

Zagadnienia

1. Nie wchodzi
2. Podstawowe informacje o świetle. Współczynnik załamania dla różnych materiałów. Co można policzyć, znając współczynnik załamania światła (zadanie obliczeniowe, przynieść kalkulator). Prawo lamberta-beera. Co to są tensory. Moment dipolowy.
3. Mikroskopy, sondy, rozdzielczości, zastosowania (dlaczego taki a nie inny mikroskop). **ważne**
4. Spin elektronu, prąd spinowy, wytwarzanie prądu spinowego, ferromagnetyzm i antyferromagnetyzm w ujęciu spintroniki.
5. Warstwowe materiały ograniczone kwantowo, wykresy gęstości stanów, wzrost epitaksjalny, kropki kwantowe (wytwarzania, zastosowania, prekursorzy) (pytanie opisiowe)
6. MEMS - skrót, metody wytwarzania, zastosowania (pytanie opisowe); wielkości, sensory akutatory - przykłady. Maszyny molekularne (przykłady), 'o co chodzi w skalowaniu', optofluidyka
7. Materiały węglowe, ruchliwość elektronów w grafenie, powstawanie nanorurek i innych nanostruktur węglowych.
8. Podział diód w zależności od sposobu wzbudzenia, elektroluminescencja, 'przejście tych spinów przez te dziury', budowa oledów, wydajność, perowskity w fotowoltaice, metoda wytwarzania paneli fotowoltaicznych
9. Metody wytwarzania kryształów fotonicznych, wpływ metody na wartość przerwy wzbronionej

Wykład 2

Moment dipolowy

Moment dipolowy układu ładunków punktowych:

$$\mu = \sum_i q_i r_i, \text{ pod warunkiem, że } \sum_i q_i = 0 \text{ (warunek obojętności elektrycznej)}$$

Wzór uogólniony dla "rozmytej" gęstości elektronowej:

$$\mu = e \sum_A Z_A R_A - e \int_V \rho(r) r d\tau$$

Moment dipolowy wykazują w szczególności cząsteczki dwuatomowe posiadające spolaryzowane wiązanie - najprostsze związki polarne.

Indukowany moment dipolowy i tensor polaryzowalności

Jeżeli umieścimy swobodną cząsteczkę w zewnętrznym polu elektrycznym E to na skutek zmiany rozkładu gęstości elektronowej pojawi się indukowany moment dipolowy μ_{ind}

$$\mu_{ind} = \tilde{\alpha}E$$

współczynnik $\tilde{\alpha}$ nazywamy polaryzowalnością

Uogólnienie momentu indukowanego na przestrzeń trójwymiarową:

$$\begin{pmatrix} \mu_{x,ind} \\ \mu_{y,ind} \\ \mu_{z,ind} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

Tensor – uogólnienie pojęcia wektora; wielkość, której własności pozostają identyczne niezależnie od wybranego układu współrzędnych. Ale co to właściwie znaczy?

Dlaczego ten tensor ma aż 9 pozycji? Bo indukowany moment magnetyczny w danym kierunku (x, y albo z), zależy w różnym stopniu od wartości pola elektrycznego w każdym z trzech kierunków przestrzeni. To, jak zależy, opisuje odpowiedni element danego **wiersza** tensora polaryzowalności. **Ten zapis macierzowy to nic innego jak układ 3 równań.** Całkowity moment indukowany w kierunku x jest sumą momentów indukowanych w tym kierunku przez składową pola elektrycznego w kierunku x, w kierunku y i w kierunku z. $\mu_{x,ind} = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z$

Jako, że przestrzeń opisujemy 3 wymiarami, to gdyby tensor miał mniej elementów to polaryzowalność nie byłaby w pełni opisana - moglibyśmy tak obrócić obiekt w polu, że nie wiedzielibyśmy jaki indukujemy moment. Tensor nie musi mieć zaś więcej elementów, bo kolejne kolumny tensora musiałyby być matematycznie związane z tymi poprzednimi - dałoby się je z nich wywnioskować.

Polaryzacja

Podział:

- polaryzacja indukowana
 - elektronowa - przemieszczenie ujemnie naładowanych chmur elektronowych
 - atomowa - przemieszczeni dodatnio naładowanych jąder atomowych (jeżeli występują wiązania jonowe to nazywana też jonową)
- polaryzacja orientacyjna (dipolowa)

Każdej z tych polaryzacji odpowiada polaryzowalność (α) i związana z nią polaryzowalność molowa (Π)

Zmienne pole elektryczne (np. pochodzące od fali elektromagnetycznej), powoduje, zależne od częstotliwości, straty energii związane z polaryzacją dipoli, elektronów i atomów. Z tymi stratami związane są zjawiska załamania fali EM, dlatego współczynnik załamania n jest związany z przenikalnością elektryczną ϵ .

Co można obliczyć znając współczynnik załamania światła?

Coś co w przestrzeni 3-wymiarowej porusza się w jakimś kierunku, można opisać 2 liczbami. Dlatego na przykład pole elektryczne fali elektromagnetycznej można opisać wektorem na płaszczyźnie prostopadłej do kierunku rozchodzenia się fali.

Dlatego też zjawiska związane z polaryzacją fali EM opisują wartości o dwóch współrzędnych np. w relacji Fresnela reflektancje: r_p i r_s , lub współczynniki załamania przy dwójłomności kołowej.

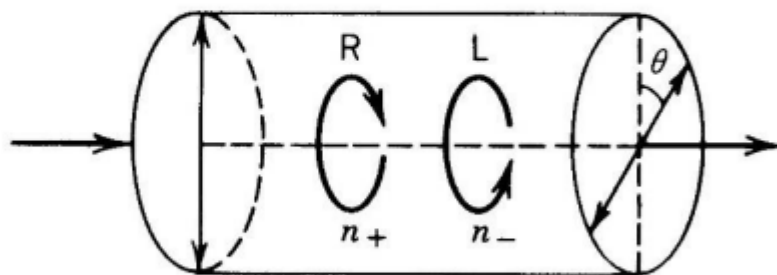
Wzory

Dwójłomność
kołowa:

$$\Delta n^C = n_+ - n_-$$

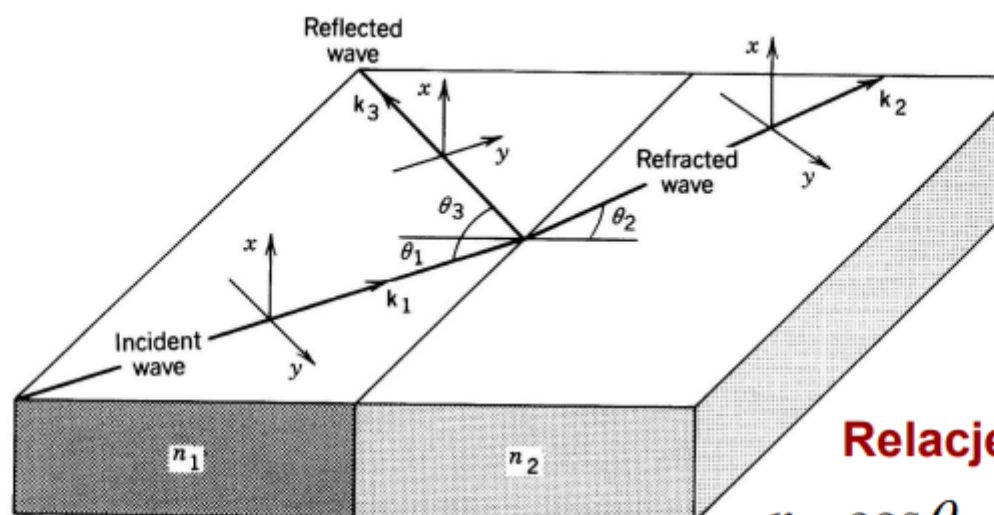
Kąt skręcenia
polaryzacji

$$\theta = \frac{\pi(n_- - n_+)}{\lambda} d$$



Skręcalność
optyczna

$$\rho = \frac{\pi(n_- - n_+)}{\lambda_0}$$



Relacje Fresnela

$$r_x = \frac{n_{x,1} \cos \theta_1 - n_{x,2} \cos \theta_2}{n_{x,1} \cos \theta_1 + n_{x,2} \cos \theta_2}$$

$$r_y = \frac{n_{y,2} \cos \theta_1 - n_{y,1} \cos \theta_2}{n_{y,2} \cos \theta_1 + n_{y,1} \cos \theta_2}$$

Kąt Brewstera:

$$r_y = 0$$

$$\theta_B = \arctg \frac{n_{2,y}}{n_{1,y}}$$

Polaryzacja przez odbicie

Wartości współczynnika załamania światła

Ośrodek	n
powietrze	1
woda	1.33
etanol	1.36
szkło	1.52

Ośrodek	n
NaCl	1.54
diament	2.42

Wykład 3

TEM

- modus operandi: przejście wiązki elektronów przez próbkę (próbka musi być cienka, dostajemy projekcję 2D), obraz na "fosforyzującym" (sic! lepiej: "elektroluminescencyjnym") ekranie za próbką.
- rozdzielczość $\sim 1\text{nm}$

SEM

- mo: próbkę skanuje wysokoenergetyczna wiązka elektronów. Detektory zliczają elektrony wstecznie rozproszone (BSE) przez próbkę. Dostajemy mapę 3d powierzchni.
- r: $\sim 5\text{nm}$

STM

Skaningowy Mikroskop Tunelowy Scanning Tunneling Microscope (STM)

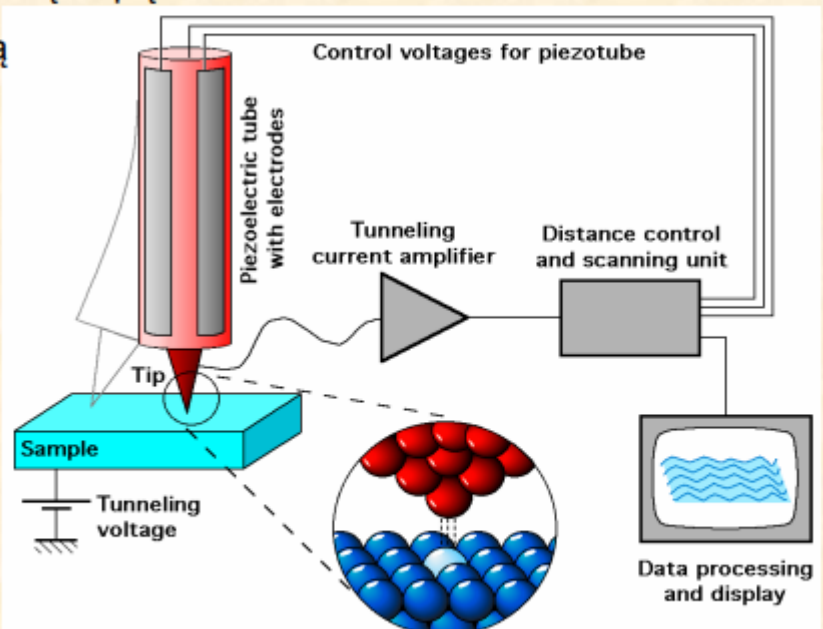
STM mierzy topografię powierzchni przy pomocy **prądu tunelowania**

=> Prąd tunelowania zależy eksponencjalnie od odległości d między końcówką sondy i powierzchnią

- Sonda jest ostrym stożkiem wykonanym ze stopu (platyna-iryd lub wolfram)
- Między sondą a próbką przykłada się napięcie

• Gdy sonda zbliży się na niewielką odległość do powierzchni, to elektrony zaczynają tunelować poprzez przerwę

- **prądu tunelowania** zmienia się wraz z odległością i daje sygnał detektorowi kreującemu obraz



Można badać tylko materiały przewodzące (można ewentualnie karbonizować próbkę, lub naparować na nią metal)

- sonda: platyna-iryd / wolfram
- rozdzielczość: 0.01 nm (10pm)

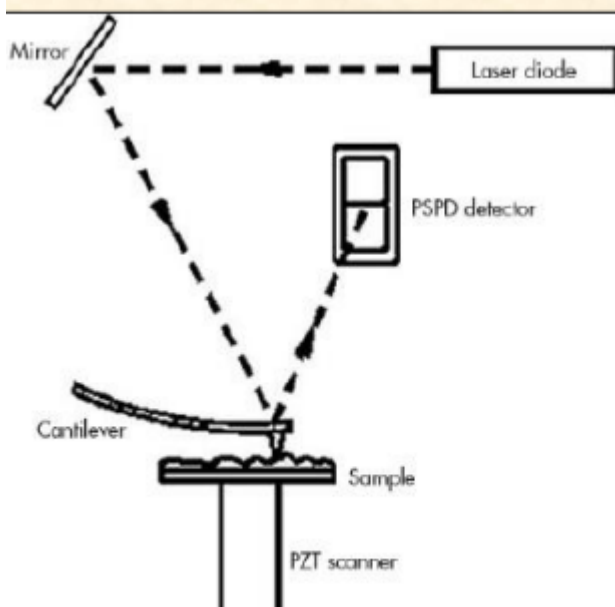
SPM (scannig probe microscopes)

nadają się do badania żywych komórek

AFM

Mikroskop Sił Atomowych (AFM)

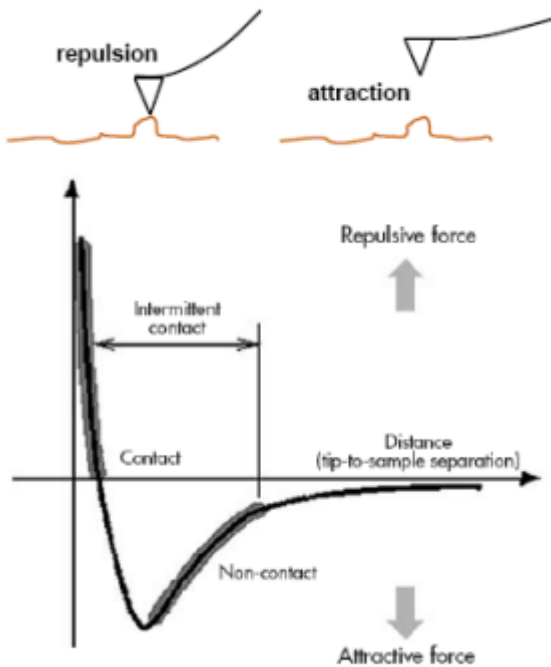
- AFM bazuje na podstawach pracy STM
- Sonda jest ostro zakończonym piramidalnym twardym materiałem o średnicy 10 nm
- Sonda (tip) jest przyklejona do elastycznego ramienia (cantilever) (wysokiego na 5 μm i o długości 100-500 μm)
- Siły działające na sondę ze strony podłoża mogą wyginać lub odkształcać ramię
- Wiązka lasera skierowana na ramię w miejscu sondy odbijając się pada na kwadrantowy detektor mierzący odkształcenie ramienia w czasie skanowania



- Komputer tworzy obraz topografii powierzchni na podstawie ruchów ramienia z sondą
- Duże wzmocnienie sygnału uzyskuje się wykorzystując dużą wartość stosunków długość ramię - detektor i długości samego ramienia
- W wyniku tego dużego wzmocnienia w układzie możliwa jest **rejestracja zmian topografii powierzchni w zakresie 1 nm.**

sodny: SiN, SiC

mody: tapping (przerywanego kontaktu) , contanc, non-contact



- rozdzielczość 1nm
- przykłady preparatów:
 - drożdże
 - powierzchnie płyt CD, DVD
 - powierzchnia grafitu
 - cienkie warstwy polimerów
- szczególne podtypy
 - LFM (mikroskop sił bocznych, może wykrywać zmiany w składzie)
 - MFM (mikroskop sił magnetycznych, można mierzyć np. dyski HDD)
 - EFM (j.w. tylko polem elektrycznym)
 - FMI (obrazowanie z modulacją siły - właściwości mechaniczne [sprężystość/sztywność])

SNOM (scanning near-field optical microscope)

- mo: tunelowanie fotonów przez 80 nm aperturę
- sonda: zaostrowany światłowód pokryty warstwą aluminium
- mody: SFM (shear force), reflection, MAC (magnetic cantilever, ruch o małej amplitudzie)
- preparaty
 - DNA
 - kropki kwantowe

Wykład 4

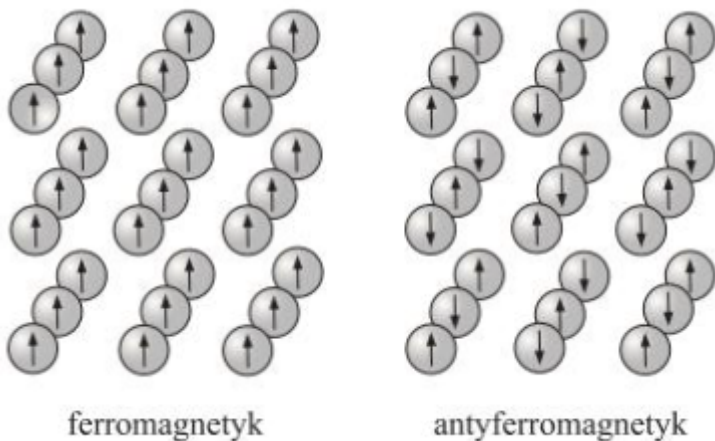
Momenty magnetyczne powstają w wyniku ruchu elektronów i **spinu elektronów**. Całkowity moment magnetyczny atomu jest sumą momentów pochodzących od wszystkich elektronów i jądra. Moment magnetyczny wynikający z obecności jednego niesparowanego elektronu → magneton Bohra
 $= \mu_B = 9.273 \cdot 10^{-24} A/m^2$

Prąd spinowy

Przepływ spinu przy braku przepływu ładunku. Jak można wpływać na kierunek spinu, a co za tym idzie generować prąd spinowy? Polem magnetycznym, efektem Kondo (odwrócenie spinu przy rozproszeniu elektronu w ujęciu falowym na domieszce magnetycznej), optycznie (to chyba znaczy też polem magnetyczny ale z fali EM)

Ferromagnetyzm i antyferromagnetyzm

Zjawisko, w którym materia wykazuje własne, spontaniczne namagnesowanie. Mają wysoką, dodatnią wartość podatności magnetycznej.

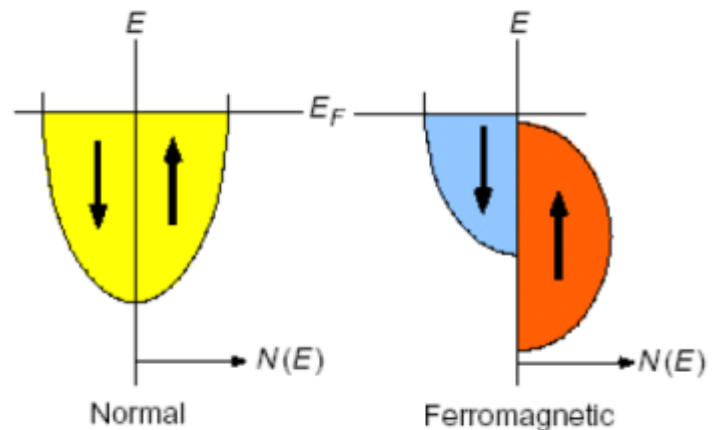


W antyferromagnetykach, momenty magnetyczne ustawione są antyrównoległe, dając zerowe namagnesowanie.

Materiały: metale ferromagnetyczne.

Raczej nie są to „nowe materiały magnetyczne”, ale w spintronice są stosowane, gdyż:

1 Oddziaływanie wymiany powoduje, że koncentracja elektronów o spinie \uparrow i spinie \downarrow może być różna.



2. Mają anizotropowy magnetoopor.

$N(E)$ – gęstość stanów
 E_F – energia Fermiego w metalu
 E - energia

⌘ Aby urządzenia spintroniczne były użyteczne, musi istnieć możliwość wstrzykiwania i kontrolowania spinu.

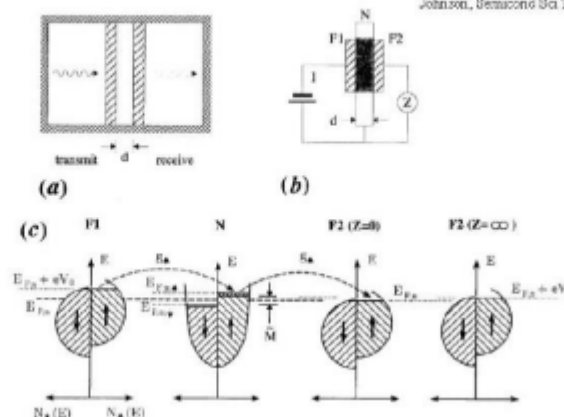
⌘ Najlepiej znanym źródłem elektronów o spolaryzowanym spinie są metale ferromagnetyczne.

⌘ Wstrzykiwanie spinu z metalu do metalu

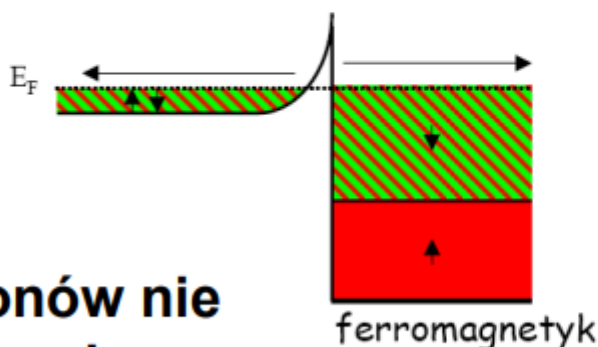
Spin injection from metals into metals

Johnson, Semicond Sci Tech 17 299 (2002)

Prąd ładunku przenosi nadmiarową populację spinu do metalu N

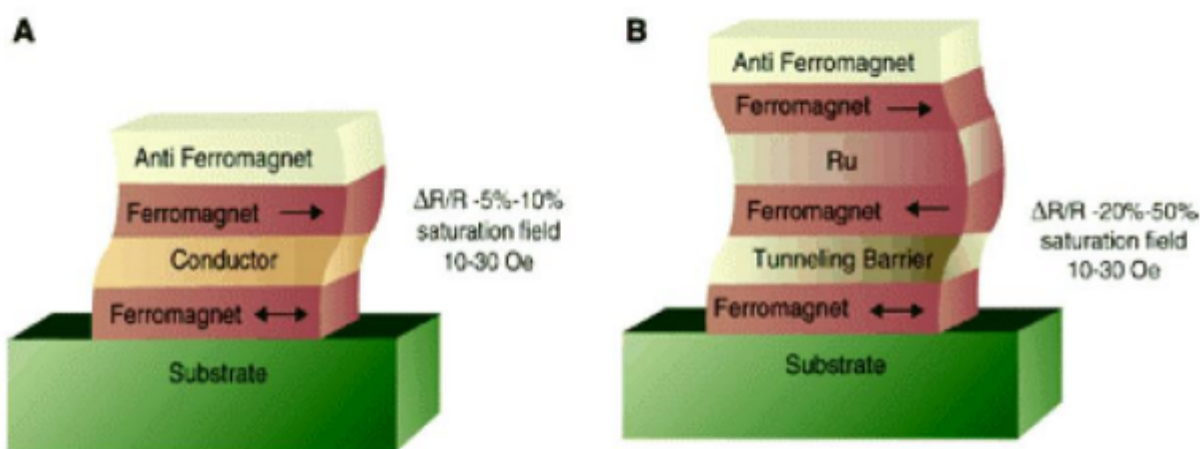


Lepszym rozwiązaniem jest stworzenie złącz ferromagnetycznego metalu i półprzewodnika, takich przez które elektrony tunelują.



Tunelowanie elektronów nie niszczy uporządkowania spinów !

Gigantyczny magnetoopór w metalach:
początki spintroniki.



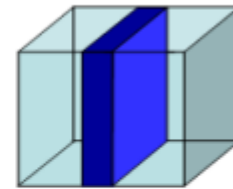
Opór układów wielowarstwowych złożonych z magnetyka przedzielonego warstwą niemagnetyka silnie zależy od pola magnetycznego.

Wykład 5

RODZAJE STRUKTUR:

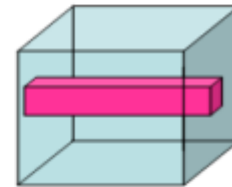
- 3D – półprzewodnik objętościowy (lity) Ruch nośników nie jest ograniczony w żadnym kierunku
- 2D – studnia kwantowa dwuwymiarowa (warstwa półprzewodnika). Ruch nośników ograniczony w jednym wymiarze
- 1D – drut kwantowy Ruch nośników ograniczony w dwóch wymiarach
- 0D – kropka kwantowa. Ruch nośników ograniczony w trzech wymiarach

Studnie kwantowe



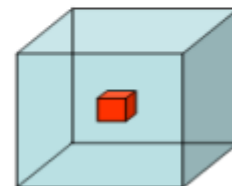
2D

Druty kwantowe



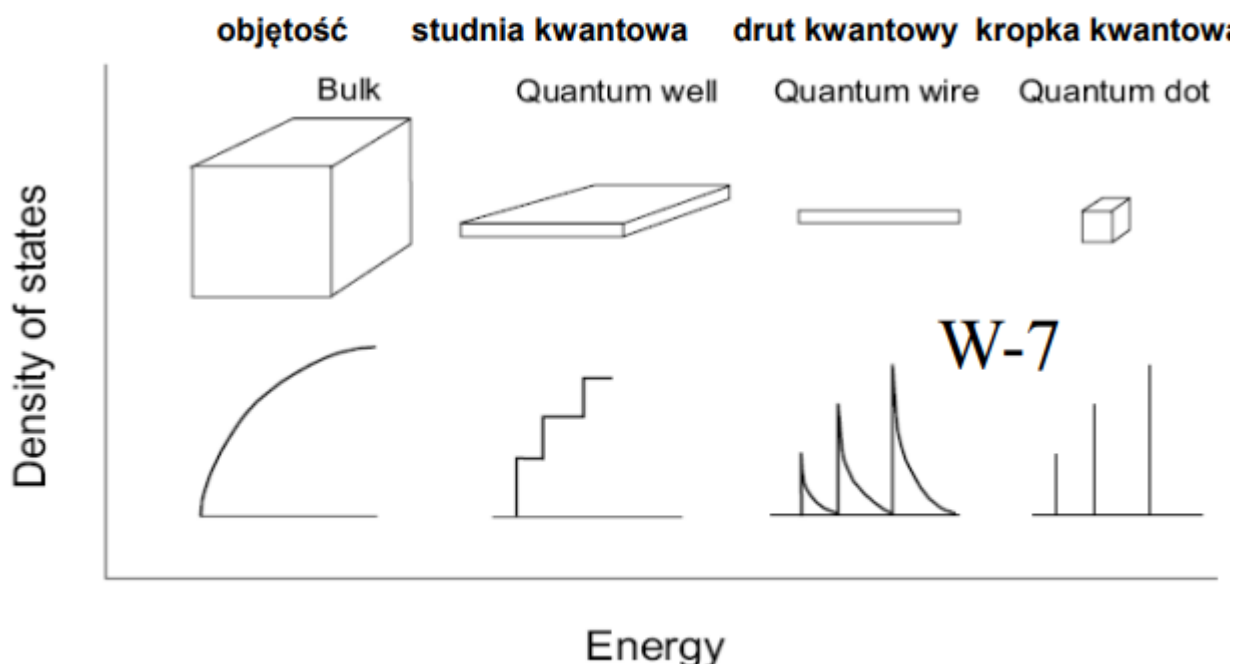
1D

Kropki kwantowe



0D

Gęstość stanów $D(E)$ jest zdefiniowana jako liczba stanów energetycznych pomiędzy energią E i $E+dE$, i określona jest jako $dn(E)/dE$. Dla objętościowego półprzewodnika $D(E) \sim E^{1/2}$



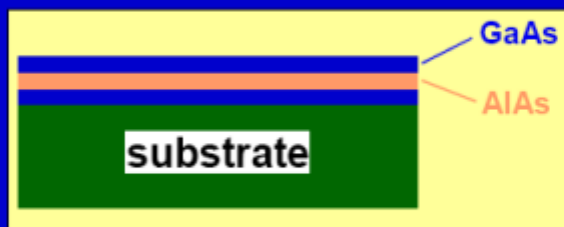
Wzrost epitaksjalny: energia powierzchniowa i naprężenie

- Epitaksja jest procesem polegającym na otrzymywaniu cienkich warstw, w szczególności materiałów półprzewodnikowych.
- Jest to proces wzrostu monokrystalicznej warstwy półprzewodnika na monokrystalicznym podłożu, w kierunku krystalograficznym, zgodnym z orientacją podłoża.
- Wzrastająca warstwa przedłuża strukturę kryształu podłoża - stąd termin epitaksjalny, który wywodzi się z greckiego *epi* - na i *taksis* - uporządkowanie.
- Odwzorowywana jest struktura podłoża - orientacja przestrzenna podłoża, kształt i wielkość komórki elementarnej (*homoepitaksja*).
- Przy krystalizacji innego materiału niż materiał podłoża mówimy o *heteroepitaksji*.

Wzrost epitaksjalny: energia powierzchniowa i naprężenie

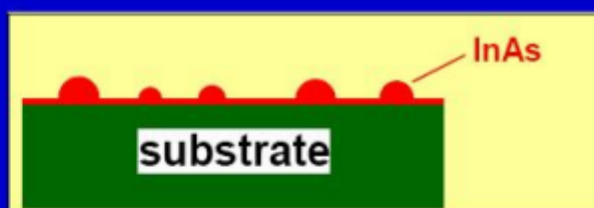
Dwuwymiarowa
standardowa
epitaksja

"Standard" (Frank-van der Merve) 2D epitaxial growth:



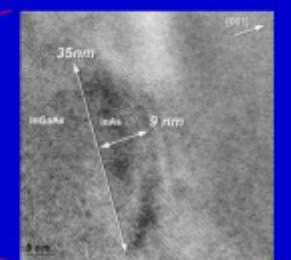
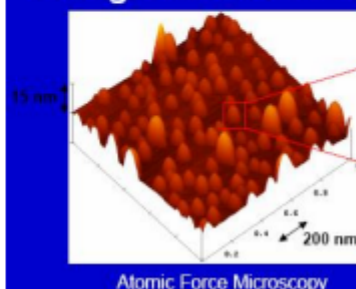
Wzrost
z naprę-
żeniem

Stranski-Krastanov 3D growth mode (strain-driven):



Epitaksja
z wiązki
molekularnej (MBE)

MBE growth of InAs on GaAs:



Kropki kwantowe

- wytwarzanie
 - litografia wiązką elektronową
 - epitaksjalny wzrost z naprężeniem (samoorganizujące się kropki kwantowe)
 - **mokra synteza w kolbie trójszyjnej (Schlenka) z udziałem czynnika stabilizującego kropki - en.cap, najczęściej TOPO**
- zastosowanie
 - lasery
 - materiały widmami absorpcji/emisji, zależnymi od wielkości kropek
- skład
 - CdSe + ZnSe
 - **CdSe**
 - InAs
 - InP +ZnS (korszel)
 - CdS+Hgs (korszel)

Skład	Metoda	Zastosowanie
CdSe + ZnSe	litografia wiązką elektronową	
InAs	epitaksjalny wzrost z naprężeniem	laser

Wykład 6

MEMS - micro electro-mechanical systems, mikrosystemy. Co najmniej jeden wymiar w skali mikro (0.1-100 um)

- wytwarzanie:
 - mikroobróbka krzemu lub szkła
 - anizotropowe trawienie (np. w KOH) z maską
 - dla układów polimerowych (PDMS, PU, PMMA)
 - wytłaczanie na gorąco
 - odlewanie w formie
 - wtryskiwanie
 - litografia
 - Vis
 - UV, X-ray, e-beam
 - FIB
- zastosowania
 - sensory (czujniki)
 - akcelerometr

- mikrofon
- procesory
- akulatory (siłowniki)
 - mikropompy
 - wtryskarki atramentu
 - elementy komunikacji optycznej
 - lustra skanujące
- przekładnie
- zawiasy
- wytwarzanie 2:
 - odciskanie (replica molding) - matryca
 - mikrodrukowanie kontaktowe (μCP) - jak pieczętą
 - mikro kontaktowe wytłaczanie
 - nanodrukowanie - tipem jak do AFMu (zamoczone w 'atramencie' albo z rezerwuarem atramentu)
 - dwufotonowa polimeryzacja
- zastosowania 2

Obszary zastosowań MEMS

- Inwazyjne i nieinwazyjne sensory biomedyczne
- Miniaturowe biochemiczne urządzenia analityczne
- Systemy wspomagania pracy serca np. rozruszniki, cewniki
- Systemy podawania leków
- Zaburzenia neurologiczne
- Kontrola pracy silnika i napędu
- Bezpieczeństwo użytkowników samochodów, w systemach hamowania i zawieszenia
- Obróbka sygnałów elektromechanicznych
- Układy rozłożone sensorów do monitorowania stanu zdrowia pacjentów
- Układy sensorów do kontroli systemów aerodynamicznych i hydrodynamicznych
- wielkości

Typowa wielkość	$L=100\ \mu\text{m}$	$L=10\ \mu\text{m}$
Objętość	1 nanolitr	1 pikolitr
Masa	1 μg	1 ng
Siła	10-100 nN	0.1-1 nN
Pole E dla 1 V	10 000 V/m	100 000 V/m
Częstotliwość	10-100 kHz	0.1-1 MHz
Stała czasowa	10-100 μs	1-10 μs

Optofluidyka

Systemy wykorzystujące interakcji cieczy i światła. Sensoryka, analiza chemiczna. "Lab-on-a-chip". Pomiary: fotoluminescencji, chemiluminescencji, zmian współczynnika załamania światła, inne spektroskopie. Połączone z mikropompami, mikromieszalnikami, itp. Małe, dokładne, tanie, mobilne, zautomatyzowane. Biosensor, refraktometr, interferometr.

Maszyny molekularne

- rotaksany (pierścień na sztandze)
- katenany (obraczki)
- pochodzenia biologicznego
 - kinezy
 - maszyny na ATP (pompy ?)

Skalowanie

Mikrostruktury mają znacznie większy stosunek powierzchni do objętości niż struktury milimetrowe

Jakie to ma znaczenie?

- Oddziaływanie gazu z powierzchnią ciała stałego – większa czułość sensorów chemicznych
- Szybkie odprowadzanie ciepła, trudno utrzymać gradient temperatury w mikroskali
- Przepływ masy nasycy się szybko w małej objętości, równowaga ustala się szybko, trudno utrzymać gradient koncentracji
- Zanieczyszczenie powierzchni odgrywa dużą rolę w mikroskali

Wykład 7

diament - sp^3

grafit - sp^2

karbin - sp

grafen

fulereny

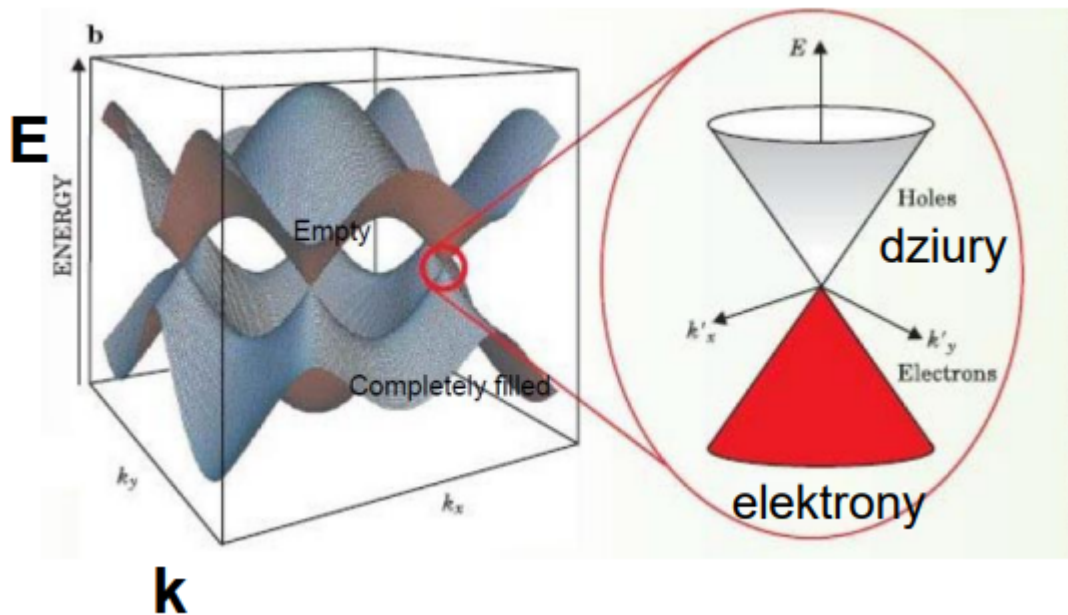
nanorurki

Ruchliwość elektronów w temp. pokojowej $2.5 \cdot 10^5 cm^2/Vs$

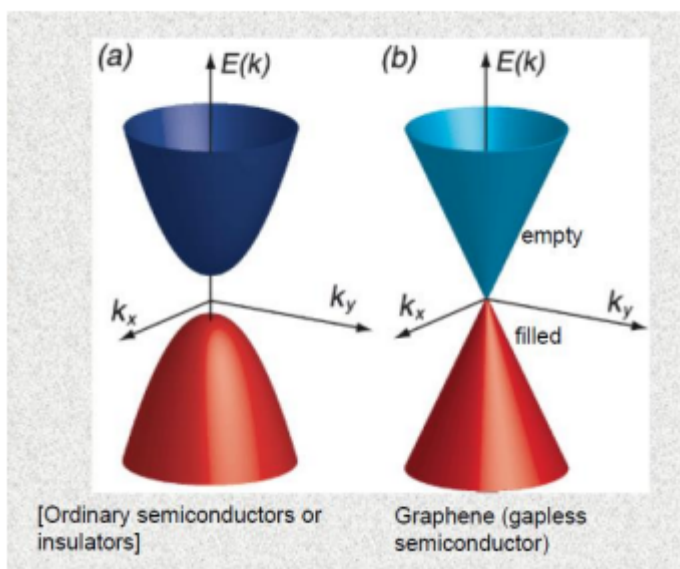
Osiągane są wysokie ruchliwości elektronów właściwie niezależne od temperatury!!! Ruchliwość dziur i elektronów: $10^5 cm^2/Vs$ Elektronika oparta na grafenie może zastąpić technologię krzemową

Zarówno dziury jak i elektrony mogą być nośnikami ładunku.

Prędkość elektronów na poziomie Fermiego jest odwrotnie proporcjonalna do masy efektywnej - grafen ma tę masę b. małą.



niby półprzewodnik, ale nie ma przerwy energetycznej



Metody otrzymywania fulerenów:

- laserowa
- płomieniowa
- elektrołukowa
- pieca słonecznego

potem rozdzielanie

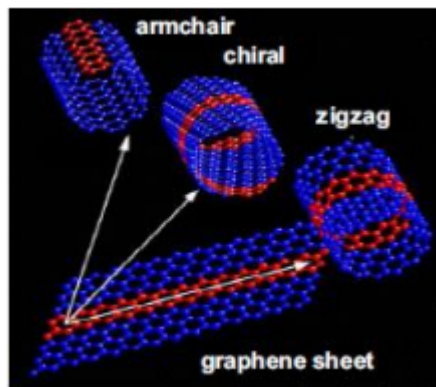
Metody otrzymywania nanorurek:

- elektrołukowa
- elektrołukowa katalityczna (Gd_2O_3 , Gd)
- katalityczna piroliza węglowodorów
- laserowe rozpylanie grafitu

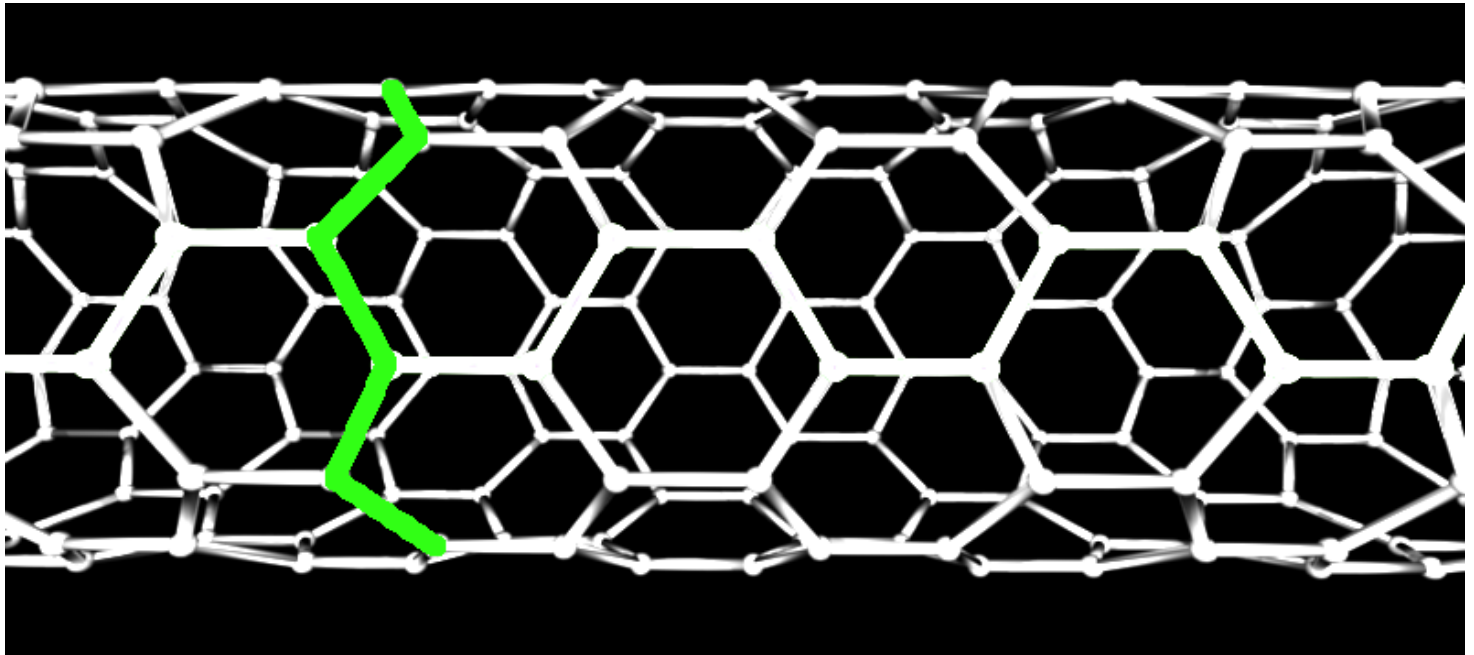
- wysokotemperaturowa synteza elektrolityczna

Nanorurki

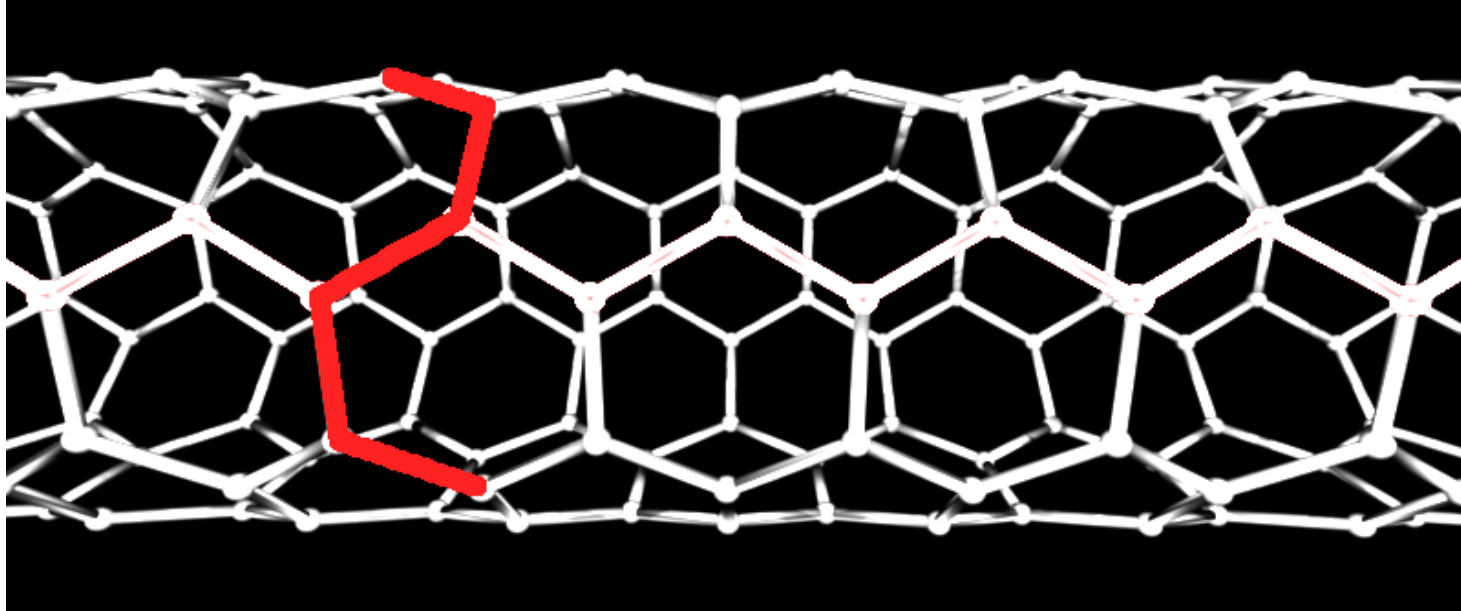
- single wall
- multiwall



zig-zag



armchair



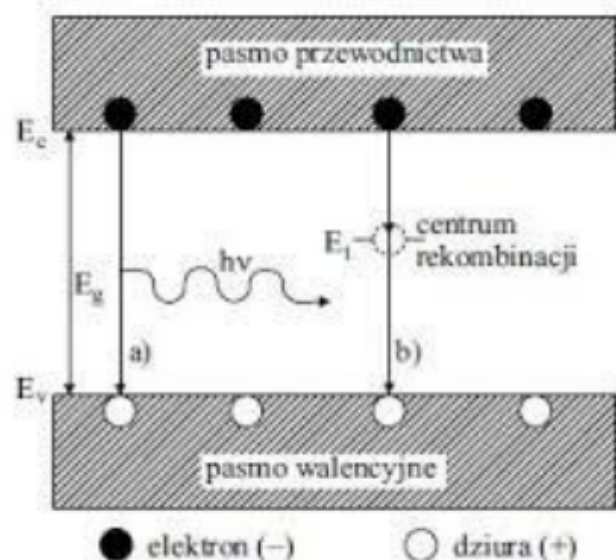
Wykład 8

Przykłady luminescencji:

- fotoluminescencja
- elektroluminescencja
- chemoluminescencja
- bioluminescencja
- sonoluminescencja
- katodoluminescencja

Elektroluminescencja to luminescencja wzbudzona przez energię pola elektrycznego.

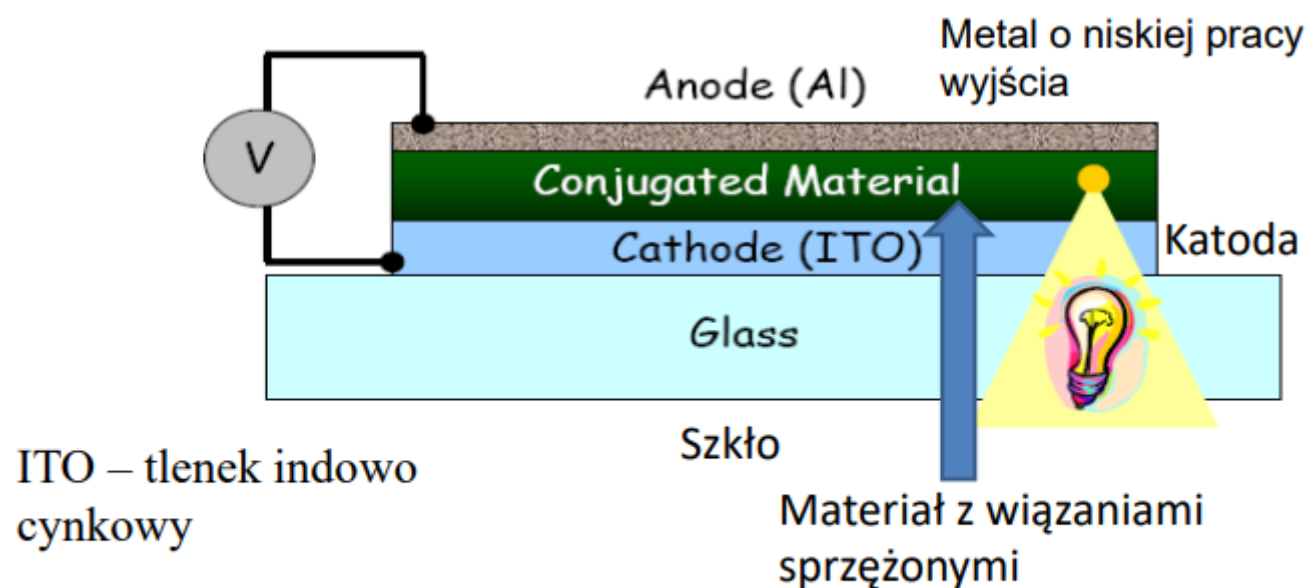
Gdy złącze p-n zostanie spolaryzowane w kierunku przewodzenia, czyli półprzewodnik p połączony jest z dodatnim biegunem zasilania, wtedy w warstwie typu n, o grubości $1\mu\text{m}$, więcej elektronów znajduje się w pasmie przewodnictwa niż na górnych poziomach pasma walencyjnego. Jest to stan odwrócenia obsadzeń (inwersja obsadzeń). Oznacza to, że elektrony mogą przejść na puste poziomy pasma podstawowego i rekombinować z dziurami znajdującymi się po stronie p złącza p-n. Temu przejściu towarzyszy emisja światła widzialnego lub bliskiej podczerwieni.



Rekombinacja pary elektron – dziura. a) promienista, b) bezpromienista

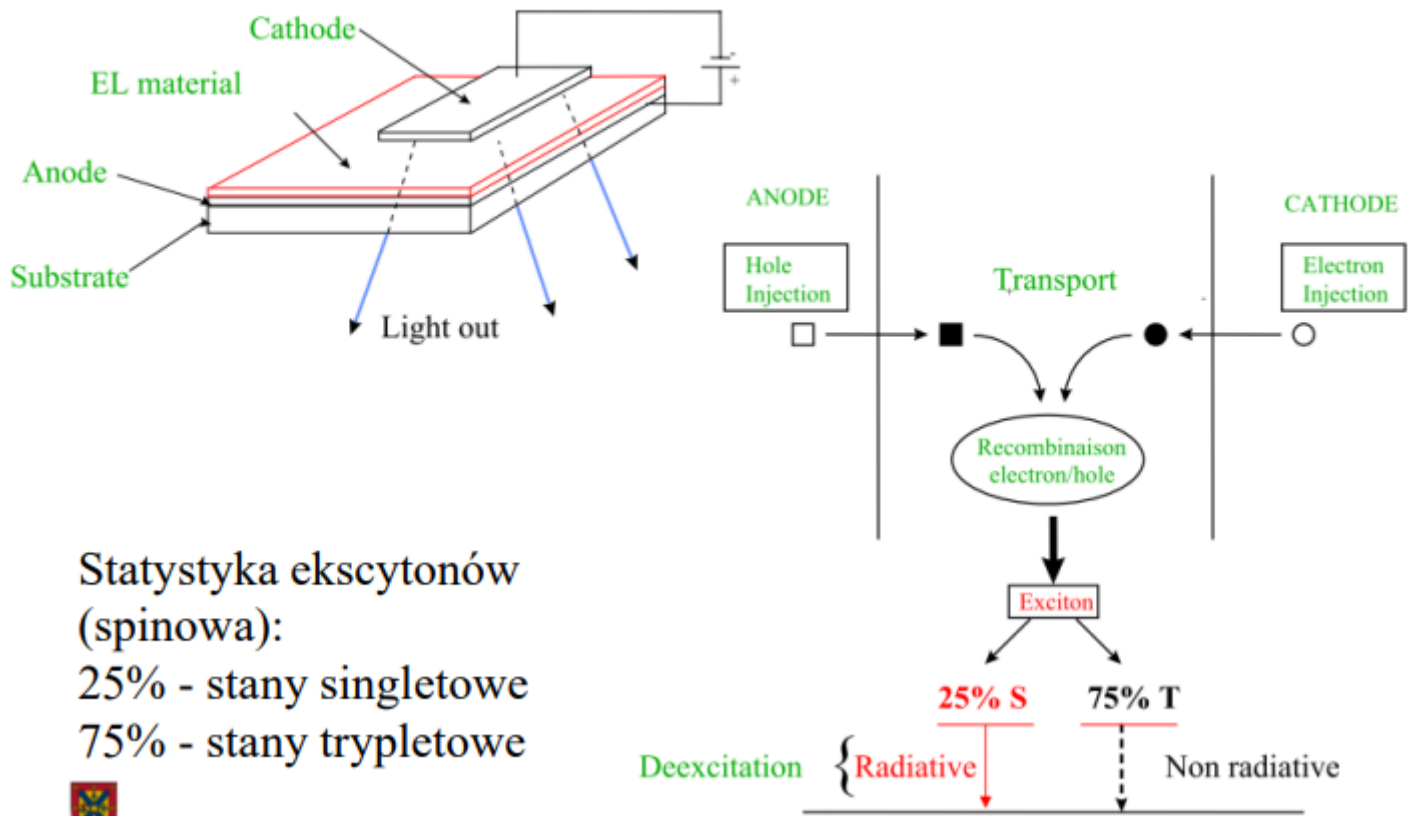
OLEDs - ORGANICZNE DIODY ELEKTROLUMINESCENCYJNE

Organic Light-Emitting Diodes



R.H. Friend et al., Nature 397, 121 (1990)

ZASADA PRACY OLED



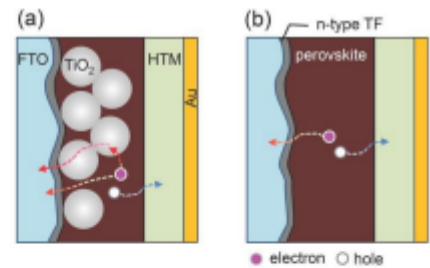
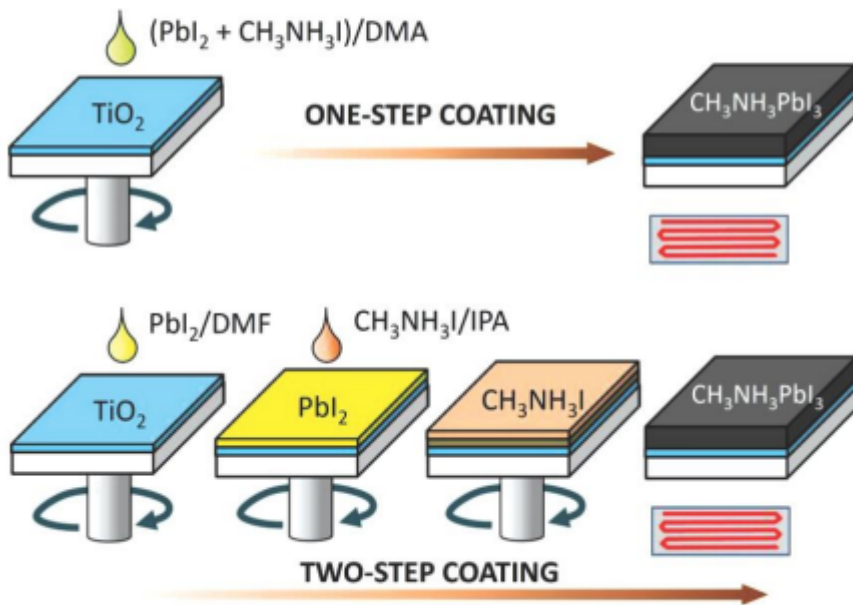
Zwiększanie wydajności OLED powyżej 25%

Aby ominąć ograniczenie 25% wydajności luminescencji:

- zaprojektowano cząsteczki **kompleksów organicznych zawierających ciężki metal**. Ciężki metal miksuje stany trypletowe i singletowe na skutek sprzężenia spin-orbita pozwalając singletom przejść poprzez ISC do emisyjnych stanów trypletowych. Pozwala to uzyskać nawet 100% wewnętrzną wydajność emisji.
- wykorzystanie procesu **opóźnionej fluorescencji**, tryplety muszą przejść rISC (reversed Intersystem Crossing) aby wytworzyć singlety. Ten mechanizm może być wydajny tylko wtedy gdy różnica energii między trypletami a singletami jest rzędu energii termicznej w temperaturze pokojowej tzn. 25 meV.

Metoda przygotowania

- Są dwie podstawowe metody:
 - 1) jednokrokowa: spin-coating mieszaniny roztworów $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ i PbI_2
 - 2) dwukrokowa: spin-coating $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ a później PbI_2



Budowa baterii

Small

Volume 11, Issue 1, pages 10-25, 30 OCT 2014 DOI: 10.1002/sml.201402767
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.201402767/full#sml.201402767-fig-0005>

53

Wykład 9

Mikromanipulacja (układanie kulek krzemu i lateksu) - 11% gap

Litografia warstwowa (rentgenowska?) - 27% gap

Sterta drewna (łączenie wytrawionych w krzemie belek) - 17% gap

Litografia UV - 5% gap

GLAD (GLancing angle deposition) - 15% gap

Auto-klonowanie - 14% gap

Metody masowej produkcji:

Litografia dwufotonowa (bez masek)

Sedymentacja z koloidu

Kopolimery blokowe