul de electroni bidimensional. Putem obliga purtătorii de sarcină să se deplaseze de la stânga la dreapta prin aplicarea unei tensiuni  $U_{SD} = \mu_S - \mu_D$ . Acest lucru se obține simplu, cu ajutorul a 2 rezervoare de electroni la potențiale chimice diferite  $\mu_S = \mu_D + \delta\mu$  și  $\mu_D$ . Va lua naștere astfel un curent electric ce traversează contactul cuantic.



**Fig. 4.5** - Montaj experimental pentru studiul fenomenelor de transport

Experiența arată că mărind voltajul porții ( $|V_g|$ ), lățimea contactelor punctuale se va micșora, ceea ce va duce la diminuarea curentului electric. Chiar dacă voltajul se va modifica gradual curentul va scădea în trepte, datorită cuantizării sarcinii (Fig. 4.6).

Acest fenomen remarcabil va duce la cuantizarea conductanței ( $G_i = \frac{I}{U}$ ), cu o rație de  $\frac{2e^2}{h} \approx 13(K\Omega)^{-1}$ . Conductanța totală va fi de forma  $G = NG_i$ , unde  $N$  este numărul de stări permise. Trebuie menționat că o astfel de structură se comportă ca un filtru pentru electroni, lăsându-i să treacă doar pe aceia care au energia egală cu un nivel permis al quantum dot-ului (*tunelare rezonantă*).



**Fig. 4.6** - Cuantizarea conductanței

*Fluctuația universală a conductanței* (UFC - [3], p.900 ), *blocarea Coulomb* ca și multe alte procese specifice sunt legate de fenomenele de tunelare ale electronilor

## ► Blocarea Coulomb

Principiul este simplu; calculele sunt ca de obicei complicate de mintea cercetătorului. Ideea este preluată prin analogie cu sistemele atomice:

- Dacă vrem să adăugăm un electron unui atom neutru, nu este nevoie să efectuăm lucru mecanic. Un al doilea electron însă va întâmpina forța de respingere Coulombiană a electronului deja existent. Tunelarea nu se va produce de la sine, o energie adițională fiind necesară (se va efectua lucru mecanic -  $L$ ). Dacă nu se intervine din exterior (câmp electric, magnetic), această energie va proveni din agitația termică.

- în sens invers, pentru scoaterea unui electron fenomenele sunt oarecum asemănătoare. Extragem primul electron fără probleme (efectuăm  $L_1$ ) → atomul devine electro-pozitiv → forțele de respingere Coulombiene scad. Al doilea electron va fi atras mai puternic de nucleu. Dacă nu efectuăm un lucru mecanic  $L_2 > L_1$  tunelarea nu va fi posibilă.

Față de cele mai sus amintite, la quantum dot-uri adăugăm conceptele de *cuantificare a energiei și sarcinii*. De aici se face imediat legătura cu tunelarea rezonantă, doar pentru anumite energii permise și imaginea modului de control al fenomenelor de transport începe să se contureze.

Sarcina și energia sunt legate de o mărime numită **capacitate de acumulare a sarcinii electrice (C)** prin relația:  $E = \frac{e^2}{2C}$ . Se poate vorbi de o cuantificare a sarcinii în unități elementare (cuanta este  $1e = 1.6 \cdot 10^{-19} C$ ), doar pentru sisteme cu o capacitate foarte mică și în condițiile unei temperaturi scăzute;

Pentru o sferă de rază  $r$  se poate demonstra:  $C = 4\pi\epsilon r$

$$(V_{sfera} = \frac{q}{4\pi\epsilon r}; C = \frac{\delta q}{\delta V} \Rightarrow \frac{1}{C} = \frac{\delta V}{\delta q} = \frac{1}{4\pi\epsilon r} \Rightarrow C = 4\pi\epsilon r, V - \text{potențial})$$

Capacitatea unui quantum dot poate deveni atât de mică încât pentru temperaturi foarte scăzute ( $T \approx mK$ ), energia adițională  $E_C$  (v. glosar) ce trebuie furnizată unui electron pentru a tunela contactul cuantic, poate depăși energia de agitație termică:

$$\boxed{E_C = \frac{e^2}{2C} > k_B T} \quad \text{(4.1)}$$

○  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} J/K$  este constanta lui Boltzmann

În aceste condiții energia preluată doar din agitația termică, *nu este suficientă* pentru a ajuta electronul să treacă barierele, *tunelarea fiind imposibilă*, datorită forțelor de repulsie Coulombiene a particulelor deja existente în quantum dot. Aceasta este **blocarea Coulomb**, cunoscută în literatura de specialitate sub denumirea de „*Coulomb Blockade*”.

Să luăm acum un **exemplu** pentru înțelegerea practică a fenomenului. Se apelează tot la modelul „quantum dot-ului lateral” (Fig. 4.4 sau Fig. 3.35). Blocarea Coulomb va interveni la nivelul contactelor cuantice, deoarece acela e singurul loc de legătură cu rezervoarele de electroni și doar pe acolo pot tunela purtătorii de sarcină.

Pentru o joncțiune cu dimensiunea mai mică de 100nm capacitatea ei va fi mai mică de  $10^{-15} F \Rightarrow$

$$E_C = \frac{e^2}{2C} = \frac{(1.6 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 10^{-15}} J = \frac{1.6 \cdot 10^{-19}}{2 \cdot 10^{-15}} eV = 0.8 \cdot 10^{-4} eV$$

Aceasta ar fi valoarea energiei care ar trebui să o cedăm unui electron pentru a-l adăuga unui QD ce are sarcina „-1”.

Energia termică pentru  $T = 1K$  este:

$$E_t = k_B T = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 1K \approx 0.8 \cdot 10^{-4} eV$$

Așadar pentru o temperatura  $T < 1K$  condiția  $E_C < E_t$  este îndeplinită

Obs: în momentul actual tehnologia de miniaturizare a evoluat atât de mult, încât pentru dimensiuni foarte mici (deci capacități foarte mici  $\sim 10^{-18} F$ ), blocarea Coulomb se poate observa și la temperatura camerei.

În afară de restricția prezentată, este foarte important ca *fluctuațiile numărului de electroni de la nivelul quantum dot-ului să fie neglijabile*. Acesta se traduce printr-o *oarecare opacitate a joncțiunilor la tunelarea purtătorilor de sarcină*. O legătură mai puternică a nanodot-ului cu exteriorul ar conduce la o uniformizare și electronii nu ar mai fi confinați, dispărând astfel „punctul cuantic”.

Pornind de la relația de nedeterminare a lui Heisenberg se poate obține o formă matematică pentru condiția de mai sus.

$$(\Delta p \cdot \Delta x \geq h \Rightarrow \frac{m\Delta v \cdot \Delta v \tau}{2} \geq \frac{h}{2} \Rightarrow \Delta E \approx \frac{h}{2\tau})$$

timpul de viață se poate scrie ca  $\tau = R_T C$ .

Valoarea medie a energiei unui electron ( $\Delta E$ ) trebuie să fie mai mică decât energia necesară pentru tunelare ( $E_C$ ):

$$\Delta E \approx \frac{h}{2R_T C} < \frac{e^2}{2C} \Rightarrow R_T \geq \frac{h}{e^2} = R_Q \quad (4.2)$$

- $R_T$  - rezistența barierei de tunelat. Oferă măsura transparenței joncțiunii.
- $R_Q$  - rezistența cuantică. Este rezistența unui canal conductor unidimensional („quantum wire”), ce leagă 2 rezervoare de electroni

Efectuând un calcul simplu se obține  $R_T \approx 25,813 K\Omega$  ca rezistență minimă a unui contact cuantic punctual, pentru a avea loc confinarea electronilor în quantum dot. Este important ordinul de mărime ( $K\Omega$ ), întrucât nu se poate vorbi de un rezultat exact plecând de la ipoteze aproximative (incertitudinea Heisenberg).

Pentru a înțelege semnificația fizică a acestei relații să observăm că pentru o tensiune  $V$ , rata de tunelare este  $\Gamma = \frac{V}{eR_T}$  inversul ei fiind timpul de tunelare:

$$\frac{1}{\Gamma} = \tau = \frac{e}{V} R_T \geq \frac{e}{V} \frac{h}{2e^2} = \frac{h}{2V}$$

, ceea ce arată clar faptul că tunelările nu se suprapun și putem vorbi de **tunelarea unui singur electron**.

În cazul capacităților mici, potențialul înainte ( $V_i$ ) și după ( $V_f = V_i - \frac{e}{C}$ ) tunelare diferă. Având în vedere că nu este clar care din aceste valori să o folosim pentru calculul ratei de tunelare ( $\Gamma$ ) se va calcula o valoare efectivă. Reamintim că este vorba de *modelul teoretic al quantum dot-ului ce conține doar un singur electron și se încearcă adăugarea celui de-al doilea*:

$$V_{ef} = \frac{V_i + V_f}{2} = V_i - \frac{e^2}{2C}$$

Această tensiune este în directă legătură cu variația energiei electrostatice a sistemului:

$$\Delta E = e \cdot V_{ef} = e \left( V_i - \frac{e}{2C} \right) \xrightarrow{v=\frac{Q}{C}} \frac{2eQ - e^2}{2C} = \frac{Q^2 - Q^2 + 2eQ - e^2}{2C} = \frac{Q^2}{2C} - \frac{(Q - e)^2}{2C}$$

o  $Q$  - sarcina ce exista pe joncțiune înainte de tunelare

$$\Delta E = \frac{Q^2}{2C} - \frac{(Q - e)^2}{2C} \tag{4.3}$$

o primul termen  $\left( \frac{Q^2}{2C} \right)$  corespunde energiei inițiale (înainte de tunelare)

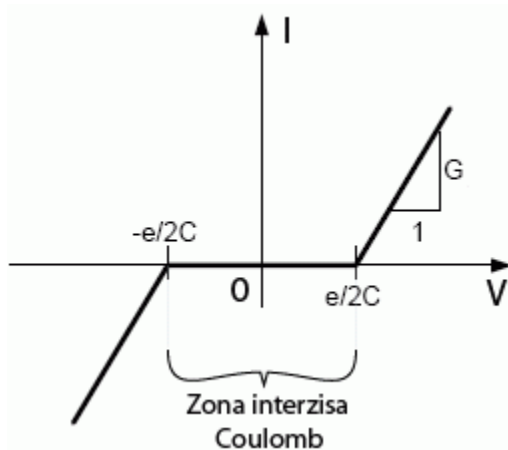
o al doilea termen  $\left( \frac{(Q - e)^2}{2C} \right)$  este energia finală

Pentru ca tunelarea să se producă *energia finală trebuie să fie mai mică decât cea inițială* ( $\Delta E > 0$ ):

$$\frac{(Q - e)^2}{2C} < \frac{Q^2}{2C} \Rightarrow Q > \frac{e}{2}$$

Tunelarea va fi interzisă pentru:  $|Q| < \frac{e}{2}$  **(4.4)**

Acest rezultat conduce la graficul din figura 4.7:



**Fig. 4.7** - Grafic curent-tensiune

Intervalul  $\left[ -\frac{e}{2C} \div \frac{e}{2C} \right]$  în care conducția este imposibilă se numește **zona interzisă Coulomb** („Coulomb gap”).

Tunelarea se poate controla prin aplicarea unei tensiuni  $V > \left| \frac{e}{2C} \right|$ . În funcție de valoare, pot tunela 1,2,... electroni.

Absența tunelării pentru  $\Delta E < 0$  ( $E_i < E_f$ ) este normală, deoarece procesele ce cresc energia internă sunt interzise de primul principiu al termodinamicii (v. glosar).

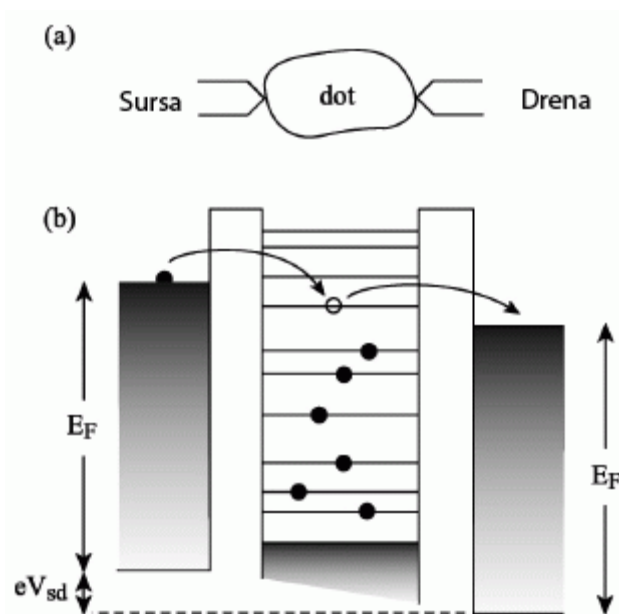


Am văzut deci că pentru observarea blocării Coulomb sunt necesare **2 condiții**:

- energia termică ( $E_t$ ) trebuie să fie mai mică decât energia adițională ( $E_C$ ), lucru ce se îndeplinește printr-o temperatură scăzută sau o dimensiune foarte mică a contactului cuantic (4.1).

- fluctuația numărului de electroni la nivelul quantum dot-ului să fie neglijabilă, acesta realizându-se pentru o rezistență de tunelare a punctului cuantic mai mare decât un prag aproximativ de  $25K\Omega$  (4.2).

După cum am menționat în final blocarea Coulomb se poate elimina prin aplicarea unei tensiuni, fapt ce este ilustrat în figura de mai jos:



**Fig. 4.8 - Depășirea blocării Coulomb**

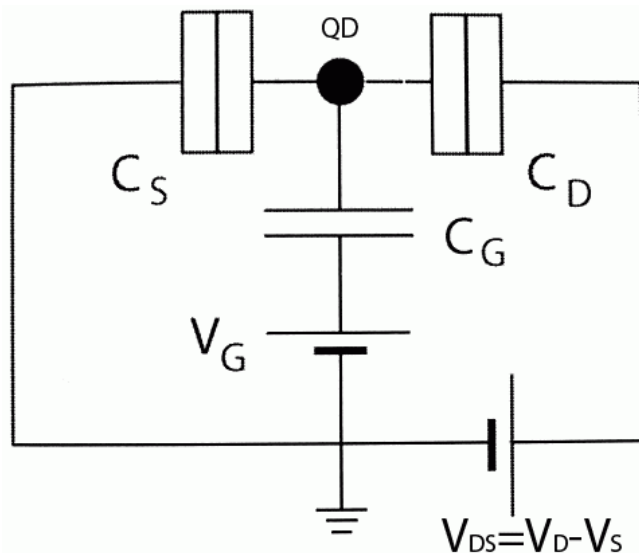
**a)** reprezentare schematică a quantum dot-ului legat slab prin intermediul a 2 contacte cuantice (vârfulurile de contact în desen) la cele 2 rezervoare de electroni (Sursa și Drena).

**b)** echivalentul energetic a situației **a)**:

- contactele cuantice sunt cele 2 bariere,
- QD-ul este groapa de potențial.
- aplicarea unei tensiuni suplimentare  $V_{SD}$  va ridica nivelul energiei Fermi ( $E_F$ ) al sursei, facilitând tunelarea atunci când se atinge valoarea primului nivel neocupat în nanodot.

Probabil deja bănuieți răspunsul la întrebarea: „De ce este atât de important acest fenomen?”. El oferă controlul asupra unui singur electron, lucru ce stă la baza noii electronici sau „*Single electronics*”. În structuri microscopice un electron contează; el poate să creeze o schimbare sesizabilă și poate schimba proprietățile sistemului, la fel cum un număr mare de purtători de sarcină contează pentru un tranzistor obișnuit. Acum se trece la alt nivel, alte standarde și alte referințe; efectul poate fi același, dar cu un consum mai mic de putere și spațiu, un cost redus. Să amintim doar câteva aplicații: etaloane precise de curent [17], electrometre foarte precise [18] (v. glosar), porți logice ([19], [20]), memorii cu viteză foarte mare de procesare și consum redus de putere, tranzistorul cu un singur electron, calculatoare cuantice.

Într-o geometrie bazată pe trei terminale (pe lângă sursă și drenă se mai adaugă și o grilă plasată sub „insulă”), prin varierea tensiunii  $V_g$  se ajunge la un control și mai bun al sarcinii localizate pe quantum dot. Prezentăm în continuare **schema simplificată a unui tranzistor cu un singur electron** (primul SET a fost fabricat încă din 1987 de către *T. Fulton & G. Dolan* [24] și *L. Kuzmin & K. Likharev* [25]).



**Fig. 4.9** – Modelul simplificat al unui tranzistor cu un singur electron (SET)

$C_S, C_D, C_G$  sunt capacitățile celor 2 contacte punctuale (sursa și drenă) și a porții  
 $V_{DS}$  este tensiunea adițională despre care am mai vorbit  
 $V_G$  este tensiunea grilei care are un rol foarte important în modificare sarcinii quantum dot-ului

Se poate demonstra că energia electrostatică a nanodot-ului va fi:

$$E(N, Q_G) = \frac{(Ne - Q_G)^2}{2C} \quad \text{(4.5)}$$

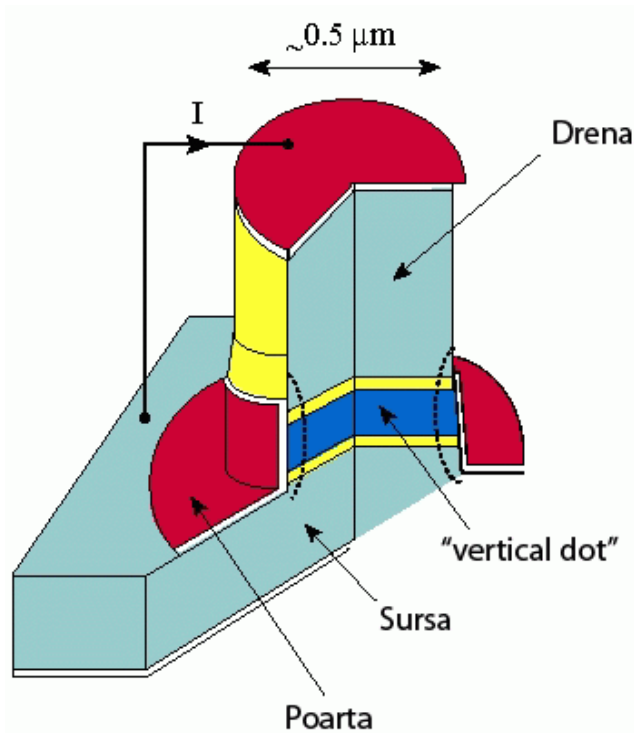
- $N$  - numărul de electroni conținuți de QD
- $C = C_S + C_D + C_G$  - capacitatea totală a „insulei”
- $Q_G = C_D V_D + C_S V_S + C_G V_G$  - sarcina porții

Nu se va intra foarte mult în detalii, calculele complicându-se destul de mult. Aici s-a dorit doar o schițare a unei aplicații destul de populare a quantum dot-urilor (cei interesați pot consulta [11], p.38 și [23], 2.8).

În final asemenea structuri se pot conecta în diferite moduri (un exemplu este sugerat în figura din dreapta). Totuși încă nu se poate vorbi de circuite foarte complicate, încă studiindu-se proprietățile și fenomenele noi ce apar la acest nivel



Câteva cuvinte și despre **SET-urile realizate cu nanodot-uri cilindrice** (v 3.2.3b pentru modul de fabricare):



**Fig. 4.10** – Tranzistor cu un singur electron ce are al bază un quantum dot vertical

Quantum dot-ul studiat la Delft și NTT în Japonia este asemănător cu cel din Fig. 3.33.

Principiile sunt cele prezentate la quantum dot-ul lateral: controlul tunelării se face cu ajutorul voltajului furnizat de poartă (roșu),

Diferența constă în faptul că „vertical dot-ul” confinează un număr mai mic de electroni, fiind potrivit pentru studii spectroscopice. Un „lateral dot” are în medie  $N > 25$  electroni. Pentru valori mai mici, barierele de potențial ar deveni prea mari făcând imposibilă tunelarea. Această problemă este depășită la nanostructurile cilindrice prin folosirea barierelor tip heterostructură (galben), cu dimensiuni de aproximativ 10nm în acest caz.

Prin aplicarea unei tensiuni negative laterale se poate reduce dimensiunea de la 500nm la aproximativ 0 obligând electronii să părăsească quantum dot-ul unul câte unul.

Un studiu important pe astfel de structuri a fost întreprins de S. Tarucha și echipa sa în 1996 [26]. Totul a plecat de la măsurătorile efectuate pe spectrul energiei adiționale ( $E_C$  - charging energy). S-a observat o organizarea a nivelelor energetice sub formă de pături („shell structure” -  $K, L, M, \dots$ ) și astfel se făcea legătura între structurile mezoscopice și cele atomice.

#### 4.1.2. Calculatoare cuantice. Spintronica

Aflate abia în stadiul de proiectare, computerele cuantice promet să rezolve multe probleme ce depășesc actualele tehnologii. Cu toate acestea, realizarea experimentală a unui astfel de sistem reprezintă o provocare foarte mare, deoarece ar implica măsurători exacte în sisteme cuantice în care predomină fenomenele aleatorii și incerte (Heisenberg).

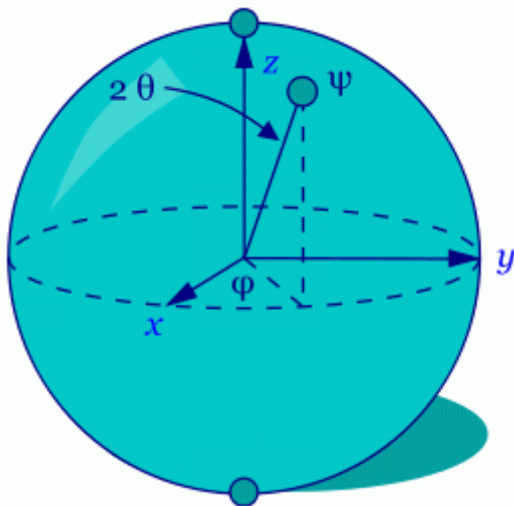
Un **calculator cuantic** este orice dispozitiv ce folosește în mod direct principiile mecanicii cuantice pentru a prelucra datele. Ca fenomene putem aminti: *superpoziția*, *corelația cuantică* și *teleportarea cuantică* (v. glosar pt. cei 3 termeni).

**Principiul** ce stă la baza calculatoarelor cuantice este: se pot folosi proprietățile cuantice ale particulelor pentru a reprezenta și structura datele, dar trebuie inventate și construite dispozitive cuantice pentru a efectua operațiile cu aceste date.[29]

Să vedem sumar care ar fi **diferențele** între cele 2 cazuri:

Calculatorul clasic	Calculatorul cuantic
- folosește stările logice „1” și „0” și nu poate face 2 calcule simultan pe același set de numere. Calculul în paralele este în realitate o trecere rapidă de la o operație la alta, dând impresia de multitasking.	- folosește stările cuantice ce pot lua naștere ca urmare a unei combinații infinite de <i>superpoziții</i> a altor stări. Conceptul de operare în paralele se exprimă în adevăratul sens al cuvântului.
- folosește <b>bitul</b> ca unitate informațională (1 bit = 0 sau 1).	- folosește <b>Qbitul</b> ca unitate informațională (1qbit = 0 sau 1 sau orice superpoziție ce dă naștere unui 0 sau 1).
- informația este asociată unor stări fictive (logice), inexistente în natură; legile fizicii clasice descriu exact procesarea informației.	- informația este asociată cantităților fizice; pentru transportul datelor sunt folosite obiecte fizice supuse incertitudinii Heisenberg

Conceptul de **Qbit** a fost inventat de *Benjamin Schumacher*, care este primul ce a reușit să interpreteze stările cuantice ca informație. Există mai multe posibilități de implementare (polarizarea liniară sau circulară a fotonilor, spinul electronilor, neutronilor sau stări interne atomice). Totuși chiar dacă se petrec la nivel cuantic, aceste fenomene nu sunt specifice cazului calculatoarelor cuantice.



**Fig. 4.11** – Qbit reprezentat simbolic printr-o sferă Bloch

În mecanica cuantică sfera Bloch este reprezentarea geometrică a unui sistem cuantic cu 2 nivele. Conceptul a fost astfel adoptat și pentru qbit care reprezintă 2 stări. Diferența principală între un bit și un qbit este că stările permise ale acestuia din urmă definesc un spațiu vectorial complex, bidimensional.

Scrierea generală adoptată folosește vectorii ket ( $\Psi$ ):

$a|0\rangle + b|1\rangle$ , unde  $a$  și  $b$  sunt 2 numere complexe.

$a|00\rangle + b|01\rangle + c|10\rangle + d|11\rangle$ , pentru 2 qbiți (4D)

Deducerile acestei asocieri implică explicații complicate ce includ analize în spațiu Hilbert și modelul descrieri stărilor prin vectori. Pentru detalii se poate apela la orice curs de fizică cuantică.

În anul 2000 [30] David P. DiVincenzo, cercetător în cadrul IBM, prezenta **7 cerințe** ce trebuiau îndeplinite pentru a realiza un calculator cuantic, ultimele 2 referindu-se la transportul informației dintr-un loc în altul („quantum communication” – transmiterea intactă a qbiților la distanță):

### 1. Un sistem fizic scalabil, cu un set de qbiți bine definit

- surplusul de viteză al calculatoarelor cuantice față de cele clasice se poate obține doar folosind un număr foarte mare de qbiți ( $\approx 10^5$ ). De aceea este esențial să se găsească un concept care este scalabil unui număr atât de mare.

### 2. Inițializarea qbit-ului cu o stare binecunoscută (de ex. $|000\rangle$ )

– necesară și pentru corecția erorilor.

Există 2 idei principale în acest sens:

- qbit-ul se poate seta la o valoare prin „răcire” sistemului cuantic în momentul când a fost atinsă valoare de interes (modurile de realizare sunt diverse: cu ajutorul laserilor, a unui câmp magnetic puternic).

- supunând sistemul unei măsurători îl vom obliga să treacă într-una din stările proprii asociate montajului.

### 3. Asigurarea unei coerențe în fluxul de qbiți (nevoia de a furniza un flux continuu de qbiți de joasă entropie, un timp mai mare decât durata de operare a unei porți).

– acesta este unul din principalele dificultăți întâmpinate la diverse implementări.

#### **4. Un set universal de porți cuantice** (v. glosar) **pentru a implementat orice algoritm** (analogie cu porțile logice)

- contribuie la corecția erorilor, ce necesită un sistem de operare complet paralel. Erorile scad prin implementarea unui număr mai mare de porți cuantice.

#### **5. Posibilitatea de a măsura qbiții**

- aici intervine teoria statistică: de a găsi o anumită valoare pentru un qbit (e.g. 0 sau 1) cu o anumită probabilitate

- vorbim de o eficiență cuantică, în măsurători, ce poate fi îmbunătățită prin repetarea măsurătorii (e.g. dacă sistemul oferă o eficiență de 90%, iar noi avem nevoie de o siguranță de 97% nu avem decât să efectuăm măsurătoarea de 3 ori. Oricum în domeniul calculatoarelor cuantice este necesară o valoare mult mai mică – chiar și 1%, compensată de o viteză foarte mare de calcul).

#### **6. Abilitatea de a converti qbiți staționari în qbiți mobili („flying qubits”) și invers**

- reprezintă cu adevărat o provocare, singura schema valabilă fiind cea a lui Kimble et al [33] și are la bază fotonii.

#### **7. Abilitatea de transmite qbiți mobili, între locații specificate, în perfectă siguranță**

- folosită în *criptografia cuantică* (v. glosar); este suficientă crearea și detectarea qbiților mobili (cerința 6 nu este necesară).

- folosirea termenului de „flying qubits” a fost întâi asociată cu modul de transport al biților rezultați din lumină (folosirea fotonilor+ fenomene de polarizare+transportul prin fibre optice). DiVincenzo și colegii săi au reușit însă să extindă conceptul și asupra electronilor [31], [32].

- altă idee de viitor care necesită însă multă muncă reprezintă: emisia electronilor cu ajutorul Qd-urilor, care apoi să fie ghidați prin fire cuantice, astfel încât să își păstreze coerența spinului.

Există multe sisteme care pot satisface o parte din aceste condiții, dar pentru moment este foarte greu de afirmat că toate cele 7 cerințe pot fi satisfăcute simultan de un singur circuit. Acest deziderat este cu atât mai greu de îndeplinit, dacă luăm în considerare circumstanțele contradictorii: pe de o parte avem nevoie de acces la qbiți pentru a-i putea inițializa **(2)**, manipula **(6)** și măsura **(5)**, dar în același timp ei trebuie să fie extrem de izolați de mediul înconjurător pentru a-și păstra coerența mult timp **(3)**.

Cazul de interes pentru noi este cum vom asocia quantum dot-ul cu 1 qbit. În [27] este sugerat că spinul unui singur electron confinat într-un nanodot ar putea fi soluția. Același autor completează în [30] că alăturarea a 2 qd-uri nu generează un sistem de 2 qbiți, ci mai degrabă 1 qbit aflat în 2 stări distincte (v. descrierea de la Fig. 4.11). Vom prezenta așadar în continuare modelul propus de Loss și DiVincenzo în 1998:

Exemplul implică folosirea lateral dot-urilor (3.2.4, plus discuția de la SET), care sunt cele mai potrivite pentru această sarcină, deoarece barierele de tunelat pot fi controlate prin porți electrostatice și folosind blocarea Coulomb se realizează tunelarea electronilor unul câte unul:

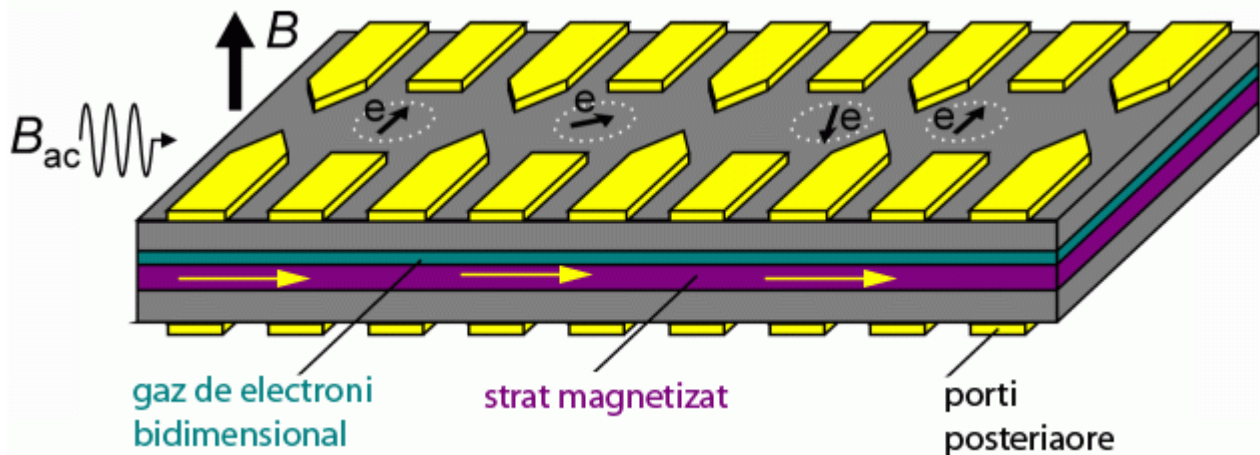


Fig. 4.12 - Schema Loss&Vincenzo pentru calculatorul cuantic

Quantum dot-urile se vor forma în stratul turcoaz, sub cerculețele punctate reprezentate la suprafață. Aplicând un câmp magnetic perpendicular purtătorii de sarcină vor putea fi mutați în stratul inferior (mov), datorită *efectului Zeeman* (v. glosar) – degenerarea de aprox 20  $\mu\text{eV}$  per Tesla. Din moment ce electronii aparținând fiecărui quantum dot sunt supuși unui efect Zeeman distinct, spinul poate fi accesat individual (de exemplu prin ESR – „*Electron spin resonance*” – v glosar ). Acest mecanism poate fi folosit pentru rotirea spinului și inițializarea qbiților (2 – prima metodă). De asemenea coerența spinului va a fi lungă. Cuplările între electroni se pot controla micșorând voltajul respectivei porți. De exemplu cei 2 electroni din dreapta sunt considerați a fi cuplați din punct de vedere al tunelării.

Qbiții sunt reprezentați de variația spinului unui singur electron captiv în QD, iar operațiile la nivel de poartă sunt controlate prin contactele punctuale.

Achiziția informației se face în felul următor: spinul este convertit în sarcină, permițând unui electron să tuneleze nanodot-ul și astfel să nu mai depindă de starea spinului. Apoi se măsoară sarcina Qd-ului folosind un contact cuantic apropiat.

(mai multe detalii pot fi găsite la [34], cap.8)

► **Efectul Kondo („Kondo effect”)**

Fenomenul a fost observat prima oară pe metalele ce conțineau impurități magnetice; se explica astfel rezistivitatea mărită a acestora la temperaturi joase. Din 1988 se încep studiile și în domeniul nanotehnologiei [35]-[40].

Un quantum dot în care are loc „blocarea Coulomb” se comportă din multe puncte de vedere ca o impuritate magnetică artificială ce este legată la 2 electrozi prin interacțiuni de tipul schimb de sarcină (este vorba de cazul deja descris la 4.1.2)

Într-un astfel de sistem, chiar și atunci când fenomenele de transport sunt restricționate de blocarea Coulomb, **efectul Kondo permite tunelarea** în urma unor interacțiuni la nivel de spin a  $e^- \in QD$  cu  $e^- \in \text{electrozilor}$ .

Pentru o înțelegere mai clară a fenomenului se prezintă studiile efectuate în 2000 de Sasaki et al [15]:

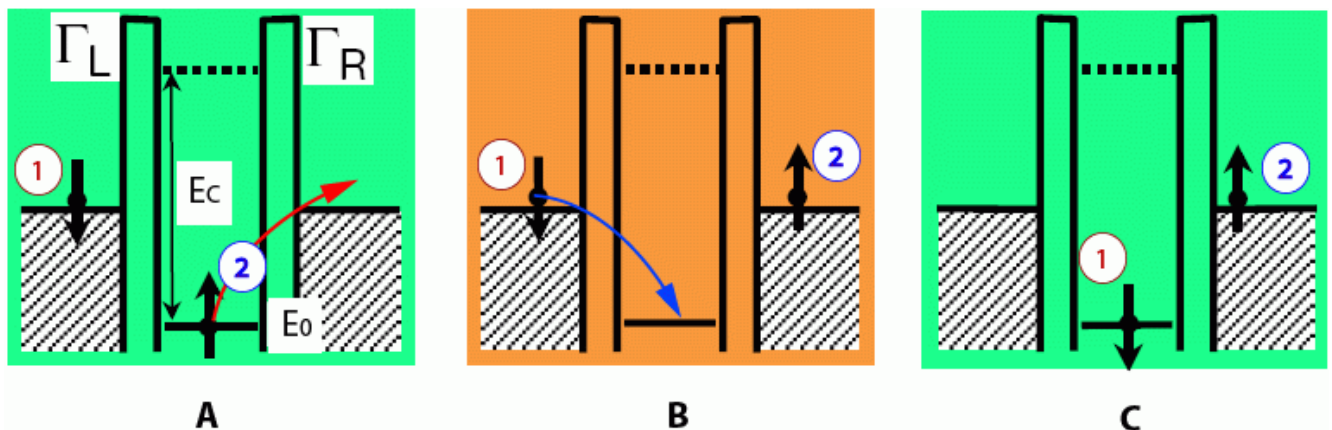


Fig. 4.13 - Kodo Effect

Efectul Kodo apare de obicei când nanodot-ul are în interior un număr impar de electroni. Atunci numărul cuantic de spin  $S$  ( $\sum$  tuturor spinilor – v glosar: stări singlet, stări triplet) va fi diferit de 0 și se poate considera în discuție doar ultimul electron.

În Fig. 4.13 sunt schițate cu verde stările inițială (A) și finală (C) și o stare fictivă intermediară (B) pentru continuitate. QD-ul este reprezentat prin nivelul energetic ( $E_0$ ) ocupat de ultimul electron necuplat (2), în exterior aflându-se un electron cu spin opus, aparținând electrozilor (1) – condiție necesară pentru observarea fenomenului. Cele 2 bariere sunt contactele cuantice, cu o înălțime  $E_c$  (charging energy) direct proporțională cu permitivitatea lor relativă;  $\Gamma_L, \Gamma_R$  sunt ratele de tunelare



Deși nivelul energetic al electronului din QD ( $E_0$ ) este inferior celui al electrozilor (nivelul fermi -  $E_F$ ), datorită incertitudinii Heisenberg  $e^-$  (2) va tunela barierele, fiind înlocuit rapid de  $e^-$  (1). Timpul cotunelării fiind foarte scurt ( $\sim \frac{\hbar}{E_C}$ ), per ansamblu pare ca și cum electronul (1) tunelează quantum dot-ul, schimbându-și spinul („*spin flip*”) și schimbând spinul și pentru electronul (2). Acesta este **efectul Kondo**.

„*Kondo Effect*” conduce la o creștere a conductanței, în opoziție cu „*blocarea Coulomb*”, atingându-se pentru o temperatură minimă valoarea maximă de  $G_i = \frac{2e^2}{h}$  (denumită în literatura de specialitate „*unitary limit*”).

În [15] se oferă explicația și pentru cazul N par ( $S=0$ ), în care în mod normal nu are loc efectul Kondo, dar se poate stimula. Se vor lua în discuție 2 electroni în QD și tranziții de tip singlet-triplet. Nu vom intra în amănunte, cei interesați putând consulta lucrarea.

Condițiile necesare pentru observarea fenomenului sunt:

- aplicarea unui câmp magnetic redus
- temperatura scăzută ( $T < T_K$ )

Temperatura Kondo ( $T_K$ ) este folosită pentru a descrie energia ansamblului; din punct de vedere al DOS (3.3.2, p.52) va fi un maxim îngust cu lățimea  $k_B T_K$ :

$$T_K = \frac{\sqrt{\Gamma E_C}}{2} e^{\frac{\pi E_0(E_0+E_C)}{\Gamma E_C}} \quad (4.6)$$

, cu semnificațiile din Fig. 4.13.

În quantum dot-uri acești parametri pot fi controlați experimental, rezultând un efect Kondo tunabil [14].

Proprietatea tocmai prezentată este importantă, deoarece este una din metodele de a schimba spinul QD-ului și odată cu el valoarea logică a qbitului.

În continuare se va prezenta o altă posibilitate de implementare a unui circuit cuantic cu nanodot-uri, de această dată făcându-se apel la tipul obținut prin *Metoda de creștere Stranski-Krastanov* ( 3.2.1)

## ► Celule automate cu nanodot-uri (Quantum-Dot Cellular Automata - QCA)

Ideea este destul de veche, noutatea contând în implementarea cu ajutorul quantum dot-urilor. Bazele au fost puse la începutul anilor '90 de către *Craig S. Lent* [41].

QCA este o nanotehnologie în dezvoltare, ce a câștigat o popularitate semnificativă în ultimii ani, datorită posibilității de a înlocui tradiționalele circuite cu tranzistoare.

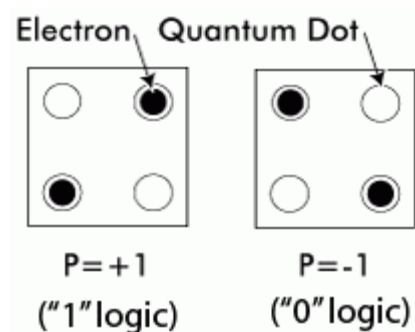
Să enumerăm câteva din **avantajele** ei:

- în primul rând tehnologia este simplă și ușor de înțeles, făcând posibilă însușirea ei rapidă de către cercetătorii începători
- prezența unei robusteți în ceea ce privește designul și modul în care se stochează și transmite informația
- înlătură probleme uzuale cu privire la interconectare
- QCA pot fi traversate de fire conductoare (formate tot din celule QCA), fără a interacționa cu ele; ca urmare doar implementarea se poate face pe un singur strat.

**Principiul** este simplu: crearea unui mod prin care să poată fi obținute circuite logice obișnuite (e.g. porți logice), dar la nivel de nanometrii. „Codul” se păstrează, implementarea fiind inovativă: **controlul poziției unui singur electron**.

Cuanta în acest caz este o celulă QCA formată din 4 QD-uri ca în figura de jos:

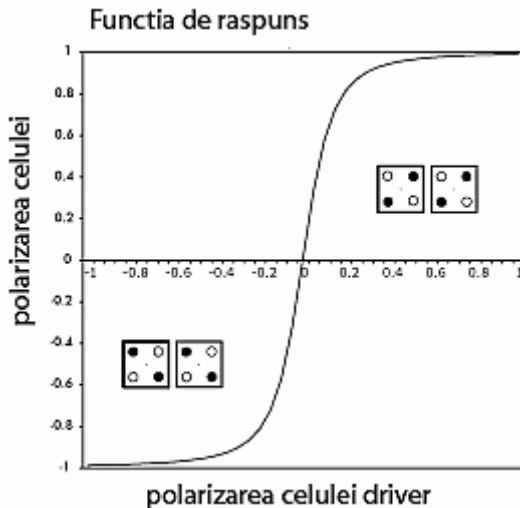
Fiecare celulă este formată din 4 QD-uri, aranjate sub forma unui pătrat. Celula este încărcată suplimentar cu 2 purtători de sarcină, ce tind să ocupe pozițiile diagonale datorită interacțiilor Coulomb. În urma stimulării externe (câmp electric, sincronizat cu micșorarea barierelor) este posibilă trecerea dintr-o formă într-alta (celula își va schimba polarizarea în momentul în care electronii vor tunela dintr-un QD în altul).



**Fig. 4.14** - Celula elementară QCA

Obs: figurare pătratului este pur convențională pentru individualizarea unei celule și nu are scop de a delimita sisteme fizice (Quantum Dot-urile sunt așezate similar figurii [Fig. 3.24](#)).

Electronii celulelor vecine vor interacționa unii cu ceilalți. Ca rezultat, polarizația unei celule, va influența în mod direct pe cea a vecinei sale (este vorba de acel tip de sisteme legate sau „entagled” în engleză, similar cuplărilor a 2 electroni cu spin opus, v glosar – „corelația cuantică”).



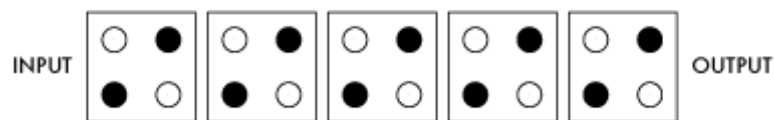
**Fig. 4.15** – Reprezentarea răspunsului unei celule la stimularea celulei vecine.

Prima celulă are rolul de „driver” și îi variem polarizația de al -1 la +1. Graficul reprezintă polarizarea rezultată pentru a doua celulă. Se poate observa că celula „driver” va induce o polarizare aproape completă în celula vecină, chiar dacă propria polarizație nu este saturată.

Combinarea celulelor elementare poate da naștere la structuri foarte variate. Iată doar câteva exemple:

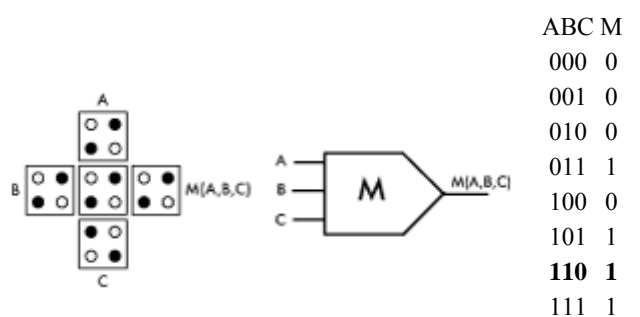
→ **Conductorul QCA**

Este rezultatul proprietății de mai sus. Dacă aliniem mai multe celule și vom acționa doar asupra celei dintâi, influența se va propaga. În acest fel se poate transporta informație:



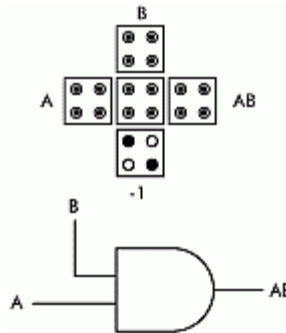
→ **Poartă ce reflectă majoritatea („majority voter”)**

Ieșirea va indica valoare majoritară a intrărilor. Funcția majoritate face parte dintr-un grup mai mare, numit *funcții prag*, ce au caracteristica că pentru a apărea „1” la ieșire, mai întâi trebuie depășită la intrare o valoare prag a celulelor setate cu „1”. Funcțiile prag sunt folosite la construcția rețelelor neuronale unde suma intrărilor trebuie să depășească un prag pentru a fi setată ieșirea (implementarea cu QCA nu a fost încă făcută).



→ **Poartă ȘI (AND)**

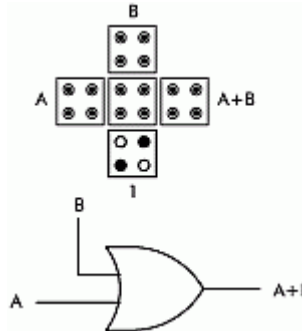
Derivă din poarta majoritate căreia îi setăm o intrare pe „0” (P=-1).



A	B	AB
1	1	1
1	0	0
0	1	0
0	0	0

→ **Poartă SAU (OR)**

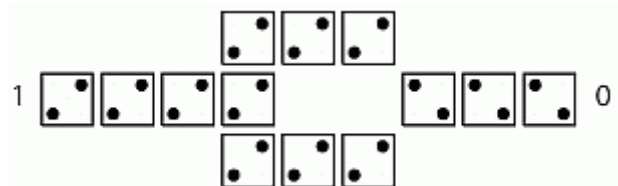
Derivă din poarta majoritate căreia îi setăm o intrare pe „1” (P=+1).



A	B	A+B
1	1	1
1	0	1
0	1	1
0	0	0

→ **Poartă inversoare (NOT)**

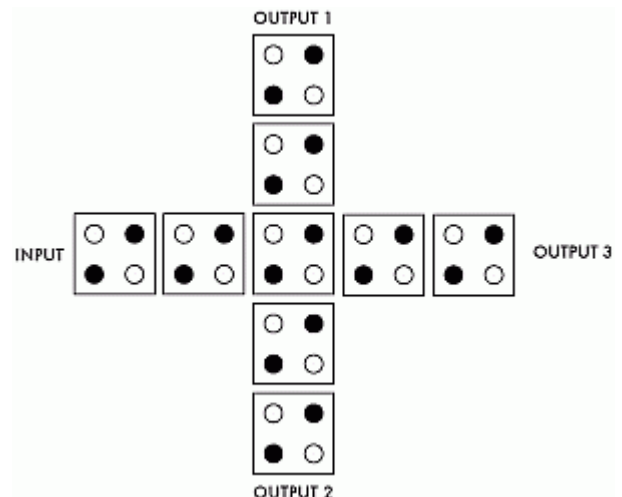
Poarta inversoare este de asemenea ușor de implementat. Experimental s-a observat că dacă se poziționează 2 celule la 45° ele vor interacționa invers



→ **FAN OUT**

Este un circuit ce are o singură intrare și mai multe intrări (semnalul ce intră va fi multiplicat de 3 ori în cazul de față). Exact opusul porții majoritate.

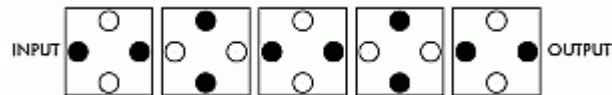
În electronica standard FAN OUT-ul făcea doar conectare unor conductori



Mai există și alte posibilități de implementare care implică rotirea celulei la 45°:

→ **Lanț inversor**

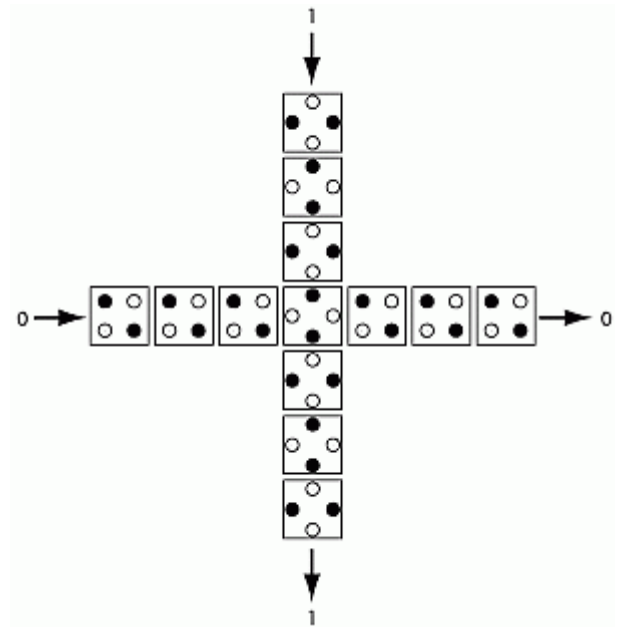
Se observă că celulele interacționează invers. Cazul este diferit față de poarta inversoare unde celulele erau puse la 45°; aici QD-urile dintr-o celulă sunt rotite. Rezultatul este formarea unui fir numit **lanț inversor** ("inversion chain"), fiecare celulă fiind polarizată diferit față de vecine:



→ **Alăturarea unui lanț normal cu unul inversor**

Este un fenomen destul de interesant, menționat și la începutul prezentării. Dacă un fir cu celule așezate normal intersectează un fir inversor, cele 2 nu vor interacționa.

Avantajul ce reiese imediat este posibilitatea implementării circuitelor într-un singur strat.



Multe alte combinații mai complicate se pot face, analiza noastră se încheie aici.(cei interesați pot găsi detalii la [42], [43], unde se află o adevărată bază de date referitor la subiectul discutat)

Domeniul calculatoarelor cuantice este abia la început. Experimentele se fac cu un număr foarte mic de qbiți (în 2001 cel mai avansat „calculator” cuantic reușea să calculeze 15!). Cu toate acestea domeniul se dezvoltă cu o repeziciune nemaiîntâlnită, existând interese majore din partea guvernelor și mai ales ale armatei. Cu siguranță vom avea surprize plăcute în următorii ani, din partea acestui sector.

## Bibliografie:

- [1] V. Dolocan, “*Structuri cuantice cu semiconductor*”, Ed. Universității din București - 1997
- [2] Weiss DN, Brokmann X, Calvet LE, Kastner MA, Bawendi MG „*Multi-island single-electron devices from self-assembled colloidal nanocrystal chains*”, Appl. Phys. Lett. **88**, 143507 (2006)
- [3] Y. Alhassid, „*The statistical theory of quantum dots*”, Rev. Mod. Phys. 72, 895–968
- [4] Hoekstra, J.; Roermund, A.H.M. van, „*A Design Philosophy for nanoelectronic single electron tunneling systems*”. Prorisc 2000, 2000, pp. 293-299.MSM-50 [06.11]
- [5] H. van Houten, C. W. J. Beenakker, and A. A. M. Staring, “*Coulomb-Blockade Oscillations in Semiconductor Nanostructures*”, Philips Research Laboratories, 5600 JA Eindhoven, The Netherlands; Published in "Single Charge Tunneling", edited by H. Grabert and M. H. Devoret, NATO ASI Series B294 (Plenum, New York, 1992)
- [6] Definition of Terms and Abbreviations  
(<http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/wasshuber/node91.html>)
- [7] Leo P. Kouwenhoven, Charles M. Marcus, Paul L. Mceuen, Seigo Tarucha, Robert M., Westervelt, And Ned S. Wingreen, „*Electron transport in quantum dots*”
- [8] Kastner, M. A., Goldhaber-Gordon, D., „*Kondo Physics with Single Electron Transistors*”, Solid State Communications, 119 (2001) 245-252
- [9] M. Stopa, “*Quantum dot self consistent electronic structure and the Coulomb blockade*”, ([arXiv:cond-mat/9609015 v1 2 Sep 1996](https://arxiv.org/abs/cond-mat/9609015))
- [10] C. W. J. Beenakker and H. van Houten, “*Quantum Transport in Semiconductor Nanostructures*”, Philips Research Laboratories, Eindhoven, The Netherlands, Published in Solid State Physics, 44, 1-228 (1991)
- [11] Günter Schmid, „*Nanoparticles: From Theory to Application*”, Wiley-VCH - 2004
- [12] Koji Ishibashi and Yoshinobu Aoyagi, “*Single electron transport in quantum dots*”, RIKEN Review No. 33 (March, 2001): Focused on Coherent Science
- [13] M. A. Kastner, “*The single electron transistor and artificial atoms*”, Ann. Phys. (Leipzig) **9** (2000) 11–12, 885 – 894
- [14] W. G. van der Wiel et al., „*The Kondo Effect in the Unitary Limit*”, Science **289** (2000) 2105
- [15] S. Sasaki et al, “*Kondo effect in an integer-spin quantum dot*”, Nature **405** (2000) 764
- [16] „*Laseri cu structuri mezoscopice*” ([solid.fizica.unibuc.ro/cursuri/opto/surse-meso.pdf](http://solid.fizica.unibuc.ro/cursuri/opto/surse-meso.pdf))
- [17] J. M. Martinis, M. Nahum, and H. D. Jensen. „*Metrological accuracy of the electron pump*”. Physical Review Letters, 72(6):904-907, February 1994

- [18] A. N. Korotkov, D. V. Averin, K. K. Likharev, and S. A. Vasenko. „*Single-electron transistors as ultrasensitive electrometers*”.
- [19] P. D. Tougaw and C. S. Lent. „*Logical devices implemented using quantum cellular automata*”.  
*Journal of Applied Physics*, 75(3):1818-1825, February 1994
- [20] J. R. Tucker. „*Complementary digital logic based on the 'Coulomb blockade'*”. *Journal of Applied Physics*, 72(9):4399-4413, November 1992
- [21] K. Nakazato, R. J. Blaikie, and H. Ahmed. „*Single-electron memory*”. *Journal of Applied Physics*, 75(10):5123-5134, May 1994
- [22] K. Yano, T. Ishii, T. Sano, T. Mine, F. Murai, and K. Seki. „*Single-electron-memory integrated circuit for giga-to-tera bit storage*”. *IEEE International Solid-State Circuits Conference*, pages 266-267, 1996
- [23] Christoph Wasshuber, „Dissertation about Single-Electron Devices and Circuits”  
(<http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/wasshuber/> )
- [24] T. A. Fulton and G. J. Dolan. „*Observation of single-electron charging effects in small tunnel junctions*”. *Physical Review Letters*, 59(1):109-112, July 1987
- [25] L. S. Kuzmin and K. K. Likharev. „*Direct experimental observation of discrete correlated single-electron tunneling*”. *JETP Letters*, 45(8):495-497, April 1987
- [26] S. Tarucha et al „*Shell Filling and Spin Effects in a Few Electron Quantum Dot*”, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3613–3616 (1996)
- [27] Daniel Loss, David P. DiVincenzo, „*Quantum computation with quantum dots*”, *Phys. Rev. A* 57, 120–126 (1998)
- [28] Bernardo Barbiellini, „*Quantum Computing Lectures*”  
(<http://stardec.hpcc.neu.edu/~bba/RES/QCOMP/QCOMP.html> )
- [29] N. Gershenfeld, Isaac Chuang, „*Quantum Computing with Molecules*”, *Scientific American*  
(<http://www.media.mit.edu/physics/publications/papers/98.06.sciam/0698gershenfeld.html>)
- [30] David P. DiVincenzo, „*The Physical Implementation of Quantum Computation*”, D.P. DiVincenzo, *Fortschr. Phys.* 48, 771 (2000).
- [31] D. P. DiVincenzo and D. Loss, „*Quantum Computers and Quantum Coherence*” *J. Magnetism Magn. Matl.* 200, 202-218 (1999).
- [32] D. Loss and E. V. Sukhorukov, *Phys. Rev. Lett.* 84, 1035 (2000).
- [33] J. I. Cirac, P. Zoller, H. J. Kimble, and H. Mabuchi, „*Quantum State Transfer and Entanglement Distribution among Distant Nodes in a Quantum Network*” *Phys. Rev. Lett.* 78, 3221 (1997) (quant-ph/9611017).

- [34] D.D. Awschalom, D. Loss, N. Samarth, “*Semiconductor Spintronics and Quantum Computation*”, Publisher: Springer; 1 edition (August 5, 2002)
- [35] L.I. Glazman, M.E. Raikh, *JETP Lett.* **47**, 452 (1988)
- [36] T.K. Ng, P.A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1768 (1988)
- [37] A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3222 (1991)
- [38] Y. Meir, N.S. Wingreen, P.A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2601 (1993)
- [39] N.S. Wingreen, Y. Meir, *Phys. Rev. B* **49**, 11040 (1994)
- [40] W. Izumida, O. Sakai, Y. Shimizu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2444 (1998)
- [41] *Lent CS*, „*Quantum Cellular Automata*”, NANOTECHNOLOGY 4, 49-57 (1993)
- [42] University of Notre Dame (<http://www.nd.edu/~qcahome/>)
- [43] <http://www.qcadesigner.ca/index.html>



## 4.2. Aplicații în optoelectronică

Lucrarea de față nu își propune intrarea în detalii pe acest subiect. Va fi prezentat principiul de funcționare pe scurt și avantajul adus de Quantum Dot-uri față de tehnologia deja existentă, făcându-se trimitere spre diverse referințe pentru aprofundare.

### 4.2.1. LASER-i cu QD

LASER-ii (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) sunt surse de lumină foarte intense și de mare puritate spectrală.

#### ► Concepte ce stau la baza funcționării laserilor

##### • Emisia spontană

Atunci când un sistem atomic se află într-o stare excitată (corespunzător unui nivel energetic superior) el tinde să revină în starea fundamentală în mod spontan.

**Caracteristici** ce o diferențiază de emisia stimulată:

- recombinare electron-gol în absența radiației exterioare.
- durata medie de viață este mică ( $10^{-7} \div 10^{-9}$ ).
- este un fenomen pur statistic datorat în primul rând agitației termice; de aceea fotonii emiși au aceeași frecvență, dar nu au coerența de fază.

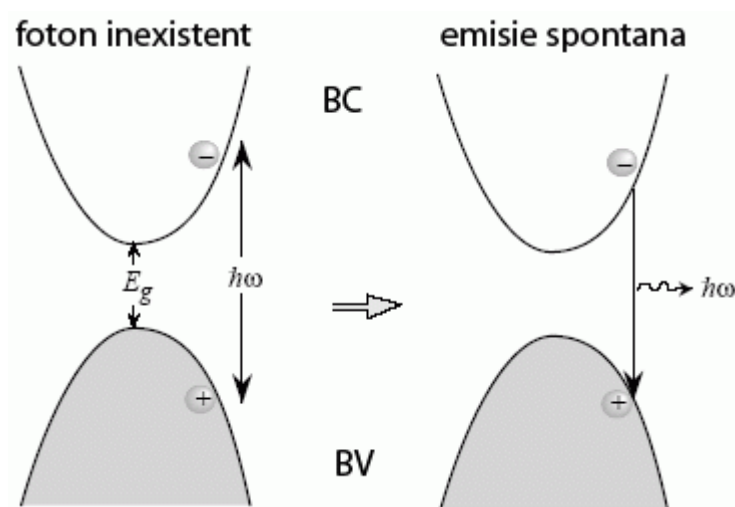
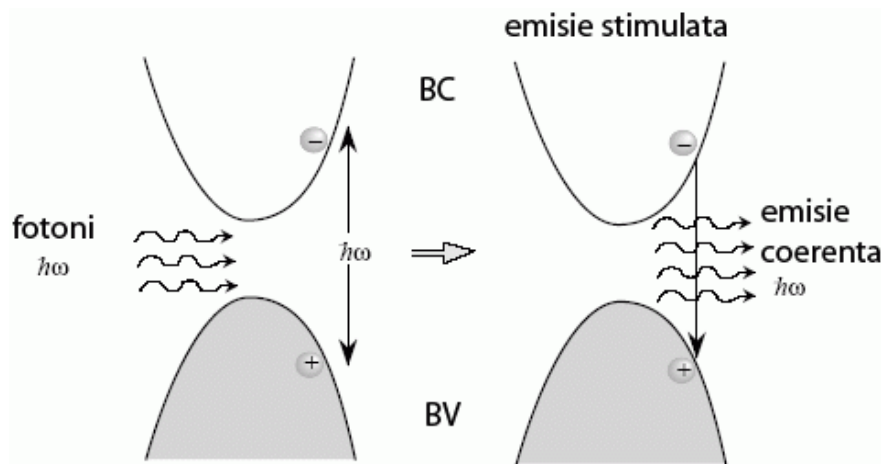


Fig. 4.16 - Emisia spontană

- **Emisia stimulata**

Emisia stimulată este principalul fenomen care stă la baza funcționării unui laser  
**Caracteristici:**

- recombinație electron-gol în prezența altor fotoni.
- este un proces rezonant: fotonul emis are aceleași caracteristici cu fotonul inductor (v. glosar - *Emisie rezonantă de radiație*).
- se obține o amplificare a fascicului incident cu un grad de coerență și polarizare foarte mare.

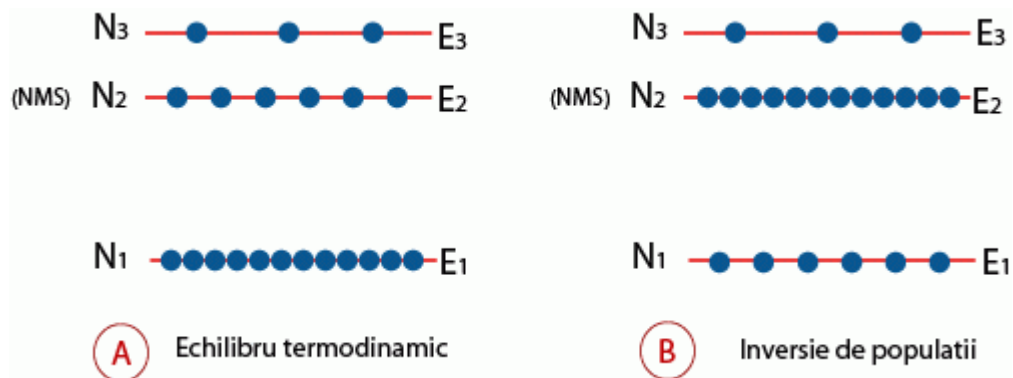


**Fig. 4.17** - Emisia stimulată

- **Inversia de populații**

Este un fenomen necesar în vederea emisie stimulată.

Din punct de vedere statistic, la o temperatură oarecare numărul de particule excitate pe nivele din ce în ce mai înalte, este din ce în ce mai mic (Fig. 4.18 A).



**Fig. 4.18** - Inversia de populații

$N_i$  - numărul de atomi excitați pe nivelul energetic  $E_i$

NMS – nivel metastabil (atomii excitați pe un astfel de nivel au timp de viață  $\tau > 10^{-8}$ )

În aceste condiții numărul de atomilor ce aparțin nivelului 2 va fi exprimat de formula (conf. distribuției Boltzmann):

$$N_2 = N_1 e^{\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} \quad (4.7)$$

- dacă vom încălzi corpul ( $T \uparrow$ ) numărul de atomi excitați ( $N_2$ ) va crește, dar nu va putea deveni niciodată mai mare ca  $N_1$

Fenomenul prin care numărul particulelor excitate pe un nivel superior devine mai mare decât numărul particulelor aflate pe un nivel inferior se numește **inversia populațiilor** între cele 2 nivele (Fig. 4.18 B)).

Dacă vom iradia o substanță în care s-a creat inversia de populație, este normal ca fotonii incidenți să interacționeze mai mult cu nivelul  $N_2$ . Pentru fotoni de energie ( $E_2 - E_1$ ) ai fasciculul incident, se va provoca dezexcitarea indusă și emisia de fotoni cu aceeași energie, intensificându-se lumina. În cazul substanței la echilibru termic, indiferent de frecvența stimuloare numărul fotonilor incidenți va fi mai mic ca al celor emergenți ( $N_2 < N_1$  și vor predomina procese de excitare nu cele de dezexcitare, ce implică absorbția unui foton)

La baza procesului de amplificare a radiației electromagnetice stau deci 2 fenomene importante: **inversia populațiilor** între 2 nivele și **emisia stimulată** între aceste nivele.

#### • Proprietățile radiației laser

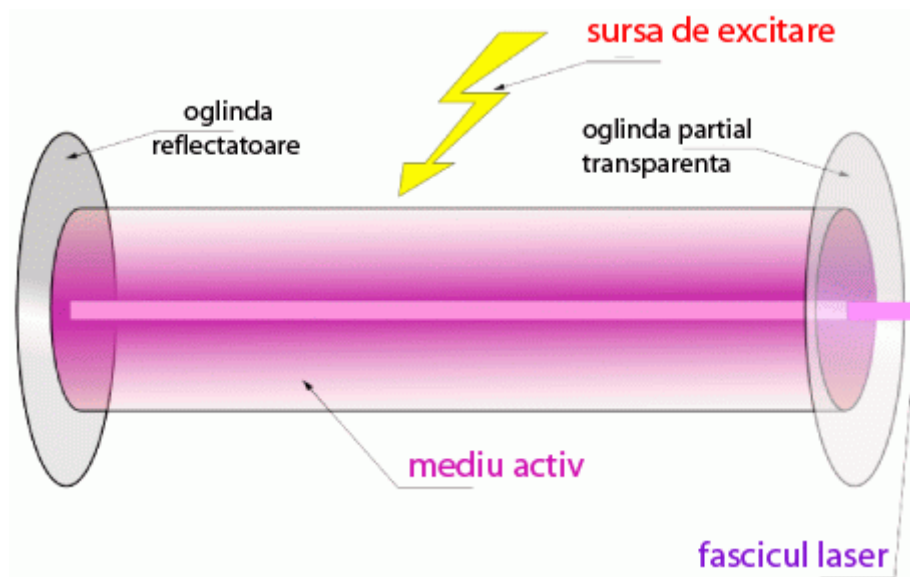
**1) Radiația este monocromatică (puritate spectrală mărită):** acesta se datorează faptului că emisia este stimulată numai între 2 nivele înguste, bine determinate.

**2) Coerența:** datorită faptului că radiația emisă este în fază cu cea stimuloare

**3) Directivitate:** lumina laser prezintă o divergență extrem de redusă (fascicul paralel), atât datorită radiației stimuloare, cât și acțiunii cavității rezonante.

**4) Intensitate mărită:** consecință a directivității fasciculului laser și a faptului că dezexcitățile unui număr mare de atomi au loc într-un timp foarte scurt.

- Să vedem în continuare **părțile componente ale unui dispozitiv laser**:



**Fig. 4.19** - Componentele dispozitivului laser

### 1. Mediul activ

- reprezintă partea esențială a unui laser și este locul unde se găsește sistemul de atomi aflați într-o stare energetică superioară celei de echilibru.

### 2. Rezonatorul optic

- format din 2 oglinzi (una parțial transparentă și cealaltă reflectătoare)

### 3. Sistemul de excitare

- are rolul de a produce inversia de populații

- de obicei prin pompaj optic (sursă intensă de lumină + oglindă pentru focalizarea luminii în mediul activ)

- **Procesul de amplificare în avalanșă**

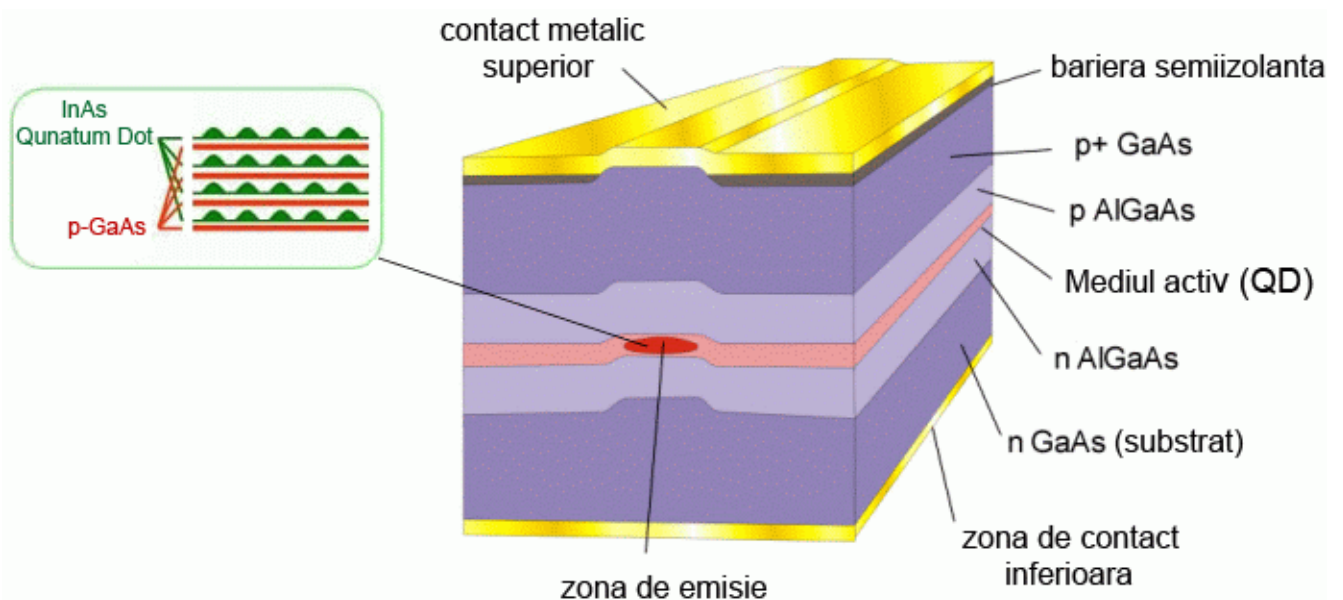
Declanșarea procesului se face pornind de la un foton inițial emis spontan, ce produce emisia stimulată a altui foton de aceeași frecvență și pe aceeași direcție; împreună vor provoca emisia stimulată a încă 2 fotoni, etc. Amplificare este cu atât mai mare, cu cât drumul parcurs de lumină prin mediul activ este mai lung, deoarece în felul acesta fotonii care stimulează emisia întâlnesc mai mulți atomi excitați. Realizarea practică a acestui lucru se face cu ajutorul *rezonatorului optic*. Fotonii emiși spontani a căror direcție nu este perpendiculară pe oglinzi, ies din mediul activ înainte de a produce emisie stimulată. Fotonii induși vor exercita o mișcare de du-te – vino în mediul activ, o parte din ei fiind emiși prin stânga sub formă de fascicul laser.

## ► Laseri ce au la bază medii active confecționate din QD-uri

Se vor prezenta aici 2 modele folosite pentru transmisia optică a datelor: **laserul cu emisie pe orizontală** și cel cu **emisie pe verticală** sau **de suprafață**. Mediile active folosite sunt confecționate din qd-uri legate de un substrat.

### • Laseri cu emisie pe orizontală („Quantum Dot Edge Emitting Laser”)

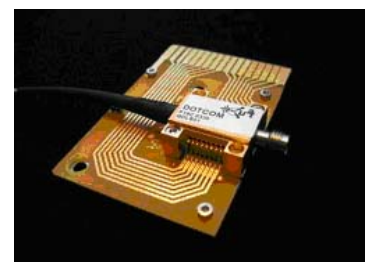
Lasarii cu emisie pe orizontală sunt ușor de fabricat și au o putere de emisie superioară celor cu emisie verticală, dar este necesară împărțirea substratului în zone foarte mici (diode laser), ceea ce mărește prețul de fabricație.



**Fig. 4.20** - Quantum Dot Edge Emitting Laser

Este folosită tehnologia de obținere a straturilor subțiri (MBE sau MOCVD – v. p. 30) și mai multe materiale semiconductoare: substratul este confecționat din GaAs, mediul activ fiind delimitat de 2 straturi de AlGaAs dopate diferit, ce alcătuiesc un fel de „ghid de unde” pentru direcționarea fotonilor emiși. Mediul activ este realizat din mai multe straturi de QD-uri (InAs) pe suport de p-GaAs. Este configurația dublu-heterostructură pe care Alferov a luat premiul Nobel în 2000 [5].

Se folosesc în circuite ce transportă datele prin *fibră optică*, principala lor sarcină fiind de a converti semnalul electric în semnal optic (electron→foton) la rate ce pot depăși 10Gb/s. O implementare practică, reprezentând cuplarea unei singure diode laser la o fibră optică, este prezentată în imaginea din dreapta.



- Laseri cu emisie pe verticală („Verical Cavity Emittind QD Laser” – QD-VCSEL)

În acest caz lumina va fi emisă perpendicular pe mediul activ:

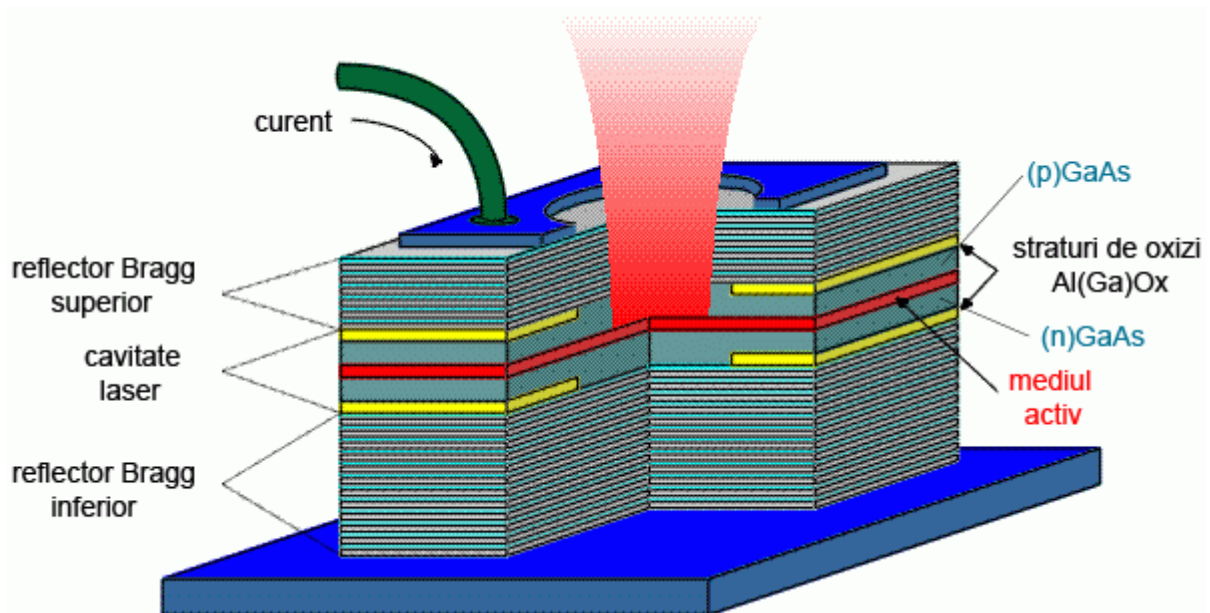


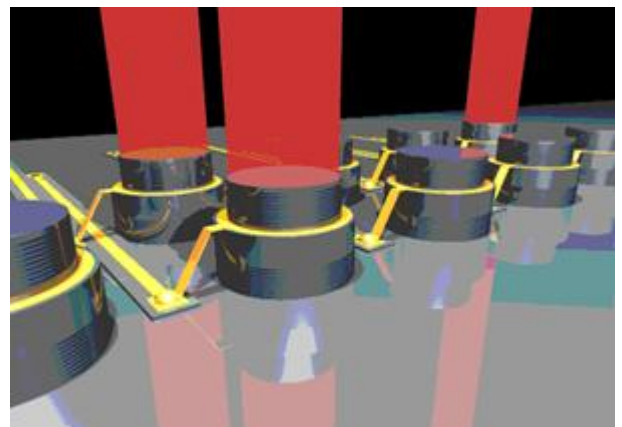
Fig. 4.21 - QD-VCSEL

Deoarece distanța dintre cele 2 oglinzi (galben) ce delimitează cavitatea laserului este foarte redusă ( $\sim 1\mu m$ ), lumina va trebui să fie amplificată pe distanțe foarte scurte. Pentru a obține o amplificare bună, oglinzile trebuie să aibă o reflectanță foarte mare ( $> 99.99\%$ ), față de doar cei 32% în cazul laserului orizontal sau 97% pentru o oglindă obișnuită. Aici intervin „reflectorii Bragg” (DBR - Distributed Bragg Reflector) fabricați din straturi foarte subțiri ( $\sim 100nm$ ) de materiale semiconductoare (sau oxizi) cu indici de refracție diferit. În funcție de cerințe o oglindă poate fi formată și din 20 de straturi.

Curentul electric traversează structura printr-un contact în formă de inel („intracavity contact”). Alternativ curentul poate fi trimis și prin oglinzi dacă au proprietăți conductoare

Mediul activ format din Quantum Dot-uri este situat între 2 zone dopate diferit.

Laserele cu emisie verticală sunt ideale pentru transmisie de date în modul paralel: pot fi ușor fabricați în număr mare direct pe substrat și cuplați la fibrele optice (imaginea din dreapta). Datorită directivității foarte bune și formei circulare a fasciculului, pot fi folosiți de și pentru transmisii în spațiu liber pe distanțe mici (e.g. interconectare optică între chipuri).



Să vedem acum **avantajele** și **dezavantajele** laserilor cu Qd față de cei convenționali:

→ **Avantajele:**

- avantajul principal al quantum dot-urilor este spectrul de emisie discret.
- alt avantaj provine din creșterea sesizabilă a densității stărilor de energie (DOS ) o dată cu micșorarea dimensiunii gazului de electroni bidimensional.
- stabilitate mare a curentului de prag la fluctuațiile de temperatură [4].
- laserii cu lungimi de undă mici sunt foarte buni pentru aplicațiile ce implică stocarea datelor optice. Aceștia se obțin din qd-uri de dimensiuni mici.
- consum redus de putere.
- reducerea *curentului de prag* (v. glosar), cu performanțe îmbunătățite o dată cu mărirea benzii interzise (micșorarea dimensiunii Qd-urilor).
- capacitate de comutare („switching”) potrivită pentru transmisiile de date ultra-rapide.
- oscilații reduse (en. „*chirp*” - ciripit).
- coeficient de câștig mare
- pentru qd-urile îngropate în substrat, este prevenită recombinație neradiativă la suprafața rezonatorului, problema privind supraîncălzirea straturilor exterioare mai ales la puteri înalte, fiind rezolvată.
- foarte buni în aplicațiile ce necesită o rată mare de modulație în frecvență.

→ **Dificultăți** întâlnite:

- variația dimensiunilor Qd-urilor și alinierea imperfectă pe același substrat, ce împiedică obținerea riguroasă a efectului cuantic 0-dimensional, îngreunând modulația la viteze mari. O variație de 2-5% a lungimii de undă a radiației principale emise, va da naștere unui spectru destul de larg pentru un număr foarte mare de nanoparticule (*~ milioane*).
- scăderile de performanță (degradarea luminescenței) datorate interacțiunilor purtătorilor de sarcină cu rețeaua cristalină („*phonon bottleneck*”)
- fenomenul de „evaporare” a purtătorilor de sarcină din nanodot-uri indus de temperatura

În prezent există diverse metode de atenuare a acestor dezavantaje: creșterea densității de Qd-uri, îngroparea qd-urilor în substrat, folosirea matrițelor cu BI mai mare, etc.

Momentan astfel de dispozitive se folosesc cu precădere pentru transmisia informației, dar în viitorul apropiat o dată cu perfecționarea tehnologiei și scăderea inhomogenității dimensiunilor, ne putem aștepta la o lărgire a domeniilor (calculatoare cuantice, surse de lumină, detectori în domeniul infraroșu, emitoare cu un singur foton).

#### 4.2.2. Comutatoare (convertoare)

Prezintă interes 3 tipuri de convertoare:

- 1) **Comutatoare electronice:** convertește un semnal electric în alt semnal electric cu proprietăți diferite, la o viteză foarte mare.
- 2) **Comutatoare fotonice:** se transformă semnal optic în semnal electric (e.g. celulele voltaice, celule solare) sau invers (laseri cu joncțiuni semiconductoare, LED-uri).
- 3) **Comutatoare optice:** se convertește radiația optică de o anumită lungime de undă în semnal luminos cu o lungime de undă diferită (v. „Stokes Shift” p. 65).

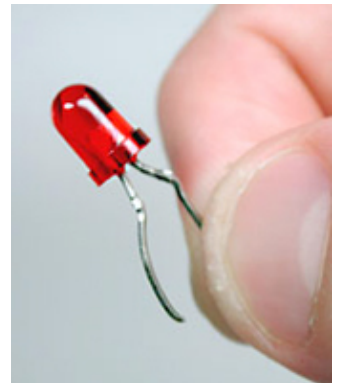
Metode de obținere a celor 3 conversii au fost descrise succint în această lucrare. Nu se va mai insista, acum prezentându-se doar domeniile de aplicabilitate:

##### ► LED-uri cu nanodot-uri

**Dioda luminiscentă (LED)** – este un dispozitiv care are proprietatea de a emite radiații luminoase în spectrul vizibil, atunci când se găsește în stare de conducție.

**LED-urile tradiționale** (*dreapta*) au la bază o joncțiune p-n, cu substratul dopat pozitiv (regiunea radiativă) orientat spre exterior. Dacă joncțiunea va fi traversată de curent electric se va induce procesul de recombinare și se va emite radiație. Această

metodă dă naștere unui spectru îngust, predefinit pentru fiecare material semiconductor.



În cazul **LED-urilor cu nanocristale** (*dreapta* – QD-LED-uri obținute la [11]) modul de funcționare este similar celor tradiționale, dar cu o versatilitate mai mare, făcând posibilă modificarea calităților luminescente foarte ușor (modificarea benzii interzise prin adăugarea unui singur atom).



Pentru detalii cu privire la modul de funcționare al diodelor luminescente se poate accesa [7] sau [2], p.238. În lucrare de față a fost prezentat principiul de obținere a emisiei unui singur foton (v. discuțiile de la „Blinking”, p. 74).



- Acum se vor trece în revistă principalele **avantaje**:

→ proces tehnologic ușor de implementat, pentru realizarea mediilor active, ce implică confecționarea de straturi subțiri ( $\sim 100nm$ ) ce conțin quantum dot-uri („*thin films*”) [8]

→ se înlătură principalele obstacole puse de materialele semiconductoare uzuale:

- acum se poate vorbi de un spectru tunabil al emisiei (prin modificarea dimensiunii QD-urilor). Astfel diodele luminescente pot fi utilizate și în aplicații inaccesibile până acum datorită dificultății în obținerea unei anumite lungimi de undă, putându-se folosi avantajul eficienței mărite față de surse de lumină incandescente.

- creșterea flexibilității (LED-urile tradiționale erau fabricate dintr-un substrat foarte mare apoi tăiate în forme predefinite, greu de modificat).

→ consum redus de putere.

→ obținerea unei calități mărite a luminii albe la un preț scăzut. Acesta se poate face doar combinând QD ce emit roșu, verde și albastru. Formula corectă este imposibil de obținut cu LED-urile tradiționale [11].

→ practic toate avantajele ce derivă din proprietățile remarcabile ale nanocristalelor (**3.3**) sunt adăugate diodelor luminescente: luminozitate mărită dublată de un timp de viață lung, puritate crescută a culorii, randament cuantic mărit, fotostabilitate remarcabilă.

- **Domenii de utilizare:**

- emisie de lumină albă [11] folosită pentru laptopuri.

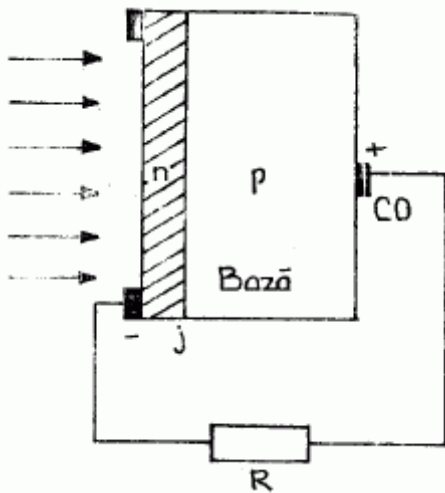
- lumină interioară în clădiri sau mașini (foarte bună și din punct de vedere al sănătății, emițând lumină monocromatică, ochiul nu mai trebuie să se reajusteze. Chiar dacă nu se percepe la nivel vizual intermitența luminii rezultate de filamentele incandescente sau neone este sesizată de creierul optic, astfel survenind oboseala ).

- cercetări recente atrag atenția asupra creării **OLED**-urilor (organic led) cu nanodot-uri. Modul actual de fabricare este simplu prin intercalarea unui singur strat ce conține Qd-uri între 2 foițe de semiconductoare organice (QD OLED-urile trecute aveau în mod uzual 10-20 de layere). Se folosesc celebrele nanocristale CdSe/ZnS TOPO. Aceasta poate fi tehnologia realizării ecranelor viitorului care vor înlocui actualele LCD-uri (Liquid Crystal Display). Culori mai luminoase, saturație mărită, consum mai mic de electricitate, grosimea ecranului de ordinul milimetrilor sunt doar câteva din lucrurile la care trebuie să ne așteptăm în viitorul apropiat. [9], [10].

- transmiterea informațiilor la distanță, codarea ei folosind un singur foton (procedeul de „criptografie cuantică” este 100% sigur → simpla încercare de interceptare neautorizată a mesajului l-ar distruge).

## ► Celule solare din generația a treia

**Celulele solare** (caz particular al **celulelor fotovoltaice**) sunt dispozitive semiconductoare (**foto diode**) de conversie cuantică directă a energiei solare în energie electrică. Procesul fizic ce stă la baza funcționării ei este **generarea** purtătorilor mobili de sarcină electrică sub influența radiației incidente.



**Fig. 4.16** - Schema de principiu a celulei solare

Toate celulele au același principiu de funcționare, deoarece sunt construite dintr-un strat de semiconductor numit bază (tip-p aici), pe a cărei față se depune un contact chimic (CO), iar pe cea de a doua față se depune alt material (tip-n), în vederea stabilirii unei bariere de potențial care să realizeze o joncțiune pn. Pe cel de al doilea material se aplică o grilă metalică pentru realizarea celui de-al doilea contact ohmic, de rezistență serie minimă (neglijabilă de obicei în analize), și pentru ca o mai mare parte a radiației solare să poată pătrunde în celulă.

$R$  este *rezistența de sarcină* pe care se debitează fotocurentul.

Celula solară este închisă într-o capsulă din sticlă sau din material plastic transparent.

### Modul de funcționare:

- dacă absorbția energiei solare se produce în vecinătatea unei bariere de potențial, se va produce automat o diferență de potențial corespunzătoare.

- regiunea  $n$  expusă radiației este foarte subțire, astfel încât lumina este absorbită în principal de regiunea săracită ( $p$ ), creându-se acolo perechi electron-gol.

- sub acțiunea câmpului electric de barieră electronii (generați de lumină) se deplasează spre regiunea  $n$ , iar golurile spre regiunea  $p$ . Se va crea astfel un curent electric de la dreapta (potențial mare (+)) la stânga (potențial mic (-)), ce acționează ca o tensiune de polarizare directă a joncțiunii.

Curentul rezultat va fi de forma:

$$I = I_s \left( e^{\frac{eU}{kT}} - 1 \right) - I_f \quad (4.8)$$

○  $I_s$  - curentul determinat de fluxul purtătorilor minoritari la echilibru termic și în absența

polarizării ( $I_s e^{\frac{eU}{kT}}$  - este curentul diodei polarizată sub tensiunea  $U$ )

○  $I_f$  - curentul cauzat de radiația incidentă (fotocurentul)

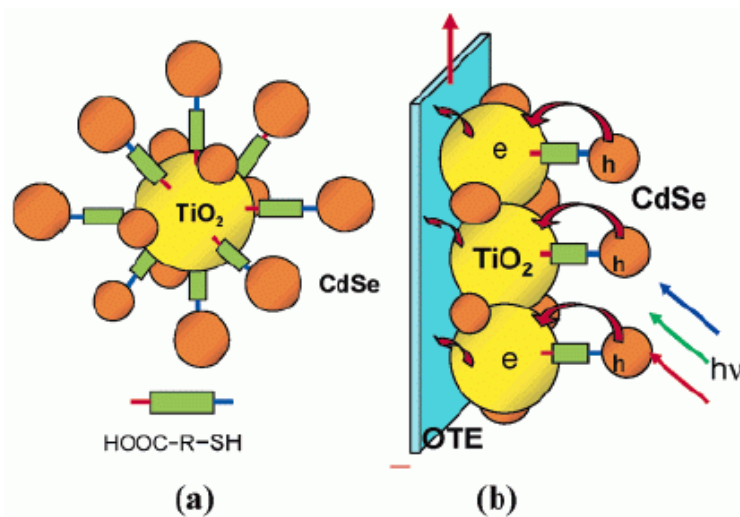
→ **Randamentul de conversie lumină-curent electric** este dat de raportul între puterea maximă la ieșire și intensitatea radiației incidente. ( $\eta = \frac{U_{\max} \cdot I_{\max}}{P_{\text{solara}}}$ ). O valoare

maximă a acestuia este în jur de 30%, cu toate că în mod uzual se obține între 15 ÷ 20% (Si-15% - „prima generație”, GaAs – 22%, SiGaAs – 28%). Cel mai important factor de limitare este indicele mare de reflexie al semiconductorului. Pentru micșorarea pierderilor se depun pe celulă straturi antireflectoare.

• Să vedem acum cum sunt confecționate **celulele solare cu nanodot-uri** și mai ales îmbunătățirile ce apar. Există **3 configurații** de bază [24]:

### 1) Celule solare „injectate” cu purtători de sarcină proveniți de la Qd-uri

Se prezintă cazul nanocristalelor semiconductoare din CdSe asamblate pe structuri mezoscopice de TiO<sub>2</sub> ([12]) - o variație a celor care au la bază pigmenții organici tradiționali ([22], [23]).



**Fig. 4.17 - CdSe-TiO<sub>2</sub>**

Nanocristalele din CdSe sunt folosite pentru a injecta electroni în materiale semiconductoare cu BI mare ca TiO<sub>2</sub> (sistemul a primit denumirea aparte de „*QD-sensitized TiO<sub>2</sub> films*”)

**a)** asamblarea se face cu ajutorul unei substanțe bifuncționale de legătură (verde)

**b)** lumina se colectează cu un electrod optic transparent (OTE – Optical Transparent Electrode)

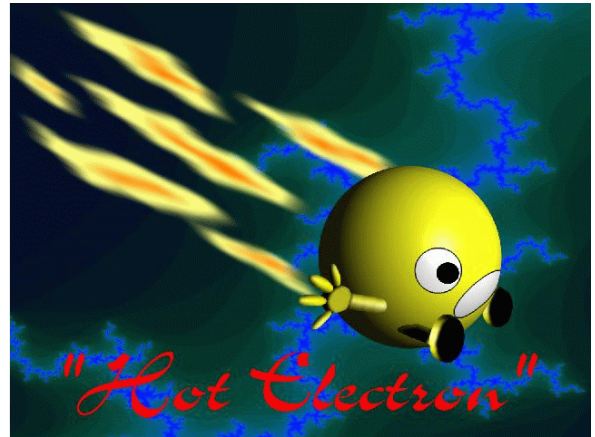
Proporțiile nu sunt respectate în cazul de față randamentul este doar de 12%(datorită împrăștierii și recombinării la suprafața de separare), nefolosindu-se nici un artificiu pentru îmbunătățire.

O calitate potențială unică a acestei configurații este obținerea unui randament optic (QY – v. p. 67) mai mare decât 1 (nu este scris greșit) prin fenomenul de „*ionizare în urma impactului*” (invers efectului Auger) – v. explicația mai jos. În coloranții organici nu poate avea loc un asemenea fenomen.

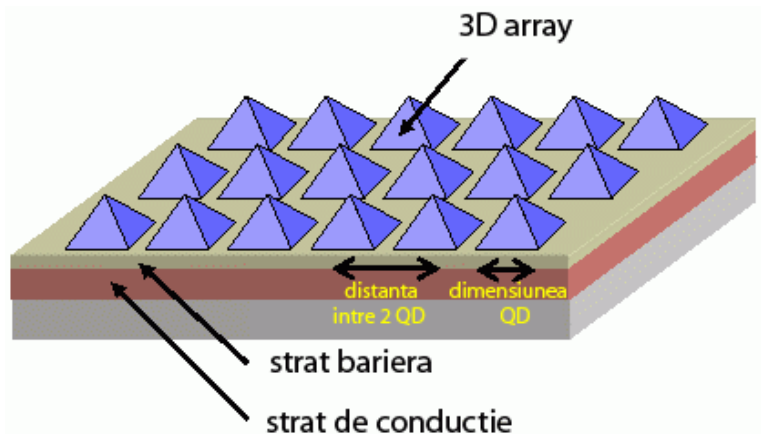
## 2) Fotoelectrozi constituiți din qd-uri aranjate pe substrat (3D array)

Ideea de bază este utilizarea „**electronilor rapizi**” („*hot electrons*”) [13],[15],[17]-[19]

**Electronii rapizi** sunt purtători de sarcină care nu se află la echilibru termic cu rețeaua cristalină, având o energie cinetică foarte mare în urma accelerării într-un câmp electric foarte puternic. Datorită vitezei crescute pot ajunge în locuri din cadrul dispozitivului unde nu ar trebui să se afle, creând probleme de stabilitate.



Pentru acest lucru qd-urile vor fi aranjate pe un substrat la distanțe atât de mici unele de altele încât să se producă legături electronice puternice („3-D array” – v. dreapta). Se vor forma mini-benzi ce vor permite transport de sarcină pe distanțe mari.



Sistemul este un analog tridimensional al superrețelelor și al mini-benzilor formate în interior (Fig. 3.21). Efectul imediat al acestora este reducerea timpului de frânare al electronilor, permițându-se colectarea electronilor rapizi. Se va mări probabilitatea ca un electron să părăsească celula în urma fiecărui foton absorbit, deci va crește foarte mult voltajul.

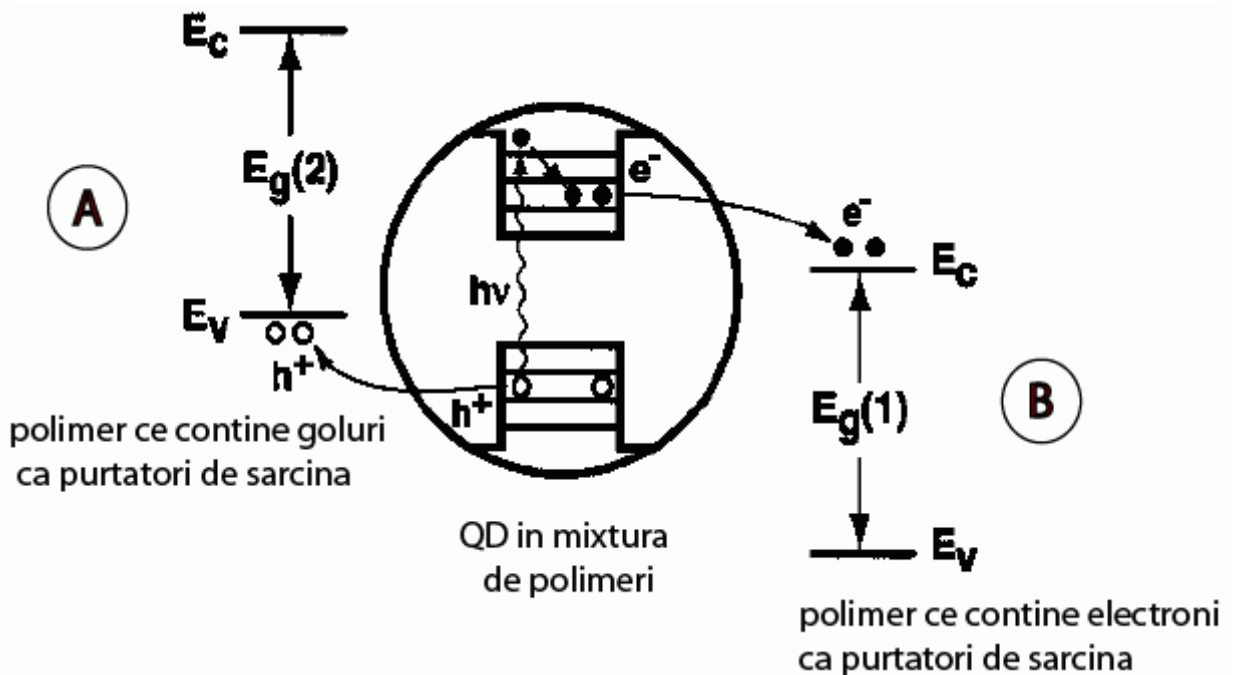
De asemenea ne putem aștepta și la fenomenul de „**ionizarea în urma impactului**” („*impact ionization*”) – v. ([20],[21]) și glosar pt. *ionizare*. Purtătorii de sarcină accelerați se vor ciocni cu atomii rețelei cristaline, dislocând perechi electron-gol. Este ca și cum un electron s-ar despărți în doi.

Orișicum cele 2 procese tocmai descrise nu pot avea loc simultan, excluzându-se reciproc.

### 3) QD-uri dispersate în matrițe de polimeri obținuți din semiconductoare organice

Recent s-a observa apariția efectului fotovoltaic în structuri care conțin nanocristale ce formează joncțiuni cu polimeri semiconductori organici [25]. O variantă a acestei configurații este dispersia quantum dot-urilor într-o mixtură de polimeri ce conțin purtători de sarcină (electroni, goluri) [26]. Această schemă reprezintă varianta inversă a unui QD-LED (p. 144).

Într-o celulă solară fiecare tip de polimer (**A** sau **B**) ar interacționa selectiv pentru recombinare, după cum se observă în figura de jos:



Procesul s-ar îmbunătăți substanțial dacă ar interveni și efectul de producere a perechilor electron-gol în urma fenomenului de „*impact ionization*”.

După cum se vede în toate cele 3 cazuri rolul cel mai important în obținerea unei eficiențe mărite îl are **generarea de perechi multiple**  $e^- - e^+$ . Metodele reprezintă pur și simplu moduri diferite de colectare și transport a purtătorilor de sarcină creați în nanodot-uri.

Să vedem acum principalele avantaje/dezavantaje și aplicațiile unde pot fi folosite celulele solare cu nanodot-uri.

→ **Avantajele:**

- quantum dot-urile au **proprietăți absorbante mult îmbunătățite** datorită unei benzi interzise tunabile (de obicei foarte mare pentru dimensiuni mici). S-a demonstrat deja că: pe de o parte unei BI foarte mari îi corespunde o tensiune foarte mare de ieșire, dar pe de alta pentru  $E_g$  mic vom avea o intensitate mărită a curentului:  $E_g \uparrow \Rightarrow V_{out} \uparrow, I_{out} \downarrow$  și  $E_g \downarrow \Rightarrow V_{out} \downarrow, I_{out} \uparrow$ . Se poate astfel seta ușor valoarea optimă pentru banda interzisă, corespunzătoare unui randament maxim posibil. În cazul materialelor semiconductoare tradiționale acest lucru nu este posibil.
- nanoparticulele au forme variate, putând fi introduse într-o multitudine de soluții sau medii gazdă (semiconductoare, polimeri, straturi poroase).
- discretizarea nivelelor energetice permite modificarea răspunsului vizual și a offsetului de bandă pentru a modula transferul de sarcină între particule cu dimensiuni diferite.
- avantaje ce derivă ca urmare a manifestărilor efectelor cuantice în sisteme cu dimensiuni mici (QD):
  - generare multiplă de purtători de sarcină cu ajutorul unui singur foton [14].
  - utilizarea „electronilor ultrarapizi” sau a fenomenului de „ionizare în urma impactului” pentru intensificarea fotocurentului.
- cost redus în comparație cu celulele tradiționale. De exemplu pentru fabricarea celulelor din „**prima generație**” (Si), tehnologia este foarte scumpă, chiar dacă se obțin dispozitive eficiente și extrem de stabile. Ca îmbunătățire s-a creat „**generația a doua**” care folosește siliciu în straturi subțiri („*thin films*”) → se reduce prețul, dar apar probleme în ceea ce privește absorbția luminii, rezultând o eficiență scăzută. În final costul este prohibitiv: în 2001 în SUA era de 10 ori mai scump să folosești energia gratuită („**free energy**”) a soarelui, față de arderea combustibililor fosili.
- **ușor de întreținut, timp de viață mare și fotostabilitate crescută, materie primă ieftină**, o eficiență rezonabilă și în mare parte **nepoluante** pentru mediu.
- se pot crea zone preferențiale din spectru pentru absorbție
- în cazul celulelor solare cu nanodot-uri limita Carnot teoretică a conversiei este situată la 95%, față de cele 31% în cazul standard (valoare calculată de Shockley și Queissar în 1961 [16]). Cel puțin „**generația a treia**” are un potențial de aproximativ 3 ori mai mare. Restul depinde de mijloacele de implementare folosite. Momentan se fac multe testări pentru obținerea unei eficiențe mărite. Cei de la Evident Technologies [6] anunțau că nanocristalele produse de ei pot atinge (cel puțin teoretic) **obiectivele propuse de „generația a treia”**: randament de  $\approx 60\%$  cu un cost mai mic cu 100\$ pe metru pătrat.

→ **Dificultăți:**

- în lipsa folosirii metodelor speciale, recombinațiile rapide neradiative datorate *efectului Auger* (v. p. 75-76) scad foarte mult randamentul. Ca măsură se poate mări concentrația de nanocristale astfel încât rata de recombinație neradiativă să fie mai mică decât cea radiativă

→ **Aplicații:**

- în primul rând ca **înlocuitor al surselor de energie tradiționale** (petrol, gaze naturale, etc.). Datorită acestei tehnologii inovatoare, ce oferă un raport preț/calitate mărit, vechiul tip de energie alternativă (este descoperit de aproape jumătate de secol) se poate răspândi foarte mult (în 2001 în SUA puterea solară folosită era în jur de 0.25% din capacitatea totală).

- alimentarea cu energie a zonelor ce se pot conecta mai greu la rețeaua de electricitate (suprafețe izolate sau cu o populație mai puțin dezvoltată), acestea reprezentând un procent destul de important. Sau chiar folosirea lor în țări cu un climat favorabil.

- este binecunoscută folosirea celulelor solare **în componența sateliților** și stațiilor orbitale pentru a capta și transforma energia luminoasă. Curentul rezultat are rolul de a suplimenta nevoia aparaturii, prin încărcarea unor acumulatori, care pot fi folosiți când este cazul sau chiar tot timpul pentru sisteme mai mici.



- în **domeniul militar**: încărcarea bateriilor folosite de soldați pentru susținerea echipamentelor electronice, mai ales că se tinde spre armate extrem de mecanicizate.



## Bibliografie:

- [1] C. Ciubotaru, T. Angelescu, „Fizică, Manual pentru clasa a XII-a”, Ed. Didactică și Pedagogică, București – 1997
- [2] E. Niculescu, „Optică electromagnetică. Teorie și aplicații”, Ed. MatrixRom, București 2001
- [3] NanOp – Projects ([http://www.nanop.de/animationen/laser\\_en.htm](http://www.nanop.de/animationen/laser_en.htm) )
- [4] <http://www.fujitsu.com/global/news/pr/archives/month/2004/20040910-01.html>
- [5] Zhores I. Alferov „Nobel Lecture: The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology”, Rev. Mod. Phys. 73, 767–782 (2001)
- [6] Evident Technologies  
(<http://www.evidenttech.com/applications/quantum-dot-applications.php> )
- [7] <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/lightandcolor/ledsintro.html>
- [8] Howard Lee, „Mighty Small Dots”, ([www.llnl.gov/str/pdfs/07\\_00.3.pdf](http://www.llnl.gov/str/pdfs/07_00.3.pdf) )
- [9] <http://web.mit.edu/newsoffice/2002/dot.html>
- [10] Coe S, Woo WK, Bawendi M, Bulovic V., „Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices”, Nature. 2002 Dec 19-26;420(6917):800-3
- [11] <http://www.sandia.gov/news-center/news-releases/2003/elect-semi-sensors/quantum.html>
- [12] Robel I, Subramanian V, Kuno M, Kamat PV., „Quantum Dot Solar Cells. Harvesting Light Energy with CdSe”, J Am Chem Soc. 2006 Feb 22;128(7):2385-93.
- [13] Ross, R. T.; Nozik, A. J. *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 3813-8.
- [14] Schaller, R. D.; Klimov, V. I. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 186601.
- [15] <http://www.siliconfareast.com/hotcarriers.htm>
- [16] W. Shockley and H.J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**(1961) 510.
- [17] A.J. Nozik, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52** (2001) 193.
- [18] R.T. Ross and A.J. Nozik, *J. Appl. Phys.* **53** (1982)3813.
- [19] D.S. Boudreaux, F. Williams, and A.J. Nozik, *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 2158.
- [20] P.T. Landsberg, H. Nussbaumer, and G. Willeke, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 1451.
- [21] S. Kolodinski, J.H. Werner, T. Wittchen, and H.J. Queisser, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 2405.
- [22] A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **33**(2000) 269.
- [23] M. Grätzel, *Prog. Photovoltaics* **8** (2000) 171.
- [24] A.J. Nozik, „Quantum Dot Solar Cells”
- [25] N.C. Greenham, X. Poeng, and A.P. Alivisatos, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 17628.
- [26] A.J. Nozik, G. Rumbles, and D.C. Selmarten, *unpublished manuscript* (2000).



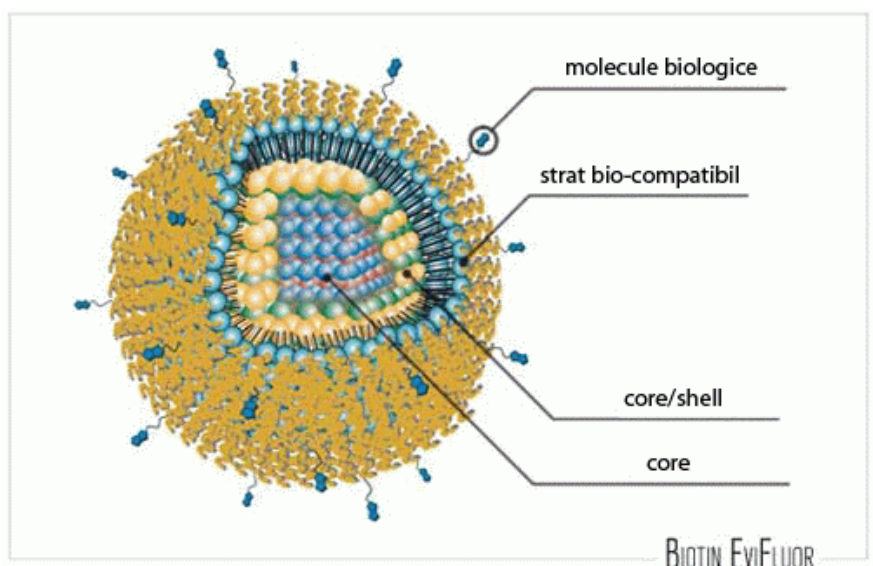
### 4.3. Aplicații în biologie

Structura secției pe care am absolvit-o (*Electronică și Telecomunicații - Comunicații Mobile și prin Satelit*) mă împiedică să detaliez foarte mult această parte în prezenta lucrare. Totuși având în vedere că medicina este unul din principalele domenii de aplicabilitate a quantum dot-urilor, voi prezenta succint câteva idei cu trimitere spre referințe pentru un studiu mai aprofundat.

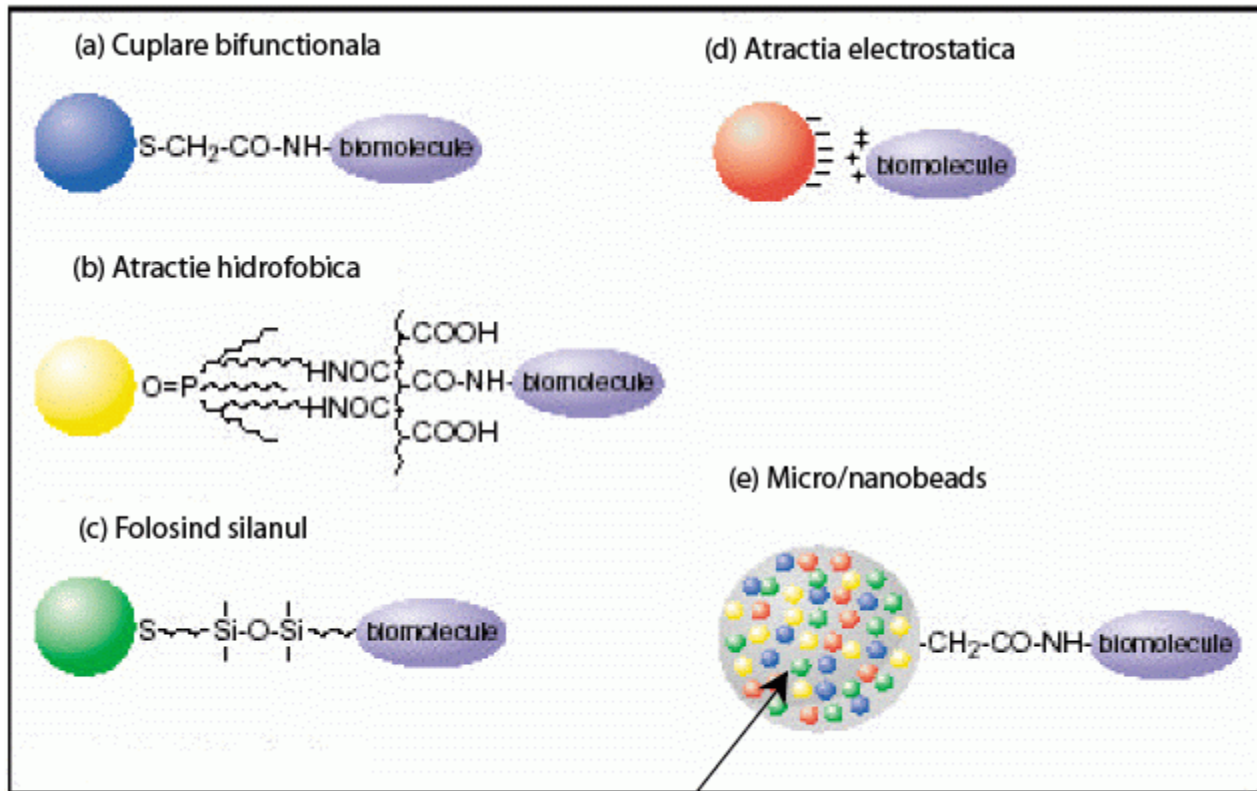
În cadrul tezei am făcut deja referire la modul de sintetizare a nanocristalelor (3.2.2) și îmbunătățirile aduse special pentru folosirea în aplicațiile biologice (Fig. 3.27) sau proprietățile ce le recomandă în locul tradiționalilor pigmenți organici (3.3) – [3] *detalii despre „dyes”*; chiar și scurte analize comparative (3.3.4, p.66,67,78,79). Am abordat și problema toxicității pentru organism și mediul înconjurător (3.3.5). Am oferit imagini în urma analizei unui eșantion ce conținea celule biologice marcate cu nanodot-uri (Fig. 3.70).

Cu obiective complet diferite față de electronică, industria farmaceutică și biomedicală încearcă să sintetizeze ansamble moleculare artificiale care să copieze complexul mecanism al naturii sau să fie utilizate în diagnosticării eficiente și vindecări de maladii. Exemplul în această direcție sunt nanocapsulele cum ar fi liposomii sau moleculele bioconjugate cu particule magnetice sau fluorescente. Cele din urmă facilitează o analiză rapidă și selectivă a țesuturilor în funcție de substanțele aderente; pot de exemplu să interacționeze doar cu celulele hepatice, fixându-se acolo pentru un timp, eliminându-se apoi pe cale naturală. Pentru aplicațiile tocmai descrise s-au găsit alternative, mai performante, ce folosesc nanocristalele semiconductoare.

Există cuante și în acest caz: ele se numesc **nanocristale bioconjugate** („*QD-Bioconjugates*”). În [8] sunt **definite** ca „un termen generic de a descrie nanocristalele cuplate cu proteine, oligonucleotide, mici molecule, etc. care sunt folosite pentru a cupla direct QD-urile de zona de interes”. O astfel de particulă este prezentată la [7] atribuindu-se brandul de „**Biotin EviFluor**”.

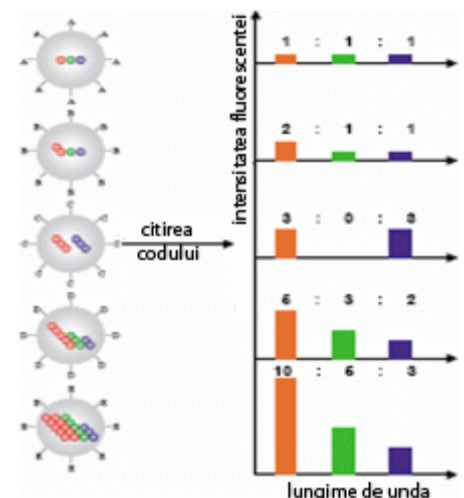
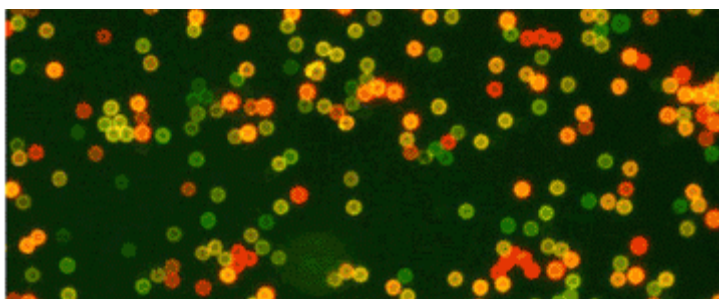


Există mai multe tipuri de marcare cum se observă în figura de mai jos:

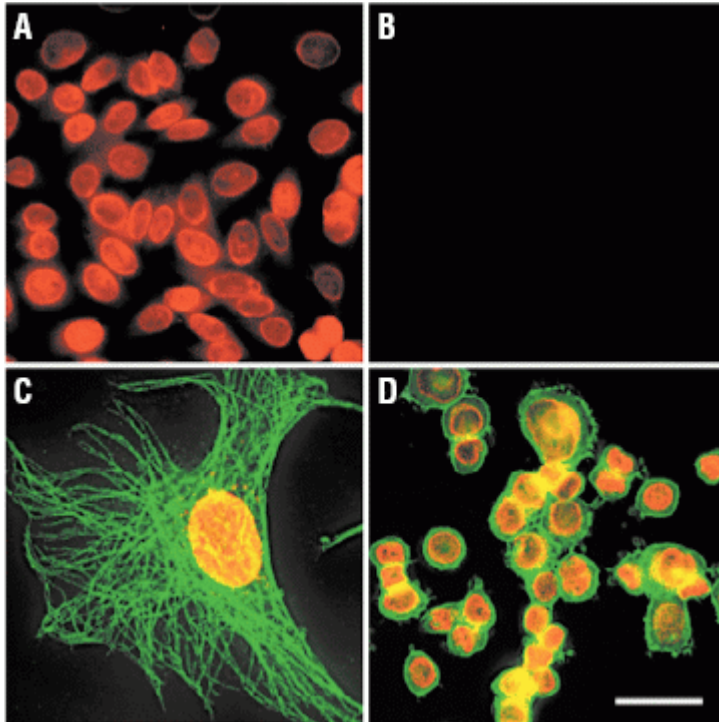


micro/nanobeads pot purta fiecare un cod diferit pentru a extinde gama de etichetare

- Folosirea liganzilor bifuncționali ce cuplează QD-urile de molecule.
- QD sintetizați TOPO (p. 38) legați de un polimer acrilic modificat prin procese hidrofobe.
- Solubilizarea și bioconjugarea QD-urilor folosind mercapto-silan (substanță ce conține mercaptopropil și hidrură de siliciu (silan))
- Atracție electrostatică între QD-urile încărcate negativ și moleculele electropozitive
- În componența unor sfere mai mari ( $\sim \mu m$ ) confecționate din polimeri (denumite „beads” (mărgel) în literatura de specialitate). Structurile astfel formate se numesc „Qbeads” [8] (folosite și pentru etichetarea alimentelor *jos și dreapta*).



Nanocristalele bioconjugate se folosesc cu precădere pentru marcarea zonelor de interes fiind investigate prin *microscopie imunofluorescentă* (v. glosar) sau alte metode. Se pare că știința a dat o mai mare importanță studiile în domeniul cancerului și al acizilor nucleici (ADN, ARN, etc). Se vor prezenta câteva exemple în continuare:



**Fig. 4.18** - Detecția antigenelor nucleare și folosirea tehnicii de dublă marcare

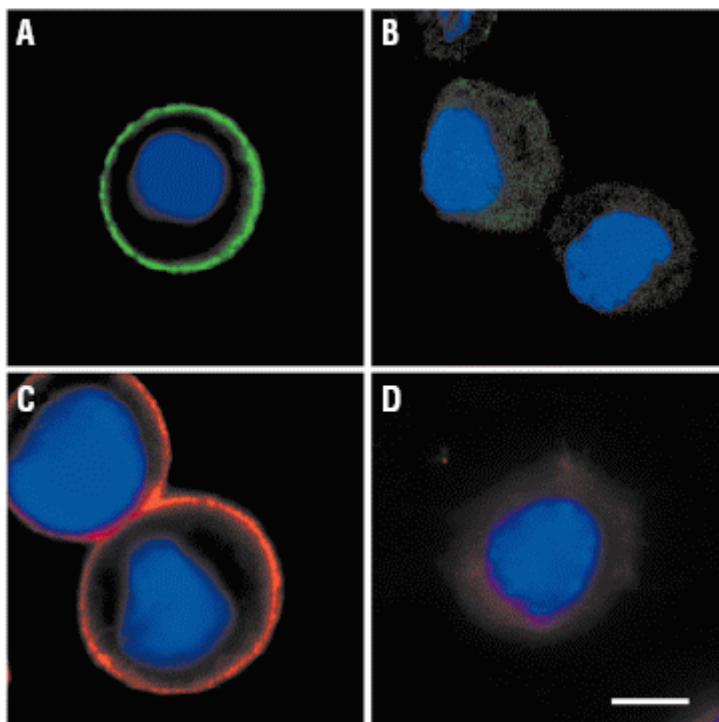
Pozele au fost preluate de la [4]

**A)** antigene prezente în celulele epiteliale umane marcate cu ANA (anticorpii antinucleari prin tehnica de imunofluorescență indirectă) și QD 630-streptavidin (cifra 630 reprezintă valoarea lungimii de undă pentru maximul de absorbție)

**B)** nu se mai folosește ANA și nu se mai detectează fluorescență

**C)** celule 3T3 marcate în aceleași condiții ca la **A)** (v. și Fig. 3.64)

**D)** celule SK-BR-3 (cancer mamar)

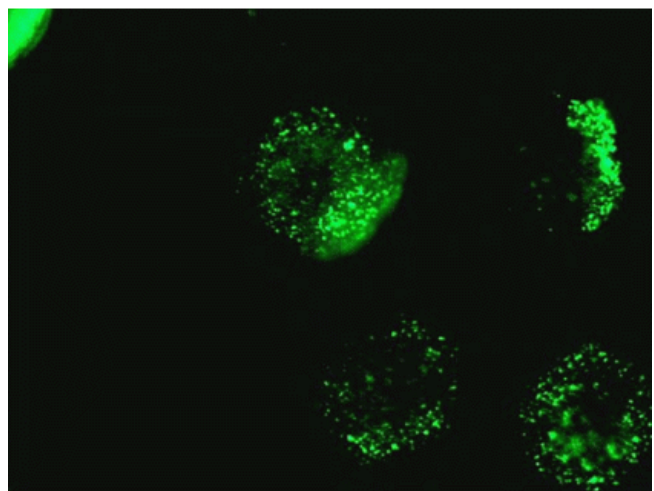
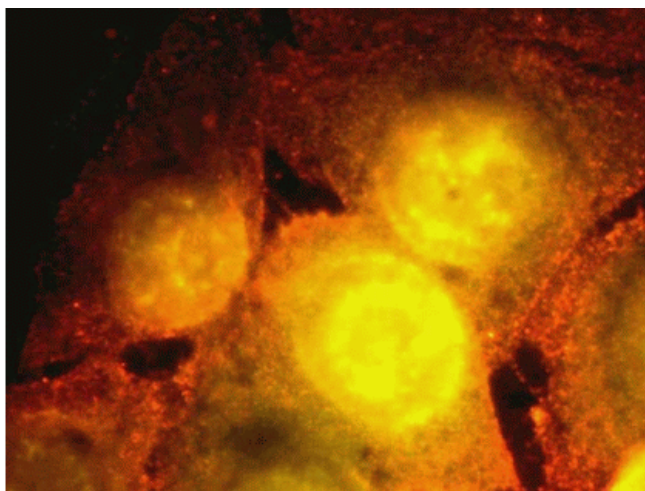
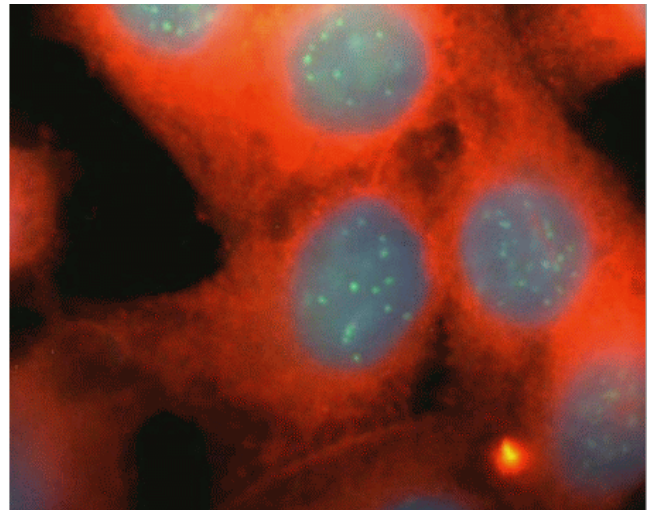
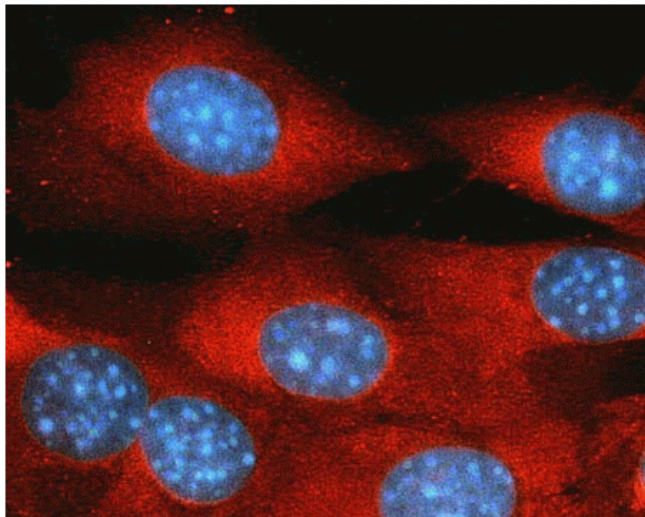


**Fig. 4.19** – Detecția celulelor cancerigene (SK-BR-3) modificate

**A), C)** se folosește tehnica „double labeling” celulele sunt marcate cu Her2 și QD535 –IgG pentru **A)** și QD630 –IgG pentru **C)**. Se folosesc anticorpi contra Her2 și se observă o imagine cu fluorescență mărită.

**B), D)** nu se mai folosesc anticorpi contra Her2. Detecție slabă.

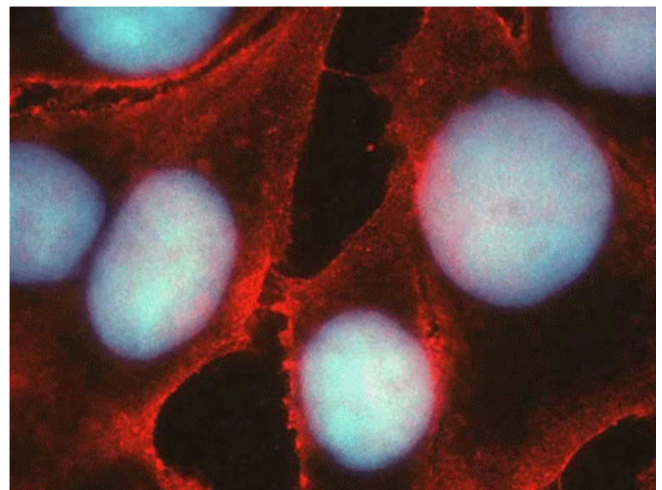




Pozele au fost preluate de la [7]

De la stânga la dreapta:

- (1) celule NIH 3T3 tratate cu aldehidă formică
- (2) celule Hep2 (celule specifice cancerului laringian) tratate cu aldehidă formică
- (3) celule Hep2 tratate cu etanol
- (4) celule Hep2 tratate cu etanol, la marcarea s-a folosit și proteina verde fluorescentă
- (5) celule Hep2 tratate cu etanol



Obs: scopul pozei (4) este de a demonstra că nanocristalele au capacitatea de a penetra membrana nucleară și a pătrunde în centromerul unui cromozom.

## Bibliografie:

- [1] Pinaud F, Michalet X, Bentolila LA, Tsay JM, Doose S, Li JJ, Iyer G, Weiss S., „*Advances in fluorescence imaging with quantum dot bio-probes*”, *Biomaterials*. 2006 Mar;27(9):1679-87. Epub 2005 Nov 28.
- [2] Paul Alivisatos, "Colloidal quantum dots. From scaling laws to biological applications", *Pure Appl. Chem.*, Vol. 72, Nos. 1–2, pp. 3–9, 2000.
- [3] <http://www.olympusconfocal.com/applications/fpcolorpalette.html>
- [4] Xingyong Wu et al, "*Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots*", *Nature Biotechnology* 21, 41 - 46 (2002)
- [5] Jyoti K. Jaiswal et al, "*Long-term multiple color imaging of live cells using quantum dot bioconjugates*", *Nature Biotechnology* 21, 47 - 51 (2002)
- [6] Jennifer Ouellette, "*Quantum Dots for Sale*"  
(<http://www.aip.org/tip/INPHFA/vol-9/iss-1/p14.html> )
- [7] "*Evident Technologies*" (<http://www.evidenttech.com> )
- [8] "*Quantum Dot Corporation*" (<http://probes.invitrogen.com/products/qdot/> )
- [9] Xiaohu Gao, Warren C. W. Chan, Shuming Nie, "*Quantum-dot nanocrystals for ultrasensitive biological labeling and multicolor optical encoding*", *Journal of Biomedical Optics* -- October 2002 -- Volume 7, Issue 4, pp. 532-537

## 4. Concluzii. Dezvoltări viitoare

Iată-ne ajunși și la finalul nano-călătoriei. Spuneam la începutul lucrării că doresc ca această teză să fi un ghid pentru debutanții ca mine și pentru orice student proaspăt absolvent. Sper că am reușit.

Informația este destul de abundentă, iar dacă se urmăresc referințele aproape inepuizabilă. Sper că v-am convins de necesitatea acestei tehnologii. Prima parte o demonstrează. Aici am prezentat o scurtă introducere în fenomenele fizicii cuantice și ale materialelor semiconductoare; apoi am prezentat principalele metode de obținere a nanocristalelor din care derivau natural proprietățile remarcabile: comportare asemănătoare atomilor din punct de vedere al nivelelor energetice discrete, controlul mărit asupra benzii interzise prin modificarea dimensiunilor. Acest lucru imprimă proprietăți luminescente extraordinare cum ar fi: benzi de absorbție și emisie tunabile într-un interval foarte mare, lărgimea spectrului (FWHM) foarte redusă, ce implică o puritate ridicată, luminozitate și un randament mult mărite. Prin aplicarea unor straturi suplimentare protectoare se poate obține o fotostabilitate de ordinul minutelor, chiar ore în anumite cazuri.

O parte din proprietăți sunt verificate pe cazul particular al Quantum Dot-urilor din CdS și CdS dopat cu impurități acceptoare de Mangan. Calcule adiționale vin în sprijinul acestor măsurători.

Apoi sunt prezentate proprietățile legate de fenomenele de transport, care fac posibile dispozitive ca tranzistorul cu un singur electron (SET) sau viitoarele calculatoare cuantice. Numeroase efecte specifice fizicii cuantice sunt descrise. Efectul tunel, blocarea Coulomb, efectul Kondo sunt doar câteva dintre ele.

În domeniul optoelectronicii sunt reînviată tehnologii mai vechi care, din cauza diverselor limitări, nu erau întrebuințate la adevăratul potențial. Aici intră în discuție abilităților nemaipomenite ale nanodot-urilor în ceea ce privește conversia foton  $\leftrightarrow$  electron. Este vorba de celulele solare și diodele luminescente (LED). Alte secțiuni sunt mult îmbunătățite (laserii).

Se încheie cu o prezentare succintă a Bionanotehnologiei. Pentru moment aici „lupta „ se dă între două mari corporații: *“Evident Technologies”* și *“Quantum Dot Corporation”*. Îmi doresc ca în final să câștige utilizatorii obișnuiți.

Ar mai fi fost multe de spus. Tehnologia nu se limitează nici pe departe doar la cele prezentate aici. Există aplicații militare (pigmenți pentru vederea de noapte și deosebirea aliaților de inamici, antispionaj, protecție contra hoților care ar fi detectați foarte ușor dacă ar avea de exemplu pe încălțăminte sau haine pulberi de nanodot-uri ). Alt domeniu este codarea informației cu „*info ink*” ca mod de protecție împotriva falsificării diverselor produse sau chiar bani. Domeniului termoelectric i se dă un nou imbold: la un randament foarte mare (dublu – demonstrat) se pot face conversii din căldură în tensiune electrică (efect Seebeck) sau invers (efect Peltier).

Este clar că nu pot fi cuprinse toate într-o singură lucrare. De aceea acesta este abia începutul.

Succesul tezei este strâns legat de ceea ce se va întâmpla de acum înainte, de cât de bine voi reuși să continui cercetarea, dar de această dată pe un domeniu mult restrâns. Restul las pentru voi, cei care doriți să faceți ceva mai bun.

Nici măcar nu trebuie să continuați această tehnologie. Dacă ați citit ceva, dacă din această lucrare va atras atenția o idee, care vă încântă, care face să tresară inima și să accelereze pulsul, puneți-o în aplicare. Faceți ceva. Chiar acum cât sunteți încă sub influența entuziasmului. Mâine acesta s-ar putea să vă părăsească, iar apoi totul va reintra în banal. Nu trebuie să alegeți decât un fir, să vă doriți foarte tare să îl urmați, iar ocaziile nu vor înceta să apară. Este timpul să facem ceva și pentru România; lucrurile poate nu merg extraordinar de bine momentan; dar dacă toți tinerii inteligenți și talentați fug în alte țări unde cred ei că este mai bine, atunci cine va mai rămâne să facă treaba aici?

Nu vă fie frică să începeți ceva nou, să fiți deschizători de drumuri și nu uitați avem un mare potențial ca popor, care nu trebuie irosit în alte părți și locuri. Plecați, dar întoarceți-vă.

Este amuzant că în multe firme mari, din Statele Unite, la nivel înalt a doua limbă vorbită este Româna, dacă nu pe alocuri întrece chiar și engleza. Asta spune ceva...

## Anexa 1- Programul folosit în Matlab

```
n1=1;
b10=3.1416;
R=(10:1:100);
Ecub=(n1*n1*0.4263)./(R.^2);
Esfera=(b10*b10*0.1718)./(R.^2);
subplot(3,2,1),plot(R,Ecub,'r') ,grid,title('pt n=1 si l=0'), xlabel('R(nm)'),
ylabel('E(ev)')
hold on
plot(R,Esfera,'k')

n1=1;
b11=4.4934;
R=(10:1:100);
Ecub=(n1*n1*0.4263)./(R.^2);
Esfera=(b11*b11*0.1718)./(R.^2);
subplot(3,2,2),plot(R,Ecub,'r') ,grid,title('pt n=1 si l=1'), xlabel('R(nm)'),
ylabel('E(ev)')
hold on
plot(R,Esfera,'k')

n1=1;
b12=5.7635;
R=(10:1:100);
Ecub=(n1*n1*0.4263)./(R.^2);
Esfera=(b12*b12*0.1718)./(R.^2);
subplot(3,2,3),plot(R,Ecub,'r') ,grid,title('pt n=1 si l=2'), xlabel('R(nm)'),
ylabel('E(ev)')
hold on
plot(R,Esfera,'k')

n2=2;
b20=6.2832;
R=(10:1:100);
Ecub=(n2*n2*0.4263)./(R.^2);
Esfera=(b20*b20*0.1718)./(R.^2);
subplot(3,2,4),plot(R,Ecub,'r') ,grid,title('pt n=2 si l=0'), xlabel('R(nm)'),
ylabel('E(ev)')
hold on
plot(R,Esfera,'k')

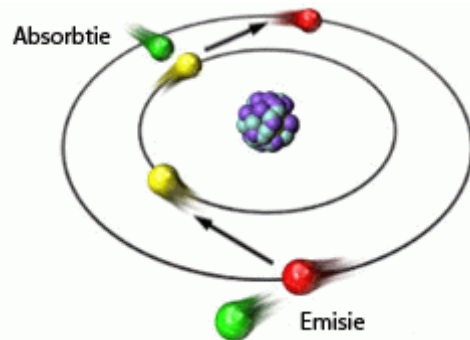
n2=2;
b21=7.7253;
R=(10:1:100);
Ecub=(n2*n2*0.4263)./(R.^2);
Esfera=(b21*b21*0.1718)./(R.^2);
subplot(3,2,5),plot(R,Ecub,'r') ,grid,title('pt n=2 si l=1'), xlabel('R(nm)'),
ylabel('E(ev)')
hold on
plot(R,Esfera,'k')

n2=2;
b22=9.0950;
R=(10:1:100);
Ecub=(n2*n2*0.4263)./(R.^2);
Esfera=(b22*b22*0.1718)./(R.^2);
subplot(3,2,6),plot(R,Ecub,'r') ,grid,title('pt n=2 si l=2'), xlabel('R(nm)'),
ylabel('E(ev)')
hold on
plot(R,Esfera,'k')
```



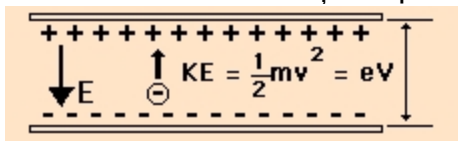
## GLOSAR

- **Absorbția/Emisia în QD** - sunt procese prin care materialul preia/cedează energie spontan sau în urma unei excitații exterioare.



- **Banda de valență (BV)** este banda de energie provenită din nivelul discret al atomului pe care se află electronii de valență. **BV** este de obicei parțial ocupată cu electroni, aceștia putând fi puși în comun cu alți atomi pentru a-și completa ultima orbită și a deveni mai stabil.
- **Bandă de conducție (BC)**. În *atomul liber* deasupra nivelului de valență se găsesc nivele de energie care deși sunt libere pot fi ocupate cu electroni în urma excitării atomului. În *cristal* acest nivel liber se transformă într-o bandă de subnivele libere ce poartă numele de **Bandă de conducție (BC)**
- **Banda Interzisă (BI)** notată și cu  $E_g$  este un parametru foarte important al semiconductoarelor, având rolul de a separa **BV** de **BC**. După cum sugerează și numele nu conține nivele permise pentru electroni.
- **Coloid** – substanță în stare de dispersie, cu aspect de gelatină, care nu poate trece printr-o membrană de pergament. Particule fine dispersate într-un mediu omogen
- **Corelația cuantică (Quantum Entanglement)** – se referă la legătura creată între 2 stări cuantice (ne fiind necesară și alăturarea spațială), astfel încât dacă vrem să descriem una din ele trebuie să facem referire și la cealaltă. Ca exemplu se poate da alăturarea a 2 electroni cu spin opus. Dacă vom acționa doar asupra uneia din particule, cealaltă își va schimba și ea starea prin inducție. Acest rezultat este legat de fenomenul numit **teleportare cuantică**. Se poate face analogia cu descrierea stărilor prin vectorii bra  $|\Psi\rangle$  și ket  $\langle\Psi|$  rezultând prin alăturare un vector braket  $\langle\Psi|\Psi\rangle$ .
- **Contact ohmic** – este un contact de tip metal-semiconductor, care trebuie să prezinte o rezistență foarte mică în ambele sensuri de polarizare, principala sa funcție fiind de a conecta diverse regiuni semiconductoare în vederea legării la terminalele dispozitivului
- **Criptografia cuantică** – sau **criptarea cuantică** este similar conceptului de codare a datelor pentru securitatea comunicațiilor, numai că aici sunt folosite fenomene cuantice pentru a realiza acest lucru

- **Curentul de prag** – nivelul minim al intensității fasciculului de excitare la care se obține emisie stimulată în locul celei spontane.
- **Efectul Zeeman** – despărțirea unui nivel energetic în mai multe linii, în prezența câmpului magnetic.
- **Efectul Stark** – similar efectului Zeeman, dar în prezența câmpului electric.
- **Electrometru** - instrument electrostatic pentru măsurarea diferențelor de potențial electric.
- **ESR (Electron spin resonance)** – tehnică spectroscopică care detectează speciile ce au electroni necuplați. Tehnica este asemănătoare **rezonanței nucleare magnetice** (NMR), dar în loc de spinul atomului sau nucleului aici vorbim de electroni în stare excitată, în plus folosindu-se un câmp magnetic mai mic (aprox. 0.3 Tesla) și o frecvență mărită (10 GHz).
- **Electron în stare legată** - electron ce se află într-o bandă ocupată (Banda de valență) și nu participă la formarea curentului electric.
- **Electron în stare liberă (nelegată)** – și-a părăsit atomul aflându-se în Banda de conducție ca nivel energetic. El participă în mod direct la formarea curentului electric.
- **Electron-volt** – este unitatea de măsură convențională pentru energie folosită cu precădere în procesele atomice și nucleare. Este energia primită de 1 electron în momentul accelerării la o diferență de potențial de 1 volt.



$$E = qV = (1.6 \cdot 10^{-19} C) \cdot 1 \frac{J}{C} = 1.6 \cdot 10^{-19} J = 1eV$$

- **Emisie rezonantă de radiație** – cel mai simplu caz de fotoluminescență ce constă în absorbția unui foton de o anumită frecvență și emisia unui foton identic, aproape instantaneu ( $\Delta t \approx 10^{-5} s$ ). Procesul nu implică modificări energetice interne importante.
- **Energia adițională („Charging Energy” -  $E_C$ )** – reprezintă energia ce trebuie furnizată unui electron pentru ca acesta să tuneleze contactele cuantice și să se alăture celorlalți purtători din quantum dot. Ca analogie se poate compara cu lucrul mecanic suplimentar ce trebuie efectuat pentru a introduce o cuantă  $dq = e = 1.6 \cdot 10^{-19} C$  și a învinge câmpul format de particule deja prezente în conductor.
- **Fibra optică** - este un fir foarte subțire și flexibil din material transparent, de exemplu sticlă, care este învelit într-un strat care ajută la producerea reflexiei totale. Astfel, dacă trimitem la un capăt un semnal luminos, acesta se va reflecta total de mai multe ori în fibra optică până când va ajunge în celălalt capăt aproape cu aceeași intensitate, parcurgând distanțe foarte mari. Un cablu din fibre optice este format dintr-un număr foarte mare de astfel de fibre. La un capăt se afla un aparat electronic care trimite semnalul codificat și la celălalt capăt un aparat care recepționează și decodifică semnalul. Avantajele sistemului ar fi: o mai bună conservare a semnalului, semnal imposibil de bruiat, mai multe semnale pe un fir și viteza de transfer mai mare.

- **Filtru de excitare** – are rolul de a selecta regiuni din banda unei surse luminoase, pentru a forma sursa efectivă de excitare (Filtru Trece Bandă selectiv).

- **Filtru de emisie (barieră)** – filtru optic (de obicei FTB cu o regiune bine definită), care lasă să treacă fluorescența quantum dot-ului și blochează lumina de excitație reziduală (reflectată). Sunt de obicei confecționate din sticlă colorată apropiindu-se foarte mult de conceptul de oglindă dicroică.

- **Fluorocrom** – pigment natural sau sintetizat, sau o moleculă capabilă de fluorescență. Fluorocromii sunt de obicei molecule polinucleate ce conțin nitrogen, sulf și/sau oxigen cu sistemul de electroni delocalizat și părți reactive ce permit atașarea de specii biologice.

- **Fluorofor** – component al unei molecule care o face pe acesta fluorescentă. Sunt împărțiți în 2 clase: *intrinseci* – există în mod natural în structuri biologice și alte materiale

*extrinseci* – sunt adăugați unui specimen ce nu are proprietăți fluorescente

În multe cazuri un fluorofor poate fi compus dintr-o moleculă aromatică mai mică (*fluorocrom*) atașat printr-o reacție chimică sau absorbit de o macromoleculă mai mare. Exemple tipice sunt: „*acridine-orange*” intercalat între bazele ADN-ului sau *fluoresceina* intercalată cu o proteină conjugată dau un anticorp.

*Fluoroforii ideali* ar trebui să aibă o strălucire puternică, să nu se foto-distruge, să aibă un spectru de emisie simetric și îngust și o paletă largă de culori ce poate fi obținută simultan prin excitarea monocromatică. Nanocristalele se apropie destul de mult de acest ideal.

Cele 2 noțiuni (*fluorocrom* și *fluorofor*) sunt folosite adesea unul în locul celuilalt, datorită confuziei sau pur și simplu pentru că sunt foarte asemănătoare și ca dimensiune și ca structură.

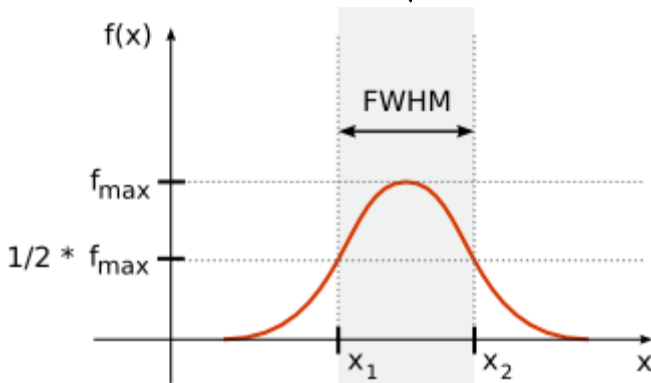
- **Fluorescență** – proprietate pe care o au unele materiale de a emite lumină un timp foarte scurt ( $10^{-9}$  s) după ce au expuse unei surse de radiație. Practic *fenomenul încetează o dată cu oprirea stimulului*.

- **Fosforescența** – proprietate pe care o au unele materiale de a emite lumină și după ce sursa de excitare a fost îndepărtată. După aceasta intensitatea luminii emise scade exponențial în timp. În acest caz tranziția radiativă va avea loc de pe o stare triplet și nu singlet ca în cazul fluorescenței. Durata fenomenului  $\approx$  *secunde*.

- **Fotoionizarea** – efect fotoelectric asupra atomilor izolați – constă în extragerea electronilor din atomii unui gaz la interacțiunea acestora cu radiații din domeniu ultraviolet.

- **Fotoluminescență** – proprietatea materialelor de a emite lumină în urma excitării cu o sursă luminoasă, de radiații ultraviolete sau raze x. Două cazuri particulare ale fotoluminescenței sunt fluorescența și fosforescența.

• **FWHM** – este prescurtarea pentru termenul preluat din engleză *Full Width at Half Maximum* (lărgimea completă la jumătatea maximumului) și reprezintă lungimea segmentului  $x_1x_2$  (v. jos). Dacă folosim termenul în spectroscopie valoarea „x” va fi luată de lungimea de undă ( $\lambda$ ), iar funcția „f” poate fi intensitatea luminoasă. Este o măsură a lărgimii spectrului de emisie și se măsoară în nanometrii. Parametrul este similar *Benzii efective*, aceasta din urmă considerându-se la  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  aproximativ 0.707 din maxim, în loc de  $\frac{1}{2}$ .



• **In vitro** – cercetare ce are loc pe organe, țesuturi, celule, biomolecule, proteine, în afara organismului. Avantaje: utilizată pentru deducerea mecanismului unui proces, mai puține variabile.

• **In vivo** – testări ce au loc direct în organism. Avantaje: se vede efectul e ansamblu, medicamentele se testează direct pe organele vizate.

• **Ion** – particulă electrizată de sarcină pozitivă (cation) sau negativă (anion), provenind dintr-un atom (ori dintr-un grup de atomi) care a pierdut sau a căpătat unul sau mai mulți electroni.

• **Ionizare** – proces de apariție a *ionilor* (v. sus) pozitivi sau negativi într-o substanță. Poate avea loc la disocierea electrolitică sau termică, la trecere unui fascicul de radiații electromagnetice sau printr-un gaz etc.

• **Luminescență** – proprietatea pe care o au unele substanțe de a emite radiații luminoase spontan sau în urma excitării cu o sursă netermică.

• **Masa efectivă ( $m^*$ )** – se refera la masa unei particule in cristal (*electron* ( $e^-$ ), *gol* ( $e^+$ ), *exciton*) și este introdusă ca urmare a unei convenții de a trata fenomenele cuantice prin fizica newtoniana mai simpla (purtătorii de sarcină fiind introduși din același motiv).  $[m^*]$  nu va mai fi un scalar, ci un *tensor* cu valori diferite, dependente de direcția de deplasare a particulei, natura materialului semiconductor precum și de doparea sa. Este interesant faptul că masa efectivă a particulelor în cristal este mai mică decât masa de repaus a electronului.

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \text{ cu } i, j = \{x, y, z\}$$

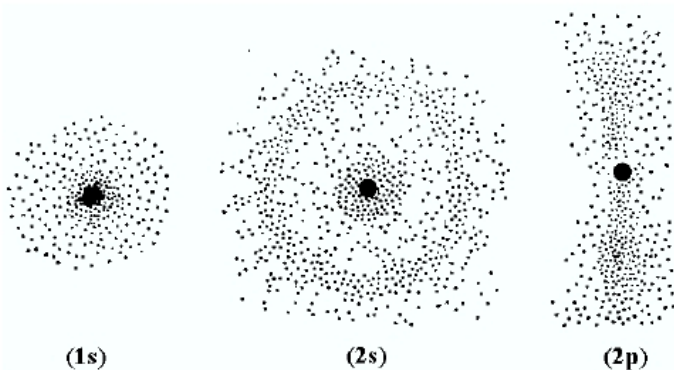
- **Microscopie imunofluorescentă** – este un tip de microscopie fluorescentă în care sistemul țintă (proteină, acid nucleic, membrană) este marcat cu un anticorp fluorescent specific (QD-urile sunt atât de mici încât se pot conjuga cu aceștia). După ce anticorpii sunt excitați cu o lungime de undă selectată, emisia de lumină este colectată și rezultă imaginea. Anticorpii sunt marcați fie prin cuplarea directă cu un Fluorocrom (sau QD) – **imunofluorescentă directă** sau cu un anticorp fluorescent secundar care recunoaște epitopul anticorpului primar (**imunofluorescentă indirectă**).

- **Nivelul Fermi** - este nivelul energetic cu o probabilitate egală de ocupare/neocupare cu  $e^-$ . La un *semiconductor nedegenerat* (concentrația de impurități – acceptoare ( $N_A$ ) sau donoare ( $N_D$ ) nu este exagerat de mare) nivelul Fermi este plasat în banda interzisă. Când **NF** este plasat în **BC** sau **BV** atunci vorbim de un *semiconductor degenerat* ( $N_A, N_D > 10^{19}$ ).

- **Nucleație** – provocare sau dezvoltare a unei condensări ori a unei cristalizări în gaze sau lichide cu ajutorul nucleelor de condensare, respectiv de cristalizare (dict. neo. 1986).

- **Oglindă dicromatică** – lasă să treacă o anumită lungime de undă ( $\lambda_1$ ) și reflectă o altă lungime de undă ( $\lambda_2$ ). A nu se confunda cu oglinda dicroică ce lasă să treacă o lungime de undă ( $\lambda_1$ ), dar o absoarbe pe cealaltă ( $\lambda_2$ ).

- **Orbital** – în mișcarea lor rapidă în jurul nucleului, electronii nu urmează niște traiectorii precise. Cu toate acestea, ei se pot găsi, cu mare probabilitate, în anumite regiuni ale spațiului din jurul nucleului, formând nori de electricitate negativă (nori electronici) numiți **orbitali**.



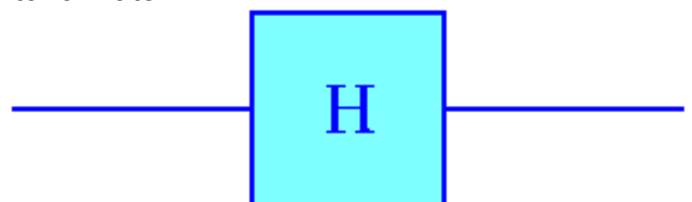
Se cunosc 4 tipuri de orbitali:

- *orbitalii de tip s* au forma sferică și conțin maximum 2 electroni
- *orbitali de tip p* au 2 lobi egali, situați de o parte și de alta a nucleului. Într-un substrat sunt 3 *orbitali p*, orientați în spațiu după cele 3 axe de coordonate (x, y, z). Ei au astfel 6 electroni
- *orbitali de tip d* au formă mai complicată, sunt în număr de 5 și se completează până la 10 electroni
- *orbitalii de tip f* sunt în număr de 7 și sunt complet ocupați când au 14 electroni

- **Poarta cuantică** – este un circuit cuantic elementar ce operează cu un număr mic de qbiți. Porțile cuantice cele mai folosite sunt cele ce implică 1 sau 2 qbiți. Făcând analogia cu circuitele logice obișnuite acestea pot fi: ȘI, SAU, OR, XOR, etc. Forma de reprezentare este sub forma de matrice: 2x2 sau 4x4 cu baze ortonormate.

Ex: poartă ce operează cu un singur qbit și folosește matrice Hadamard

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$



- **Primul principiu al termodinamicii** – dacă un sistem nu primește căldură (energie) din exterior, el nu poate efectua lucru mecanic asupra corpurilor din jur, numai pe seama mișcării interne.

$$\Delta E = E_1 - E_2 = Q - L$$

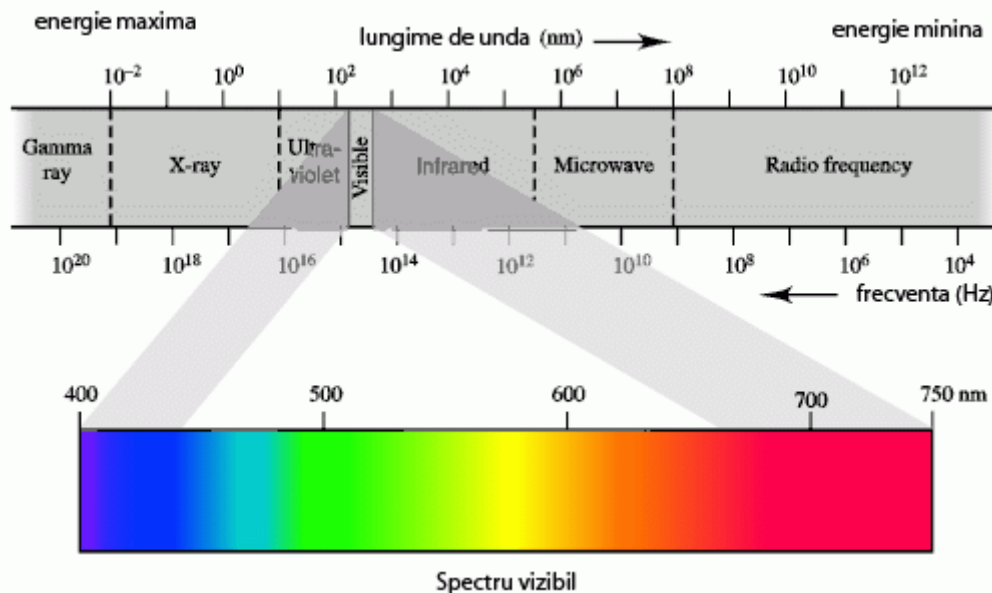
- $E_{1/2}$  - energia internă inițială/finală

- $Q$  - căldura primită din exterior

- $L$  - lucru mecanic efectuat

- pentru  $Q = 0$  (nu se primește căldură din exterior)  $\Rightarrow L = -(E_1 - E_2)$ . Pentru ca  $L > 0$  (sistemul efectuează lucru mecanic în exterior)  $\Rightarrow E_1 < E_2$  (imposibil).

- **Spectru** – ansamblu de valori, ordonate în funcție de o anumită proprietate, pe care le poate avea o mărime în condiții determinate. Tipul de **spectru** cel mai studiat este cel **electromagnetic**, ce exprimă intensitatea unui fascicul de radiații electromagnetice în funcție de frecvență (sau de lungimea de undă). **Spectrul vizibil** reprezintă porțiunea din spectrul electromagnetic corespunzătoare frecvențelor percepute de ochiul uman.



- **Stare singlet** – nivelul energetic ce conține electroni cu spin cuplat ( $\uparrow\downarrow$  - antiparalel). Numărul cuantic de spin ( $S$ ) este valoarea absolută a sumei spinilor electronilor din sistem. Stările posibile ale unui asemenea sistem sunt în număr de  $2S+1$ . Pentru cazul de față avem o stare posibilă și  $S=0$ .

- **Stare triplet** – spre deosebire de starea de singlet aici electronii nu sunt cuplați,  $S=1$ , iar stările posibile sunt în număr de 3. O stare excitată triplet are o energie mai scăzută ca starea singlet corespunzătoare.

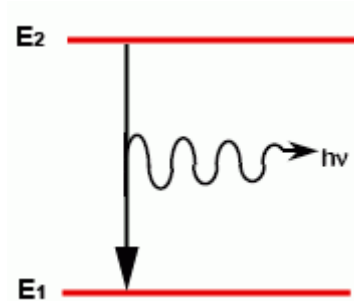
- **Superpoziția cuantică** – denumită și **fenomenul de suprapunere a stărilor**, se referă la proprietatea sistemelor cuantice de a se găsi în stări rezultate prin suprapunerea altor stări, existând o infinitate de moduri de realizare a acestei suprapuneri.

- **Teleportarea cuantică** – este o tehnică prin care se transferă o stare cuantică la distanță pe baza fenomenului de **corelație cuantică**. Acest lucru nu implică însă transport de materie, energie sau informație cu o viteză superluminoasă (datorită folosirii unui canal de transmisie clasic).

- **Tensorul** – este o forma de reprezentare matricială a unor mărimi fizice, ce ține cont de modificările acesteia în concordantă cu sistemul de coordonate.

- **Timpul de viață al fluorescenței** – este timpul în care intensitatea luminoasă nu scade sub  $1/e$  ( $\approx 37\%$ ) din intensitatea inițială.

- **Tranziții radiative** – trecerea unui electron de pe nivel superior de energie ( $E_2$ ) pe cel inferior ( $E_1$ ) însoțită de emisia unui foton de energie  $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu_{21}$ .



- **Tranziții neradiative** – dezexcitarea unei particule dar cu cedarea energiei rețelei cristaline (formarea unui fonon), ceea ce duce la încălzirea corpului, în locul emisie de lumină.

### Mulțumiri:

- **George A. Stanciu** (Director CMMIP)
- **Ecaterina Cornelia Niculescu** (Profesor fizică, UPB)
- **Marian Apostol** (cercetător științific principal gr.1, Fizică Teoretică, Institutul Național de Fizică și Inginerie Nucleară INFN, Măgurele-București)
- **Florin Buzatu** (Director Științific, IFIN HH)
- **Iulia Negoită** (Bibliotecară Institutul de Fizică Atomică, Măgurele-București)