



Politechnika Wroclawska

DZIEDZINA: nauk ścisłych i przyrodniczych

DYSCYPLINA: nauki fizyczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Synteza i charakteryzacja koloidalnych studni kwantowych na bazie kadmu oraz ich heterostruktur

mgr inż. Hanna Woźnica

Promotor:

prof. dr hab. inż. Artur Podhorodecki

Promotor pomocniczy:

dr inż. Mateusz Bański

Słowa kluczowe: nanopłytki, kropki kwantowe, koloidalne studnie kwantowe, nanokryształy, selenek kadmu, siarczek kadmu, synteza nanostruktur, spektroskopia optyczna

WROCLAW 2023

*Brylant w ciemności
nie zaświeci – jak wiedza
bez wątpliwości*

Spis treści

Wykaz skrótów	9
Streszczenie w języku polskim	11
Streszczenie w języku angielskim.....	13
Cel i motywacja badań.....	15
1. Wstęp	19
1.1. Struktury niskowymiarowe.....	19
1.2. Koloidalne studnie kwantowe – nanopłytki	25
1.2.1. Mechanizm anizotropowego wzrostu nanopłytek	28
1.3. Metody syntezy nanopłytek koloidalnych.....	30
1.4. Struktury rdzeń/płaszcz	33
1.5. Powierzchnia nanokryształów koloidalnych	37
1.5.1. Kwasy i zasady Lewisa, teoria twardych i miękkich kwasów i zasad.....	37
1.5.2. Typy ligandów	39
1.5.3. Wymiana ligandów	40
1.6. Zastosowania nanokryształów koloidalnych	41
2. Materiały i metody	47
2.1. Odczynniki.....	47
2.2. Metody badawcze	48
2.2.1. Spektroskopia UV-VIS	48
2.2.2. Fotoluminescencja	51
2.2.3. Absorpcja i fotoluminescencja in situ.....	54
2.2.4. Wydajność kwantowa	55
2.2.5. Absorpcyjna spektroskopia Fourierowska w podczerwieni	58
2.2.6. Transmisyjna mikroskopia elektronowa	60

2.2.7. Chromatografia kolumnowa	62
3. Kropki, pręty i płytki kwantowe CdS – metoda kontrolowania kształtu w syntezie nanokryształów	65
3.1. Wprowadzenie	65
3.2. Metoda syntezy kropek, prętów i płytek kwantowych siarczku kadmu	66
3.2.1. Synteza prekursora kadmu – Cd(OA) ₂	66
3.2.2. Synteza prekursora siarki S-ODE	66
3.2.3. Synteza nanokryształów CdS 0D, 1D i 2D	66
3.2.4. Synteza kropek kwantowych CdS (0D)	67
3.2.5. Synteza prętów kwantowych CdS (1D)	67
3.2.6. Synteza płytek kwantowych CdS (2D) o grubości 3,5 ML	67
3.2.7. Synteza płytek kwantowych CdS (2D) o grubości 4,5 ML	67
3.2.8. Oczyszczanie nanokryształów	68
3.3. Wyniki i dyskusja	68
3.3.1. Synteza z różnymi ilościami octanu cynku	68
3.3.2. Syntezy w różnych temperaturach	76
3.4. Wnioski	81
4. Porównanie syntezy <i>heating-up</i> i <i>hot-injection</i> dla nanopłytek CdSe	83
4.1. Wprowadzenie	83
4.2. Metoda syntezy nanopłytek CdSe	84
4.2.1. Synteza prekursora kadmu – Cd(OA) ₂	84
4.2.2. Synteza płytek kwantowych CdSe metodą <i>heating up</i>	84
4.2.3. Synteza płytek kwantowych CdSe metodą <i>hot injection</i>	84
4.3. Wyniki i dyskusja	85
4.3.1. Synteza <i>heating up</i>	85
4.3.2. Porównanie syntez <i>heating up</i> i <i>hot injection</i> w pomiarach <i>in situ</i>	94
4.3.3. Synteza <i>hot injection</i>	99
4.4. Wnioski	103
5. Dwuwymiarowe heterostrukтуры CdSe/CdS z grubym płaszczem wzrastanym w temperaturze pokojowej	105
5.1. Wprowadzenie	105
5.2. Metoda syntezy płaszczy	106
5.2.1. Synteza prekursorów kadmu i cynku	106
5.2.2. Synteza rdzeni 2D CdSe	106

5.2.3.	Synteza grubego płaszcza CdS na rdzeniach 2D CdSe	106
5.2.4.	Synteza płaszcza CdZnS na rdzeniach 2D CdSe	107
5.3.	Wyniki i dyskusja	107
5.3.1.	Synteza płaszczy CdS	107
5.3.2.	Synteza płaszczy CdZnS.....	116
5.4.	Wnioski.....	120
6.	Wpływ modyfikacji post-syntetycznych na wydajność kwantową nanopłytek CdSe/CdZnS typu rdzeń/płaszcz.....	121
6.1.	Wprowadzenie	121
6.2.	Procedury eksperymentalne.....	122
6.2.1.	Synteza prekursorów kadmu i cynku.....	122
6.2.2.	Synteza nanopłytek.....	122
6.2.3.	Wygrzewanie nanopłytek	122
6.2.4.	Oczyszczanie nanopłytek za pomocą chromatografii kolumnowej	122
6.2.5.	Wytrącanie standardowe.....	123
6.2.6.	Modyfikacje procesu oczyszczania nanopłytek za pomocą ligandów i związków kationów.....	123
6.3.	Wyniki i dyskusja	124
6.3.1.	Wygrzewanie i oczyszczanie nanopłytek za pomocą chromatografii kolumnowej.....	124
6.3.2.	Modyfikacje procesu oczyszczania nanopłytek za pomocą ligandów i związków kationów.....	130
6.4.	Wnioski.....	141
7.	Podsumowanie	143
	Wykaz dorobku naukowego	147
	Bibliografia.....	149

Wykaz skrótów

SKRÓT	NAZWA ANGIELSKA	NAZWA POLSKA
0D	zero-dimensional	zerowymiarowy
1D	one-dimensional	jednowymiarowy
1PE	First excitonic peak	pierwszy pik ekscytonowy
2D	two-dimensional	dwuwymiarowy
3D	three-dimensional	trójwymiarowy
ABS	absorbance	absorbancja
ATR	attenuated total reflectance	osłabione całkowite odbicie
CBC	covalent bond method	klasyfikacja wiązania kowalencyjnego
CK	-	chromatografia kolumnowa
CS	core/shell	rdzeń/płaszcz
EDX	energy-dispersive x-ray spectroscopy	spektroskopia rentgenowska z dyspersją energetyczną
Eg	band gap	Przerwa energetyczna
EQE	external quantum efficiency	zewnętrzna sprawność kwantowa
FFT	fast Fourier transform	szybka transformata Fouriera
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy	spektroskopia fourierowska w podczerwieni
FWHM	full width at half maximum	szerokość połówkowa
HH	heavy hole	ciężka dziura
HI	hot injection	metoda gorącego wstrzykiwania
HOMO	highest occupied molecular orbital	najwyższy obsadzony orbital molekularny
HSAB	hard and soft acids and bases	teoria twardych i miękkich kwasów i zasad
HU	heating up	metoda wspólnego podgrzewania
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry	spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie
IQE	internal quantum efficiency	wewnętrzna sprawność kwantowa
j. wzgl.	-	jednostki względne

LED	light emitting diode	dioda elektroluminescencyjna
LH	light hole	lekka dziura
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital	najniższy nieobsadzony orbital molekularny
meV	mielelectronvolt	mielektronowolt
ML	monolayer	monowarstwa
MR	-	mieszanina reakcyjna
NC	nanocrystal	nanokryształ
nm	nanometer	nanometr
NPL	nanoplatelet	nanopłytki, nanopłytki; równoznaczne z płytki wantowe, koloidalne studnie kwantowe
OLED	organic light emitting diode	organiczna dioda elektroluminescencyjna
PL	photoluminescence	fotoluminescencja
PL FWHM	photoluminescence full width at half maximum	szerokość połówkowa fotoluminescencji
PL MAX	photoluminescence maximum	maksimum fotoluminescencji
QD	quantum dot	kropka kwantowa, kropki kwantowe
QLED	quantum dot light emitting diode	dioda elektroluminescencyjna na kropkach kwantowych
QY	quantum yield	wydajność kwantowa
R	alkyl group	grupa alkilowa
rcf	relative centrifugal force	względna siła odśrodkowa
rpm	revolutions per minute	obroty na minutę
SSP	size selective precipitation	wytrącanie selektywne względem rozmiaru
TEM	transmission electron microscope	transmisyjny mikroskop elektronowy
WS	-	wytrącanie standardowe
WY	-	wygrzewanie
λ	wavelength	długość fali

Streszczenie w języku polskim

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy doktorskiej dotyczą syntezy koloidalnych studni kwantowych na bazie kadmu oraz ich heterostruktur. Ich głównym celem była identyfikacja czynników determinujących właściwości optyczne i strukturalne uzyskiwanych nanopłytek, a następnie opracowanie metod syntezy pozwalających w łatwy sposób te właściwości kontrolować. Zaproponowane metody są prostsze w stosunku do wcześniej istniejących dzięki wyeliminowaniu problematycznych aspektów syntezy takich jak nieprecyzyjny sposób podawania prekursora czy wysoka temperatura reakcji.

Pierwsza część pracy poświęcona jest mechanizmowi kontrolowania kształtu nanokryształów CdS za pomocą stężenia prekursora octanowego w reakcji typu *heating-up*. Dla różnych ilości octanu cynku uzyskano struktury zero-, jedno- i dwuwymiarowe (inaczej kropki, pręty i płytki kwantowe). Dla nanopłytek zdefiniowano warunki syntezy mieszanin populacji o grubości 2,5, 3,5, 4,5 i 5,5 monowarstw oraz syntezy pojedynczych populacji 3,5 i 4,5 monowarstw. Następnie zbadano wpływ temperatury na przebieg reakcji. Przeanalizowano również udział klastrów magicznego rozmiaru w początkowych fazach wzrostu nanopłytek.

W kolejnej części porównano metody *heating-up* oraz *hot-injection*, dokonując szczegółowej analizy wzrostu nanopłytek CdSe za pomocą spektroskopii optycznej *in situ*. Wskazano wady i zalety obu metod. Główną przewagą podejścia *hot-injection* jest stosunkowo lepsza jakość optyczna nanokryształów (wyższa wydajność kwantowa, mniej defektów), natomiast dużą zaletą *heating-up* jest prostota i skalowalność syntezy. Zaobserwowano również procesy transferu energii pomiędzy płytkami o różnych grubościach syntezowanymi metodą *heating-up*.

W części trzeciej zaprezentowano unikalną niskotemperaturową procedurę narostu grubych (do 24 monowarstw) płaszczy CdS i CdZnS na nanopłytkach CdSe. Niezależnie od metody syntezy rdzeni (*heating-up* lub *hot-injection*), po naniesieniu płaszcza heterostruktury

wykazywały podobne właściwości: emisję w zakresie koloru czerwonego (590 – 650 nm), wydajności kwantowe fotoluminescencji (QY) na poziomie kilkunastu procent i szerokości połówkowe poniżej 100 meV.

Czwarta część rozprawy dotyczy wpływu modyfikacji post-syntetycznych na wydajność kwantową nanopłytek CdSe/CdZnS i jest odpowiedzią na problem spadku QY podczas oczyszczania nanopłytek po wzroście płaszczu. Wygrzewanie próbek po syntezie ani zmiana metody oczyszczania z wytrącania na chromatografię kolumnową nie dały zadowalających rezultatów. Najlepsze efekty (QY = 40%) przyniosła modyfikacja oczyszczania strąceniowego poprzez dodatek trioktyloaminy oraz kombinacji octanu cynku i kwasu nonanowego w odpowiednich momentach procesu.

Zawarte w pracy wyniki są wartościowym wkładem w dyskusję na temat mechanizmu wzrostu dwuwymiarowych nanostruktur koloidalnych, a opracowane metody syntezy pozwalają nie tylko uzyskać nanopłytki o wąskich widmach fotoluminescencji, ale posiadają także duży potencjał aplikacyjny, ze względu na prostotę, ograniczenie liczby etapów i dobór warunków możliwych do precyzyjnego kontrolowania nawet w dużej skali. Właściwości uzyskanych struktur, w szczególności wąskie, czyste linie emisyjne, czynią je atrakcyjnymi dla zastosowania między innymi w wyświetlaczach o szerokiej gamie kolorów. Anizotropowy kształt w połączeniu z dobrą jakością optyczną jest z kolei pozytywną cechą w przypadku użycia nanokryształów jako warstwy aktywnej w urządzeniach LED.

Streszczenie w języku angielskim

The research conducted as part of this doctoral thesis concerns the synthesis of cadmium-based colloidal quantum wells and their heterostructures. Its main goal was to identify the factors determining the optical and structural properties of the obtained nanoplatelets, and then to develop synthesis methods that would allow these properties to be easily controlled. The proposed methods are simpler compared to the previously existing ones due to the elimination of problematic aspects of the synthesis, such as the imprecise method of precursor administration or high reaction temperature.

The first part of the work is devoted to the mechanism of controlling the shape of CdS nanocrystals by the concentration of acetate precursor in a heating-up reaction. For different amounts of zinc acetate, zero-, one- and two-dimensional structures (quantum dots, rods and platelets) were obtained. For nanoplatelets, conditions were defined for the synthesis of mixtures of populations with a thickness of 2.5, 3.5, 4.5 and 5.5 monolayers and for the synthesis of single populations of 3.5 and 4.5 monolayers. Then, the effect of temperature on the course of the reaction was examined. The contribution of magic size clusters to the early stages of nanoplatelets growth was also analyzed.

In the next part, the heating-up and hot-injection methods were compared and a detailed analysis of the growth of CdSe nanoplatelets was conducted using *in situ* optical spectroscopy. The advantages and disadvantages of both methods were indicated. The main advantage of the hot-injection approach is the relatively better optical quality of nanocrystals (higher quantum yield, fewer defects), while the major advantage of the heating-up method is the simplicity and scalability of the synthesis. Energy transfer processes between nanoplatelets of different thicknesses synthesized by heating-up method were also observed.

The third part presents a unique low-temperature procedure for the growth of thick (up to 24 monolayers) CdS and CdZnS shells on CdSe nanoplatelets. Regardless of the core

synthesis method (heating-up or hot-injection), the heterostructures showed similar properties after shell growth: emission in the red color range (590 - 650 nm), photoluminescence quantum yield (QY) at the level of several percent and full width at half maximum below 100 meV.

The fourth part of the dissertation concerns the impact of post-synthetic modifications on the quantum yield of CdSe/CdZnS nanoplatelets and is the answer to the problem of QY drop during nanoplatelets purification after shell deposition. Annealing after the synthesis or changing the purification method from precipitation to gel chromatography did not give satisfactory results. The best results (QY = 40%) were obtained by modifying the precipitation purification by adding trioctylamine and a combination of zinc acetate and nonanoic acid at the appropriate moments of the process.

The results of this work are a valuable contribution to the discussion on the growth mechanism of two-dimensional colloidal nanostructures, and the developed methods of synthesis allow not only to obtain nanoplatelets with narrow photoluminescence spectra, but also have great application potential due to the simplicity, limitation of the number of stages and selection of conditions that allow for precise control even on a larger scale. The properties of the obtained structures, in particular the narrow, clean emission lines, make them attractive for use in displays with a wide range of colors. On the other hand, the anisotropic shape combined with good optical quality is a positive feature when nanocrystals are used as the active layer in LED devices.

Cel i motywacja badań

Ogólnym celem przeprowadzonych badań było opracowanie metod syntezy dwuwymiarowych nanokryształów (NC) selenku i siarczku kadmu oraz metody wzrostu płaszcza na wspomnianych strukturach, a także zbadanie wpływu wybranych parametrów syntezy oraz procesów jej towarzyszących (m. in. oczyszczania) na właściwości optyczne NC. W literaturze odnaleźć można wiele przykładów tego typu syntez, jednak często nie przykłada się wagi do takich aspektów, jak powtarzalność syntezy czy stosunek produktów pożądaných do ubocznych (np. nanopłytek do kropek kwantowych). Biorąc pod uwagę istniejące metody syntezy, skupiono się na ich dalszym rozwoju ze szczególnym naciskiem na upraszczanie procesu i jego efektywność. Intencją było wytworzenie procedur dobrze opisanych i łatwych do odtworzenia, posiadających potencjał do skalowania i zastosowania w przemysłowej syntezie. Dlatego też dużą część pracy poświęcono rzadziej stosowanej (w kontekście nanopłytek) metodzie *heating-up*, która jest łatwiejsza do kontrolowania i powtarzania niż konwencjonalnie wykorzystywana metoda *hot-injection*. Dążono również do ograniczenia czynników utrudniających wykonywanie syntezy w sposób powtarzalny, takich jak niekontrolowane dostarczanie prekursorów, zastosowanie wysokich temperatur, czy nieprecyzyjnie określony moment wstrzykiwania prekursora. W ramach inżynierii powierzchni kropek kwantowych również starano się rozwinąć nieskomplikowaną metodę poprawy wydajności kwantowej. Ważnym aspektem badań była korelacja warunków syntezy takich jak stężenie wybranych substancji czy temperatura z właściwościami strukturalnymi i optycznymi nanoproductów.

W obrębie prowadzonych prac sformułowano szczegółowe hipotezy:

- 1. Niewielka zmiana warunków reakcji w syntezie nanokryształów pozwala na przestrajanie kształtu i wymiarowości otrzymywanych struktur.***
- 2. Nanopłytki dobrej jakości (pod względem parametrów optycznych) można otrzymać zarówno metodą *heating-up*, jak i *hot-injection*.***

3. *W syntezie płaszcza na strukturach dwuwymiarowych nie jest konieczne zastosowanie wysokiej (powyżej 180°C) temperatury.*
4. *Wprowadzenie odpowiednich ligandów i modyfikacja procesu oczyszczania nanopłytek po syntezie pozwala na zwiększenie wydajności kwantowej.*

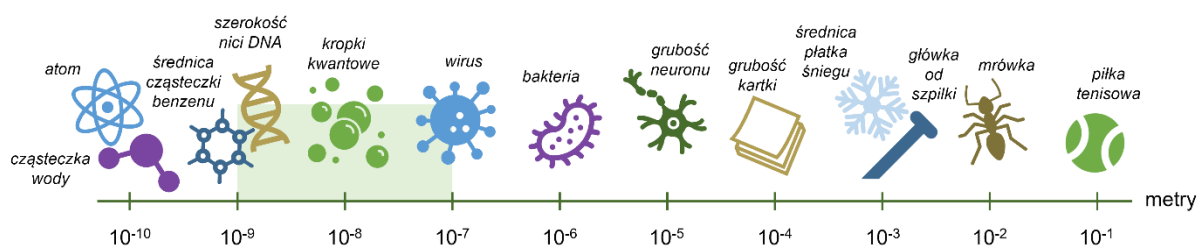
Każdej z tych poświęcony jest osobny rozdział części eksperymentalnej. Same eksperymenty ukierunkowano na identyfikację czynników determinujących właściwości optyczne nanokryształów oraz opracowanie syntez łatwych do kontrolowania. Motywacją tego typu badań jest przybliżenie nanopłytek do zastosowania w użytecznych urządzeniach np. emiterach światła typu LED. Nawet wytworzenie pojedynczej diody wymaga powtarzalnej syntezy. Optymalizacja pozostałych elementów urządzenia musi odbywać się przy utrzymaniu tych samych parametrów zastosowanych w nim kropek czy płytek kwantowych. W sytuacji, w której losowo zmieniają się właściwości wszystkich warstw niemożliwe jest wyciąganie poprawnych wniosków. Do wprowadzenia urządzenia na rynek, konieczna jest natomiast nie tylko powtarzalna, ale i skalowalna synteza, to znaczy możliwa do wykonania w dużej ilości. Przy zwiększaniu objętości reakcji problematyczne staje się zastosowanie wysokich temperatur czy wstrzykiwanie prekursorów, stąd próby wyeliminowania tych aspektów z syntezy.

1.

Wstęp

1.1. Struktury niskowymiarowe

Nanostruktury definiuje się jako obiekty o wymiarach w zakresie 1-100 nm. Pod względem wielkości leżą pomiędzy cząsteczkami, a wirusami i bakteriami (Rysunek 1). Dalsze zawężenie definicji do nanokryształów, obejmuje materiały o strukturze krystalicznej, spełniające wyżej wymienione kryterium rozmiarowe. Przedmiotem niniejszej rozprawy są koloidalne nanokryształy półprzewodnikowe z grupy II-VI, konkretnie nanopłytki selenku kadmu (CdSe) i siarczku kadmu (CdS).



Rysunek 1. Porównanie obiektów o różnych rozmiarach. Nanoskalę ($10^{-9} - 10^{-7}$ m) zaznaczono na osi na zielono.

Jeżeli rozważymy półprzewodnik o rozmiarach makroskopowych (tzw. materiał lity) i ruch nośników ładunku (elektronów oraz dziur) wewnątrz niego, zauważymy, że nie jest on ograniczony, to znaczy nośniki mogą poruszać się swobodnie w obrębie sieci krystalicznej. Jeżeli natomiast zmniejszymy jeden z wymiarów materiału do skali nano, otrzymamy cienką warstwę lub studnię kwantową. Ruch nośników w tego typu strukturze jest ograniczony w obrębie kwazi-dwuwymiarowej płaszczyzny, dlatego nazywamy ją materiałem dwuwymiarowym (2D). Jeżeli dalej będziemy zmniejszać ową płaszczyznę w wybranym

kierunku aż do uzyskania „drutów” grubości pojedynczych warstw atomowych otrzymamy strukturę jednowymiarową (1D), w której ruch nośników może odbywać się tylko wzdłuż drutu (jedynej możliwej ścieżki). Jeżeli natomiast ograniczymy ruch nośników całkowicie w każdym z trzech wymiarów, powstanie struktura zerowymiarowa (0D). Materiały 2D, 1D i 0D nazywamy odpowiednio studniami kwantowymi (ang. *quantum well*, *nanoplatelet*, QW, NPL), drutami kwantowymi (ang. *quantum wire*, *nanowire*, *nanorod*, NW, NR) i kropkami kwantowymi (ang. *quantum dot*, QD). Podany wyżej zakres 1-100 nm jest bardzo umowny. Żeby nazywać strukturę kwantową, co najmniej jeden jej wymiar musi być rzędu promienia ekscytonu Bohra r_B , ten z kolei zależy od materiału. Dla CdSe wynosi on 5,3 nm [1], a dla CdS 5,8 nm [2]. Jeżeli średnica kropki kwantowej jest większa od r_B , należy do tak zwanego reżimu słabego uwięzienia (ang. *weak confinement*), natomiast jeżeli jest mniejsza – do reżimu silnego uwięzienia (ang. *strong confinement*). Niektóre materiały mają dużo większy promień Bohra od CdSe i CdS, przykładowo dla InSb $r_B = 65,6$ nm [3]. Bezpośrednią konsekwencją ograniczenia ruchu nośników lub inaczej mówiąc kwantowego uwięzienia, jest skwantowanie poziomów energetycznych i zmiana funkcji gęstości stanów.

Kwantyzacja energii pojawia się przy rozwiązywaniu równania Schrödingera dla obiektów o ograniczonej wymiarowości. W najprostszym przybliżeniu nieskończonej studni potencjału (ograniczenie – bariera energetyczna jest nieskończona i cząstka, niezależnie od posiadanej energii, nie może opuścić studni) równanie to wygląda następująco:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) = E\psi(z)$$

gdzie:

$\psi(z)$ – funkcja falowa,

E – energia cząstki,

m – masa cząstki,

z – położenie cząstki,

$\hbar = h/2\pi$,

h – stała Plancka

Kierunek z jest kierunkiem zmian potencjału i wzdłuż tego kierunku definiujemy szerokość studni. Z prostego założenia, że funkcje falowe muszą zanikać poza barierą i przyjmują wartości > 0 jedynie wewnątrz studni o szerokości d , to znaczy $\psi(0) = \psi(d) = 0$, wynika rozwiązanie równania w postaci periodycznych funkcji falowych:

$$\psi_n(z) = \sqrt{\frac{2}{d}} \sin(k_n z)$$

gdzie k_n – wektor falowy jest określony jako:

$$k_n = \frac{n\pi}{d} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

Implikuje to następującą postać energii:

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2md^2}$$

Prosty model nieskończonej studni poprawnie przewiduje, że energie w strukturze kwazi-dwuwymiarowej są odwrotnie proporcjonalne do szerokości studni. Ta zależność jest źródłem najważniejszej właściwości nanokryształów półprzewodnikowych – przestrajalnej (pod względem wartości energii fotonów) absorpcji i emisji promieniowania. Owe przestrajanie polega na zmianie rozmiaru struktury w zakresie od kilku nanometrów do granicy obserwowalności efektów kwantowych. Przy tej granicy stany energetyczne przechodzą w kontinuum w ramach pasma przewodnictwa i walencyjnego charakterystycznego dla materiału litego.

Jeżeli wprowadzimy pojęcie masy efektywnej m^* , która uwzględnia wpływ potencjału periodycznego sieci krystalicznej na ruch nośników, różniący się od ruchu cząstki swobodnej możemy zapisać analogiczne równanie dla studni kwantowej zrealizowanej w materiale krystalicznym:

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m^* d^2}$$

Kolejne pasma elektronowe (zależność energii elektronu w płaszczyźnie studni od wektora falowego) mają postać (Rysunek 2B):

$$E = E_n + \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m^*}$$

Jeżeli bariera potencjału nie jest nieskończona (zamiast V_∞ wprowadzamy V_c), funkcja falowa, zamiast schodzić do zera poza granicami studni, wnika do wnętrza bariery i zanika w niej eksponencjalnie. Funkcje falowe i ich pochodne odpowiadające obszarom w i poza studnią muszą być równe na granicy tych obszarów. Energie i funkcje falowe po uwzględnieniu tego warunku dane są równaniami:

$$\alpha \tan \frac{\alpha d}{2} = \beta$$

$$\alpha \cot \frac{\alpha d}{2} = -\beta$$

Gdzie α i β zdefiniowane są następująco:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m^*E}{\hbar^2}}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2m^*(V_c - E)}{\hbar^2}}$$

Powyższe równania mogą być rozwiązane numerycznie, a ich rozwiązania dają postać funkcji falowych oraz kolejne poziomy energetyczne $E_1, E_2, E_3 \dots$ które odpowiadają różnym energiom elektronów w płaszczyźnie $x-y$. Problem uwięzienia kwantowego dla struktur niższej wymiarowości może być rozwiązany analogicznie jak dla struktur 2D. Rezultatem jest seria podpasm dla jednowymiarowych drutów kwantowych i seria funkcji typu δ dla gęstości stanów kropki kwantowej [4]. Gęstość stanów dla pasma przewodnictwa (ang. *density of states*, DOS) dla materiałów o różnej wymiarowości zmienia się następująco:

$$3D: \quad N(E) = \frac{\sqrt{2}m^{*3/2}(E-E_c)^{1/2}}{\pi^2\hbar^3}$$

$$2D: \quad N(E) = \frac{m^*}{\pi\hbar^2} \sigma(E - E_i)$$

$$1D: \quad N(E) = \frac{\sqrt{2}m^{*1/2}}{\pi\hbar} (E - E_i)^{-1/2}$$

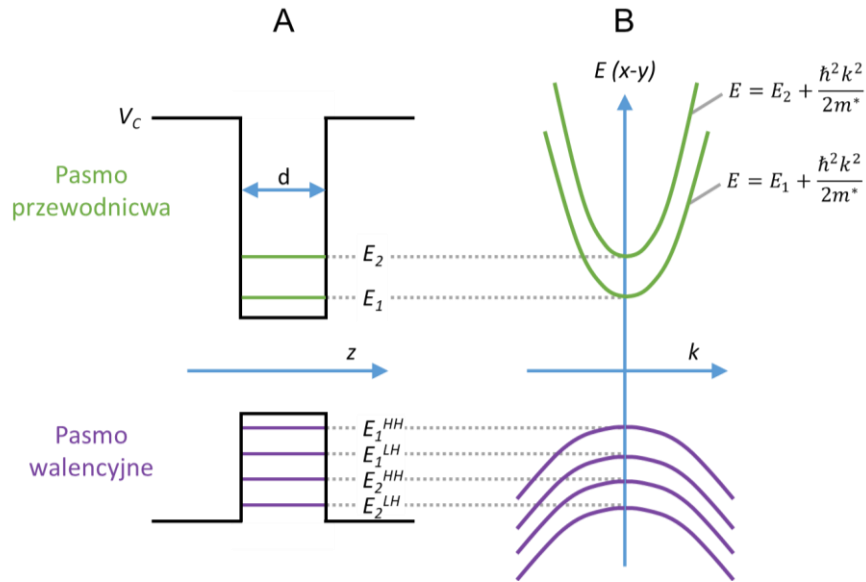
$$0D: \quad N(E) = \delta(E - E_i)$$

gdzie:

σ – funkcja hevyside'a (1 dla $E > E_i$, 0 w pozostałych przypadkach),

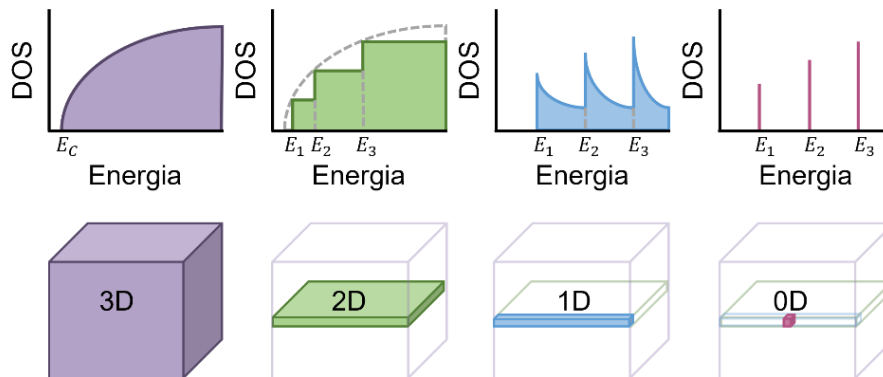
E_i – energie podpoziomów (dna podpasm),

E_c – dno pasma przewodnictwa.



Rysunek 2. (A) Schemat skończonej studni potencjału z poziomami energetycznymi wewnątrz studni. (B) paraboliczne pasma elektronowe i dziurowe (zależność energii elektronu lub dziury w płaszczyźnie studni $x-y$ od wektora falowego k). Rysunek przygotowany na podstawie [4].

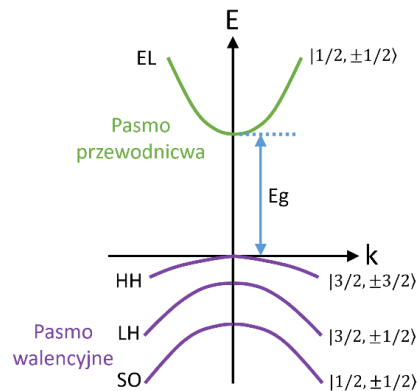
Jeżeli w równaniu dla struktury 3D zastąpimy człon $(E - E_c)$ wyrazem $(E_v - E)$ zamiast DOS dla pasma przewodnictwa dostaniemy DOS dla pasma walencyjnego (E_v – dno pasma). Podobnie dla struktur niskowymiarowych człon $(E - E_i)$ dla pasma walencyjnego należy zastąpić przez $(E_{ij} - E)$, aby otrzymać DOS dla i -tego podpasma poziomów ciężkodziurowych ($j = 1$) i lekkodziurowych ($j = 2$).



Rysunek 3. Funkcje gęstości stanów dla materiałów o różnej wymiarowości. Rysunek przygotowany na podstawie [4].

Zależności DOS od energii dla struktur o różnej wymiarowości przedstawia Rysunek 3. Wyznaczenie gęstości stanów pozwala dostrzec, że dystrybucja elektronów zmienia się z ograniczaniem wymiarów struktury. Dla studni kwantowych skwantowanie zachodzi wzdłuż

jednego kierunku, a nośniki mogą przyjmować wartości energii opisane funkcją ciągłą, co związane jest ze swobodnym ruchem w obrębie płaszczyzny 2D. W przypadku 0D nośniki mogą przyjmować tylko dyskretne wartości energii. Każda z funkcji gęstości stanu w granicznym przypadku przechodzi w wyżej wymiarową postać.

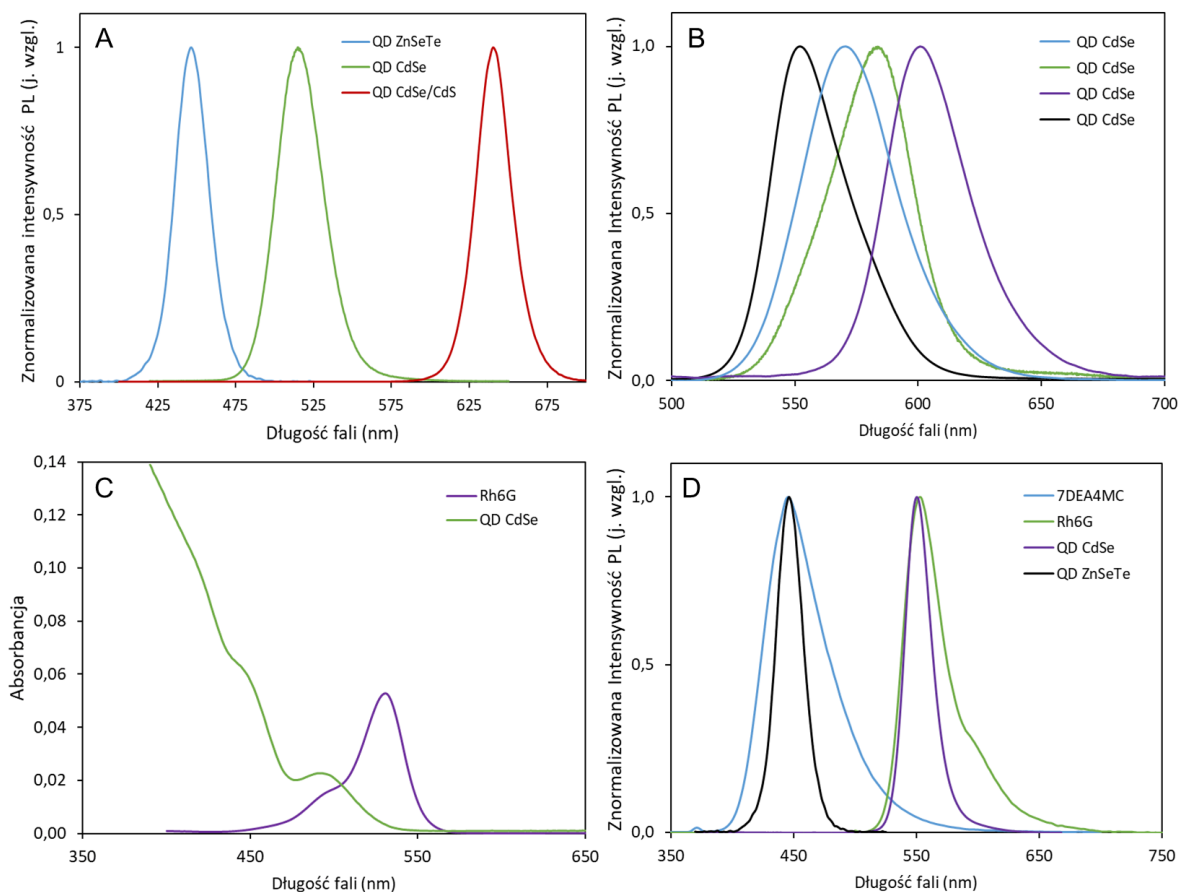


Rysunek 4. Struktura pasmowa studni kwantowej CdSe. Rysunek przygotowany na podstawie [4].

Uwzględnienie w równaniu Schrödingera efektów relatywistycznych skutkuje rozszczepieniem pasma walencyjnego ze względu na oddziaływanie pomiędzy spinowym, a orbitalnym momentem pędu (oddziaływanie spin-orbita). Rozszczepienie to jest podobne jak dla poziomów związanych z orbitalami p w atomach. Poziom p uwzględnia 6 stanów elektronowych dla liczb kwantowych orbitalnych $l = 1$, $m_l = -1, 0, 1$ oraz spinowych $s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$. W wyniku oddziaływania relatywistycznego następuje rozszczepienie na poziomy o liczbach całkowitego momentu pędu zdefiniowanych jako $j = |l \pm s|$ i $m_j = -j, -j + 1 \dots j$, co daje trzy dwukrotnie zdegenerowane (ze względu na spin) stany o wartościach: $|j, m_j\rangle$ $|3/2, \pm 3/2\rangle$, $|3/2, \pm 1/2\rangle$, $|1/2, \pm 3/2\rangle$, związane odpowiednio z poziomami ciężkodziurowym (HH), lekkodziurowym (LH) i odszczepionym spin-orbitalnie (SO). Poziom LH i HH są zdegenerowane dla wartości wektora falowego $k = 0$ (w punkcie wysokiej symetrii sieci krystalicznej), ale degenerację znosi efekt uwięzienia kwantowego w strukturach niskowymiarowych. Dla CdSe rozszczepienie HH-LH jest dużo większe niż dla CdS, jak będzie widoczne w części eksperymentalnej pracy. Schemat wyżej omówionych pasm energetycznych dla studni kwantowej CdSe przedstawia Rysunek 4.

1.2. Koloidalne studnie kwantowe – nanopłytki

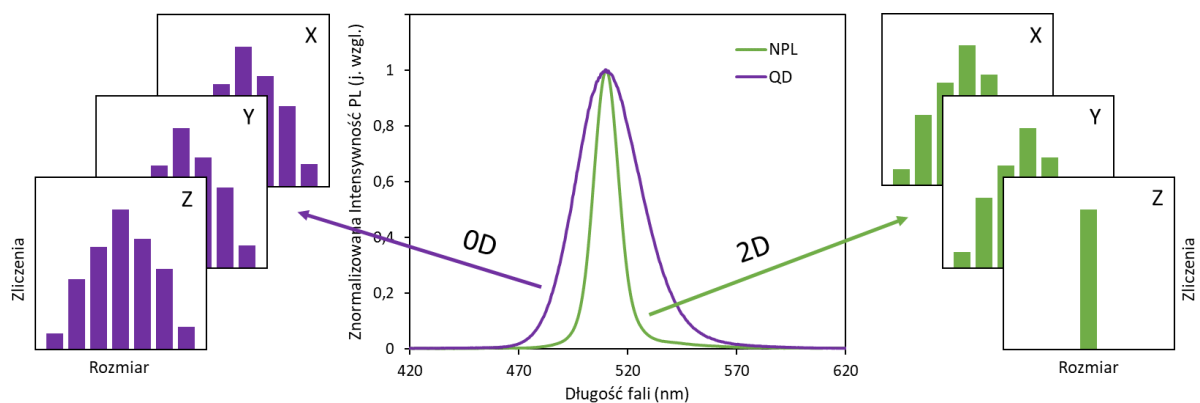
Fizyczne realizacje nanostruktur półprzewodnikowych pojawiły się już w latach siedemdziesiątych. Początkowo uzyskiwano je metodami epitaksjalnymi, np. MBE (ang. *molecular beam epitaxy*, epitaksja z wiązek molekularnych) czy MOCVD (ang. *metalorganic chemical vapour deposition*, epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych). Pierwsze koloidalne kropki kwantowe uzyskał w 1983 roku Louis Brus [5], a od lat dziewięćdziesiątych w zakresie syntezy, właściwości optycznych i zastosowań tych materiałów dokonano wielu kluczowych odkryć. Na przeniesienie studni kwantowych do roztworów koloidalnych trzeba było poczekać 25 lat, kiedy to Sandrine Ithurria i Benoit Dubertret [6] zaprezentowali płaskie kwazi-dwuwymiarowe nanostruktury zsyntezowane metodami mokrej chemii. Opracowanie metod syntezy nanokryształów (ang. *nanocrystals*, NC) w kolbie można określić jako przełomowe. Nie tylko jest to proces o wiele łatwiejszy i tańszy od epitaksji, ale otwierający nowe możliwości wytwarzania warstw i urządzeń. NC w postaci koloidalnej można przeprowadzić w formę tuszów czy fotorezystów i drukować, napylać lub nanosić za pomocą powleacza obrotowego (*spin-coatera*), tworząc jednorodne warstwy na dowolnej powierzchni, która może mieć nieoczywisty kształt lub być elastyczna. NC w formie koloidu mogą też służyć jako elementy sensorów biologicznych i zastępować funkcje tradycyjnych barwników organicznych. W porównaniu do barwników NC mają w szczególności mniejsze szerokości połówkowe emisji, dłuższą stabilność i lepszą odporność na fotowysbielenie (ang. *photobleaching*). Zestawienie przykładowych barwników i odpowiadających im spektralnie kropek kwantowych zawiera Rysunek 5C-D. Można także uzyskać emisję o praktycznie dowolnej długości fali z całego zakresu widzialnego, podczerwieni czy ultrafioletu, wybierając odpowiedni materiał (Rysunek 5A) i zmieniając rozmiar nanostruktur za pomocą doboru warunków syntezy w celu przestrojenia długości fali emisji (Rysunek 5B). Szerokie pasma absorpcji nanokryształów w połączeniu z wąskimi pasmami emisji są zaletą w wielu zastosowaniach, np. przy konwersji promieniowania w koncentratorach słonecznych [7]. Kropki kwantowe o różnych energiach luminescencji mogą być wzbudzane tym samym źródłem światła, co jest wykorzystywane m.in. w pasywnych ekranach telewizorów, gdzie światło UV lub niebieskie jest konwertowane na zielone i czerwone [8], [9].



Rysunek 5. (A) Widma fotoluminescencji kropek kwantowych na bazie różnych materiałów półprzewodnikowych (ZnSeTe, CdSe, CdSe/CdS) emitujących w zakresie koloru niebieskiego, zielonego i czerwonego. (B) Widma fotoluminescencji kropek kwantowych na bazie tego samego materiału (CdSe) o różnych rozmiarach. (C) Porównanie widm absorpcji kropek kwantowych (QD CdSe) i barwnika organicznego (Rh6G – rodamina 6G) (D) Porównanie widm fotoluminescencji kropek kwantowych (QD CdSe i QD ZnSeTe) i barwników organicznych (7DEA4MC – 7-dietyloamino-4-metylocumaryna, Rh6G – rodamina 6G) o takich samych maksimach emisji. Rysunek na podstawie wyników własnych.

Linie emisyjne kropek kwantowych są bardzo wąskie, szczególnie w porównaniu do barwników, jednak wciąż nie są dyskretne. Jednym z mechanizmów odpowiedzialnych za ich poszerzenie jest dystrybucja rozmiarów w populacji kropek. Ponieważ, jak wyjaśniono wcześniej, energia luminescencji zależy od rozmiaru kropki, zbiór kropek o nieidentycznych rozmiarach będzie emitował nieidentycznie energetycznie fotony. W zależności od warunków reakcji można uzyskać lepszą lub gorszą monodispersyjność próbki, jednak proces krystalizacji nigdy nie zachodzi jednakowo dla wszystkich NC. Funkcja rozkładu rozmiaru ma postać gaussowską, a jej wkład do poszerzenia linii emisyjnych nazywa się poszerzeniem niehomogenicznym. Inaczej sytuacja wygląda dla nanopłytek. Ponieważ efekt uwięzienia kwantowego zachodzi tylko w jednym kierunku – kierunku grubości płytki – tylko grubość ma

istotny wpływa na położenie pasma emisji (Rysunek 6). Przerwa energetyczna dla płytek o tej samej grubości i różnych wymiarach poprzecznych będzie w zasadzie taka sama. Pasma emisji dla grubości różnych o jedną monowarstwę są rozdzielone dużo bardziej niż ich szerokość, dlatego zamiast poszerzenia, obserwuje się kilka linii spektralnych dla niejednorodnej (pod względem grubości) próbki. Konsekwencją tego jest brak możliwości ciągłego przestrajania długości fali emisji, w kontraście do kropek kwantowych. Problem ten można jednak obejść stosując stopowe NPL, np. $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ [10]. Poprzez zmianę proporcji Se do S można uzyskać różne długości fali z zakresu pomiędzy przejściami optycznymi odpowiadającymi NPL CdSe i NPL CdS o tej samej grubości. Brak poszerzenia niehomogenicznego oznacza bardzo wąskie linie emisyjne, poniżej 10 nm w temperaturze pokojowej (wkład do FWHM mają również poszerzenie termiczne (fononowe) i fundamentalna zasada nieoznaczoności czasu i energii). Wąskie linie oznaczają z kolei dużą czystość spektralną i możliwość pokrycia większego obszaru przestrzeni barw RGB przy użyciu emiterów w trzech podstawowych kolorach.



Rysunek 6. Porównanie widm fotoluminescencji oraz dystrybucji rozmiarów w trzech kierunkach dla nanopłytek 2D (NPL) i kropek kwantowych 0D (QD). Dla struktur 0D o położeniu nakładających się pasm PL zbioru kropek kwantowych decydują rozmiary poszczególnych kropek w tym zbiorze, które opisane są gaussowską dystrybucją – wynikiem tego jest poszerzenie niehomogeniczne. Dla struktur 2D na położenie pasma wpływ ma tylko grubość płytek (w kierunku z); widmo zbioru NPL o jednakowej grubości nie ma poszerzenia niehomogenicznego.

W literaturze jako pierwsze pojawiły się wzmianki o koloidalnych studniach kwantowych CdSe [6], [11]–[13], wkrótce badania rozszerzono o inne materiały półprzewodnikowe z grupy II-VI: CdS [14]–[16], CdTe [17]–[19], ZnS [20], [21], ZnSe [22], [23] i ZnTe [24]. Spośród nich synteza struktur na bazie kadmu jest najlepiej opanowana, podczas gdy cynkowe NPL wciąż sprawiają wiele trudności. Do tej pory nie udało się wyjść poza materiały II-VI i nie uzyskano nanopłytek III-V. Z tego powodu kadmowe NPL służą jako

struktura modelowa dla badania wielu interesujących fenomenów fizycznych, takich jak kondensacja polarytonowa w temperaturze pokojowej [25] i zjawiska związane z optyką nieliniową [26], [27]. Pokazano na nich również wzmocnioną emisję spontaniczną i laserowanie [28]–[31], a także skutecznie użyto w urządzeniach emitujących światło [32]–[35], które mogą wykazywać FWHM tak małe jak 12 nm. Duża powierzchnia nanopłytek pozwala na poprawę ruchliwości nośników dzięki ograniczeniu liczby przeskoków w procesie *hoppingu* (mechanizm przewodzenia w warstwach nanostruktur) [36], co z perspektywy urządzeń optoelektronicznych jest bardzo obiecujące.

1.2.1. Mechanizm anizotropowego wzrostu nanopłytek

Istnieje wiele różnych mechanizmów kontroli kształtu w syntezie nanokryształów koloidalnych [37]. W ogólnym przypadku, energia kryształu zawsze dąży do minimum w danych warunkach. Kształt jest więc określony przez swobodną energię powierzchniową każdej płaszczyzny krystalicznej. Można wpłynąć na jej zmiany, np. dodając określone ligandy do roztworu syntezy. Dane ligandy oddziałują inaczej z każdą płaszczyzną w zależności od jej struktury i składu atomowego, mogą więc selektywnie wiązać się na niektórych obszarach nanokryształów, hamując tym samym wzrost w wybranym kierunku. Prowadzi to do uzyskania anizotropowych kształtów [38], [39]. W powstawaniu nanopłytek w strukturze blendy cynkowej o wyeksponowanych izotropowych płaszczyznach, mechanizm ten nie ma raczej zastosowania, ponieważ, gdy dostępne płaszczyzny są równoważne, żadna nie może być wyróżniona przez selektywne wiązanie na niej ligandów.

Sposób powstawania nanopłytek na bazie kadmu wciąż jest przedmiotem żywej dyskusji. Wang i współpracownicy [40]–[43] zasugerowali, że nanopłytki w strukturze wurcytu tworzą się w cienkowarstwowych mezofazach, które pełnią funkcję szablonów molekularnych, a pośrednim etapem wzrostu płytek są klastry magicznego rozmiaru (ang. *magic size clusters*, MSC). Klastry, podobnie jak nanopłytki podlegają dyskretnemu wzrostowi – to znaczy pojawiają się tylko w konkretnych konfiguracjach. MSC zawierają ściśle określoną liczbę atomów, podczas gdy NPL posiadają ściśle określoną grubość. MSC występują w zakresie małych rozmiarów – składają się z kilkunastu-kilkudziesięciu atomów. Uzasadnieniem ich powstawania jest większa stabilność w porównaniu do indywidualów o nieznacznie większej bądź mniejszej liczbie atomów. Model wzrostu klastrów i przeskoków między kolejnymi dyskretnymi wartościami liczby atomów składowych, opiera się na pokonywaniu serii barier

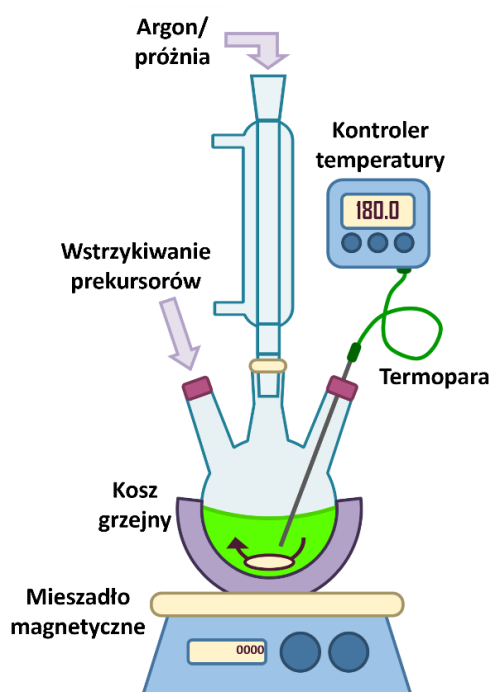
potencjału. Powodem stabilności MSC (istnienia minimów potencjału) jest zakończenie kryształu kompletnymi płaszczyznami o zminimalizowanej energii. Podobnie w przypadku NPL, energia jest mniejsza, gdy zakończone są kompletnymi płaszczyznami niż gdy rozpoczyna się wzrost nowej płaszczyzny. Takie wyspy na powierzchni 2D nie są stabilne. To samo zjawisko kompletności płaszczyzn obserwuje się we wzroście makroskopowych kryształów.

Riedinger i in. [43] dowiedli, że szablony molekularne nie są niezbędne do uzyskania kształtu 2D. Wykazali, że w przypadku płytek w strukturze blendy cynkowej krytycznym parametrem jest rozpuszczalność prekursora kadmu. Gdy prekursor jest słabo rozpuszczalny w mieszaninie reakcyjnej, następuje rozdział faz i NPL mogą tworzyć się w izolowanych kroplach o zwiększonym stężeniu prekursorów, co znosi limity dyfuzji monomerów do wzrastającego NC i skutkuje wzrostem ograniczonym tylko stopniem reakcji na powierzchni. Ponadto nie jest wymagany dodatek mieszaniny krótkiego i długiego liganda, która jest zwykle stosowana w syntezie NPL (np. kwasu propionowego i kwasu oleinowego [43]), a płytki mogą rosnąć nawet pod nieobecność rozpuszczalnika. Grupa przedstawiła również model wzrostu 2D, który zakłada, że w określonych warunkach reakcji wzrost kryształów nie jest ograniczony przez dyfuzję monomerów do powierzchni kryształu, ale przez heterogeniczne zarodkowanie wysp. Ponieważ heterogeniczna bariera zarodkowania jest niższa dla wąskich ścianek niż dla szerokich ścianek rosnącego kryształu, preferowany jest wzrost lateralny, a wysoce anizotropowe kształty mogą pojawić się nawet w przypadku izotropowych struktur krystalicznych.

Kolejnym z proponowanych wyjaśnień powstawania płaskich struktur 2D jest mechanizm kierunkowego przyłączania (ang. *oriented attachment*). Polega on na ustawianiu się sąsiadujących cząstek w tym samym kierunku i ich łączeniu na styku tych jednakowych płaszczyzn krystalograficznych. Ithurria i inni [12] wskazali to zjawisko w formacji CdSe w strukturze blendy cynkowej. Według badaczy, monomery na początku reakcji tworzą ziarna, które następnie łączą się w jednym kierunku formując płytki. Podczas przyłączania grubość NPL pozostaje stała. Chen i in. [44] potwierdzają koncepcję *oriented attachment*. Zgodnie z ich odkryciami, w pierwszej fazie tworzą się ziarna o średnicy większej niż grubość ostatecznych płytek, które następnie przekształcają się w procesie wewnętrznego starzenia w półprodukty o płaskich płaszczyznach bazowych (100) i grubości odpowiadającej płytce. Następnie półprodukty zrastają się najbardziej reaktywną niepolarną płaszczyzną (110).

1.3. Metody syntezy nanopłytek koloidalnych

Nanostruktury w formie koloidalnej otrzymuje się w syntezie chemicznej, nazywanej również metodą „mokrej chemii”. Podstawowa idea polega na dekompozycji termicznej prekursorów metaloorganicznych w fazie ciekłej. Układ do małoskalowej syntezy (Rysunek 7) składa się z kolby umieszczonej w koszu grzewczym podłączonym do kontrolera temperatury. Kosz umiejscowiony jest na mieszadle magnetycznym, które bezprzewodowo steruje dipolem magnetycznym wewnątrz kolby. Atmosfera reakcji jest kontrolowana poprzez podłączenie butli z gazem obojętnym (argon, azot) i pompy próżniowej do linii Schlenka, z której, w zależności od ustawienia odpowiednich zaworów, gaz lub próżnia doprowadzane są do kolby. Kolba wyposażona jest w dodatkowe szyjki do umieszczenia termopary, wstrzykiwania prekursorów bądź pobierania próbek.



Rysunek 7. Układ do syntezy chemicznej nanokryształów.

W skład mieszaniny reakcyjnej wchodzi prekursor kationów i anionów, rozpuszczalniki oraz ligandy. Dobór prekursorów jest bardzo istotny. Ich reaktywność decyduje o tym, co będzie czynnikiem limitującym reakcję i czy zajdzie ona w sposób gwałtowny, czy stopniowy. Pod wpływem temperatury prekursorzy rozpadają się na monomery, które biorą udział w procesie nukleacji, a następnie we wzroście tzn. budowaniu sieci krystalicznej.

Typowo stosuje się rozpuszczalniki organiczne o ograniczonej reaktywności i wysokiej temperaturze wrzenia, chociaż synteza w fazie wodnej również jest możliwa (gdy nie są wymagane wysokie temperatury). Rozpuszczalniki pozwalają kontrolować stężenie prekursorów w roztworze i zapewnić jednorodne (lub celowo niejednorodne, np. dwufazowe) medium do reakcji. Temperatura, jej stabilność i szybkość narostu również decydują o dynamicznym przebiegu syntezy. Kolejnym ważnym składnikiem roztworu reakcyjnego są ligandy, które zabezpieczają powierzchnię nanokryształu, wpływają na procesy dyfuzji i transport monomerów do powierzchni wzrastającej struktury, a nawet mogą kontrolować kształt poprzez zmienny stopień pokrycia różnych płaszczyzn krystalograficznych. Rozróżnienie pomiędzy ligandami i rozpuszczalnikami nie zawsze jest oczywiste, a ich funkcje mogą częściowo się pokrywać.

W ramach syntezy nanopłytek, stosuje się jedną z dwóch metod: wspólnego podgrzewania (ang. *heating up*, HU) lub gorącego wstrzykiwania (ang. *hot injection*, HI). Metoda HU opiera się na wymieszaniu wszystkich składników reakcji w temperaturze pokojowej i podgrzewaniu ich razem. Tutaj duże znaczenie ma dobór odpowiednich reaktywności prekursorów do temperatur i ich narostów, szczególnie w przypadku struktur stopowych. Synteza zachodzi w czterech fazach: formacja monomerów, zarodkowanie, wzrost i równowaga. Na początku procesu HU stężenie prekursorów maleje, podczas gdy wzrasta stężenie monomerów. Zarodkowanie zachodzi, gdy temperatura i stężenie monomerów przekroczą punkt krytyczny (barierę nukleacji). Na końcu procesu, gdy prekursorzy zostaną zużyte ustala się stan równowagi [45].

Drugi sposób syntezy – HI, polega na wstrzyknięciu jednego z prekursorów do mieszaniny zawierającej pozostałe składniki w wysokiej temperaturze. Umożliwia to rozdzielanie etapów nukleacji i wzrostu, co pomaga uzyskać nanokryształy o wysokiej monodispersyjności. Przesycenie roztworu reakcyjnego monomerami jest osiągnięte przez szybkie wstrzyknięcie prekursora; następuje natychmiastowe przekroczenie bariery i gwałtowne zarodkowanie wywołujące szybki spadek przesycenia. Jeżeli tempo podawania prekursora nie przewyższa tempa zużycia prekursorów przez wzrost NC, zarodki krystaliczne zaczynają rosnąć i nie zachodzi powtórna nukleacja. Na końcu reakcji dominuje proces starzenia Ostwalda, w którym mniejsze kryształy o wyższej energii powierzchniowej rozpuszczają się uwalniając monomery, które następnie osadzają się na większych NC. Jeżeli synteza nie zostanie przerwana przed starzeniem Ostwalda, dystrybucja rozmiarów znacznie się poszerzy [45].

Tabela 1. Wybrane parametry NPL na bazie kadmu według przykładów z literatury.

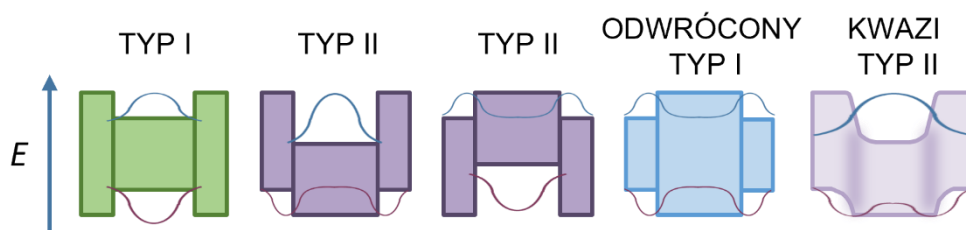
Ref.	Materiał	Metoda	Źródła kationów	Źródła anionów	Grubość	PL MAX	PL FWHM	QY	Kształt NPL
		HI/HU	K ⁺	A ⁻	Liczba ML	λ (nm)	(nm)/(meV)	(%)	
[6]	CdSe	HI	Cd(My) ₂ , Cd(Ac) ₂ ·2H ₂ O, inne octany	Se	3,5; 4,5; 5,5	462; 512; 550	< 10 nm	≤ 30	regularne lub nieregularne, zawinięte lub proste, wydłużone lub szerokie
[12]	CdSe	HI	Cd(Ac) ₂ ·4H ₂ O, Cd(My) ₂ , Zn(Ac) ₂	Se-TOP, Se, Se-ODE	3,5; 4,5; 5,5	460; 510; 512; 550	31-41 meV	≤ 50	nieregularne, zawinięte, wydłużone lub szerokie
[14]	CdSe CdTe CdS	HI, HU	Cd(My) ₂ , Cd(Ac) ₂ ·4H ₂ O, Zn(Ac) ₂	Se, Se-ODE, S-ODE, Te-TOP	2,5; 3,5; 4,5; 5,5 3,5 – 7,5 3,5; 4,5	396; 463; 513; 553 ~431 – ~633 ~385; ~416	< 35 meV < 40 meV -	≤ 50 ≤ 1 -	nieregularne, zawinięte, wydłużone lub szerokie
[46]	CdSe	HI	Cd(Ac) ₂ ·2H ₂ O	Se-ODE	4,5; 5,5	512; 553	< 10 nm	-	wydłużone
[47]	CdSe	HI	Cd(My) ₂ , Cd(Ac) ₂ ·XH ₂ O	Se, Se-TOP	3,5; 4,5	462; 510	10 nm (48 meV)	-	wydłużone
[48]	CdSe	HI	Cd(My) ₂ , Cd(Ac) ₂ ·2H ₂ O	Se, Se-ODE	4,5; 5,5	513; 553	< 10 nm	≤ 50	wydłużone, bardzo duże rozmiary poprzeczne
[49]	CdSe	HI	Cd(My) ₂ , Cd(Ac) ₂ ·2H ₂ O, CdCl ₂ /Cd(OA) ₂	Se	4,5; 5,5; 6,5; 7,5; 8,5	510; 554; 584; 607; 625	9-13 nm	≤ 26	wydłużone
[50]	CdSe	HI	Cd(My) ₂ , Cd(Ac) ₂ ·2H ₂ O, CdCl ₂	Se-ODE	6,5	585	9 nm	≤ 45	szerokie, jednorodne, niezawinięte
[51]	CdS	HU	Cd(My) ₂ , Zn(Ac) ₂ ·2H ₂ O, Cd(Ac) ₂ ·2H ₂ O	S-ODE	3,5; 4,5	416	85 meV	≤ 0,1	zawinięte, szerokie
[52]	CdS	HU	Cd(Ac) ₂ ·2H ₂ O	S-ODE	2,5	-	-	-	zawinięte, szerokie
[10]	CdSeS	HI	Cd(Ac) ₂ ·2H ₂ O	Se-ODE, S-ODE	3,5	441-464	48-161 meV	≤ 5	zawinięte, bardzo szerokie

Objaśnienia: Ref. – referencja, PL MAX – maksimum fotoluminescencji (ekscytonowej), PL FWHM – szerokość połówkowa fotoluminescencji, QY – wydajność kwantowa, HI – hot injection, HU – heating up, K⁺ - kation, A⁻ – anion, ML – monowarstwa, λ – długość fali, Cd(My)₂ – mirystynian cynku, Cd(Ac)₂ – octan kadmu, Zn(Ac)₂ – octan cynku, Cd(OA)₂ – oleinian kadmu, TOP – trioktylofosfina, ODE – oktadeken.

W syntezie nanopłytek zazwyczaj stosuje się kombinację ligandów krótko- i długołańcuchowych. Krótkołańcuchowy ligand (np. octanowy) ma zapewniać wzrost 2D, dzięki ograniczonej rozpuszczalności i tworzeniu wydzielonych (fazowo) obszarów o lokalnie podwyższonym stężeniu prekursorów / monomerów w mieszaninie reakcyjnej. Przykłady syntez literaturowych z zestawieniem parametrów reakcji i produktów zawiera Tabela 1. Można z niej odczytać między innymi, że octan kadmu jest prawie zawsze wybieranym prekursorem oraz że metoda HU jest bardzo rzadko stosowana do syntezy NPL CdSe. Ponadto CdS mają dużo gorsze parametry optyczne niż CdSe i w niektórych przypadkach w ogóle nie wykazują luminescencji.

1.4. Struktury rdzeń/płaszcz

Nanokryształy koloidalne są niezwykle użyteczną realizacją teoretycznych struktur niskowymiarowych. O ile do urzeczywistnienia zjawisk kwantowych potrzeba jedynie półprzewodnika o ograniczonych rozmiarach, to w praktyce struktury zawieszony w koloidzie i chronione tylko ligandami są bardzo wrażliwe na środowisko chemiczne, a na ich powierzchni bardzo łatwo powstają defekty. Niedoskonałości sieci krystalicznej i niewysyczone wiązania na jej końcach stwarzają ścieżki do rekombinacji niepromienistej, które pochłaniają wzbudzone nośniki, redukując tym samym wydajność emisji. W celu ochrony powierzchni NC i odseparowania przestrzennego ekscytonów w rdzeniu od środowiska stosuje się powłokę (płaszcz) z półprzewodnika, typowo o większej przerwie energetycznej. Przy właściwym wzajemnym ułożeniu poziomów energetycznych w rdzeniu i płaszczu, oba nośniki – elektron oraz dziura – będą zlokalizowane w rdzeniu, a niekorzystne zmiany chemiczne zachodzące na powierzchni będą miały znikomy wpływ na ich rekombinację. Takie ułożenie pasm nazywa się strukturą I typu (Rysunek 8). Jest ona szczególnie użyteczna tam, gdzie ważna jest duża wydajność kwantowa, np. w zastosowaniu nanokryształów w elektroluminescencji. Typ II oznacza rozdzielenie nośników do różnych obszarów: elektron jest uwięziony w rdzeniu, podczas gdy dziura jest zdelokalizowana do płaszczu lub na odwrót. Jeżeli przejście między rdzeniem i płaszczem jest gradientowe (skład atomowy nie zmienia się skokowo, lecz stopniowo) lub poziomy energetyczne w rdzeniu i płaszczu leżą bardzo blisko siebie, delokalizacja nośników jest silniejsza i wnikają one głębiej do sąsiadującego obszaru – wtedy mówimy o strukturze kwazi typu II. Separacja nośników, a więc typ II, jest pożądana między innymi w warstwie aktywnej ogniw fotowoltaicznych.



Rysunek 8. Heterostruktuury typu rdzeń/płaszcz: ułożenie pasm i funkcje falowe elektronu i dziury.

Płaszcze o dużej grubości są szczególnie przydatne dla zastosowań w elektroluminescencji [53], [54], [55]. W przypadku kropek kwantowych wzrost olbrzymiego płaszcza (ang. *giant shell*) powiązany jest z wieloma ciekawymi zjawiskami, między innymi całkowitym wytłumieniem migotania PL (tzw. *blinking*) [56], *blinkingiem* czasu życia [57], tłumieniem efektu Augera [58] i wydłużeniem czasów życia fotoluminescencji [59]. Dla koloidalnych studni kwantowych przykładów grubego płaszcza jest o wiele mniej i w kwestii zjawisk fizycznych pozostało wiele do zbadania. Zhang i in. pokazali niedawno zależność wzmocnionej emisji wymuszonej od grubości płaszcza [60], a Shornikova i in. przeprowadzili szczegółowe studium spinowych właściwości i pochodzenia emisji w nanopłytkach CdSe/CdS NPLs z grubym płaszczem, demonstrując obecność ujemnie naładowanych trionów [61].

W literaturze można odnaleźć różne procedury wzrostu płaszczy na strukturach 2D [62], [63], [64]. W 2012 Mahler i in. zaadaptowali metody „warstwa po warstwie” (ang. *layer by layer*) oraz „ciągłego wzrostu” (ang. *continuous growth*) dla syntezy nanopłytek rdzeń/płaszcz CdSe/CdS [65]. W tej drugiej tioacetamid (TAA) z oktyloaminą i oleinian kadmu ($\text{Cd}(\text{OA})_2$) zostały użyte jako źródła S i Cd. Reakcja TAA z oktyloaminą uwalnia H_2S , który może być użyty w roli prekursora siarki i, po zmieszaniu z rdzeniami NPL, brać udział w reakcji z kadmem na powierzchni NPL. W następnym kroku dodawany jest $\text{Cd}(\text{OA})_2$ i możliwy jest wzrost kolejnych monowarstw. NPL otrzymane tą metodą mają FWHM rzędu 20 nm i wydajności kwantowe bliskie 60% po odpowiedniej inżynierii powierzchni, jednak grubości płaszczy zaprezentowane we wspomnianej publikacji dochodzą do 2 nm (kilka monowarstw). Grube płaszcze w strukturze CdSe/CdS (do 4 nm) zostały zaprezentowane przez, Rossinelli’ego i in. [66], ale w tym przypadku reakcja wymagała wysokiej temperatury 300°C.

W ramach niniejszej pracy, bazując na wspomnianej wyżej pracy Mahlera i in., udało się opracować metodę wzrostu płaszczy na strukturach 2D w temperaturze pokojowej.

Otrzymane w ten sposób nanokryształy mają rozmiary poprzeczne rzędu 50 nm i płaszcz grubości do 24 monowarstw; szczegóły omówione zostaną w rozdziale 5.

Dla nanokryształów 2D oprócz heterostruktur typu rdzeń/płaszcz (ang. *core/shell*, CS) wyróżniamy również typ rdzeń/korona (ang. *core/crown*, CC). Różnica polega na kierunku wzrostu drugiego materiału: dla CS powłoka rośnie prostopadle do płaszczyzny płytki, a dla CC otacza płytkę w jej płaszczyźnie, zachowując płaski kształt. Struktury CC i CS można łączyć wykonując procesy wzrostu powłok jeden po drugim. Aby uzyskać koronę należy niejako kontynuować wzrost w modzie dwuwymiarowym, np. poprzez użycie krótkołańcuchowych prekursorów (octanów). Należy również zadbać, aby reaktywność prekursora kationów nie była zbyt duża, żeby reakcja nie zachodziła poza płaszczyznę [67]. Struktury CC charakteryzują się mniejszymi przesunięciami ku czerwieni względem rdzeni niż CS, ponieważ dla CC utrzymany jest duży kontrast stałej dielektrycznej między materiałem płytki a otoczeniem, podczas gdy dla struktury CS otoczeniem rdzenia staje się płaszcz, co ma dużo większy wpływ na zmiany w strukturze elektronowej. Nanopłytki CdSe/CdS w strukturze rdzeń/płaszcz są klasyfikowane jako kwazi typ II ze zdelokalizowanym elektronem, ponieważ różnica położenia dna pasma przewodnictwa w CdSe i CdS jest mała. W przypadku NPL rdzeń/korona, z powodu dużej energii wiązania ekscytonu (kilkaset meV) elektrony są przyciągane przez dziury do rdzenia i efektywnie powstaje typ I studni kwantowej [68]. Na widmach absorpcji struktur typu CC wyraźnie rozróżnialne są stany ekscytonowe CdS i CdSe, natomiast emisja zachodzi tylko z poziomów związanych z CdSe. Parametry heterostruktur z wybranych przykładów literaturowych zawiera Tabela 2. Wśród struktur CdSe/CdS mało jest przykładów grubych płaszcz, a wydajność kwantowa PL wynosi zazwyczaj mniej niż 60%. Większość protokołów obejmuje syntezy wysokotemperaturowe; nie odnaleziono w literaturze żadnego przykładu niskotemperaturowej syntezy grubego płaszcz.

Tabela 2. Wybrane parametry NPL o strukturze CS na bazie kadmu według przykładów z literatury.

Ref.	Materiał	Struktura	Metoda	Źródła kationów	Źródła anionów	Temp. reakcji	Grubość płaszczka	PL MAX	PL FWHM	QY	Kształt NPL
		CS/CC	CSG/LBL	K ⁺	A ⁻	T (°C)	Liczba ML	λ (nm)	(nm)/(meV)	(%)	
[46]	CdSe/CdS, CdSe/CdZnS	CS	CSG, LBL	Cd(Ac) ₂ ·2H ₂ O, Cd(OA) ₂ , Cd(NO ₃) ₂ , Zn(NO ₃) ₂	TMS ₂ S, TAA	RT	≤ 7 ML (2 nm)	586; 632; 644	20 nm	≤ 60	wydłużone lub szerokie
[69]	CdSe/CdS, (CdSe/CdZnS)	CS	CSG, LBL	Cd(Ac) ₂ ·2H ₂ O	NaSH, Na ₂ S	RT	≤ 7 ML (2 nm)	632	20 nm (65 meV)	≤ 35 (≤ 80)	wydłużone
[47]	CdSe/CdS	CS	LBL	Cd(Ac) ₂ ·xH ₂ O	(NH ₄) ₂ S	RT	7 ML	665	20 nm (54 meV)	≤ 40	wydłużone
[70]	CdSe/ZnS, (CdSe/CdS, CdSe/CdZnS)	CS	CSG, (LBL)	ZnCl ₂ , Zn(DDTC) ₂	CS ₂ , Zn(DDTC) ₂	110-150 (RT)	≤ 14 ML	576-610	< 23 nm	≤ 60	wydłużone
[71]	CdSe/CdS	CS	CSG-SI	Cd(OA) ₂	1-octanethiol	300	14 ML (4 nm)	667	20 nm (56 meV)	≤ 60	szerokie, kwadratowe/owalne
[51]	CdS/ZnS	CS	LBL	Zn(Ac) ₂ ·2H ₂ O	(NH ₄) ₂ S	RT	2 ML	432-490	< 119 meV	≤ 2	nieregularne, bezkształtne
[68]	CdSe@CdS	CC	CSG-SI	Cd(OA) ₂	S-ODE	230-250	3,5; 4,5; 5,5 ML	~460-560	< 14 nm (62 meV)	≤ 60	wydłużone
[72]	CdSe@CdS/CdS	CCS	CSG, (LBL)	Cd(OA) ₂ , Cd(Ac) ₂ ·2H ₂ O	S-ODE, (NH ₄) ₂ S	240 (RT)	3 ML	610-640	62-90 meV	≤ 40	niejednorodne, bezkształtne lub sercowate

Objaśnienia: Ref. – referencja, PL MAX – maksimum fotoluminescencji (ekscytonowej), PL FWHM – szerokość połówkowa fotoluminescencji, QY – wydajność kwantowa, CS – rdzeń/płaszcz, CC – rdzeń@korona, CCS – rdzeń@korona/płaszcz, CSG – ciągły wzrost płaszczka, LBL – warstwa po warstwie, SI – powolne wstrzykiwanie, K⁺ - kation, A⁻ – anion, ML – monowarstwa, λ – długość fali, Cd(Ac)₂ – octan kadmu, Cd(OA)₂ – oleinian kadmu, Zn(Ac)₂ – octan cynku, TMS₂S – Siarczek bis(trimetylosililu), TAA – tioacetamid, Zn(DDTC)₂ – dietyloditiokarbaminian cynku, OT – 1-oktanotiol, RT – temperatura pokojowa.

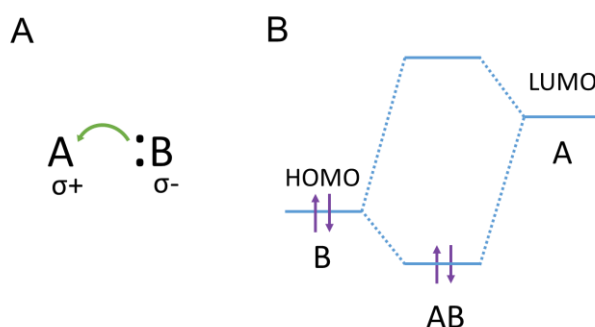
1.5. Powierzchnia nanokryształów koloidalnych

Ligandy powierzchniowe są niezwykle ważnym elementem koloidalnych struktur kwantowych. Już na etapie syntezy są jednym z czynników kontrolujących przebieg reakcji. Odpowiedni ich dobór wpływa między innymi na procesy dyfuzji monomerów do powierzchni wzrastającego NC. Ligandy mogą również wywoływać anizotropowy wzrost poprzez różne mechanizmy, takie jak selektywne wiązanie na różnych płaszczyznach krystalicznych, czy tworzenie cząsteczkowych szablonów. Po etapie syntezy, ligandy odpowiadają za zabezpieczenie powierzchni i wysycenie wolnych wiązań w przerwanej sieci krystalicznej oraz za dynamiczną równowagę roztworu koloidalnego. Również parametry optyczne, w szczególności wydajność kwantowa, mogą zależeć od ligandów, które wpływają na strukturę elektronową całego NC i determinują obecność bądź nieobecność stanów defektowych.

Inżynieria powierzchni, rozumiana jako różnego rodzaju modyfikacje warstwy ligandów, jest kluczowa w kontekście transformacji uzyskanego w syntezie roztworu koloidalnego na użyteczny produkt o określonych funkcjach. Ligandy należy dobierać indywidualnie do różnych zastosowań. Podczas gdy do diody elektroluminescencyjnej najkorzystniejsze są NC o krótkich ligandach wspomagających efektywny transport nośników w warstwie aktywnej, do sensorów biologicznych wymagany będzie z kolei odpowiedni dobór grup funkcyjnych dostępnych dla dalszego wiązania NC z różnego rodzaju analitami. Wymiana ligandów jest konieczna dla zapewnienia tych specyficznych właściwości, jak również w celu przeprowadzenia NC do rozpuszczalnika o innej polarności czy do polimeru.

1.5.1. Kwasy i zasady Lewisa, teoria twardych i miękkich kwasów i zasad

W nomenklaturze dotyczącej ligandów często pojawia się sformułowanie kwas / zasada Lewisa. Według definicji Lewisa kwasy są atomami lub cząsteczkami zdolnymi akceptować elektrony, natomiast zasady są ich donorami. Kwasy skojarzone są z ładunkiem dodatnim, a zasady z ujemnym, a elektrostatyczne przyciąganie jest siłą napędzającą reakcje kwasowo-zasadowe [73] (Rysunek 9A). Innymi słowy, kwasy Lewisa mają niezapełniony najniższy orbital molekularny (ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO), który może zaakceptować wolne elektrony z najwyższego obsadzonego orbitala molekularnego (ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) zasady Lewisa, co prowadzi do powstania nowego produktu (Rysunek 9B). Kwasami w ramach tego opisu są jony dodatnie (na przykład metali ciężkich, w tym Cd^{2+}), natomiast do typowych zasad należą aminy i fosfiny.



Rysunek 9. (A) Kwas Lewisa A o ładunku dodatnim akceptuje elektrony od zasady Lewisa B o ładunku ujemnym. (B) Orbitale HOMO i LUMO zasady B i kwasu A oddziałują ze sobą tworząc nowy stan o niższej energii AB.

Teoria twardych i miękkich kwasów i zasad (ang. *hard and soft acids and bases*, HSAB) zaproponowana oryginalnie przez Pearsona [74] opiera się na klasyfikacji kwasów i zasad Lewisa według ich twardości. Twardość chemiczną można określić znając energię jonizacji i powinowactwo elektronowe atomów:

$$\eta = 0,5 \cdot (I - A)$$

η – twardość chemiczna (eV)

I – energia jonizacji

A – powinowactwo elektronowe

Twarde kwasy i zasady charakteryzują się małą polaryzowalnością i tworzą zazwyczaj wiązania jonowe, natomiast miękkie mają dużą polaryzowalność, łatwo wchodzą w reakcje redoks, a charakter wiązań między nimi jest przeważnie kowalencyjny. Różnica elektroujemności między kwasem a zasadą jest mniejsza dla miękkich, podczas gdy promień atomowy jest większy, a ładunek elektryczny bardziej rozmyty. Twarde kwasy silniej oddziałują z twardymi zasadami, a miękkie z miękkimi. Ze względu na polaryzowalność, te drugie wykazują większą reaktywność w środowisku polarnym.

Teoria HSAB stosowana jest głównie do kompleksów metali, lecz ma zastosowanie również w kontekście koloidalnych nanostruktur, szczególnie w doborze ligandów. Przykładowo jony miękkie Cd^{2+} na powierzchni NC CdTe wykazują silne powinowactwo do miękkiej grupy HS^- , a mniejsze do twardej grupy OH^- . Z drugiej strony twardsze jony Zn^{2+} w kropkach kwantowych ZnSe wykazują przeciwną zależność [75]. W poniższej tabeli sklasyfikowano według HSAB podstawowe jony oraz powszechnie używane w syntezie

nanokryształów ligandy. W kontekście tej pracy warto zwrócić uwagę, że kationy Zn^{2+} są twardszymi kwasami niż miękkie Cd^{2+} , aniony Se i S są miękkimi zasadami, ligandy z grup amin i kwasów karboksylowych należą do twardych zasad, a fosfiny i tiole do miękkich zasad.

Tabela 3. Klasyfikacja jonów i ligandów według HSAB [74]–[76]. R – grupa alkilowa.

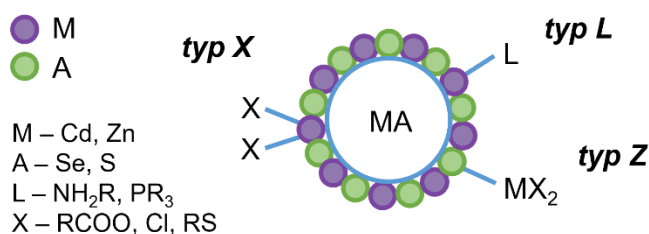
KWASY		ZASADY	
TWARDE	MIĘKKIE	TWARDE	MIĘKKIE
Zn^{2+}		CH_3COO^-	S^{2-}
H^+	Cd^{2+}	RNH_2	Se^{2-}
CO_2	RS^+	NH_3	R_2S
		N_2H_4	RSH
		ROH	R_3P
		H_2O	R^-
		OH^-	SCN^-
		O^{2-}	RNC

1.5.2. Typy ligandów

W chemii koordynacyjnej ligandy są rozumiane jako atomy lub cząsteczki, które wiążą się z centralnym jonem metalu. Takie wiązanie jest możliwe dzięki zdolności ligandów do dostarczania elektronów do metalu, co oznacza, że aby pełnić funkcję ligandu cząsteczka (lub atom) powinna mieć co najmniej jedną wolną parę elektronową. Ligandy tworzą z metalami wiązania koordynacyjne (donorowo-akceptorowy rodzaj wiązania kowalencyjnego). Zazwyczaj ligandy pełnią funkcję zasady Lewisa, podczas gdy jon metalu pełni funkcję kwasu Lewisa, co pozwala na uformowanie związku kompleksowego poprzez oddziaływanie kwasowo-zasadowe. Ligandy można podzielić ze względu na liczbę wysyconych wiązań jonu metalu na monodentne (jednofunkcyjne) – wysycające pojedyncze wiązanie i wielodentne (wielofunkcyjne) – wysycające więcej wiązań dzięki większej liczbie wolnych par elektronowych. Inna klasyfikacja opiera się na chemicznej naturze ligandów. W jej ramach wyróżniamy ligandy nieorganiczne i organiczne oraz obojętne, kationowe i anionowe. Źródłem nadmiarowego ładunku w ligandach anionowych są zazwyczaj silnie elektroujemne atomy takie jak tlen lub azot. W ligandach kationowych również często występuje azot, który może też generować ładunek dodatni.

Formalizm stosowany w chemii koordynacyjnej można również przenieść na zagadnienia związane z powierzchnią nanokryształów koloidalnych. NC z grupy

chalkogenków metali można opisać jako stechiometryczny rdzeń o równej liczbie kationów i anionów otoczony warstwą kompleksów metal-ligand zaadsorbowanych na powierzchni [77]. Przyjmując to założenie według klasyfikacji wiązania kowalencyjnego (ang. *covalent bond method*, CBC) oddziaływujące z NC ligandy należą do jednego z trzech typów: L, Z lub X (Rysunek 10). Ligandy typu L są zasadami Lewisa i dostarczają 2 elektrony do wiązania koordynacyjnego. Do tej grupy należą aminy i fosfiny, np. oleiloamina, oktyloamina, trioktylofosfina. Ligandy Z to akceptory 2 elektronów i kwasy Lewisa. Występują w formie kompleksów zaadsorbowanych na powierzchni NC, np. oleinian kadmu, octan cynku. Ligandy X są donorami 1 elektronu i mają charakter anionowy. Mogą to być reszty kwasowe (np. kwasu oleinowego (OA), pelargonowego (NA)), tiole lub aniony wykańczające sieć krystaliczną, jak S⁻, Cl⁻. Ligandy typu Z i X wiążą się z kationami na powierzchni NC, natomiast L w zależności od ładunku mogą oddziaływać zarówno z kationami jak i anionami.



Rysunek 10. Typy ligandów na powierzchni NC według klasyfikacji wiązania kowalencyjnego.
Rysunek przygotowany na podstawie [77].

1.5.3. Wymiana ligandów

Zgodnie z Andersonem i in. [77] kompleksy metal-ligand na powierzchni NC nie są trwałe i mogą ulegać wymianie na inne kompleksy bądź ligandy. Związki typu L często używane w inżynierii powierzchni (np. fosfiny, aminy) stosunkowo łatwo podmieniają, zarówno inne związki L, jak i kompleksy metal-kwas karboksylowy, przy czym reakcja zachodzić może w temperaturze pokojowej i jest odwracalna oraz silnie zależna od stężeń poszczególnych reagentów. Możliwe są również podmiiany kompleksów z różniącymi się kationami, np. Pb(OA)₂ na Cd(OA)₂, a także podmiiany ligandów typu X, np. OA na NA w reakcji powierzchni NC z kwasem karboksylowym.

W praktyce wymiana ligandów polega na wymieszaniu roztworu nanokryształów z pożądanymi ligandami lub kompleksami w odpowiedniej proporcji. Proces nie wymaga

wysokich temperatur i często przeprowadzany jest bez atmosfery ochronnej (w powietrzu), jest więc stosunkowo prosty do zrealizowania.

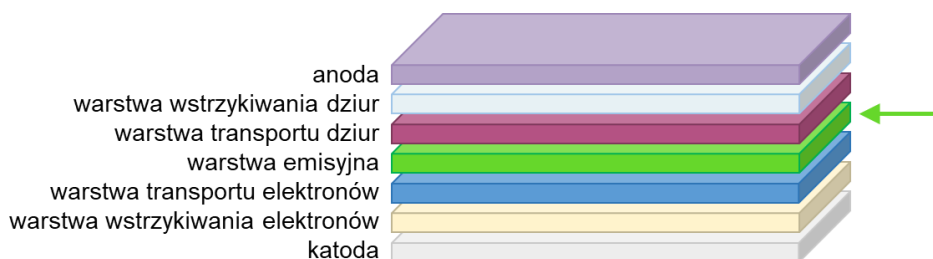
Reakcje można prowadzić z zastosowaniem jednej lub dwóch faz. Wymiany jednofazowe są reakcjami równowagowymi, w których ligandy zamieniają się miejscami zgodnie z zasadą minimalizacji energii powierzchniowej. To, który ligand i w jakiej ilości zwiąże się ostatecznie z nanokryształem zależy między innymi od powinowactwa poszczególnych związków do jego powierzchni i stężenia reagentów (duży nadmiar ligandów zwiększa prawdopodobieństwo ich adsorpcji). Wymiany dwufazowe służą głównie do przeprowadzenia NC do fazy o przeciwnej polarności. W tym przypadku mieszanina reakcyjna składa się z fazy polarnej i niepolarniej (np. woda-heksan, etanol-toluen), przy czym w jednej fazie rozpuszczone są NC, a w drugiej docelowy ligand. Aby zaszła zmiana fazy, docelowy ligand musi podmienić ligand wyjściowy. Przykładowo nanokryształy z kwasem karboksylowym na powierzchni rozpuszczone w toluenie, po reakcji ze związkiem hydrofilowym o grupach funkcyjnych, z których jedna oddziałuje z powierzchnią kryształu, a druga z wodą (np. D-penicylaminą), mogą przejść z fazy toluenowej do fazy wodnej.

1.6. Zastosowania nanokryształów koloidalnych

Jednym z zastosowań koloidalnych nanokryształów jest wytwarzanie urządzeń elektroluminescencyjnych. Nanokryształy z różnych materiałów półprzewodnikowych wykazują wąskie linie emisyjne o dobrej wydajności, przestrajalne w obrębie całego zakresu widzialnego, a także podczerwieni i ultrafioletu. Koloidalna forma umożliwia łatwość depozycji na różnego typu podłożach, zarówno sztywnych (szkło, polimery), jak i elastycznych (folie).

Konstrukcja diody QLED (ang. *quantum dot light emitting diode*) wygląda analogicznie do OLED (ang. *organic light-emitting diode*), z tym, że warstwę aktywną barwników organicznych zastąpiono kropkami kwantowymi, jak schematycznie przedstawia Rysunek 11. Dla uzyskania urządzeń wysokiej jakości konieczne jest zastosowanie heterostruktur pierwszego typu, w których dodatnio i ujemnie naładowane wzbudzone nośniki zlokalizowane są w rdzeniu. Htoon i współpracownicy wykazali, że zwiększenie grubości płaszcza CdSe/CdS QD powoduje uzyskanie lepszych parametrów diody: wyższej zewnętrznej sprawności kwantowej (ang. *external quantum efficiency*, EQE) i maksymalnej luminancji [78]. Gruby

płaszcz uniezależnia procesy rekombinacji promienistej od ligandów powierzchniowych, tłumi procesy Augera oraz transfer energii pomiędzy QD.



Rysunek 11. Schemat warstw w diodzie QLED. Strzałka wskazuje warstwę zawierającą nanokryształy.

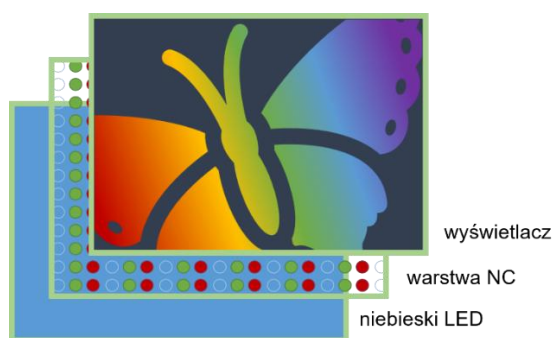
W 2014 roku Chen i in. [79] po raz pierwszy zaraportowali wytworzenie LED na bazie nanopłytek rdzeń/płaszcz CdSe/CdZnS o wąskiej emisji z FWHM < 30 nm i EQE 0,6%. Kilka lat później, Giovanella i współpracownicy [80], również korzystając z NPL CdSe/CdZnS poprawili wynik EQE do ~5,7% i FWHM do 25 nm. Liu i in. [81] używając wysokiej jakości nanopłytek CdSe/CdZnS o wydajności kwantowej >90% uzyskali diodę o EQE blisko 20%, co jest wynikiem porównywalnym z parametrami QLED i OLED, dla których rekordowe wartości EQE wynoszą na ten moment odpowiednio 32% [82] i 36% [83]). Wytwarzanie diod wysokiej jakości wymaga spełnienia kilku warunków: QY użytych nanokryształów musi być jak najwyższa (bliska 100%), warstwy wstrzykiwania elektronów i dziur muszą być zrównoważone (aby nie generować nadmiaru ładunków jednego typu) i zoptymalizowane dla dużej sprawności wstrzykiwania, a płytki ułożone w warstwie powinny być zorientowane w tym samym kierunku [84]. Dla kropek kwantowych, pomimo wewnętrznej sprawności kwantowej (ang. *internal quantum efficiency*, IQE) bliskiej jedności, EQE nie przekracza zazwyczaj 20% między innymi z powodu niskiej efektywności ekstrakcji fotonów z urządzenia. Efektywność tą może poprawić kontrola orientacji dipolowego momentu przejścia. Dla emiterów zorientowanych momentami dipolowymi równoległe do płaszczyzny diody, EQE może być poprawiona więcej niż o połowę [85]. Rezultat ten jest łatwiejszy do uzyskania dla anizotropowych struktur takich jak NPL, niż dla QD niewykazujących anizotropii z losową orientacją momentów dipolowych przejścia. Yunan i in. opisali metodę kontroli ustawiania nanopłytek na interfejsie ciecz-ciecz w pozycji poziomej lub pionowej i wykazali, że przejście z pierwszego poziomu ekscytonowego NPL CdSe charakteryzuje moment dipolowy zorientowany wzdłuż płaszczyzny płytki, bez składowej prostopadłej [86]. Zjawisko to może okazać się niezwykle użyteczne w kontekście LEDów. Pierwsze tego dowody zaprezentowała grupa Kumara, z

rekordową EQE 24.2% dla perowskitowych NPL ułożonych równoległe do płaszczyzny diody z maksimum emisji przy 528 nm i FWHM = 22 nm [87].

Nanopłytki koloidalne na bazie kadmu stanowią obecnie konkurencję dla klasycznych studni kwantowych otrzymywanych metodami epitaksjalnymi. Dzięki grubości określonej z atomową precyzją, niehomogeniczne poszerzenie widma jest zredukowane, a środek masy ekscytonu jest zdelokalizowany w ramach płaszczyzny płytki [88]. Implikuje to możliwość realizacji laserowania o niskim progu i w przyszłej perspektywie konstrukcji lasera pompowanego elektrycznie. Uzyskanie emisji wymuszonej wymaga inwersji obsadzeń (więcej nośników w stanie wzbudzonym niż podstawowym), co dla półprzewodników oznacza konieczność szybkiej termalizacji gorących elektronów dla zapewnienia najniższego stanu wzbudzonego [89] i wolniejszą rekombinację Augera powodującą straty nośników [90]. NPL na bazie kadmu spełniają oba wymienione kryteria [91], co czyni je idealnym kandydatem na materiał aktywny laserów. Przykład pompowania optycznego i akcji laserowej w temperaturze pokojowej dla NPL CdSe/CdZnS zademonstrowali Wu i współpracownicy [92]. Watkins i in. uzyskali z kolei niski próg laserownia ($\sim 200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) przy użyciu NPL CdSe ułożonych na nanocząstkach aluminium pełniących rolę wnęk plazmonicznych, rezonansowo wzmacniających emisję z NPL [93]. Emisja charakteryzowała się kierunkowością prostopadle do płaszczyzny urządzenia z małą rozbieżnością kątową i bardzo wąską szerokością spektralną ~ 1 nm.

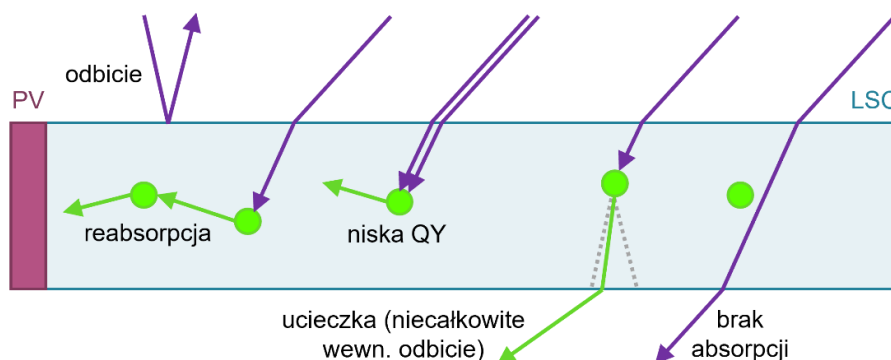
Ze względu na wyjątkową czystość spektralną zapewnioną przez uwięzienie kwantowe w jednym kierunku, półprzewodnikowe nanopłytki nadają się do zastosowania w wyświetlaczach [45]. Tutaj również nanokryształy zastępują barwniki organiczne w konwencjonalnej architekturze pasywnego wyświetlacza OLED. Matryca lub folia zawierająca nanokryształy emitujące na zielono i czerwono jest podświetlana od tyłu przez niebieską diodę (Rysunek 12). Nanokryształy działają jako konwertery części promieniowania niebieskiego (B) na kolory czerwony (R) i zielony (G) emitując w kierunku użytkownika światło białe złożone z kolorów podstawowych RGB. Wymagania dla nanokryształów w matrycy to między innymi efektywna absorpcja, duża fotostabilność i wydłużony czas życia (np. względem organicznych barwników) oraz wąska emisja dla dużej saturacji i czystości koloru. Dla przykładu, zastosowanie zielonych warstw NPL o FWHM = 12 nm w kombinacji z czerwonymi QD o FWHM = 32 nm w wyświetlaczu ciekłokrystalicznym pozwoliło na pokrycie 104.5% powierzchni gamutu według standardu Rec.2020 dla UHD TV [94]. Obecne na rynku telewizory QLED bazują na rozwiązaniu z kropkami R i G jako konwerterami z podświetlaniem

B. Kolejnym krokiem technologicznym jest konstrukcja aktywnego wyświetlacza, gdzie subpiksele RGB emitują promieniowanie w procesie elektroluminescencji z kropek kwantowych. Obecnie wiele wysiłków idzie właśnie w tą stronę, jednak uzyskanie odpowiedniej jakości niebieskich kropek bez toksycznych metali w składzie jest w tym momencie czynnikiem ograniczającym komercjalizację tego rozwiązania. Ze względu na m.in. normy unijne (np. IEC 62473) zawartość Cd w produktach musi być poniżej 100 ppm, co dyskwalifikuje nanokryształy na bazie kadmu, które mają najlepsze parametry optyczne. Jako alternatywa, rozwijane są kropki kwantowe ZnSeTe/ZnSe/ZnS [95]. Lee i in. zademonstrowali niedawno QLED na bazie wymienionych struktur z EQE 18,6%, więc droga do telewizorów nie wydaje się już być daleka.



Rysunek 12. Wyświetlacz pasywny z nanokryształami.

Nanokryształy mogą również pełnić rolę fluoroforu w koncentratorach słonecznych (ang. *luminescent solar concentrators*, LSC). Umieszczone w szklanej lub polimerowej matrycy światłowodowej absorbują światło, które jest następnie emitowane w zakresie dłuższych fal, objęte wewnątrz matrycy i przekazywane do ogniwa fotowoltaicznego na końcu płaszczyzny. Celem urządzenia jest konwersja promieniowania oraz zebranie większej ilości fotonów na powierzchni aktywnej ogniwa, co zwiela wielokrotnia jego zdolność absorpcyjną. Efektywność LCS zależy od wielu czynników. Straty (jak obrazuje Rysunek 13) powodują między innymi niska wydajność kwantowa zastosowanych NC, odbicie od powierzchni urządzenia lub niecałkowite wewnętrzne odbicie (ucieczka fotonu z matrycy przed dotarciem do ogniwa), zjawiska reabsorpcji i niecałkowitej absorpcji (energia fotonu poza pasmem absorpcji lub foton nie trafiający na fluorofor) [96].



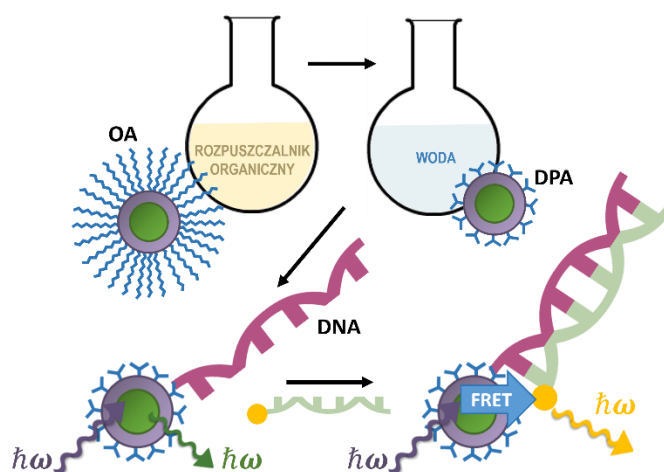
Rysunek 13. Źródła strat energii w koncentratorach słonecznych. PV – ogniwo fotowoltaiczne, LSC – koncentrator słoneczny. Rysunek przygotowany na podstawie informacji w [96].

Dzięki wysokiej odporności na fotowysyblanie i degradację pod wpływem promieniowania UV, nanokryształy mają w zastosowaniu LSC przewagę, nad początkowo wykorzystywanymi barwnikami organicznymi. Szczególnie obiecujące są struktury kwantowe pierwszego typu z grubym płaszczem [97], które charakteryzują się dużym przesunięciem Stokesa, co pozwala zminimalizować straty na reabsorpcji. Li i in. zaproponowali LCS z tego typu kropkami kwantowymi CdSe/CdZnS, gdzie stopowa powłoka miała grubość ~ 12 nm. Pozwoliło to uzyskać przesunięcie Stokesa dochodzące do 720 meV [98].

Nanokryształy koloidalne sprawdzają się również jako element ogniw fotoelektrochemicznych, (ang. *photoelectrochemical cell*, PEC) które przetwarzają promieniowanie elektromagnetyczne (słoneczne) na paliwo chemiczne (wodór). QD posiadają szerokie i przestrajalne pasma absorpcji, są zdolne do powielania nośników (generacji wielu par elektron-dziura z jednego fotonu) oraz ich efektywnego transportu [99], [100]. Przy odpowiednim doborze materiałów rdzenia i płaszcza można uzyskać heterostruktury II typu, które pozwalają na efektywną separację ładunków pożądaną w urządzeniach fotowoltaicznych. Adhikari i in. [101] wykazali, że zastosowanie QD z grubym płaszczem o ułożeniu pasm w typie kwazi-II wspomaga transport nośników w PEC. Również struktury gradientowe o stopniowo zmieniającym się potencjale okazały się użyteczne w tym kontekście, dzięki poszerzonej absorpcji i zredukowanej rekombinacji nośników [102].

Oprócz kontekstu urządzeń optoelektronicznych, nanokryształy są szeroko dyskutowane jako elementy sensorów biologicznych do detekcji różnego rodzaju analitów, m. in. białek, cukrów, DNA, a nawet bakterii i wirusów. Jednym z proponowanych mechanizmów detekcji DNA jest rezonansowy transfer energii Förstera (ang. *Förster resonance energy transfer*, FRET). Koncepcja przykładowego sensora (Rysunek 14) polega na funkcjonalizacji

kropki kwantowej ligandem o grupach funkcyjnych, które następnie zwiążą się z DNA „referencyjnym” po ich zmieszaniu. W drugim roztworze przygotowuje się DNA „badane” i dodaje się fluorofor o wyraźnie innym zakresie emisji niż użyte kropki, który zwiążze się z DNA. Po zmieszaniu obu roztworów, w przypadku, gdy nici DNA są kompatybilne (wykryto pasujące DNA), zajdzie transfer energii po wzbudzeniu optycznym kropki z powodu jej zbliżenia do fluoroforu na odległość <10 nm i nastąpi emisja z akceptora (fluorofora). Jeżeli DNA „badane” i „referencyjne” nie są kompatybilne, nie dojdzie do dostatecznego zbliżenia akceptora i donora i obserwowana będzie emisja z donora (kropki). W ten sposób po zmieszaniu roztworów na podstawie koloru świecenia można w łatwy sposób określić obecność bądź nieobecność określonej sekwencji DNA w badanej próbce.



Rysunek 14. Koncepcja wykrywania DNA za pomocą QD przy wykorzystaniu zjawiska FRET. OA – kwas oleinowy, DPA – d-penicylamina.

2.

Materiały i metody

2.1. Odczynniki

SKRÓT	NAZWA	CZYSTOŚĆ	DOSTAWCA
CdO	tlenek kadmu	99,5%	Sigma-Aldrich
OA	kwasy oleinowe	90%	Sigma-Aldrich
ODE	1-oktadecen	90%	Sigma-Aldrich
S	siarka	99,98%	Sigma-Aldrich
Zn(Ac) ₂	octan cynku bezwodny	99,99%	Sigma-Aldrich
Cd(Ac) ₂ ·2H ₂ O	dwuwodny octan kadmu	98%	Sigma-Aldrich
Se	selen	99,99%	Sigma-Aldrich
IP	izopropanol	99,7%	Chempur
AC	aceton	100%	VWR
HX	n-heksan	99%	Avantor
TOL	toluen	99,5%	Sigma-Aldrich
ETH	etanol	99,8%	Chempur
CHX	cykloheksan	99,5%	VWR
CH ₃ Cl	chloroform	98,5%	Avantor
TAA	tioacetamid	99%	Sigma-Aldrich
OcAm	oktyloamina	99%	Sigma-Aldrich
TOA	trioctyloamina	97%	Sigma-Aldrich
NA	kwasy nonanowe	96%	Sigma-Aldrich
OlAm	oleiloamina	98%	Sigma-Aldrich

2.2. Metody badawcze

2.2.1. Spektroskopia UV-VIS

Jedną z podstawowych metod używanych w charakteryzacji nanostruktur jest spektroskopia UV-VIS, czyli spektroskopia absorpcyjna (lub odbiciowa) w zakresie spektralnym od ok 200 do 1100 nm, to znaczy ultrafiolecie, zakresie widzialnym oraz bliskiej podczerwieni. Technika ta pozwala określić całkowitą stratę mocy wynikającą z oddziaływania światła z materiałem badanym (absorpcja, rozpraszanie). Dla substancji przepuszczających światło (w szczególności rozcieńczonych roztworów) pomiar absorpcji jest właściwie tożsamy z pomiarem transmitancji (można również mierzyć absorpcję w konfiguracji odbiciowej) i polega na zmierzeniu intensywności światła przechodzącego przez próbkę w stosunku do światła padającego na próbkę w zależności od długości fali. Miarą straty światła przechodzącego przez próbkę jest wielkość zwana absorbancją (ABS), która wiąże się z natężeniem światła następującym wzorem:

$$ABS = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T$$

gdzie:

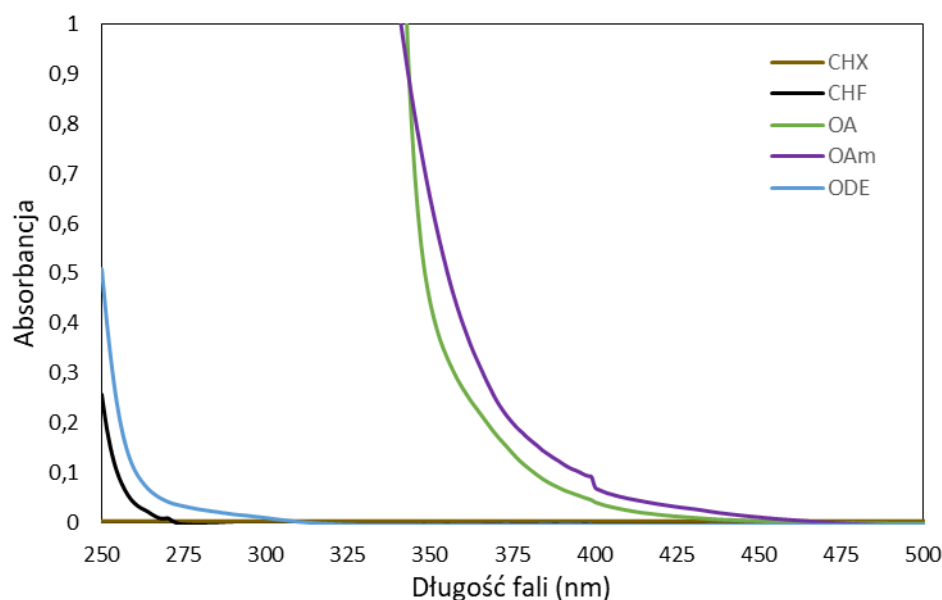
ABS – absorbancja,

I_0 – intensywność światła padającego na próbkę,

I – intensywność światła po przejściu przez próbkę,

T – transmitancja.

Dla substancji ciekłych pomiar przeprowadza się w kuwetach kwarcowych stosując rozcieńczenie w rozpuszczalnikach o możliwie małej absorpcji w badanym zakresie spektralnym. Na poniższym wykresie (Rysunek 15) przedstawiono przykłady widm ABS takich rozpuszczalników (cykloheksan, chloroform, ODE) oraz wybranych ligandów wykorzystywanych w syntezie (kwas oleinowy, oleiloamina). W związku z tym wymagany jest dodatkowy pomiar referencji – kuwety z rozpuszczalnikiem bez próbki. Światło po przejściu przez referencyjną kuwetę traktowane jest jak I_0 i w ten sposób, porównując je z pomiarem próbki (w tej samej kuwecie) otrzymujemy widmo absorbancji substancji rozpuszczonej.



Rysunek 15. Widma absorpcji wybranych rozpuszczalników i ligandów stosowanych w syntezie i pomiarach optycznych NC. CHX – cykloheksan, CHF – chloroform, OAm – oleiloamina, ODE – oktadeken. Rysunek na podstawie wyników własnych.

Dla roztworów obowiązuje również prawo Lamberta-Beer'a, które definiuje wprost proporcjonalną zależność absorbancji od stężenia i drogi, jaką pokonuje światło przechodząc przez próbkę:

$$ABS = \epsilon \cdot l \cdot c$$

gdzie:

ABS – absorbancja,

ϵ – molowy współczynnik absorpcji (zmienia się z długością fali) ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),

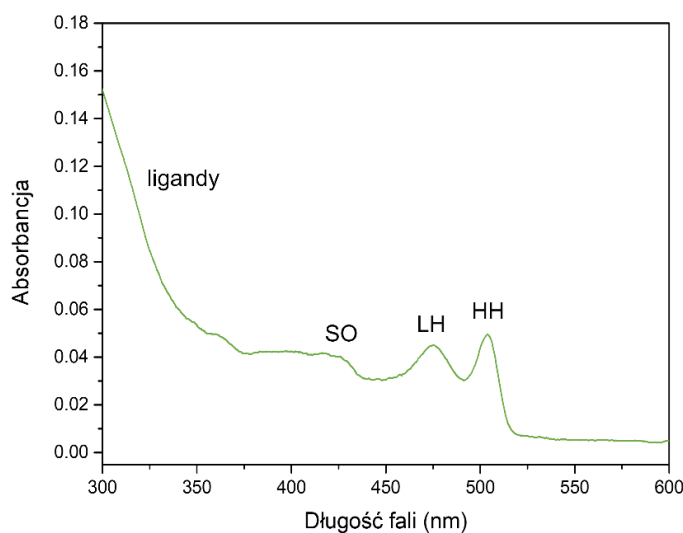
l – droga optyczna (grubość warstwy absorbującej) (cm),

c – stężenie molowe mierzonego roztworu (mol/dm^3).

Znając molowy współczynnik absorpcji można wyznaczyć stężenie molowe nanokryształów w roztworze. Jeżeli współczynnik jest nieznan, można porównywać próbki między sobą w celu zapewnienia powtarzalności ilości nanokryształów używanej do rozmaitych procesów (np. narostu płaszcza, inżynierii powierzchni). Współczynnik absorpcji można wyznaczyć metodą empiryczną korelując parametry (rozmiar, stężenie pierwiastków) uzyskane z różnych pomiarów (np. TEM, ICP) z widmami absorbancji. Dla najpopularniejszych typów nanokryształów półprzewodnikowych (np. kropki kwantowe CdSe[103], CdS[103], PbSe[104], PbS[105], ZnSe[106]) zostały wyznaczone zależności $\epsilon(\lambda)$

lub ϵ dla wybranych długości fali oraz wzory pozwalające wyliczyć średnicę nanokryształów na podstawie położenia na widmie absorpcji pierwszego pasma ekscytonowego.

Absorpcja fotonów w nanokryształach półprzewodnikowych zachodzi dla długości fali krótszych niż wartość przerwy energetycznej, a jej przyczyną jest pochłanianie energii fotonu przez elektron, który jest wzbudzany do pasma przewodnictwa. Na widmie ABS można obserwować pierwszy stan wzbudzony, nazywany inaczej pierwszym pasmem ekscytonowym, jak również kolejne, wyżej energetyczne stany. Dla krótszych długości fal $\lambda < 400$ nm na widmie ABS widoczne są również pasma związane z absorpcją fotonów przez ligandy na powierzchni nanokryształów. Dla nanopłytek CdSe pierwsze pasmo ekscytonowe jest związane z przejściem pomiędzy poziomem ciężkodziurowym w paśmie walencyjnym, a najniższym stanem wzbudzonym w paśmie przewodnictwa. Przejście zaznaczono jako HH (Rysunek 16). Kolejne widoczne przejścia to LH: poziom lekkodziurowy – pasmo przewodnictwa oraz SO: poziom odszczepiony spinorbitalnie – pasmo przewodnictwa.

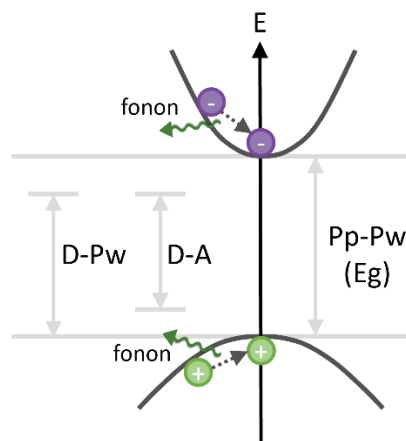


Rysunek 16. Widmo absorpcji nanopłytek CdSe o grubości 4.5 ML. Zaznaczone przejścia optyczne: ligandy, SO – pasmo odszczepione spin-orbita, LH – pasmo lekkodziurowe, - pasmo ciężkodziurowe. Rysunek na podstawie wyników własnych.

W prowadzonych eksperymentach używano układu eksperymentalnego złożonego z lampy halogenowo-deuterowej, uchwyty na kufy kwarcowe o długości drogi optycznej 1 cm i spektrometru światłowodowego CCD (Avantes, AvaSpec-2048XL). Uproszczony schemat znajduje się poniżej (Rysunek 19).

2.2.2. Fotoluminescencja

Badanie fotoluminescencji (ang. *photoluminescence*, PL) pozwala na wyznaczenie zależności prawdopodobieństwa rekombinacji promienistej od długości fali (energii) emitowanych fotonów. Pod wpływem wzbudzenia materiału półprzewodnikowego światłem o energii wyższej od E_g zachodzi absorpcja fotonów. Elektrony zyskują energię pozwalającą im na przejście do pasma przewodnictwa, następnie poprzez procesy termalizacji (emisji fononów, czyli kwazicząstek drgań sieci krystalicznej) wytracają energię i przechodzą do najniższego stanu w tym paśmie. Emisja fotonu zachodzi tylko z najniższego stanu wzbudzonego, elektron znów traci energię (zamienioną na foton) i wraca do pasma walencyjnego. Proces ten nazywa się rekombinacją promienistą. Oprócz przejść międzypasmowych możliwe są również przejścia do (lub z) stanów energetycznych związanych z defektami: poziomów akceptorowych i donorowych. Energia zaabsorbowana, która nie jest emitowana w postaci fotonów jest wytracana w procesach rekombinacji niepromienistej: może być np. przekazana drugiemu elektronowi, który jest wzbudzany do wyższych stanów w paśmie przewodnictwa (procesy Augera) lub wytracana w emisji wielu fononów.



Rysunek 17. Przejścia optyczne w półprzewodniku. Pp – pasmo przewodnictwa, Pw – pasmo walencyjne, D – donor, A – akceptor.

Różnica między położeniem pierwszego pasma ekscytonowego w widmie absorpcji i położeniem maksimum emisji nazywa się przesunięciem Stokesa. Z widm PL można wyznaczyć dalsze użyteczne parametry, takie jak maksimum emisji ekscytonowej dla odpowiednich linii (PL MAX), które związane jest z rozmiarem nanostruktur czy szerokość połówkową tych linii (PL FWHM), która zawiera m.in. informację o monodispersyjności próbki. FWHM definiuje się jako szerokość pasma emisji w dla intensywności odpowiadającej

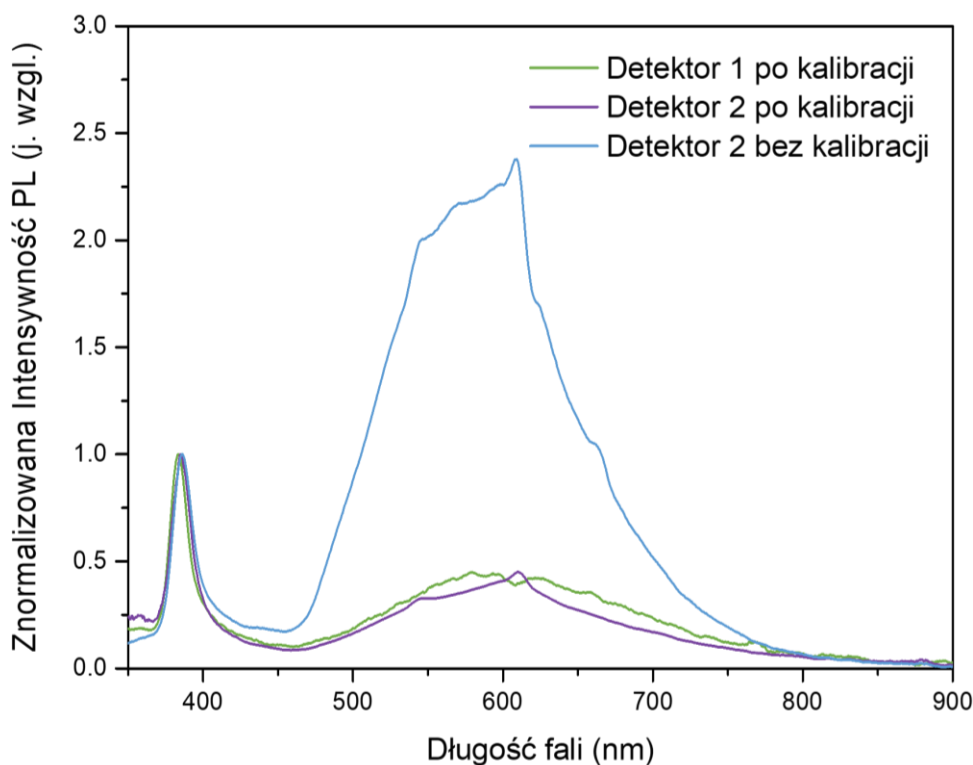
połowie maksimum. Z kształtu widm emisji można określić jakość struktury krystalicznej – jeżeli oprócz emisji ekscytonowej występuje szerokie pasmo o niższych energiach, oznacza to obecność defektów sieci lub defektów powierzchniowych. Dla ustalonej mocy pobudzania fotoluminescencji, intensywność emisji zależy od proporcji procesów promienistych i niepromienistych.

Nanostruktury charakteryzują się skwantowanymi stanami energetycznymi, jednak linie emisyjne nie są dyskretne z kilku powodów. W obserwowanym widmie ma udział między innymi poszerzenie termiczne (związane z energią elektronów w danej temperaturze) $\sim kT$ (k – stała Boltzmann, T – temperatura), które w temperaturze pokojowej jest rzędu 25 meV, a na bardziej fundamentalnym poziomie poszerzenie związane jest z zasadą nieoznaczoności Heisenberga. W przypadku nanokryształów koloidalnych mamy również do czynienia z wpływem dystrybucji rozmiarów na szerokość połówkową fotoluminescencji. Im większe różnice wielkości w ramach populacji nanokryształów, tym szersze pasmo PL.

Rysunek 19 zawiera schemat układu do pomiarów PL. Do wzbudzania nanopłytek omówionych w dalszych rozdziałach używano diody elektroluminescencyjnej (Thorlabs, M365F1) 365 nm, diody 300 nm lub lasera diodowego (CNI) 405 nm. Emisję zbierano pod kątem 90° za pomocą detektora światłowodowego typu CCD (Avantes AvaSpec-ULS2048XL) po przejściu wiązki emisyjnej przez soczewkę skupiającą i filtr odcinający światło wzbudzające.

Podczas pomiarów PL czułość detektora i charakterystyka elementów optycznych (soczewek, światłowodów) wchodzących w skład układu ma niemały wpływ na końcowe wyniki. Z powodu zależności czułości detektora od długości fali, intensywności pasm nie będą takie same dla różnych detektorów, a położenie maksimum PL może różnić się nawet o kilka nm, w zależności od użytego sprzętu, szczególnie dla szerokich pasm emisji. Rysunek 18 przedstawia porównanie widm tej samej próbki uzyskanych przy użyciu różnych detektorów. Ponieważ dla detektora 2 (niebieska krzywa) czułość jest dużo większa w zakresie 500-700 nm, niż dla detektora 1, fałszywie powiększa on intensywność pasma defektów. Kalibracja intensywności wykonana za pomocą żarówki kalibracyjnej o znanym widmie i sfery integrującej pomaga zniwelować zarówno efekt zależności czułości detektora od długości fali, jak i wpływ elementów optycznych na widmo. Jej wynikiem jest funkcja przypisująca współczynnik korekcji dla każdej długości fali, który odpowiednio zmniejsza lub powiększa zmierzoną dla niej intensywność. Fioletowa krzywa po kalibracji intensywności (Rysunek 18)

znacząco różni się od niebieskiej przed kalibracją. Efekt zwiększonej czułości detektora w zakresie emisji defektowej jest zniwelowany. Co więcej, wynik jest porównywalny z uzyskanym na innym detektorze (zielona krzywa).



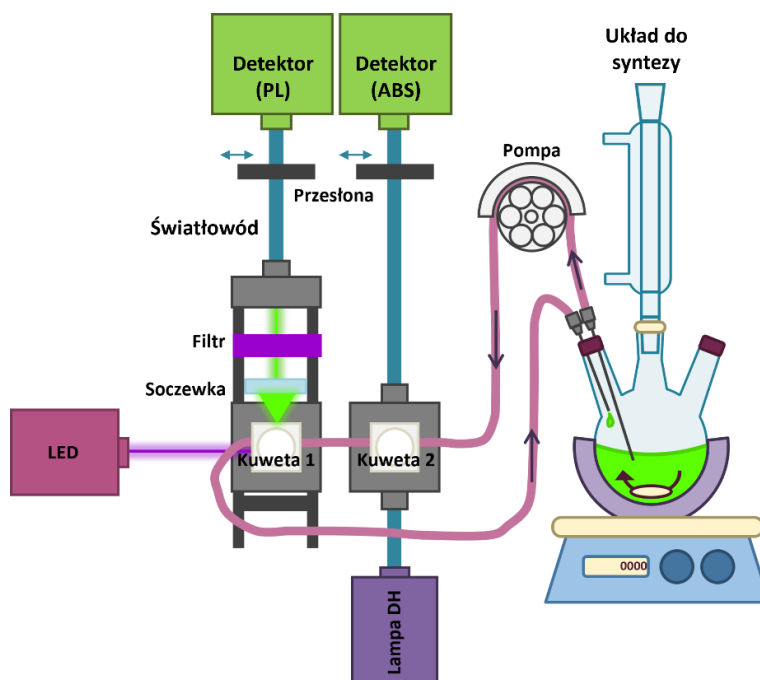
Rysunek 18. Porównanie widm PL nanopłytek CdS (tej samej próbki) uzyskanych przy użyciu różnych detektorów.

Kalibracja długości fali jest zazwyczaj wykonywana fabrycznie dla spektrometrów CCD i piksele w matrycy są na stałe przypisane odpowiednim długościom fali, które nie zmieniają się przy zablokowanym położeniu optycznych elementów wewnątrz spektrometru. Nie ma potrzeby wykonywania jej ponownie, natomiast kalibrację intensywności należy wykonać za każdym razem, gdy zmienia się układ optyczny (np. przy zamianie światłowodu na inny).

Niemniej jednak najlepszą strategią przy porównywaniu widm (np. w celu określenia wpływu warunków reakcji na parametry optyczne) jest używanie tego samego spektrometru i tego samego układu optycznego do wszystkich pomiarów.

2.2.3. Absorpcja i fotoluminescencja *in situ*

W celu monitorowania przebiegu syntezy nanokryształów używano przedstawionego poniżej (Rysunek 19) układu. Za pomocą pompy perystaltycznej tłoczono roztwór wprost z kolby reakcyjnej do dwóch kuwet przepływowych i z powrotem. Dzięki małej średnicy wężyka, pobierana objętość (około 1 ml na całej długości wężyka) jest dużo mniejsza od objętości pozostałej w kolbie, co pozwala na minimalizację ingerencji w reakcję. Mieszanina reakcyjna przechodzi najpierw przez kuwetę 2, gdzie po oświetleniu lampą halogenowo-deuterową badana jest absorpcja. Następnie w kuwecie 1 po pobudzeniu diodą o długości fali dobranej do próbki zachodzi zjawisko fotoluminescencji. Emisja z próbki jest zbierana przez soczewkę skupiającą i rejestrowana na detektorze po przejściu przez filtr wycinający światło wzbudzające (również dobrany do diody). Układ wyposażony jest w przesłonę umożliwiającą odcięcie promieniowania i rejestrowanie widm ciemnych. Widma próbek są rejestrowane standardowo co sekundę (czas można dopasować sterując czasem integracji i liczbą uśrednień spektrometrów). Przedstawiona metoda pomiarów jest alternatywą do monitorowania syntezy poprzez „ręczne” pobieranie próbek strzykawką bezpośrednio z roztworu i została zastosowana w wybranych syntezach. W porównaniu do pobierania ręcznego, zastosowanie pompy perystaltycznej w zamkniętym obiegu umożliwia częstsze pomiary i bardzo szybkie uzyskiwanie informacji o stanie nanostruktur w roztworze.



Rysunek 19. Schemat układu do pomiarów absorpcji i fotoluminescencji *in situ*.

2.2.4. Wydajność kwantowa

Wydajność kwantowa (ang. *Quantum Yield*, QY) jest zdefiniowana jako stosunek liczby fotonów wyemitowanych do liczby fotonów zaabsorbowanych przez emiter.

$$QY = \frac{\text{liczba fotonów wyemitowanych}}{\text{liczba fotonów zaabsorbowanych}}$$

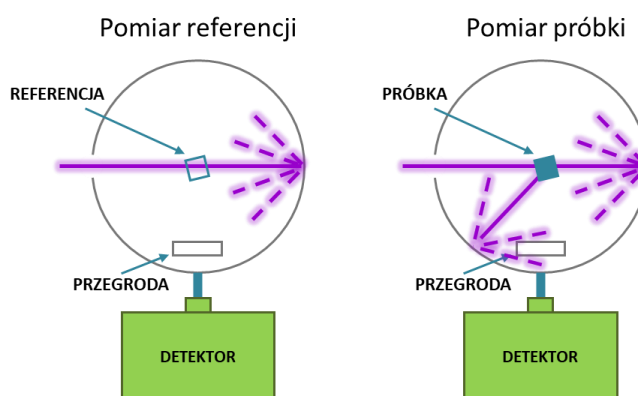
QY wyraża prawdopodobieństwo, że układ fizyczny w stanie wzbudzonym powróci do stanu podstawowego w procesie radiacyjnym (luminescencji), zatem może być również wyrażona jako stosunek współczynników rekombinacji promienistej i niepromienistej:

$$QY = \frac{k_r}{k_r + \sum k_{nr}}$$

gdzie:

k_r – współczynnik rekombinacji promienistej,

k_{nr} – współczynnik rekombinacji niepromienistej.

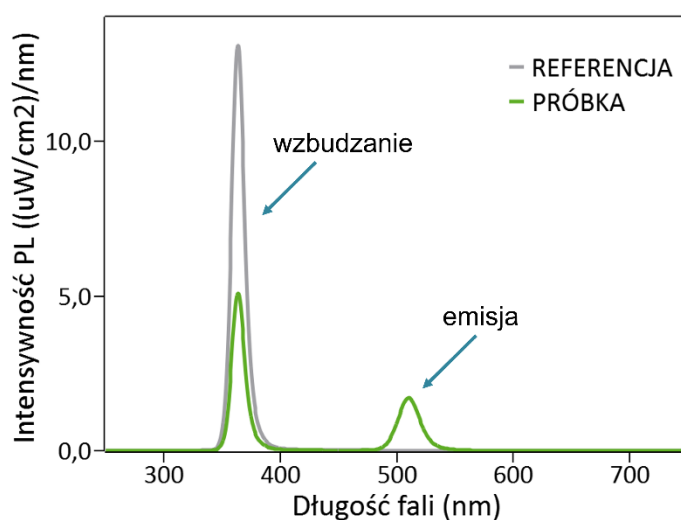


Rysunek 20. Zasada pomiaru wydajności kwantowej.

QY wyznacza się na podstawie jednoczesnego pomiaru światła wzbudzającego próbkę oraz emisji z próbki. Do pomiarów używa się sfery integrującej, która pozwala zebrać emisję ze wszystkich kierunków (wszystkie fotony wyemitowane z próbki). Liczbę zaabsorbowanych fotonów wyznacza się ze spadku intensywności światła wzbudzającego - porównuje się jego intensywność dla pomiaru referencji (kuwety z rozpuszczalnikiem) i próbki (kuwety z rozcieńczoną odpowiednio próbką w tym samym rozpuszczalniku). Ponieważ porównania dokonuje się względem kuwety z rozpuszczalnikiem, wyklucza się z wyniku wpływ absorpcji rozpuszczalnika. Kiedy próbka w sferze jest oświetlana wiązką światła wzbudzającego, część

światła jest absorbowana, a reszta jest rozpraszana przez powierzchnię sfery – próbka jest wzbudzana również światłem rozproszonym. Przed otworem wyjściowym ze sfery (otworem, z którego zbierane jest światło), jak pokazano poniżej (Rysunek 20), umieszczona jest przegroda, która zapewnia, że tylko światło rozproszone (zarówno pochodzące z wiązki wzbudzającej, jak i z emisji próbki) jest detektowane, dlatego wynik nie zależy od współczynnika załamania rozpuszczalnika.

Wyznaczenie QY wymaga dwóch pomiarów: pomiaru referencji – kuwety z rozpuszczalnikiem oraz pomiaru próbki przy pobudzaniu bezpośrednim. Na obu widmach zakres musi obejmować zarówno światło wzbudzające, jak i emisję z próbki, jak obrazuje Rysunek 21.



Rysunek 21. Widma próbki i referencji w pomiarze QY.

Dysponując dwoma widmami, możemy wyznaczyć QY z następującego wzoru:

$$QY = \frac{E_c}{(L_a - L_c)}$$

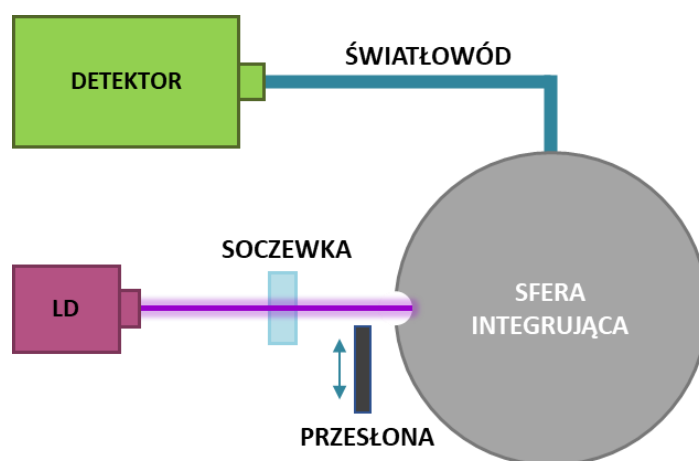
gdzie:

E_c – całkowita liczba fotonów wyemitowana w obszarze długości fali emisji próbki,

L_a – całkowita liczba fotonów padających na próbkę,

L_c – całkowita liczba fotonów niezaabsorbowanych przez próbkę przy bezpośrednim wzbudzaniu.

Poniżej (Rysunek 22) przedstawiono schemat układu do pomiarów QY. Źródłem światła jest laser diodowy (CNI) o długości fali 405 nm. Wiązka wzbudzająca biegnie z diody do soczewki, w której jest skupiana w mniejszą plamkę, następnie wpada do sfery integrującej (Gigahertz-Optik, UPB-150-ARTA) przez mały okrągły otwór z boku. Na drodze wiązki można umieścić przesłonę, tak aby nie dotarła do sfery. Jeżeli przesłona jest otwarta, wiązka wpada do sfery, gdzie po wzbudzeniu próbki odbija się wielokrotnie i trafia do detektora (Avantes, AvaSpec-2048XL) przez światłowód podłączony do dolnego otworu sfery.

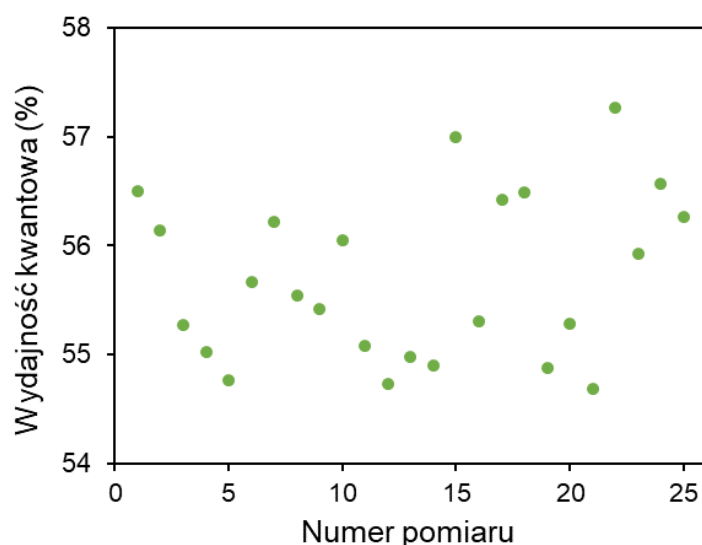


Rysunek 22. Schemat układu do pomiarów wydajności kwantowej.

Pomiar QY jest w zasadzie specjalnym wariantem pomiaru PL, dlatego stasują się do niego te same uwagi. Dla QY kalibracja intensywności jest kluczowa, ponieważ jak pokazano przy omawianiu pomiaru widm PL, stosunki intensywności pasm mogą być różne dla różnych detektorów, gdy nie są one skalibrowane. Wyznaczenie proporcji fotonów wyemitowanych i zaabsorbowanych opiera się właśnie na porównywaniu intensywności pasm, należy więc zapewnić ich poprawne wyznaczenie. Kalibracja intensywności odbywa się przy użyciu tych samych elementów optycznych (sfery, światłowodów, soczewek) co pomiar QY, a przy każdej modyfikacji układu należy ją powtarzać. Nawet zmiana położenia światłowodów może mieć wpływ na wyniki, gdyż np. zbyt duże wygięcie światłowodu może modyfikować jego charakterystykę transmitancji światła.

W praktyce pomiar QY nie jest łatwy do zrealizowania, ponieważ dla uzyskania rzetelnego wyniku wymaga wykonania dwóch pomiarów w dokładnie tych samych warunkach. Oznacza to, że zastosowane źródło światła musi być bardzo stabilne w czasie (jego intensywność nie może zmieniać się pomiędzy pomiarem referencji i próbki). Układ nie może

też być wrażliwy na drgania, a jego elementy muszą być w tej samej pozycji. Drobne zmiany położenia i/lub działania soczewki, lustra, lampy lub sfery mogą odchylić wiązkę światła i zmienić jej intensywność w sferze. Ponieważ używany układ był złożony z osobnych części (nie był komercyjnym, kompletnym urządzeniem) wykonano testy z użyciem standardowego barwnika o znanej wydajności kwantowej – siarczaniu chininy w celu weryfikacji poprawności jego działania. Według IUPAC [107] w temperaturze pokojowej dla małych stężeń QY siarczaniu chininy = 55%. W przeprowadzonych testach dla 25 pomiarów uzyskano wartość średnią 55,7% z odchyleniem standardowym 0,8%. Wyniki przedstawia Rysunek 23. Rozrzut wyników jest stosunkowo mały, a powtarzalność i zgodność z literaturą bardzo dobra. Pomiar kontrolny przeprowadzano po każdej kalibracji.



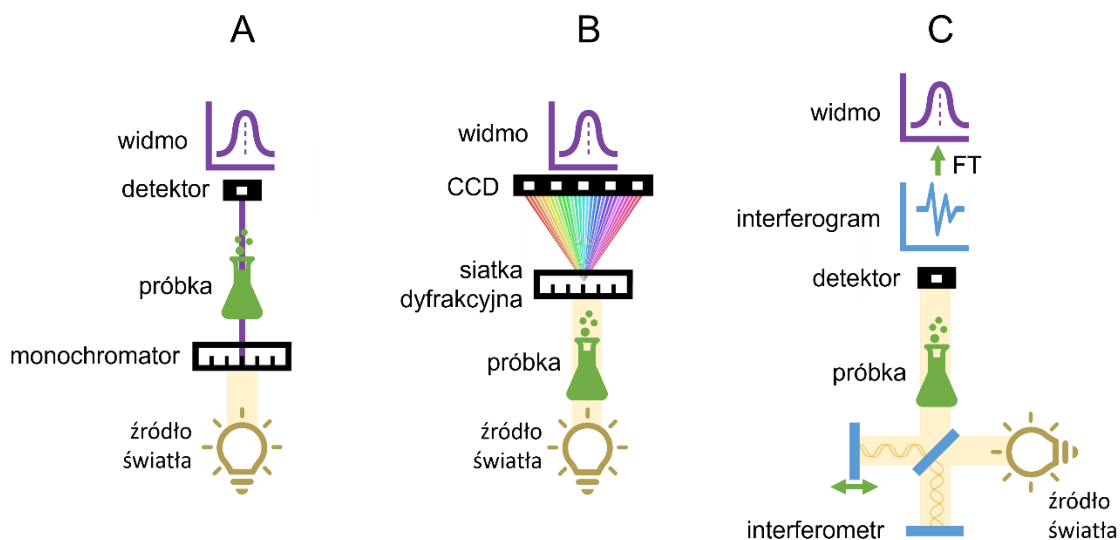
Rysunek 23. Wydajność kwantowa siarczku chininy dla serii 25 pomiarów. Rysunek na podstawie wyników własnych.

W celu uniknięcia efektów reabsorpcji w próbce i ich wpływu na wartość QY, stosowano rozcieńczenia roztworów nanokryształów koloidalnych. Próbki przygotowywano tak, aby absorbancja przy długości fali wzbudzenia wynosiła $\sim 0,06$.

2.2.5. Absorpcyjna spektroskopia Fourierowska w podczerwieni

Atomy we wszystkich substancjach chemicznych drgają z częstotliwością zależną od obecnych wewnątrz wiązań chemicznych. Energia tych drgań leży w zakresie podczerwieni. Po oświetleniu światłem podczerwonym, fotony o energii przypisanej odpowiednim drganiom

są pochłaniane, dzięki czemu amplituda drgań zwiększa się. Zjawisko to wykorzystuje absorpcyjna spektroskopia Fourierowska w podczerwieni (ang. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR), która na podstawie pomiaru absorpcji pozwala określać rodzaje wiązań i grup funkcyjnych w badanej substancji. Ponieważ każda cząsteczka ma unikalny zestaw wiązań i związanych z nimi drgań, widma FTIR stanowią swego rodzaju „odcisk palca” związków chemicznych i umożliwiają ich identyfikację.

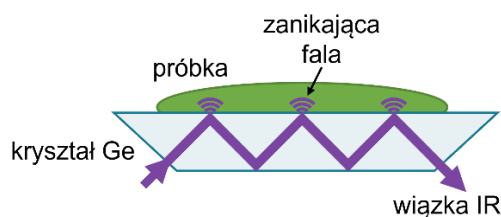


Rysunek 24. Schematy różnych sposobów pozyskiwania widma absorpcji.

Aby określić zależność absorbancji od długości fali można zastosować lampę, np. halogen-deuter w połączeniu z monochromatorem, który dzięki pryzmatom lub siatkom dyfrakcyjnym pozwala uzyskać wiązkę światła monochromatycznego. Wiązka kierowana jest na próbkę (schemat – Rysunek 24A). Dla różnych ustawień siatki (lub pryzmatu) uzyskuje się kolejne długości fali i tym sposobem można przeskanować całe widmo. Drugą możliwością jest zastosowanie matrycy CCD (Rysunek 24B). W tej konfiguracji siatka dyfrakcyjna rozszczepia światło, które w całości pada na zestaw pikseli. Położenie piksela względem siatki przyporządkowuje mu jedną długość fali. Dla szeregu pikseli w różnych położeniach można wykonać jednoczesny pomiar dla wszystkich badanych długości fali. Trzecia metoda wymaga użycia interferometru (Rysunek 24C). Światło z lampy halogenowo-wolframowej kierowane jest do zestawu zwierciadeł w konfiguracji Michelsona, z których jedno jest ruchome. Pomiędzy zwierciadłami zachodzi interferencja wiązek i dla każdego położenia ruchomego zwierciadła, światło opuszczające interferometr ma inne spektrum (inne długości fali są wzmacniane i wygaszane przez interferencję). Następnie interferogramy (zależność absorbancji

od położenia luster) są przeprowadzane przez transformatę Fouriera do przestrzeni odwrotnej i otrzymuje się zależność absorpcji od długości fali (lub liczby falowej). Dwie pierwsze metody używane są w spektroskopii absorpcyjnej UV-VIS, natomiast trzecia w pomiarach FTIR.

Jednym z wariantów metody FTIR jest spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia (ang. *attenuated total reflectance*, ATR). Opiera się ona na zjawisku wnikania fali elektromagnetycznej na małą głębokość (typowo $< 2 \mu\text{m}$ [108]) do próbki będącej w bezpośrednim kontakcie z kryształem ATR podczas wewnętrznego odbicia w kryształ, jak schematycznie przedstawia Rysunek 25. Kryształy ATR wykonywane są między innymi z germanu, diamentu czy selenku cynku.



Rysunek 25. Zasada działania FTIR ATR.

Metoda ATR pozwala na pomiar zarówno ciał stałych jak i cieczy bez specjalnego przygotowania. W przypadku cieczy wystarczy nakropić małą ilość na kryształ. Dla próbek zawierających nanokryształy metoda ta jest szczególnie użyteczna do badania ligandów na ich powierzchni. Po nakropieniu roztworu koloidalnego należy odczekać, aż rozpuszczalnik odparuje, w celu wyeliminowania go z widma i zwiększenia sygnału od ligandów.

Do pozyskania widm FTIR przedstawionych w części eksperymentalnej pracy używano spektrometru Nicolet iS10 z przystawką ATR.

2.2.6. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. *Transmission Electron Microscope*, TEM) można określić jako klasyczny mikroskop, w którym fotony zastąpiono elektronami. Ponieważ długości fali związane z elektronami są dużo mniejsze (przykładowo elektronowi o energii 1 eV odpowiada dł. fali de Broglie'a $\sim 1,2 \text{ nm}$, a fotonowi o tej samej energii $\sim 1,2 \mu\text{m}$), implikuje

to znacznie większą rozdzielczość mikroskopu TEM, rzędu pojedynczych nanometrów, zgodnie ze wzorem :

$$d = \frac{\lambda}{2NA}$$

gdzie:

d – rozdzielczość,

NA – apertura numeryczna,

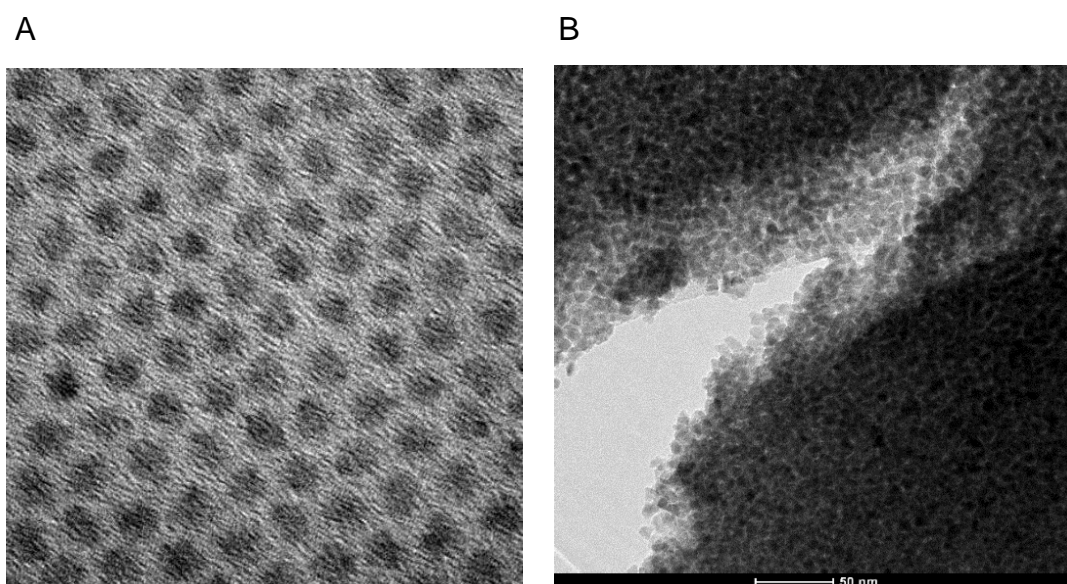
λ – długość fali (światła dla mikroskopu optycznego lub elektronu dla TEM).

Obrazowanie TEM wymaga utrzymania wiązki elektronów i próbki w wysokiej próżni, ze względu na silne oddziaływanie elektronów z materią. Rolę soczewek pełnią tzw. soczewki magnetyczne, które poprzez odpowiednio ukształtowane pole elektromagnetyczne sterują wiązką. Dopasowując prąd płynący przez cewkę w soczewce można zmieniać jej ogniskową. W transmisyjnej mikroskopii elektronowej badane obiekty muszą mieć bardzo małą grubość – poniżej kilkuset nm, co mocno ogranicza zakres stosowania tej metody i często wymaga specjalnego przygotowania próbek. W przypadku nanokryształów koloidalnych przygotowanie to ogranicza się do nałożenia małej ilości próbki na specjalną siatkę TEM i odparowania rozpuszczalnika. Przy odpowiednim doborze stężenia, warstwa nanokryształów powinna mieć grubość nieprzekraczającą grubości pojedynczych struktur. W praktyce oznacza to konieczność rozcieńczenia próbki przed nałożeniem. Dobrą zasadą (stosowaną do pomiarów TEM w ramach niniejszej pracy) jest przyjęcie stężenia około dwukrotnie wyższego niż do pomiarów QY, to znaczy wartość absorbancji rozcieńczonego roztworu przy długości fali krótszej od położenia pierwszego piksu ekscytonowego (odpowiadającej długości fali wzbudzenia dla QY) powinna wynosić $\sim 0,1$. Nie jest tu wymagana duża dokładność, chodzi raczej o rząd wielkości. Poniżej przedstawiano porównanie obrazów dla próbek o właściwym i za małym rozcieńczeniu. Zbyt duże stężenie (Rysunek 26B) skutkuje uzyskaniem niejasnych obrazów wielowarstwowych skupisk, z których nie można poprawnie wyznaczyć rozmiarów nanostruktur. Dla odpowiedniego rozcieńczenia (Rysunek 26A), nanokryształy układają się obok siebie w pojedynczej warstwie, a ich granice są bardzo dobrze widoczne.

Metodą towarzyszącą obrazowaniu TEM jest spektroskopia z dyspersją energii (ang. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX, również EDS, EDXS, XEDS, EDXA lub EDAX). Wiązka elektronów jest zdolna wybijać elektrony z powłok w atomach. Następnie elektrony z wyższych powłok „spadają” na niższe, emitując nadmiar energii w postaci promieniowania

rentgenowskiego, charakterystycznego dla danego atomu. Detekcja tego promieniowania (detektor umieszczony jest wewnątrz kolumny mikroskopu TEM) pozwala więc na uzyskanie informacji o składzie atomowym próbki. Siatki do nanoszenia próbek są zazwyczaj wykonane z miedzi i pokryte warstwą materiału kompozytowego lub polimerowego (np. formvar) oraz cienką warstwą węgla. Z tego powodu na widmach EDX widoczne są sygnały od Cu i C, niezależnie od próbki.

Pomiary TEM były wykonywane na Uniwersytecie Wrocławskim (Wydział Chemii, Laboratorium Mikroskopii Elektronowej) przy użyciu mikroskopu FEI Tecnai G² 20 X-TWIN z katodą LaB₆, kamerą CCD FEI Eagle 2K i detektorem EDX.



Rysunek 26. Porównanie obrazów TEM dla próbek o odpowiednim (A) i zbyt małym (B) rozcieńczeniu.
Rysunek na podstawie wyników własnych.

2.2.7. Chromatografia kolumnowa

Chromatografia kolumnowa to metoda pozwalająca na rozdzielanie mieszanin na frakcje, zależnie od oddziaływania mieszanin z adsorbentem. Dla adsorbentu w postaci porowatego żelu, mówimy o chromatografii żelowej lub chromatografii wykluczenia. Mieszanina podróżująca pod wpływem grawitacji w pionowej kolumnie wypełnionej żelem rozdziela się ze względu na rozmiar jej składników. Porowata substancja powoduje „wykluczenie” składników mieszaniny o rozmiarze większym niż rozmiar porów – te składniki przechodzą przez kolumnę najszybciej. Składniki o rozmiarze mniejszym niż pory, są w nich

adsorbowane, następnie ulegają dyfuzji z szybkością zależną od rozmiaru i w końcu opuszczają pory, kontynuując podróż przez kolumnę. Najmniejsze cząsteczki z mieszaniny wyjściowej opuszczą kolumnę ostatnie.

Do oczyszczania nanopłytek opisanego w części eksperymentalnej użyto szklanej kolumny o długości 50 cm i średnicy 1 cm wypełnionej żelem Bio-Beads S-X1 z diwinylobenzenu styrenu o rozmiarze ziaren 40–80 μm .

3.

Kropki, pręty i płytki kwantowe CdS – metoda kontrolowania kształtu w syntezie nanokryształów

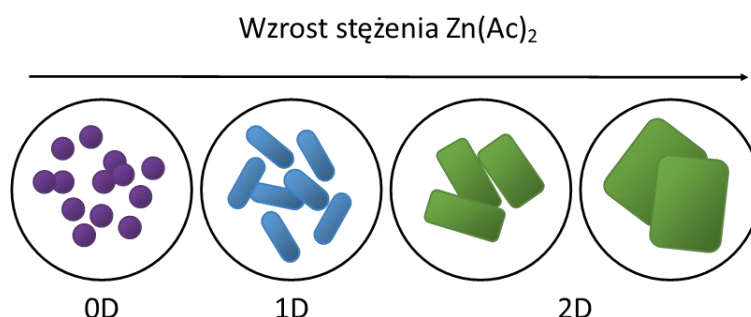
3.1. Wprowadzenie

Zdefiniowanie metod kontroli właściwości nanokryształów syntezowanych metodą mokrej chemii oraz czynników odpowiedzialnych za zmiany tych właściwości jest kluczowe dla lepszego zrozumienia i projektowania procesów wytwarzania NC. W rozdziale zostanie zademonstrowana prosta metoda syntezy nanokryształów siarczku kadmu (CdS), pozwalająca na uzyskanie struktur zerowymiarowych, jednowymiarowych lub dwuwymiarowych. Czynnikiem kontrolującym kształt w omawianej syntezie jest octan cynku ($\text{Zn}(\text{Ac})_2$). Stopniowe zwiększanie jego stężenia w roztworze reakcyjnym powoduje zmianę formy NC z izotropowych kropek kwantowych poprzez pręty, aż do silnie anizotropowych nanopłytek. Zaproponowana metoda opiera się na „jednogarnkowej” (ang. *one-pot*) reakcji, to znaczy po wymieszaniu odczynników w odpowiednich proporcjach nie wymaga ingerencji (w postaci wstrzykiwania, dolewania lub wsypywania odczynników do naczynia reakcyjnego w wysokich temperaturach) aż do zakończenia wzrostu nanostruktur. Z tego względu zaproponowana synteza jest łatwiejsza do kontrolowania i powtarzalna w porównaniu do innych opisanych w literaturze.

W ramach prac badawczych nad metodą syntezy *one-pot* zidentyfikowane zostały warunki reakcji, dla których możliwe jest uzyskanie czystej populacji nanopłytek (NPL) o grubości 3,5 monowarstw (ML) oraz mieszanek populacji 2,5, 3,5 i 4,5 ML.

Próbki uzyskane podczas różnych etapów reakcji zostały scharakteryzowane metodami spektroskopii optycznej oraz mikroskopii elektronowej.

W początkowych fazach wzrostu NPL odnotowano również obecność „kłastrów magicznego rozmiaru” (ang. *magic size clusters*, MSC) i odniesiono ją do mechanizmu powstawania nanokryształów 2D.



Rysunek 27. Schematyczne przedstawienie metody kontroli kształtu nanokryształów CdS: zwiększenie stężenia $Zn(Ac)_2$ w roztworze reakcyjnym powoduje przejście ze struktur 0D przez 1D do 2D.

3.2. Metoda syntezy kropek, pręcików i płytek kwantowych siarczku kadmu.

3.2.1. Synteza prekursora kadmu – $Cd(OA)_2$.

1027,3 mg (8 mmol) tlenku kadmu (CdO), 6,880 ml (21,8 mmol) kwasu oleinowego (OA) i 13,120 ml (41 mmol) oktadekenu (ODE) zmieszano w kolbie trójszyjnej okrągłodennej. Całość odgazowano przez 20 min, zmieniając atmosferę na próżnię i przepłukując kilkakrotnie azotem. Następnie mieszaninę podgrzano do $250^{\circ}C$ i utrzymywano w tej temperaturze przez 20 min, aż do uzyskania bezbarwnego, klarownego roztworu. Po zakończonej reakcji ponownie wykonano odgazowanie przez 20 min, w celu pozbycia się wody, która jest produktem ubocznym reakcji CdO z OA. Uzyskany prekursor miał stężenie kadmu 0,4 mmol/ml.

3.2.2. Synteza prekursora siarki S-ODE.

64,1 mg (2 mmol) siarki (S) i 10 ml (31,3 mmol) ODE zmieszano w Kolbie trójszyjnej, okrągłodennej i odgazowano przez 10 min. Roztwór podgrzewano do $140^{\circ}C$ aż do uzyskania klarownej cieczy.

3.2.3. Synteza nanokryształów CdS 0D, 1D i 2D.

1 ml (0,4 mmol) prekursora $Cd(OA)_2$, 1 ml (0,2 mmol) prekursora S-ODE i 18 ml ODE zmieszano z różnymi ilościami octanu cynku ($Zn(Ac)_2$) – od 0 do 0,5 mmol. Całość

umieszczono w kolbie trójszyjnej, okrągłodennej i odgazowano przez 20 min, kilkakrotnie przepłukując atmosferę reakcji azotem. Następnie grzanie ustawiono na wartość pomiędzy 180°C i 260°C i po osiągnięciu zadanej temperatury, roztwór utrzymywano w niej przez 60 lub 120 min. Syntezę zatrzymano poprzez gwałtowne ochłodzenie roztworu w kąpeli wodnej i następnie wytrącenie nanostruktur z roztworu reakcyjnego.

Aby monitorować wzrost nanokryształów, z roztworu reakcyjnego za pomocą strzykawki pobierano próbki po upływie 1, 2, 4, 6, 9, 15, 30 i 60 min od osiągnięcia końcowej temperatury. Dla syntez prowadzonych w 180 °C, próbkę kontrolną pobierano także w 130 °C. Dla syntez w wyższych temperaturach, monitorowano dodatkowo etap podgrzewania do temperatury końcowej.

Powyżej podano zakresy temperatur i stężeń $Zn(Ac)_2$ dla wszystkich reakcji, dlatego dla jasności w dalszej części podano przepisy dla wybranych kombinacji parametrów, pozwalających uzyskać struktury 0D, 1D i 2D.

3.2.4. Synteza kropek kwantowych CdS (0D).

1 ml (0,4 mmol) $Cd(OA)_2$, 1 ml (0,2 mmol) S-ODE i 18 ml ODE zmieszano w kolbie, odgazowano przez 20 min, następnie podgrzano do 180°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 60 min.

3.2.5. Synteza prętów kwantowych CdS (1D).

1 ml (0,4 mmol) $Cd(OA)_2$, 1 ml (0,2 mmol) S-ODE, 18 ml ODE i 18,3 mg (0,1 mmol) $Zn(Ac)_2$ zmieszano w kolbie, odgazowano przez 20 min, następnie podgrzano do 180°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 60 min.

3.2.6. Synteza płytek kwantowych CdS (2D) o grubości 3,5 ML.

1 ml (0,4 mmol) $Cd(OA)_2$, 1 ml (0,2 mmol) S-ODE, 18 ml ODE i 73,4 mg (0,4 mmol) $Zn(Ac)_2$ zmieszano w kolbie, odgazowano przez 20 min, następnie podgrzano do 180°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 60 min.

3.2.7. Synteza płytek kwantowych CdS (2D) o grubości 4,5 ML.

1 ml (0,4 mmol) $Cd(OA)_2$, 1 ml (0,2 mmol) S-ODE, 18 ml ODE i 73,4 mg (0,4 mmol) $Zn(Ac)_2$ zmieszano w kolbie, odgazowano przez 20 min, następnie podgrzano do 260°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 60 min.

3.2.8. *Oczyszczanie nanokryształów.*

Po syntezie nanokryształy oczyszczono jedną z dwóch metod:

1) Do roztworu reakcyjnego dodano izopropanolu i acetonu w stosunku objętościowym 1:1:1. Całość odwirowano z prędkością 6 000 rpm (4430 rcf) przez 10 min. Supernatant odrzucono, osad rozpuszczono w heksanie. Mycie powtórzono dwukrotnie.

2) Roztwór reakcyjny z dodatkiem kwasu oleinowego w stosunku 3:1 odwirowano z prędkością 6 000 rpm (4430 rcf) przez 10 min. Supernatant odrzucono, osad rozpuszczono w heksanie. Nanokryształy wytrącono ponownie etanolem (stosunek 1:2), odwirowano i rozpuszczono w heksanie. Krok drugi powtórzono. Ta metoda umożliwia usunięcie z roztworu kropek kwantowych, które są produktem ubocznym przy wzroście nanopłytek.

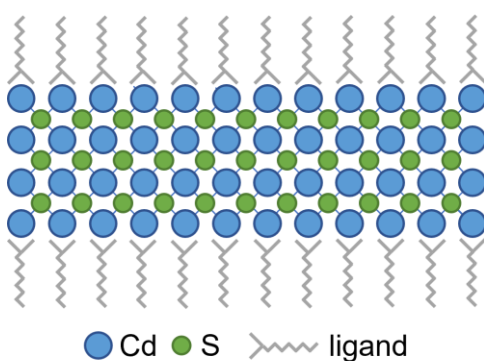
3.3. Wyniki i dyskusja

3.3.1. *Synteza z różnymi ilościami octanu cynku.*

Octan cynku był uprzednio używany przez Bańskiego i współpracowników [109] w syntezie *heating-up* do ustabilizowania fotoluminescencji kropek kwantowych CdS. Dodatek małej ilości $Zn(Ac)_2$ skutkowało wbudowaniem jonów cynku do sieci krystalicznej kropek kwantowych CdS i formowaniem cienkiego stopowego płaszcza CdZnS. Reszty octanowe pełniły natomiast rolę ligandów, zabezpieczając powierzchnię kryształu razem z resztami kwasu oleinowego. Kombinacja stopowego płaszcza i krótkich ligandów dawała znaczną poprawę właściwości optycznych: emisja ze stanów defektowych znajdujących się wewnątrz przerwy energetycznej była tłumiona, a ponadto osiągnięto zwiększoną stabilność czasową fotoluminescencji dla mocy pobudzania dochodzących do 36 mW. Prezentowana w niniejszej pracy synteza jest bardzo podobna do wyżej zacytowanej, to znaczy wykonywana jest w jednej reakcji (ang. *one-pot*) metodą wspólnego podgrzewania prekursorów (ang. *heating-up*) przy użyciu kompozycji oktadekenu, oleinianu kadmu, siarki i octanu cynku. Skład mieszaniny reakcyjnej jest tu kluczowy, gdyż dla małego stężenia $Zn(Ac)_2$ otrzymuje się kropki kwantowe, a jego stopniowe zwiększanie prowadzi do formowania się anizotropowych prętów, a następnie płytek kwantowych.

Wyniki syntez wykonanych z różnymi ilościami $Zn(Ac)_2$ ukazuje Rysunek 29. Wszystkie pozostałe parametry reakcji (tj. ilości S i $Cd(OA)_2$) pozostawały bez zmian, łącznie

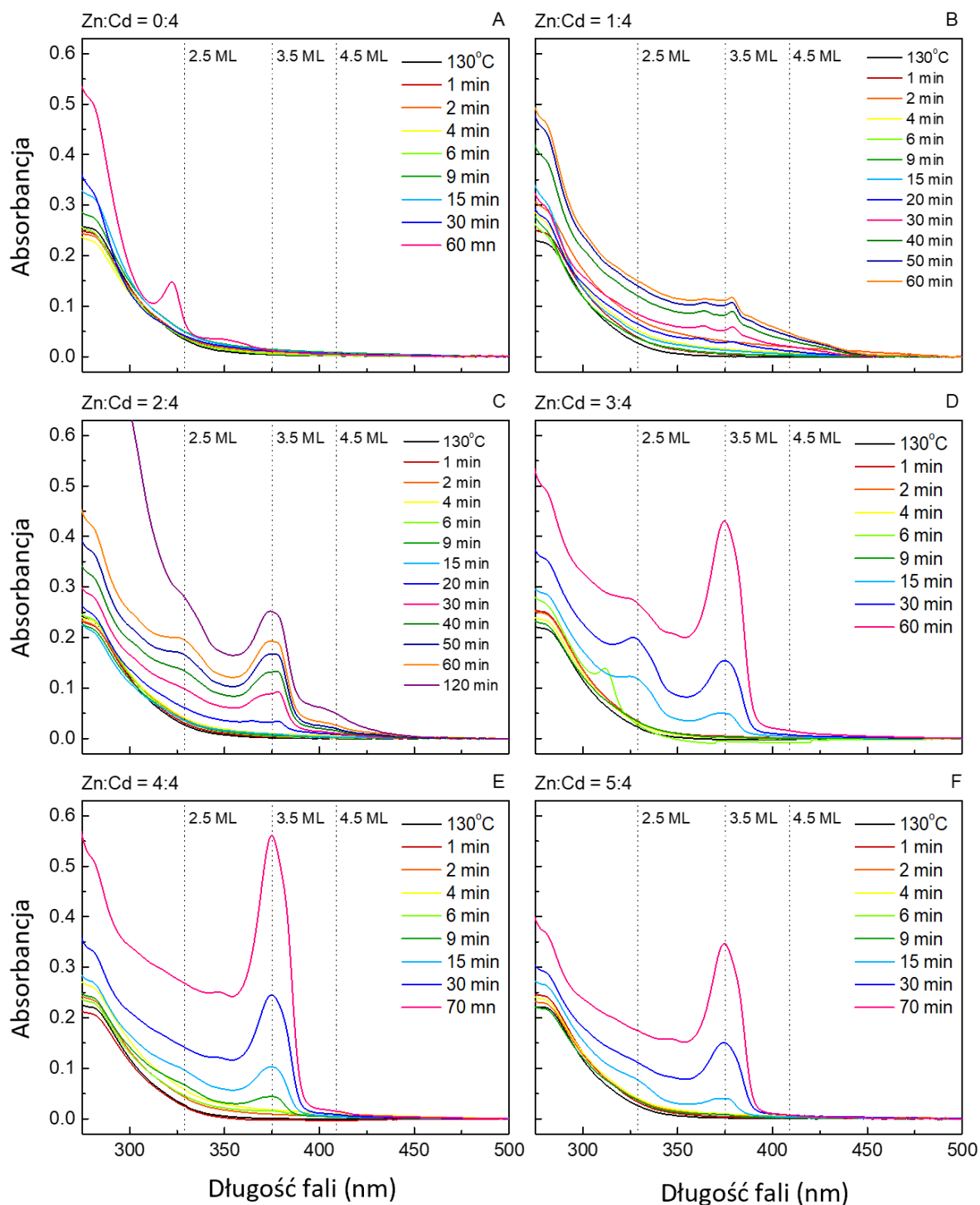
z temperaturą ustawioną na 180°C. Dla syntezy bez cynku (Rysunek 29A) przez 30 min trwania reakcji na widmie absorpcji nie widać pików świadczących o obecności nanostruktur, jednak po upływie 60 min pojawiło się wyraźne pasmo przy 323 nm. Jego położenie nie pasuje do żadnego ze znanych przejść optycznych dla płytek CdS, stąd można wnioskować, że efektem syntezy bez cynku są najprawdopodobniej kropki kwantowe. Dodatkowo Yu i współpracownicy [110], [111] zaobserwowali przy tej długości fali (dokładnie 323 nm) „klastry magicznego rozmiaru” (MSC). Na podstawie pracy Yu i in. [112] można oszacować rozmiar klastrów na ~1,6 nm.



Rysunek 28. Schematyczne przedstawienie nanopłytki CdS o grubości 3.5 ML.

Dla stosunku molowego Zn: Cd = 1:4 (Rysunek 29B) na widmie ABS wciąż nie widać absorpcji charakterystycznej dla struktur 2D, jednak widoczne pasma leżą bardzo blisko przejść optycznych związanych z płytkami o grubości 3,5 ML, które są zaznaczone przerywaną linią. W tym momencie warto wyjaśnić, że przez 3,5 monowarstwy rozumie się strukturę złożoną z naprzemiennie ułożonych 4 warstw kadmu i 3 warstw siarki, to znaczy 7 kompletnych warstw atomowych, czyli 3,5 warstw CdS, jak przedstawiono na schemacie poniżej (Rysunek 28).

Zaczynając od stosunku molowego Zn: Cd = 2:4 (Rysunek 29C) widma ABS przypominają widma struktur dwuwymiarowych, to znaczy pasma ABS nie przesuwają się w czasie i występują w ściśle określonych dla danego materiału miejscach. Dla koloidalnych studni kwantowych CdS położenia pasm dla różnych grubości (2,5-6,5 ML) są dobrze znane [52], [113], [114], [115], [116], [117]. Mają również charakterystyczny kształt, ponieważ w rzeczywistości każde pasmo związane z daną grubością składa się z dwóch pasm składowych odpowiadających przejściom lekkodziurowym i ciężkodziurowym. Przejścia te leżą na tyle blisko, że w temperaturze pokojowej pasma składowe nachodzą na siebie (w obniżonej temperaturze, gdy pasma są węższe można je lepiej rozróżnić).



Rysunek 29. Widma absorpcji nanokryształów CdS zsyntezowanych z różnymi stężeniami $Zn(Ac)_2$ zmierzone dla próbek pobranych na różnych etapach reakcji. Stosunek molowy Zn: Cd jest wskazany na górze każdego wykresu: (A) Zn: Cd = 0:4; (B) Zn: Cd = 1:4; (C) Zn: Cd = 2:4; (D) Zn: Cd = 3:4; (E) Zn: Cd = 4:4; (F) Zn: Cd = 5:4. Temperatura reakcji dla wszystkich próbek to 180°C (oprócz próbek pobranych w trakcie narostu temperatury w 130°C). Na wykresach zaznaczono przerywaną linią położenie pasm ABS dla nanopłytek o grubości 2,5, 3,5 i 4,5 ML na podstawie referencji [52].

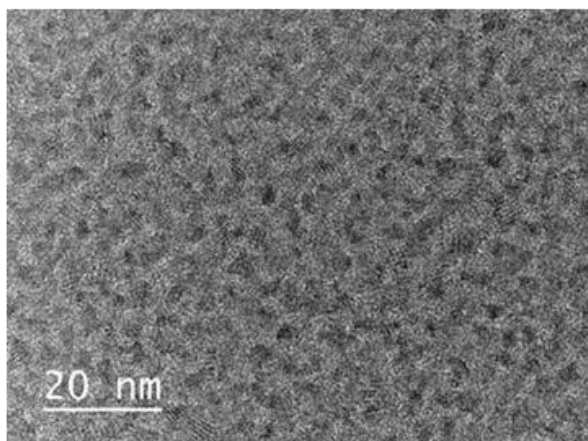
Dla stosunków 1:4 i 2:4 pierwsze piki pojawiły się po 20 min syntezy, natomiast dla wyższych zawartości Zn pierwsze NPL pojawiają się szybciej. Na widmie próbki 2:4 można zidentyfikować populacje płytek o grubości 2,5 i 3,5 ML, natomiast obecność populacji 4,5 nie jest do końca jasna. Dalsze zwiększanie ilości octanu cynku (Rysunek 29D-F) skutkuje szybszym wzrostem nanokryształów i tłumieniem powstawania płytek 2,5 ML. Dla stosunku Zn:Cd = 3:4 populacja 2,5 ML była wciąż widoczna na końcu reakcji (60 min), podczas gdy dla 4:4 i 5:4 do tego czasu kompletnie znikła. Warto zaznaczyć, że dla tych dwóch próbek (4:4 i 5:4) można zidentyfikować warunki reakcji pozwalające na otrzymanie czystej populacji 3,5 ML. Jest to trudne do uzyskania w przypadku reakcji typu *one-pot*; zwykle skutkują one powstaniem kilku współistniejących populacji o różnych grubościach. Z tego powodu podejście *one-pot* jest rzadko używane do syntezy nanopłytek. Przeważająca część literatury opisuje wieloetapowe reakcje z dodawaniem reagentów (np. w postaci sypkiej) w określonym momencie reakcji. Ponieważ moment ten jest kluczowy, drobne zmiany w sposobie lub czasie dawkowania dodatkowych prekursorów prowadzą do diametralnie różnych rezultatów syntezy, a całość procesu jest trudna do powtórzenia. W opracowanej i zaprezentowanej tu metodzie problem ten został rozwiązany.

Bardzo interesujące widmo ABS uzyskano dla środkowego zakresu stężeń $Zn(Ac)_2$ (stosunek Zn:Cd = 3:4) po 6 minutach syntezy. Widoczny jest na nim pojedyncze pasmo przy 312 nm, który może być powiązany z klastrami MCS siarczku kadmu, zgodnie z literaturą [110], [111], [118]. Stąd można wnioskować, że produktem pośrednim wzrostu nanopłytek są małe klastry CdS (~1,5 nm [112]), co jest zgodne z interpretacją grupy Wanga [40], [119] dotyczącą formacji płytek CdS, CdSe, ZnS, ZnS oraz CdTe. Nie odnaleziono w literaturze doniesień o powstawaniu MSC w wysokich temperaturach w syntezie NPL, więc jest to nowa informacja na tym polu.

Aby dokładnie określić kształt i rozmiar otrzymanych nanokryształów, wybrane próbki zostały przeanalizowane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Wynikiem reakcji bez octanu cynku były struktury o izotropowym kształcie, o średnim rozmiarze (średnicy) poniżej 2 nm (Rysunek 30A), co potwierdza założenia wywiedzione z pomiarów absorpcji (Rysunek 29A). Przykład określania granic nanokryształu oraz dystrybucję rozmiarów pokazano poniżej (Rysunek 31).

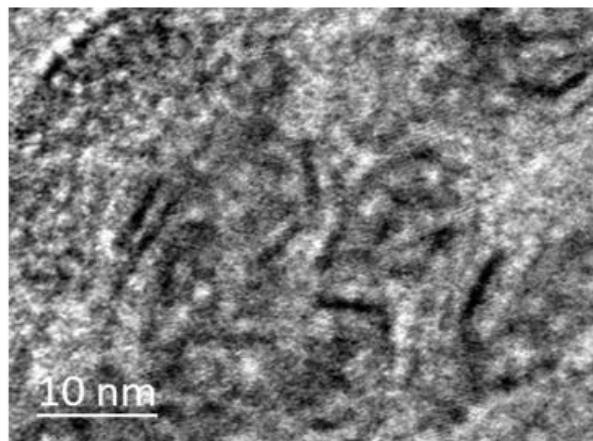
Zn: Cd = 0:4

A



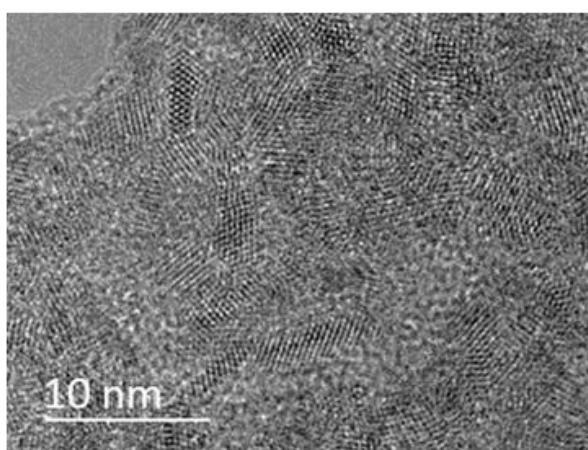
Zn: Cd = 1:4

B



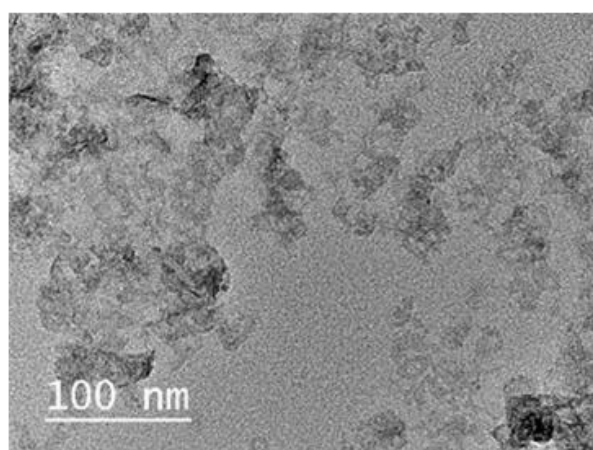
Zn: Cd = 1:4

C



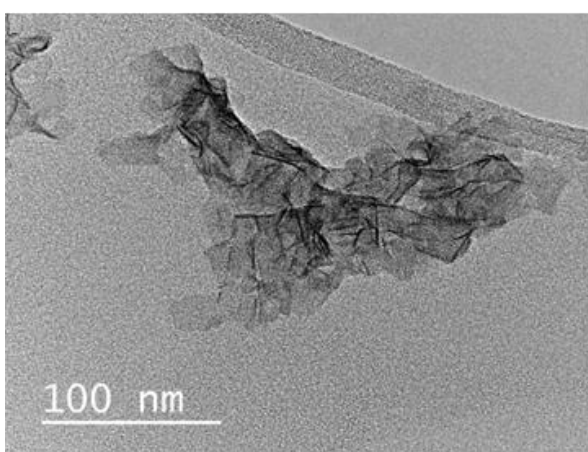
Zn: Cd = 2:4

D



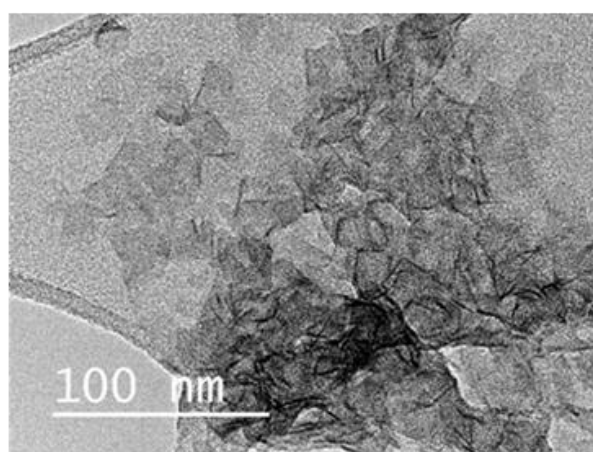
Zn: Cd = 4:4

E

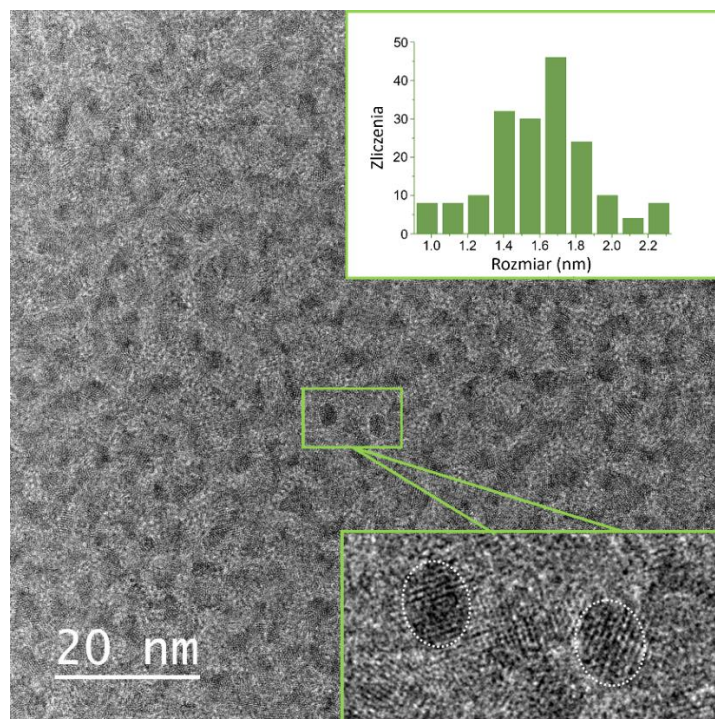


Zn: Cd = 4:4

F

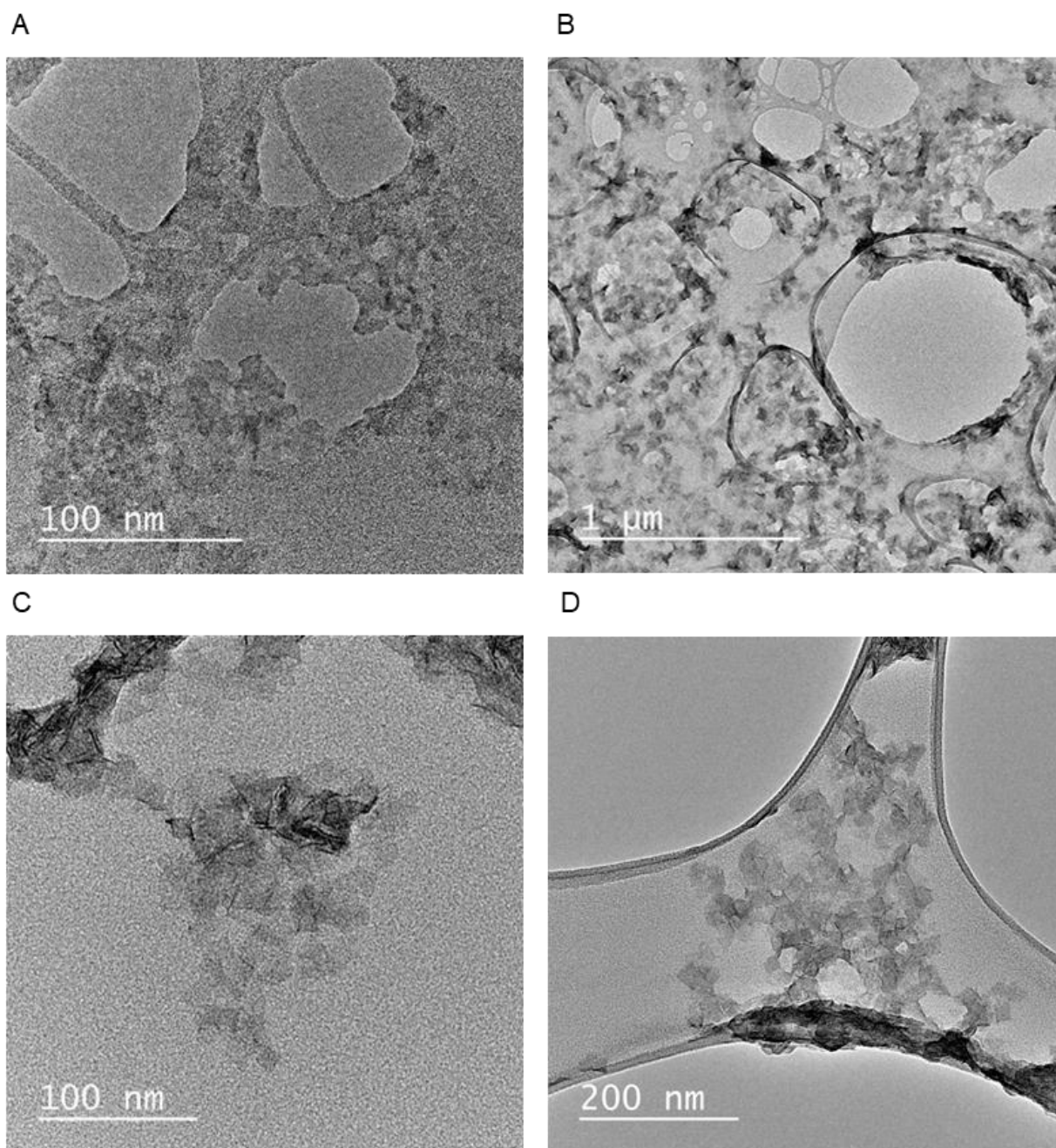


Rysunek 30. Obrazy TEM czterech próbek nanokryształów CdS otrzymanych z użyciem różnych ilości $Zn(Ac)_2$. Stosunek Zn: Cd wynosił (A) 0:4, (B, C) 1:4, (D) 2:4, (E, F) 4:4. Wszystkie cztery próbki syntezowano w temperaturze $180^\circ C$ prowadząc reakcję przez 60 min.



Rysunek 31. Obraz TEM nanokryształów CdS uzyskanych w temperaturze 180°C przy stosunku molowym Zn:Cd = 0:4 (bez dodatku cynku). U góry obrazu umieszczono dystrybucję rozmiaru. Na dole obrazu pokazano przykład oznaczania granic kryształów do statystyki rozmiarów.

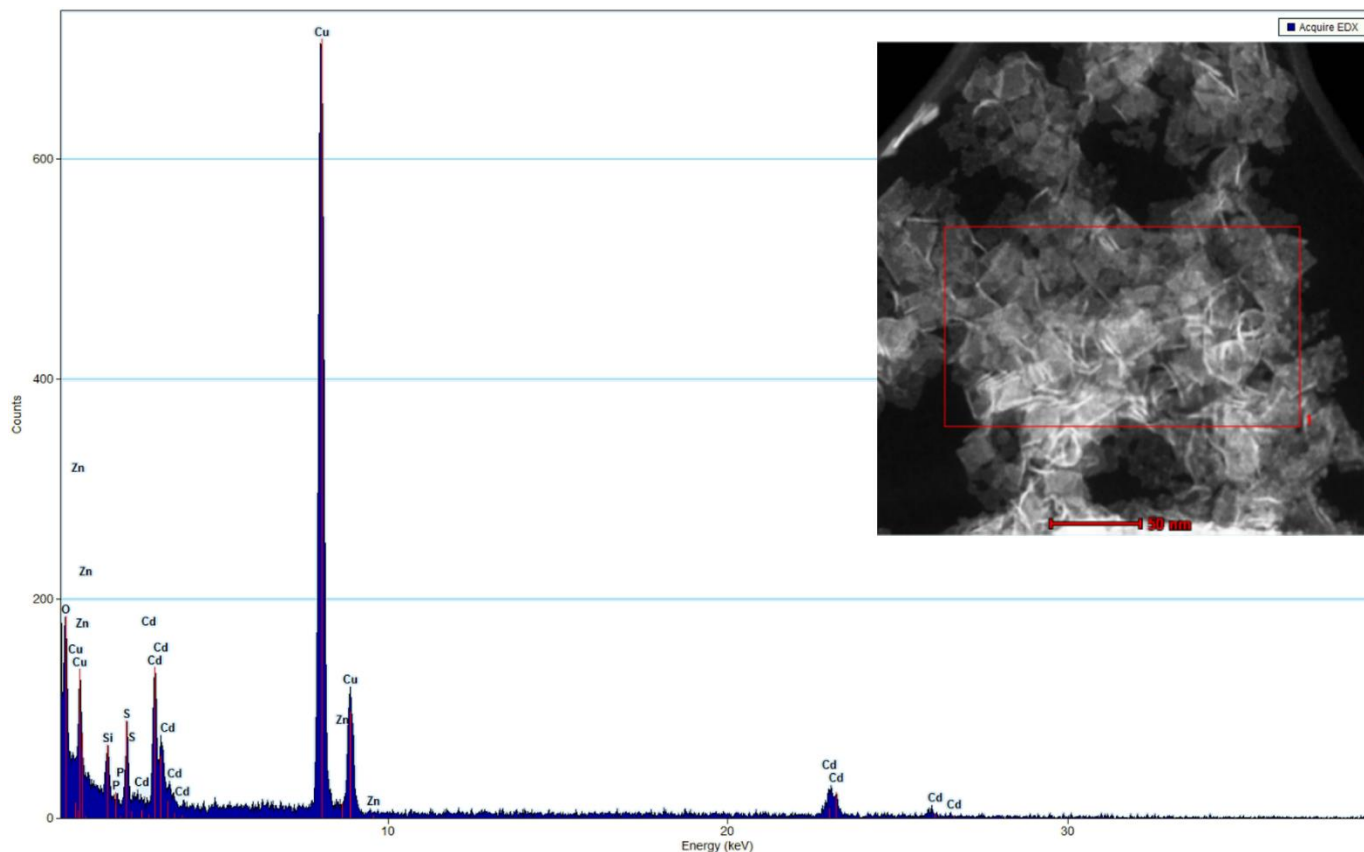
Dla reakcji o stosunku molowym Zn:Cd = 1:4 kryształy przybrały formę wydłużonych struktur, które nie były jeszcze w pełni rozwiniętymi płytkami (Rysunek 30B,C). Próbką nie wykazała dużej homogeniczności, ale wydłużony kształt zaznacza się wyraźnie. Dalszy wzrost stężenia $Zn(Ac)_2$ (stosunek 2:4) zaowocował powstaniem mieszaniny różnych kształtów: kropek, prętów i nieregularnych płytek (Rysunek 30D). Dla największego stężenia cynku (stosunek 4:4) zaobserwowano jednoznaczny kształt płytek, co w zgodzie z pomiarami optycznymi potwierdza uzyskanie struktur 2D w syntezie metodą *heating-up* (Rysunek 30E,F). W tym przypadku nanopłytki mają niehomogeniczny wygląd. Ich krańce są nieregularne i często zawinięte, ale nie obserwuje się takiej fragmentacji płytek jak w próbce 2:4. Rozmiary poprzeczne wahają się od kilkunastu do 30 nm. Dla lepszego zobrazowania nanopłytek próbkę 4:4 wytrącono metodą 2) (zobacz 3.2.8), która umożliwia usunięcie sferycznych produktów ubocznych reakcji. Próbki, które na widmach absorpcji nie wykazywały charakteru 2D (stosunki Zn:Cd 0:4, 1:4 i 2:4) traktowano standardową metodą oczyszczania oznaczoną jako 1), aby upewnić się, że wszystkie małe cząstki będą wytrącone i uwzględnione w analizie TEM. Zmierzone supernatanty z wytrącania metodą 2) nie wykazywały znaczącej absorpcji, czyli stężenie produktów ubocznych było dużo mniejsze niż płytek. Przykłady zdjęć TEM dla próbek wytrąconych obiema metodami przedstawia Rysunek 32.



Rysunek 32. Obrazy TEM nanokryształów oczyszczonych metodą 1) (A, B) oraz metodą 2) (C, D). Dla metody 1) widoczne są produkty uboczne reakcji – kropki kwantowe. Próbki umyte metodą 2) nie wykazują śladu kropek.

W celu weryfikacji obecności atomów cynku w nanokryształach użyto spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDX). Rysunek 33 przedstawia reprezentatywne widmo dla stosunku molowego Zn: Cd = 4:4. Nie zidentyfikowano pasm związanych z Zn, co sugeruje, że nawet dla największych stężeń cynku, końcowe struktury składały się tylko z CdS. Zn(Ac)₂, mimo że mógł nie wbudować się w strukturę NPL i nie brać bezpośrednio udziału we wzroście kryształu, był nieodzowny dla anizotropowego wzrostu nanopłytek CdS. Obserwacja ta

pozostaje w zgodzie z literaturą: Ithurria i in. [6] używali do syntezy nanopłytek CdSe różnych octanów (cynku, manganu, magnezu, sodu i kobaltu) i w żadnym przypadku nie odnotowali w składzie NPL pierwiastków innych niż Cd i Se.



Rysunek 33. Widmo EDX dla próbki zsyntezowanej przy stosunku molowym Zn: Cd = 4:4 w 180°C. Zaobserwowane pasma nie wskazują na obecność cynku w próbce. Sygnał z Cu pochodzi od siatki używanej w pomiarach TEM. Obszar zbierania widma pokazano w prawym górnym rogu.

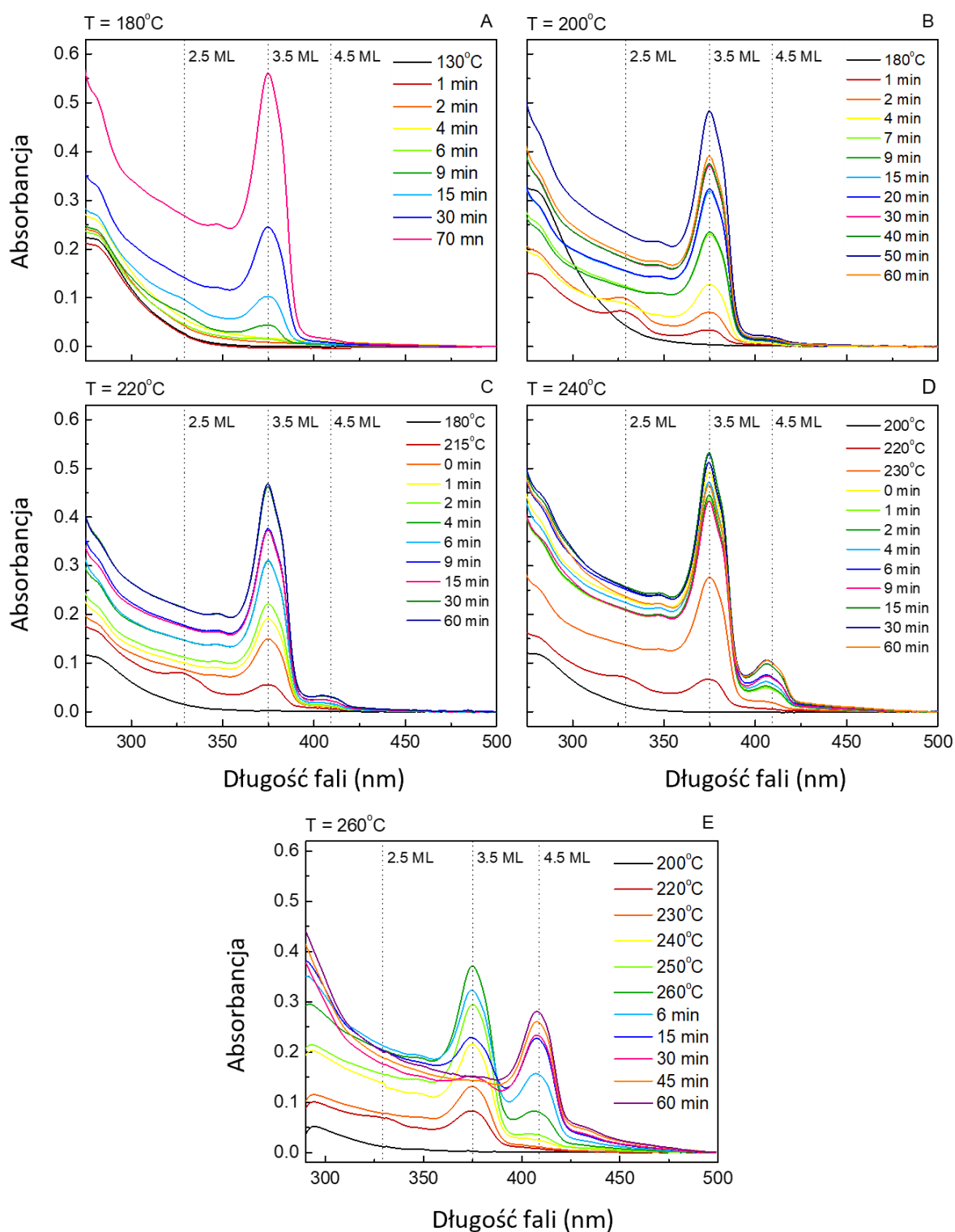
Grupa Riedingera [43] wykazała natomiast, że mała rozpuszczalność prekursora w roztworze reakcyjnym może powodować separację faz i w konsekwencji wzrost 2D, a sam octan służy nie tyle za prekursor, co raczej za „kontroler” reakcji. Może on tworzyć pewnego rodzaju centra nukleacji otaczające monomery kadmu, zapobiegając tym samym ich rozpadowi i przesuwając barierę zarodkowania, co powoduje przejście w mod wzrostu dwuwymiarowego. Innymi słowy, odczynnik $Zn(Ac)_2$ jest odpowiedzialny za powstanie w mieszaninie drugiej fazy, w której jony Cd gromadzą się i uczestniczą we wzroście o zmodyfikowanej kinetyce (w stosunku do roztworu o jednorodnej fazie). Jak wspomniano wcześniej, różne sole kwasu octowego ($Na(Ac)$, $Mn(Ac)_2$, $Mg(Ac)_2$, $Co(Ac)_2$) mogą pełnić rolę analogiczną do $Zn(Ac)_2$, co sugeruje, że czynnikiem decydującym o wzroście 2D jest reszta kwasu octowego, a nie jon Zn.

Do omawianej tu syntezy zdecydowano się na użycie $Zn(Ac)_2$, ponieważ zaobserwowano jego pozytywny wpływ na właściwości optyczne nanokryształów [120]. Podobnego pozytywnego efektu nie zaobserwowano dla np. $Cd(Ac)_2$.

3.3.2. *Syntezy w różnych temperaturach.*

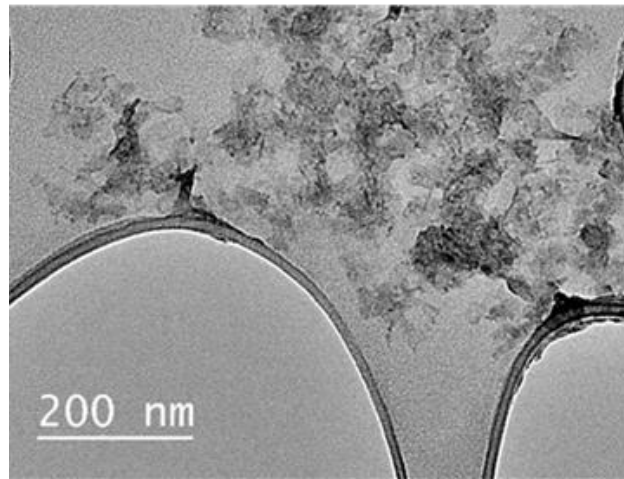
W ramach dalszych badań wzrostu nanopłytek przeanalizowano zależność od temperatury reakcji. Rozpuszczalność wszystkich odczynników silnie zależy od temperatury, a jak wcześniej nadmieniono parametr ten pełni kluczową rolę w definiowaniu kinetyki reakcji. Wykonano serię syntez z jednakowym składem mieszaniny reakcyjnej (stosunek molowy prekursorów ustalono na $Zn: Cd = 4:4$), podczas gdy temperaturę reakcji zmieniano w zakresie od 180 do 260°C. Zaczynając od reakcji 200°C na widmach ABS pojawiła się kolejna populacja 4,5 ML przy 409 nm (Rysunek 34B-E). Intensywność tego przejścia rosła wraz z temperaturą i była najwyższa dla syntezy w 260°C (Rysunek 34E). Oznacza to, że zwiększanie temperatury reakcji powoduje stopniową dominację populacji NPL o większej liczbie ML. Dla najwyższej z przebadanych temperatur (260°C) po 60 min reakcji otrzymano prawie czystą populację 4,5 ML. Pasma związane z 3,5 ML zniknęło całkowicie, natomiast po długofalowej stronie widma ukazało się lekkie wzniesienie. Może ono pochodzić od niewielkich ilości kolejnej populacji 5,5 ML, która według literatury [52] uwidacznia się na widmie ABS przy długości fali 430 nm. W wyższych temperaturach wzrost NPL jest również bardziej gwałtowny; pasma pojawiają się niemal natychmiast po przekroczeniu 200°C.

Interesujący jest również dynamiczny przebieg reakcji. Dla temperatury 180°C (Rysunek 34A) populacja 2,5 ML jest ledwo widoczna, a widmo praktycznie przez całą syntezę zdominowane jest przez 3,5 ML. Inaczej sytuacja wygląda w przypadku temperatur 200°C, 220°C, 240°C (Rysunek 34B-D). W początkowych jej fazach rosną płytki o mniejszej grubości 2,5 i 3,5 ML, następnie populacja 2,5 ML zanika na rzecz 3,5 ML, a pod sam koniec reakcji pojawia się mała ilość 4,5 ML. Dla temperatury 260°C (Rysunek 34E) populacja 3,5 ML przechodzi stopniowo w 4,5 ML, która dominuje na końcu reakcji. Na zdjęciu TEM (Rysunek 35) próbki uzyskanej w wyższej temperaturze (240°C) widać zgodnie z przewidywaniami z ABS płaskie struktury oraz produkty uboczne w postaci kropek. Płytki mają nieregularne granice i nie są tak homogeniczne jak NPL uzyskane w 180°C.



Rysunek 34. Widma absorpcji nanokryształów CdS otrzymanych w różnych temperaturach, przy stałej ilości octanu cynku, zarejestrowane dla próbek pobieranych na różnych etapach reakcji. Temperatura reakcji jest podana u góry każdego wykresu (A) 180°C (B) 200°C, (C) 220°C, (D) 240°C, (E) 260°C. Stosunek Zn: Cd dla wszystkich próbek wynosił 4:4. Na wykresach zaznaczono przerywaną linią położenie pasm ABS dla nanopłytek o grubości 2,5, 3,5 i 4,5 ML.

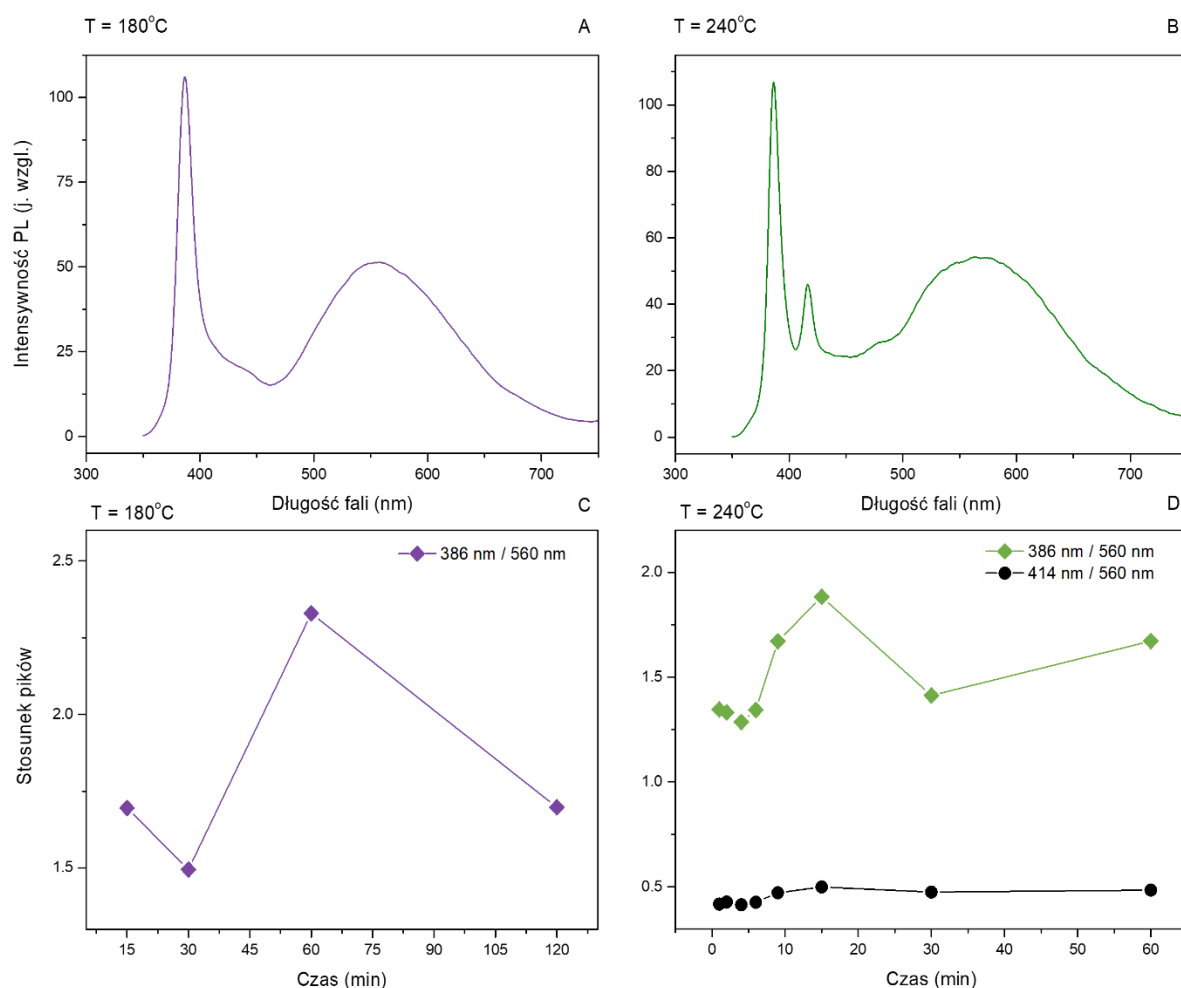
T = 240°C



Rysunek 35. Zdjęcie TEM dla próbki zsyntezowanej w 240°C przy stosunku molowym Zn: Cd = 4:4. Nanokryształy mają płaski, nieregularny kształt, widoczne są również kropki.

Dla próbek otrzymanych w temperaturach 180°C i 240°C zmierzono również widma fotoluminescencji (PL). Dla syntezy 180°C (Rysunek 36A) maksimum emisji ekscytonowej nanopłytek o grubości 3,5 ML znajduje się przy 386 nm, przy czym FWHM dla tego pasma wynosi 17 nm (144 meV). Szerokie pasmo po długofalowej stronie widma wskazuje na obecność stanów defektowych. W przypadku NPL uzyskanych w 240°C (Rysunek 36B) widoczne jest dodatkowe pasmo przy 416 nm związane z płytkami 4,5 ML, natomiast pasmo 3,5 ML znajduje się w tym samym miejscu, z nieznacznie mniejszą szerokością połówkową 13 nm (110 meV). Przejścia optyczne korespondują z widmami ABS: dla temperatury 180°C emisja ekscytonowa i pasmo ABS pochodzi w zasadzie wyłącznie od populacji 3,5 ML, natomiast dla 240°C, widoczne są dwie populacje, z przewagą 3,5 ML. Pod odpowiednimi widmami fotoluminescencji przedstawiono stosunki pasm (względne wysokości pików) związanych z emisją ekscytonową do pasm związanych z defektami. Stosunki intensywności były analizowane na różnych etapach syntezy, aby określić optymalny czas reakcji dla maksymalizacji emisji ekscytonowej. Podczas syntezy w 180°C (Rysunek 36C) intensywność pasma defektów malała w czasie do około 60-tej minuty. Dalsze zwiększanie czasu reakcji nie przyniosło lepszych rezultatów. Dla temperatury 240°C zaobserwowano dwa pasma ekscytonowe i oba odniesiono do pasma defektowego. Intensywność fotoluminescencji płytek 3,5 ML (386 nm) rosła stopniowo przez pierwsze 15 min reakcji, a następnie pasmo defektów stało się silniejsze, jednak po 30 min emisja ekscytonowa znów wzrosła. Pasma emisyjne przy

416 nm (4,5 ML) było słabe przez całą syntezę i około 2 razy mniej intensywne od pasma defektowego. Ogólna tendencja zmian w czasie była podobna jak dla 3,5 ML.



Rysunek 36. Widma fotoluminescencji nanopłytek CdS otrzymanych przy stosunku molowym Zn: Cd = 4:4 w temperaturze (A) 180°C i (B) 240°C oraz stosunki intensywności pików związanych z emisją ekscytonową do pików związanych z defektami w funkcji czasu reakcji dla syntezy (C) 180°C i (D) 240°C .

Uzyskane struktury są podobnej jakości pod względem właściwości emisyjnych, jak prezentowane w literaturze (zobacz Tabela 1). Fotoluminescencja nie jest bardzo intensywna, co przekłada się również na niską wydajność kwantową. W literaturze odnotowano wartości $\text{QY} < 0.1\%$, jednak z powodów opisanych w rozdziale 2.2.4 i niepewności pomiaru QY sięgającej kilku %, nie podjęto próby wyznaczenia QY dla zsyntezowanych próbek o tak słabym sygnale PL. Co ciekawe, w pracy na temat stopowych płytek CdSeS [10] podano parametry fotoluminescencji wszystkich próbek (CdSe i stopów o zawartościach Se i S w zakresie od $\text{CdS}_{0.29}\text{Se}_{0.71}$ do $\text{CdS}_{0.72}\text{Se}_{0.28}$) z wyjątkiem czystego CdS, co oznacza, że samo uzyskanie luminescencji z tego typu struktur można uważać za sukces. Również pasmo

defektów jest obecne dla wszystkich przywołanych przykładów literaturowych (nie odnaleziono przykładów lepszej jakości NPL CdS).

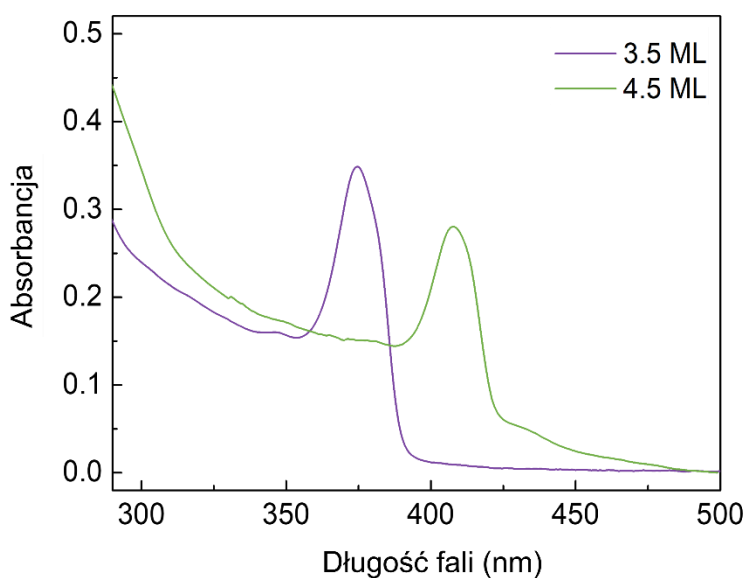
W celu poprawienia parametrów optycznych nanokryształów, standardowo stosuje się pokrywanie ich płaszczem. W niniejszej pracy koncept ten zostanie zademonstrowany w kolejnych rozdziałach na przykładzie płytek CdSe z płaszczem CdS lub CdZnS. W ramach kontynuacji badań nad NPL CdS warto rozszerzyć eksperymenty o koloidalne studnie kwantowe CdS/ZnS, wykorzystując metody wypracowane tu dla CdSe/CdZnS – zarówno w syntezie płaszcza, jak i w modyfikacjach powierzchni.

Nanopłytki CdS o grubości 3,5 ML wytworzone opisaną w bieżącym rozdziale metodą mogą służyć jako platforma do syntezy wydajnych niebieskich emiterów. Wykonane próbki przekazano dr Annie Lesiak z Wydziału Chemicznego / Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej do dalszych badań w zakresie inżynierii powierzchni. Po transferze do fazy wodnej i funkcjonalizacji kwasem 3-merkaptopropionowym i DPA pasma absorpcji przesunęły się w kierunku niższych energii, odpowiednio z 408 nm na 421 nm i z 408 nm 424 nm. Siarka obecna w ligandach związała się z powierzchnią, formując efektywnie pół kolejnej monowarstwy, stąd zmiany w strukturze elektronowej i przesunięcia pasm. Po ponownej wymianie ligandów z udziałem Cd(OA)₂ i Cd(Ac)₂, próbki przekształciły się w kropki kwantowe o średnicy ok. 4 nm i szerokiej emisji w zakresie ~400-550 nm. W wyniku transferu fazowego zaszedł rozpad lub trawienie nanopłytek, niemniej końcowo uzyskane struktury charakteryzowały się bardzo efektywną fotoluminescencją o QY ~90% z maksimum w zakresie koloru niebieskiego.

Wyniki te opisano w artykule [121] (udział autorki we wspomnianej pracy: wykonanie syntezy NPL CdS, wykonanie pomiarów spektroskopii optycznej, w tym pomiary wydajności kwantowej, analiza i interpretacja wyników oraz udział w pisaniu manuskryptu). Sposób otrzymywania nanocząstek o wysokiej wydajności kwantowej z nanopłytek na bazie kadmu jest również przedmiotem zgłoszenia patentowego (P.437324).

3.4. Wnioski

- Zmiany stężenia octanu cynku w reakcji (w zakresie stosunków molowych Zn: Cd = 0:4 – Zn: Cd = 1:4) pozwalają sterować kształtem i wymiarowością otrzymanych struktur. Dla różnych ilości Zn(Ac)₂ i bez zmian pozostałych parametrów syntezy (temperatury, ilości pozostałych odczynników, czasu reakcji) można uzyskać kropki kwantowe 0D, pręty kwantowe 1D lub płytki kwantowe 2D.
- Zaprezentowana metoda syntezy jest prosta i opiera się na podejściu *heating-up*, to znaczy zmieszaniu wszystkich składników reakcji i ich wspólnym podgrzewaniu do określonej temperatury, bez ingerencji w skład mieszaniny podczas reakcji. Pozwala to na jej łatwe skalowanie i potencjalne zastosowanie w syntezie przemysłowej.
- Podczas wczesnych stadiów syntezy NPL zaobserwowano klastry magicznego rozmiaru (MSC), co wskazuje na ich rolę w powstawaniu struktur 2D.
- Opisany został „przepis” na syntezę *heating up* mieszanin populacji nanopłytek o grubości 2,5, 3,5, 4,5 i 5,5 monowarstw oraz na syntezę pojedynczych populacji 3,5 i 4,5 ML (Rysunek 37).



Rysunek 37. Widmo absorpcji nanopłytek o grubości 3,5 i 4,5 monowarstw.

- Reakcja oleinianu kadmu, octanu cynku i selenu w oktadekenie została przebadana ze względu na właściwości optyczne nanokrystalicznych produktów reakcji, a podsumowanie jej wyników dla różnych parametrów zawiera Tabela 4.

Tabela 4. Podsumowanie wyników syntez nanokryształów CdS.

Stosunek molowy	Temperatura syntezy	Kształt struktur	Dominujące pasmo ABS	Dominująca populacja płytek	Obecne populacje płytek	
Zn:Cd	T (°C)	0D/1D/2D	λ (nm)	ML	ML	
0:4	180°C	kropki	323	-	-	
1:4		pręty	379	-	-	
2:4		płytki		329	2,5	2,5, 3,5, (4,5)
3:4				375	3,5	2,5, 3,5
4:4				375	3,5	3,5
5:4				375	3,5	3,5
4:4				200°C	375	3,5
	220°C	375	3,5	3,5, 4,5		
	240°C	375	3,5	3,5, 4,5		
	260°C	409	4,5	4,5, (5,5)		

- Wyższe temperatury z badanego zakresu (180 - 260°C) przesuwają równowagę reakcji w kierunku nanopłytek o większej grubości.

4.

Porównanie metod syntezy *heating-up* i *hot-injection* dla nanopłytek CdSe

4.1. Wprowadzenie

W literaturze najczęściej spotykanym sposobem syntezy nanopłytek, szczególnie dla materiału CdSe jest wariant metody *hot injection* (HI), w którym zamiast wstrzykiwania stosuje się podawanie odczynnika (głównie octanu kadmu) w formie sypkiej w wysokiej temperaturze. Jak zademonstrowano w poprzednim rozdziale, octan jest czynnikiem decydującym o kształcie nanostruktur i umożliwia wzrost dwuwymiarowy. Moment jego wprowadzenia do reakcji jest zatem kluczowy i drobne zmiany w sposobie, czasie, ilości czy temperaturze podawania mogą znacząco wpływać na efekt końcowy reakcji. Dodatkowo, wsypanie odczynnika wymaga otwarcia kolby, co zaburza warunki reakcji (zmiany atmosfery, ciśnienia, temperatury). W bieżącym rozdziale zostanie przedstawiona analiza reakcji typu *hot injection* i momentu podawania octanu, głównie przy użyciu metod spektroskopowych oraz pomiarów *in situ*.

Alternatywą do HI jest metoda *heating up* (HU) analogiczna do przedstawionej w rozdziale 3 dla koloidalnych studni kwantowych CdS. W tym podejściu wszystkie składniki są wymieszane w odpowiednich proporcjach przed reakcją i w czasie jej przebiegu nie dodaje się żadnych dodatkowych odczynników. W literaturze rzadko spotyka się tę metodę dla płytek CdSe. W rozdziale zostanie przedyskutowana jej użyteczność i potencjał oraz, podobnie jak dla *hot injection*, zostaną zaprezentowane wyniki pomiarów *in situ* z przebiegu syntezy. Obie metody zostaną porównane i wskazane zostaną korzyści i problemy wynikające z jednej i drugiej.

4.2. Metoda syntezy nanopłytek CdSe

4.2.1. Synteza prekursora kadmu – $Cd(OA)_2$

1024 mg (8,0 mmol) tlenku kadmu (CdO), 8 ml (25,3 mmol) kwasu oleinowego (OA) i 16 ml (50,0 mmol) oktadekenu (ODE) zmieszano w kolbie trój szyjnej, odgazowano przez 15 minut, a następnie podgrzano do temperatury $260^{\circ}C$ przez 30 minut w atmosferze argonu. Mikstura reakcyjna z mętno-białej zrobiła się klarowna i bezbarwna, sygnalizując powstanie oleinianu kadmu. Produkt reakcji odgazowano w $100^{\circ}C$ przez 30 min. Końcowy roztwór $Cd(OA)_2$ w ODE miał stężenie kadmu 0,335 mmol/ml. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej powoli stężał i ostatecznie przybrał formę jednorodnego ciała stałego o mazistej konsystencji. Przygotowany prekursor przechowywano w atmosferze ochronnej w komorze rękawicowej.

4.2.2. Synteza płytek kwantowych CdSe metodą heating up (HU)

106,6 mg (0,4 mmol) uwodnionego octanu kadmu ($Cd(Ac)_2 \cdot 2H_2O$), 8 mg (0,1 mmol) lub 16 mg (0,2 mmol) selenu (Se), 0,6 ml (0,2 mmol) $Cd(OA)_2$ w ODE i 40 ml (125 mmol) ODE zmieszano w kolbie trój szyjnej, okrągłodennej i podłączono do linii Schlenka z dopływem argonu i próżni. Mieszaninę odgazowano przez 30 min w temperaturze pokojowej utrzymując w kolbie próżnię i co kilka minut napełniając azotem. Po odgazowaniu zastosowano dwustopniowe podgrzewanie: utrzymywano $120^{\circ}C$ przez 20 min a następnie $230^{\circ}C$ przez kolejne 20 do 40 min (szczegóły - Tabela 5). Dla wybranych reakcji w temperaturze $\sim 180^{\circ}C$ (po rozpuszczeniu selenu) podłączono układ do pomiarów optycznych *in situ* (patrz rozdział 2.2.3), dla innych pobierano w czasie trwania reakcji próbki (w $230^{\circ}C$) za pomocą strzykawki. Reakcję zatrzymano umieszczając kolbę w zimnej wodzie. NPL wytrącono z roztworu reakcyjnego dodając izopropanol i aceton i umieszczając w wirówce na 5 min (6000 rpm/4430 rcf). Osad rozpuszczono w cykloheksanie do stężenia ok. 24 mg/ml. Stężenie NPL razem z ligandami oszacowano umieszczając znaną objętość roztworu koloidalnego w naczyniu i podgrzewając ją przez kilka godzin na płycie grzejnej do uzyskania suchej warstwy, następnie suchą warstwę zważono.

4.2.3. Synteza płytek kwantowych CdSe metodą hot injection (HI)

Syntezę wykonano w oparciu o procedurę literaturową [65] z pewnymi modyfikacjami. 120 mg (0,45 mmol) $Cd(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, 0,333 ml (1,06 mmol) OA i 22,5 ml (70,31 mmol) ODE

zmieszano w kolbie trójszyjnej, okrągłodennej i podłączono do linii argonowo-próżniowej. Następnie podgrzewano do 110°C utrzymując próżnię przez 90 min. W tym czasie powstał oleinian kadmu (zawiesina octanu przeszła w bezbarwną, klarowną ciecz), który był jednocześnie odgazowany. Przełączono atmosferę na argon i w 110°C wstrzyknięto zawiesinę Se-ODE: 18 mg (0,23 mmol) Se w 0,5 ml (1,56 mmol) ODE. Następnie ustawiono kontroler temperatury na 240°C. Dla wybranych reakcji po rozpuszczeniu selenu w ~180°C podłączono układ do pomiarów *in situ*. W trakcie podgrzewania, gdy temperatura osiągnęła 205°C, wsypano do kolby kolejną porcję Cd(Ac)₂·2H₂O – 60 mg (0,23 mmol). Moment dodania Cd(Ac)₂·2H₂O jest kluczowy i zostanie szczegółowo omówiony w dalszej części rozdziału. Po uzyskaniu temperatury 240°C, utrzymywano ją przez 15 min. Reakcję przerwano, usuwając kolbę z kosza grzejnego i schładzając ją.

W reakcji HI znaczną część produktów stanowiły kropki kwantowe. Aby je oddzielić, zastosowano metodę selektywnego wytrącania, wykorzystującą różnice w stabilności koloidalnej produktów znacznie różniących się rozmiarami. W tym celu dodano do mieszaniny reakcyjnej 2,5 ml (7,92 mmol) kwasu oleinowego i odwirowano (6000 rpm/4430 rcf, 10 min). Kropki bez dodatku alkoholu były stabilne i pozostały w supernatancie, natomiast płytki wydzieliły się w formie osadu. Oczyszczanie NPL powtórzono z użyciem etanolu (drugi cykl wirowania).

4.3. Wyniki i dyskusja

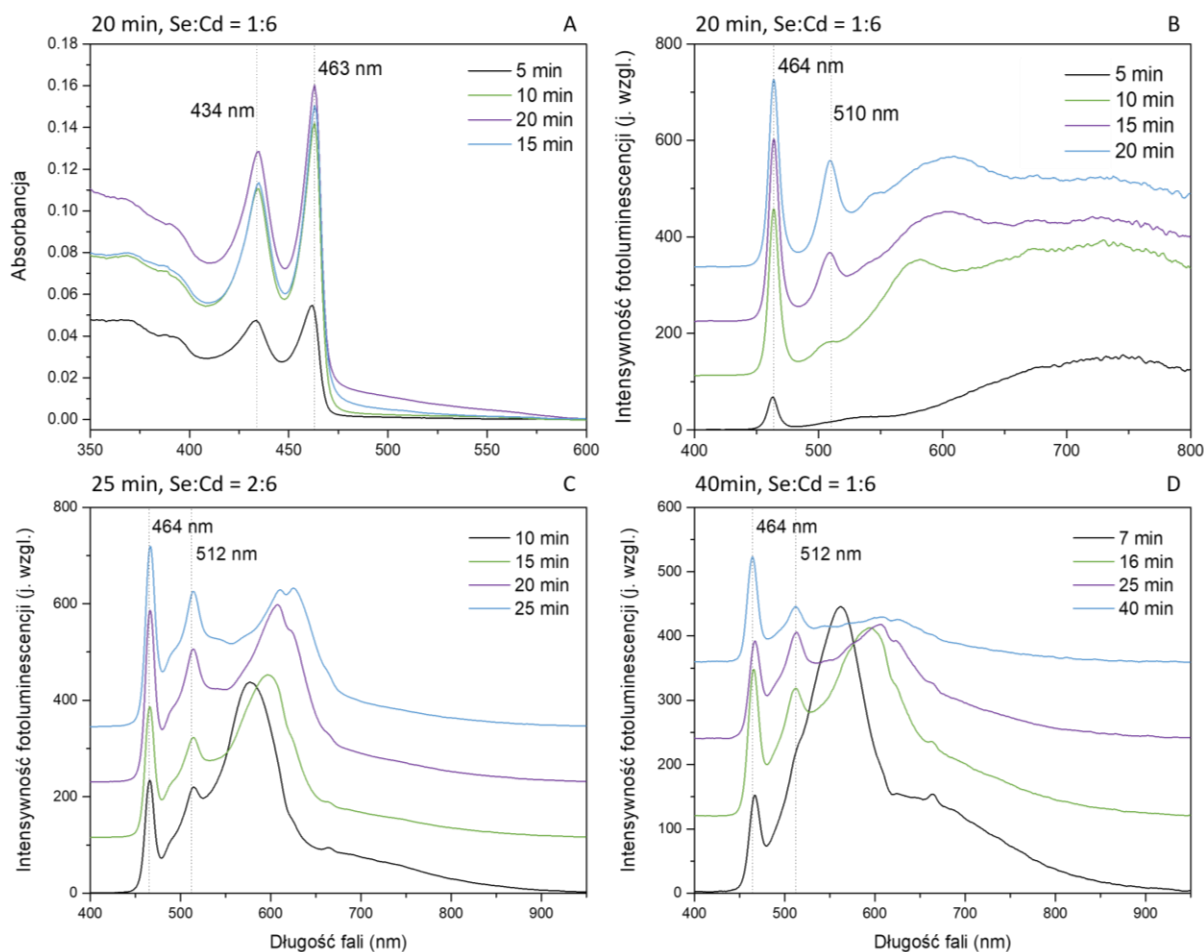
4.3.1. Synteza heating up

Dla płytek CdSe rozwinięto metodę syntezy analogiczną do przedstawionej dla płytek CdS w poprzednim rozdziale, to znaczy „jednogarnkową” (*one pot*) lub inaczej mówiąc opartą na wspólnym podgrzewaniu reagentów (*heating up*). Mieszanina reakcyjna o stosunkowo prostym składzie – selen w formie proszku i podwójny prekursor kadmu złożony z krótko- i długołańcuchowego kwasu karboksylowego (octan + oleinian) rozpuszczone w ODE – była poddawana dwustopniowemu podgrzewaniu. Wstępne ustalenie temperatury na 120°C umożliwiło rozpuszczenie reagentów, z wyjątkiem Se i ich równomierne rozprowadzenie (oleinian w temperaturze pokojowej tężeje), ale nie powodowało jeszcze zajścia nukleacji. Selen rozpuszcza się dopiero w wyższej temperaturze ~180°C i zaczyna uczestniczyć w reakcji, wtedy też na widmie absorpcji (Rysunek 38A) zaczynają pojawiać się pasma odpowiadające

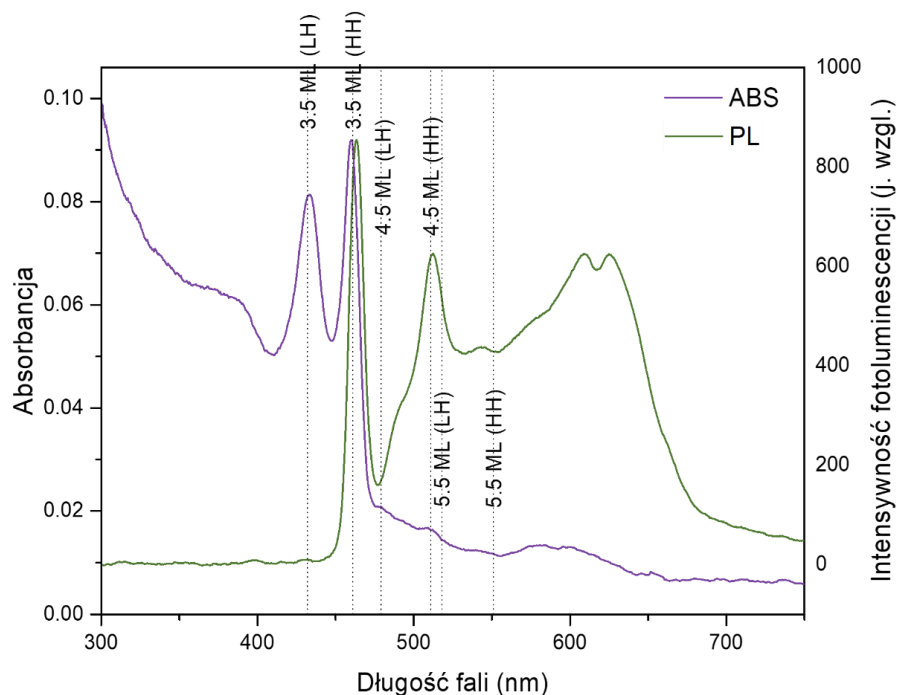
przejściom elektron – lekka dziura i elektron – ciężka dziura dla NPL CdSe o grubości 3,5 ML przy odpowiednio 434 i 463 nm. Te dwa przejścia dominują przez cały czas trwania syntezy. Po długofalowej stronie wzrasta nieznacznie rozpraszanie spowodowane coraz większymi rozmiarami poprzecznymi nanopłytek, jednak nie widać wyraźnie kolejnych populacji NPL (4,5 ML i dalszych). Rysunek 38B przedstawia widma fotoluminescencji dla tej samej próbki. Pomimo, że na widmie ABS nie widać populacji innych niż 3,5, na widmie PL pojawiają się dwa bardzo wyraźne pasma emisji ekscytonowej przy 464 i 510 nm w towarzystwie szerokiego pasma defektów > 530 nm. Dwa pierwsze pasma związane są z grubościami płytek 3,5 i 4,5 ML. Ponieważ NPL 4,5 ML nie mają znaczącej ABS, oznacza to, że jest ich pomijalnie mało w stosunku do 3,5 ML, zgodnie z zasadą, że absorpcja jest wprost proporcjonalna do stężenia. Skoro jednak pojawia się związane z 4,5 ML pasmo fotoluminescencji może to świadczyć o transferze energii z cieńszych płytek do grubszych. Zjawiska takiego nie zaobserwowano w poprzednim rozdziale dla NPL CdS, gdzie pasma na widmie ABS odpowiadały pasmom na widmie PL. Dla CdSe rozczepienie pasma walencyjnego na lekkie i ciężkie dziury jest widoczne wyraźnie już w temperaturze pokojowej (w przypadku CdS mieliśmy do czynienia z nakrywającymi się pasmami LH i HH). W konsekwencji pasma dla kolejnych grubości leżą bliżej siebie, a także pasmo PL leży bliżej pasma ABS kolejnej populacji. Może to skutkować bezpośrednim transferem pomiędzy poziomami energetycznymi związanymi z kolejnymi pasmami ABS lub reabsorpcją fotonów wyemitowanych z cieńszych płytek przez grubsze płytki. Drugim wyjaśnieniem może być gorsza jakość cieńszych płytek. Jeżeli z jakiegoś powodu mają więcej defektów, związane z nimi pasmo PL będzie mało intensywne i chociaż grubszych płytek jest dużo mniej, ich pasmo PL będzie bardziej intensywne.

Analizując przebieg czasowy widm na panelu B (Rysunek 38) można również odnotować, że na początku syntezy (5 min) widoczny jest tylko jedno pasmo emisji ekscytonowej – 3,5 ML, natomiast 4,5 pojawia się później (od 10 min) i przybiera na sile aż do 20 min. Panel D przedstawia analogiczną syntezę wydłużoną do 40 min w 230°C. Ogólny przebieg wygląda bardzo podobnie. Dla 7 min emisja z defektów jest bardzo silna, widać również składową od 4,5 ML (drugie pasmo 512 nm). Wydłużenie syntezy poskutkowało pogłębieniem dominacji pasma 464 nm nad 512 nm i defektami. Być może dłużej wygrzewane NPL 3,5 ML mają lepsze właściwości strukturalne i intensywność związanej z nimi fotoluminescencji dzięki temu wzrasta. Można to interpretować jako poprawioną pasywację powierzchniowych stanów defektowych jonami Cd i ligandami. Potwierdza to synteza ze zwiększoną ilością selenu (Rysunek 38C), w której emisja ze stanów defektowych jest

zdecydowanie intensywniejsza. Ponadto synteza ze zwiększoną ilością selenu poskutkowała szybszym pojawieniem się pasma 512 nm – przy 10 min reakcji jest już wyraźnie widoczne, natomiast ogólny kształt widma i ilość pasm jest zachowana. Ponieważ reakcja przebiega bardzo podobnie dla stosunku molowego Se: Cd = 1:6 i Se: Cd = 2:6, wskazuje to, że ilość selenu nie jest tutaj czynnikiem limitującym, pomimo dużego nadmiaru kadmu.



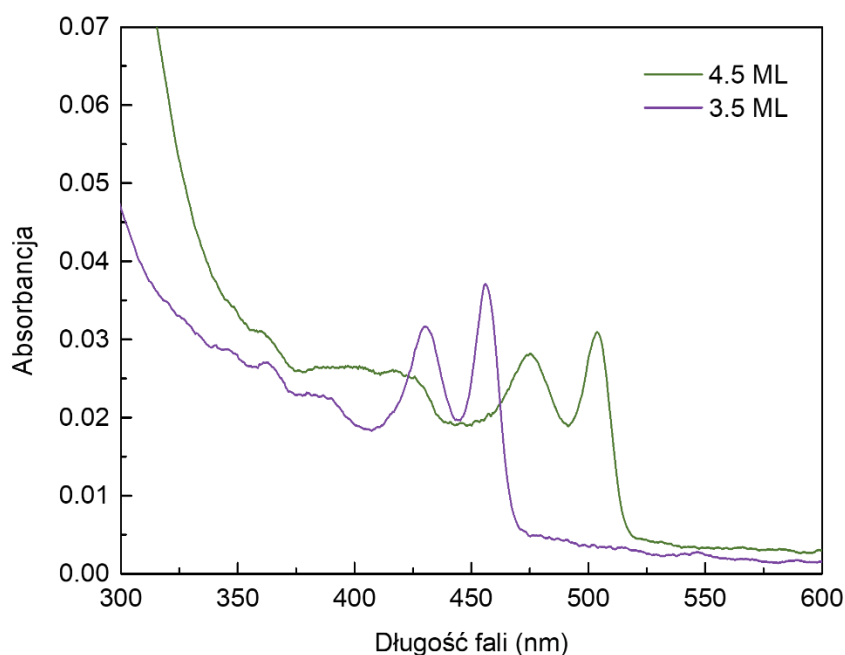
Rysunek 38. Widma absorpcji (A) i fotoluminescencji (B-D) dla różnych syntez heating up (HU). Warunki syntezy wskazano nad wykresami: (A), (B) 20 min w 230°C, Se: Cd = 1:6, (C) 25 min w 230°C, Se: Cd = 2:6, (D) 40 min w 230°C, Se: Cd = 1:6. Próbkę pobierano podczas trwania syntez (różne kolory krzywych dla różnych czasów reakcji).



Rysunek 39. Widma absorpcji i fotoluminescencji dla próbki heating up (HU) o parametrach reakcji: 25 min w 230°C, Se:Cd = 1:6. Pasma ABS dla kolejnych grubości 3,5, 4,5 i 5,5 ML zaznaczono linią przerywaną. LH – poziomy lekkodziurowe, HH – poziomy ciężkodziurowe.

Rysunek 39 przedstawia widmo ABS i PL dla oczyszczonej po reakcji (czas syntezy 25 min) próbki z panelu C. Uwagę zwraca niezwykle małe przesunięcie Stokesa: dla ABS-PL 3,5 ML wynosi 3 nm. Po zaznaczeniu w odpowiednich miejscach wszystkich pasm ciężko- i lekkodziurowych dla trzech grubości, oprócz pasm przypisanych do CdSe NPL 3,5 ML na widmie ABS widać również mało intensywne pasma odpowiadające strukturze 4,5 ML (LH i HH). Dzięki zestawieniu obu widm na jednym wykresie lepiej widoczny jest wcześniej omówiony koncept reabsorpcji i transferu energii. Zakładając podobne poszerzenie pasm ABS 3,5 i 4,5 ML, można łatwo zauważyć, że pasmo PL 3,5 ML i pasmo ABS 4,5 ML (LH) mogą na siebie nachodzić. Rysunek 40 przedstawia z kolei zestawione widma ABS dla dominujących populacji 3,5 i 4,5 ML (synteza NPL CdSe o homogenicznej grubości 4,5 ML omówiona będzie w dalszej części tego rozdziału). Widać również, że poziomy energetyczne pochodzące od kolejnych grubości leżą nie tyle blisko, co wręcz nakładają się. Ponieważ emisja zachodzi z najniższego dostępnego poziomu, zakładając transport nośników pomiędzy pojedynczymi nanopłytkami, poziom niższy będzie odpowiadał przejściu optycznemu dla 4,5 ML. Ponieważ jednak emisja zachodzi z obu poziomów (3,5 oraz 4,5 ML), transport między płytkowy nie może zachodzić dla wszystkich struktur i część cieńszych płytek wystarczająco odseparowana przestrzennie od grubszych płytek również emituje ze „swojego” poziomu. Ponieważ populacja

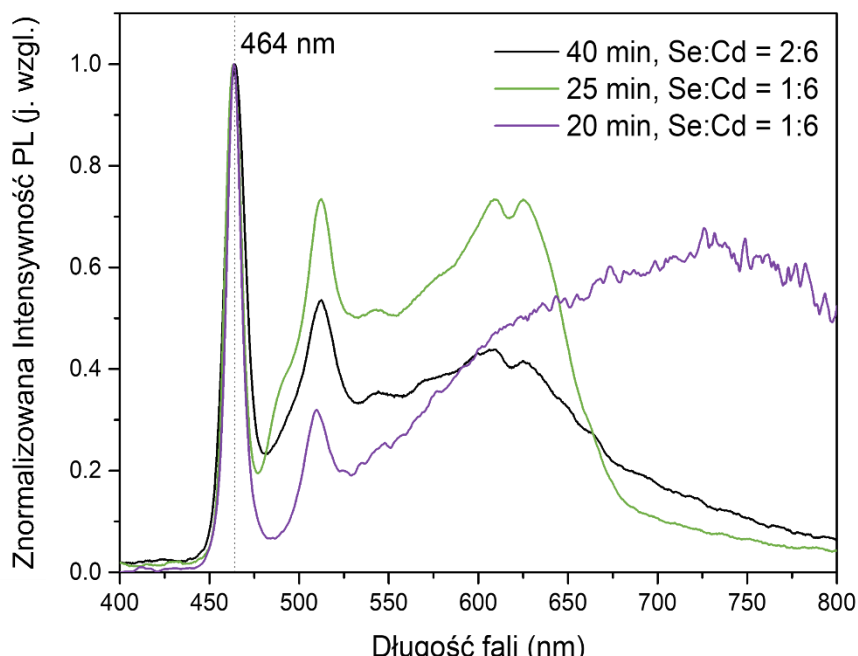
4,5 ML jest dużo mniej liczna (bardzo mała absorpcja), w sąsiedztwie nie każdej płytki o grubości 3,5 znajdzie się płytka 4,5 ML.



Rysunek 40. Zestawienie widm absorpcji dla koloidalnych studni kwantowych o grubościach 3,5 i 4,5 monowarstwy.

W kolejnym rozdziale przedstawione zostaną wyniki dla dwuwymiarowych struktur CdSe pokrytych płaszczem CdS lub CdZnS. Jak będzie pokazane, nawet przy widocznych kilku pasmach PL dla rdzeni CdSe, możliwe jest uzyskanie czystej pojedynczej linii emisyjnej (bez defektów i kilku poziomów emisyjnych) po opłaszczeniu. Wskazuje to na ograniczenie zjawisk wymiany energii (transportu nośników lub reabsorpcji) pomiędzy płytkami dla struktur rdzeń/płaszcz. Oznacza to również, że jeżeli planowany jest narost płaszczka, można oceniać jakość optyczną rdzeni na podstawie widm absorpcji, które wskazują na bardzo dużą przewagę struktur o jednej grubości. Brak unimodalnej fotoluminescencji jest natomiast problemem przejściowym, który można rozwiązać na kolejnym etapie.

Z innej perspektywy, łatwość transportu nośników pomiędzy płytkami (jeżeli udałoby się ją potwierdzić w przyszłych badaniach), wskazuje na bardzo duży potencjał tego typu NPL w zastosowaniach wymagających sprawnego przepływu prądu (nośników) przez warstwę nanokryształów (diody elektroluminescencyjne, ogniwa fotowoltaiczne). W literaturze wskazuje się na przewagę koloidalnych studni kwantowych nad kropkami kwantowymi w tym kontekście [122].



Rysunek 41. Porównanie widm fotoluminescencji dla różnych warunków reakcji heating up (HU). Na wykresie wskazano czas podgrzewania w 230°C i stosunek molowy Se do Cd.

Rysunek 41 zawiera porównanie wyników trzech syntez heating up z różnymi parametrami reakcji po oczyszczeniu próbek. Krótszy czas wygrzewania w 230°C (20 min) i większy nadmiar kadmu w stosunku do selenu (Se:Cd = 1:6) prezentuje się najlepiej pod względem stosunku intensywności pasma 464 nm do 512 nm, chociaż pasmo defektów jest w tym przypadku wyjątkowo szerokie. Jak wspomniano wcześniej, ogólny zarys widm dla trzech syntez jest bardzo zbliżony, a przede wszystkim dominujące pasmo 464 nm jest w tym samym miejscu, pomimo dużych różnic w składzie mieszaniny reakcyjnej i czasie reakcji. Oznacza to, że omawiana synteza nie jest wrażliwa na małe zmiany parametrów, co jest korzystną cechą, gdyby chcieć przeskalować syntezę i stosować ją do powtarzalnego otrzymywania dużych ilości nanopłytek w różnych partiach.

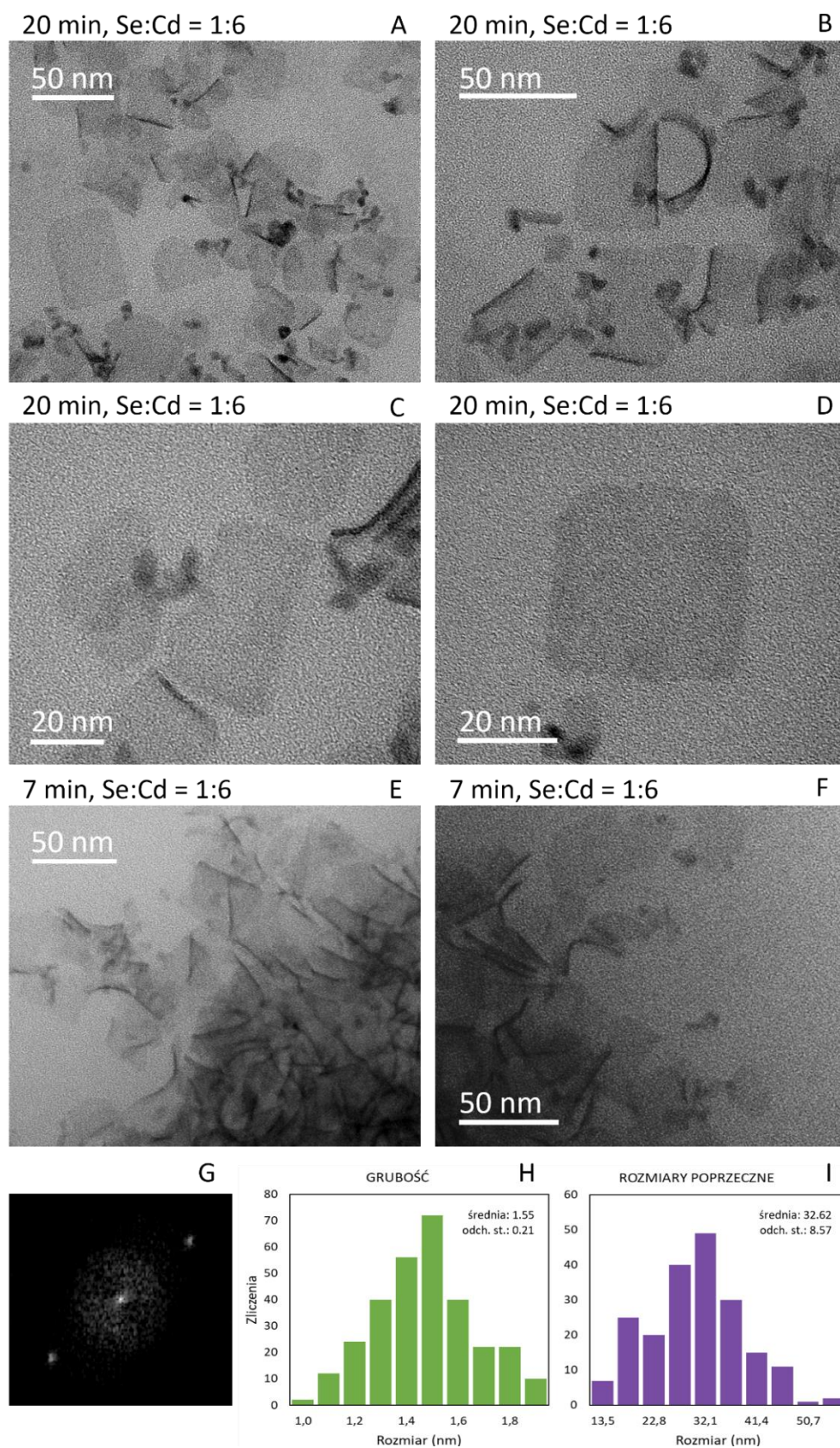
Podsumowanie parametrów optycznych uzyskanych dla syntez metodą *heating up* zawiera Tabela 5. Z powyższych widm (Rysunek 38, Rysunek 39) wyznaczono pasma absorpcji odpowiadające rekombinacji elektron – lekka dziura (LH) i elektron – ciężka dziura (HH) dla NPL grubości 3,5 ML, maksimum fotoluminescencji związane z 3,5 ML oraz szerokości połówkowe związane z tym maksimum (FWHM). Ithurria i in. [14] podają położenie pasm absorpcji przy 432 nm dla LH i 461 nm dla HH, co jest zbliżone do uzyskanych tu wartości. Położenie pasma fotoluminescencji w źródłach literaturowych [6], [12], [14], [46]–

[50] waha się pomiędzy 460-463 nm, natomiast FWHM wynosi zazwyczaj ok. 10 nm (<50 meV). Pod tym względem uzyskane próbki również nieznacznie odbiegają od pracy innych grup. Najniższe wartości FWHM spośród zsyntezowanych NPL odnotowano dla HU-2 (10 nm, 57 meV), czyli próbki podgrzanej do 230°C przez 20 min przy proporcji Se:Cd = 1:6. Ta delikatna różnica FWHM jest również widoczna na wykresie PL (Rysunek 41).

Tabela 5. Zestawienie warunków syntezy i parametrów optycznych dla syntez heating up (HU) nanopłytek o grubości 3,5 ML.

	Stosunek molowy	Czas i temperatura syntezy	Pasmo ABS LH	pasmo ABS HH	PL MAX	PL FWHM	PL FWHM
	Se:Cd	t (min), T (°C)	λ (nm)	λ (nm)	λ (nm)	(nm)	(meV)
HU-1	1:6	20 min 120°C - 7 min 230°C	430	457	463	17	99
HU-2		20 min 120°C - 20 min 230°C	434	463	464	10	57
HU-3		20 min 120°C - 25 min 230°C	433	460	463	11	66
HU-4	2:6	20 min 120°C - 40 min 230°C	-	-	464	14	83
HU-5		20 min 120°C - 35 min 170°C - 23 min 190°C - 17 min 210°C	430	457	467	19	105

Dla dwóch próbek (HU-1 i HU-2) wykonano również obrazowanie transmisyjnym mikroskopem elektronowym (Rysunek 43). Na wszystkich zdjęciach widoczne są płaskie dwuwymiarowe struktury o kształcie zbliżonym do prostokąta. Brzegi nanopłytek są często nierówne lub zawinięte (co uwidacznia się w formie ciemnej linii brzegowej). Niektóre z NPL stoją na brzegu, np. płytka zawinięta w kształt litery „C” na zdjęciu B lub płytka w prawym górnym rogu zdjęcia C. Dzięki temu można było oszacować ich grubość. Dystrybucję grubości wyznaczoną na podstawie 5 obrazów TEM przedstawia panel H. Średnia grubość wynosi 1,55 nm z odchyleniem standardowym = 0,21 nm, co pozostaje w zgodzie z wartością odnotowaną przez grupę Ithurrii [14] dla populacji płytek 3,5 ML. Rozmiary poprzeczne wahają się od kilkunastu do sześćdziesięciu nm, jak podsumowuje panel I, ze średnią ~33 nm. Dla wygiętej w kształt litery „C” płytki na zdjęciu B dobrze widoczna była struktura krystaliczna. Na podstawie jej szybkiej transformaty Fouriera (FFT) zademonstrowanej na panelu G wyznaczono odległość międzypłaszczyznową $d_{hkl} = 0,33$ nm, która może być przypisana



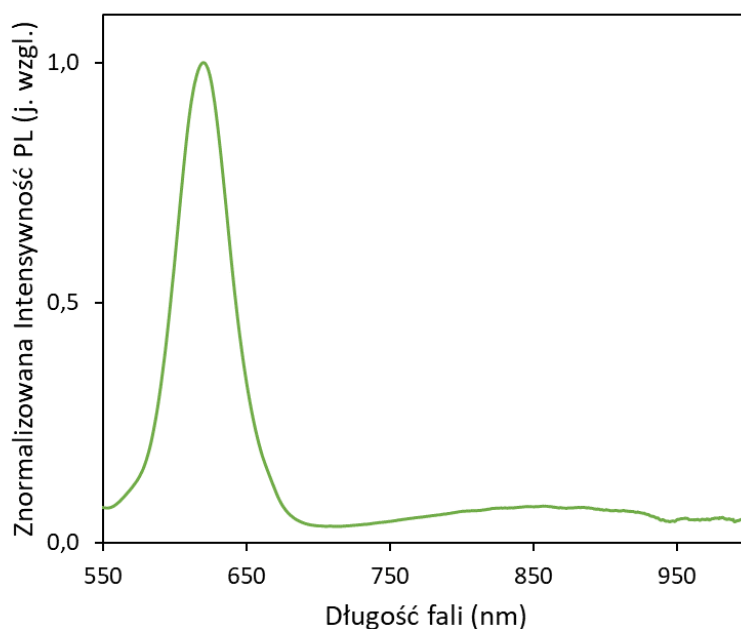
Rysunek 43. Obrazy TEM nanopłytek z syntezy HU przy podgrzewaniu w 230°C przez 20 min (A-D) i 7 min (E-F); (G) FFT z obrazu B; dystrybucja grubości (H) i rozmiarów poprzecznych (I) dla próbki podgrzewanej w 230°C przez 20 min.

4.3.2. Porównanie syntez *heating up* i *hot injection* w pomiarach *in situ*

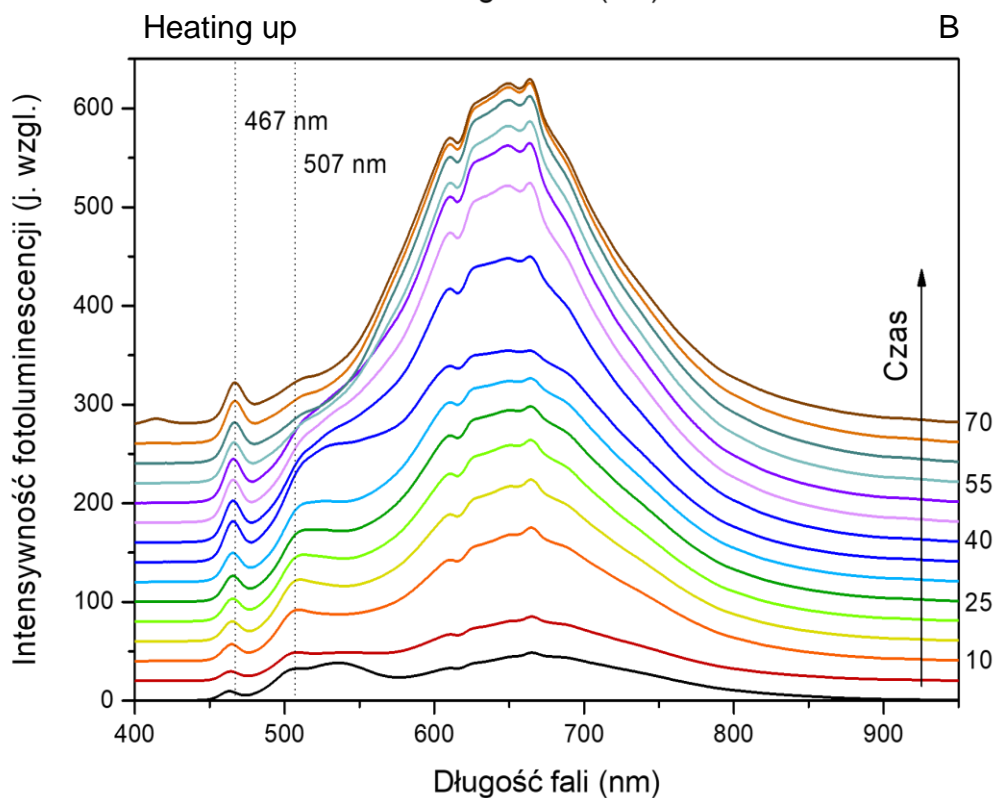
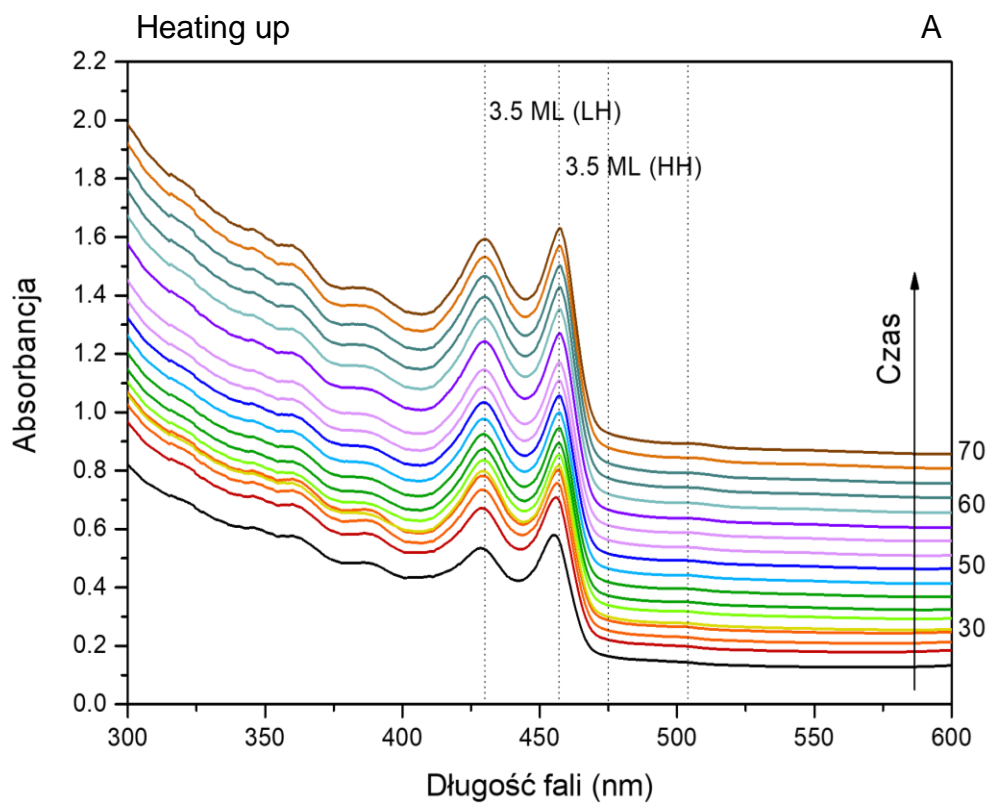
Aby lepiej przestudiować przebieg reakcji i różnice między metodami *heating up* i *hot injection*, wykonano syntezę z pomiarami *in situ*. Układ do syntezy został połączony z układem do pomiarów optycznych, tak jak opisano w rozdziale 2.2.3. Reakcja HU została zmodyfikowana względem wcześniej opisywanej poprzez zmianę sposobu podgrzewania na stopniowy i wolniejszy. Zastosowano cztery stopnie grzania w temperaturach 120°C (20 min), 170°C (35 min), 190°C (23 min) i 210°C (17 min). Temperaturę obniżono, ponieważ dla wcześniejszych testów z płytkami CdS wyższe temperatury powodowały pojawianie się populacji o większej grubości. We wcześniejszych syntezach CdSe wciąż obserwowano fotoluminescencję z dwóch populacji o różnej ilości monowarstw, tak więc eksperyment miał na celu sprawdzenie, czy można poprawić jednorodność grubości nanopłytek w syntezywanej próbce poprzez zmianę temperatury syntezy. Temperaturę zmieniano w czasie trwania eksperymentu i na bieżąco obserwowano konsekwencje na widmach ABS i PL (Rysunek 45) mierzonych dla roztworu reakcyjnego NPL. Wybrane warunki reakcji nie pozwoliły na uzyskanie jednego pasma luminescencji. Podobnie jak dla wcześniejszych syntez, uzyskane widmo ma dwa pasma ekscytonowe i szerokie pasmo defektów. Intensywność emisji defektowej jest wyjątkowo wysoka, co świadczy o negatywnym wpływie wielostopniowego podgrzewania w niższej temperaturze na strukturę krystaliczną powstałego materiału. Natomiast na widmie absorpcji, widoczna jest właściwie tylko populacja 3,5 ML, która pojawia się już na pierwszym widmie (zarejestrowanym natychmiast po rozpuszczeniu się selenu). Widmo ABS praktycznie nie zmienia się przez cały czas trwania syntezy. Nie widać również produktów ubocznych (populacji NPL o innych grubościach lub kropek kwantowych) w stężeniu dostatecznym, żeby ujawnić się na widmie ABS roztworu reakcyjnego.

Dla porównania wykonano syntezę *hot injection* zgodnie ze sposobem opisanym w literaturze [65]. Przebieg reakcji różni się diametralnie od *heating up*. Przede wszystkim do momentu wsypania octanu kadmu do kolby (Rysunek 46, różowe krzywe, zaznaczone strzałką) po nukleacji, która zaszła natychmiast po rozpuszczeniu selenu, w roztworze wzrastają kropki kwantowe. Charakteryzuje je pasmo o gaussowskim kształcie przesuwające się w miarę trwania reakcji od ~430 do ~500 nm. W momencie dodania octanu pasmo rozdziela się na dwa – jedno przesuwane dalej w prawą stronę, a drugie zatrzymuje się przy 504 nm w miejscu przejścia elektron – ciężka dziura dla grubości 4,5 ML. Piki LH i HH nie są dobrze widoczne na widmie ABS, ponieważ mamy do czynienia z nakładaniem wielu krzywych ABS pochodzących od różnych produktów, w tym kropek kwantowych, o podobnym stężeniu (ten sam rząd wielkości

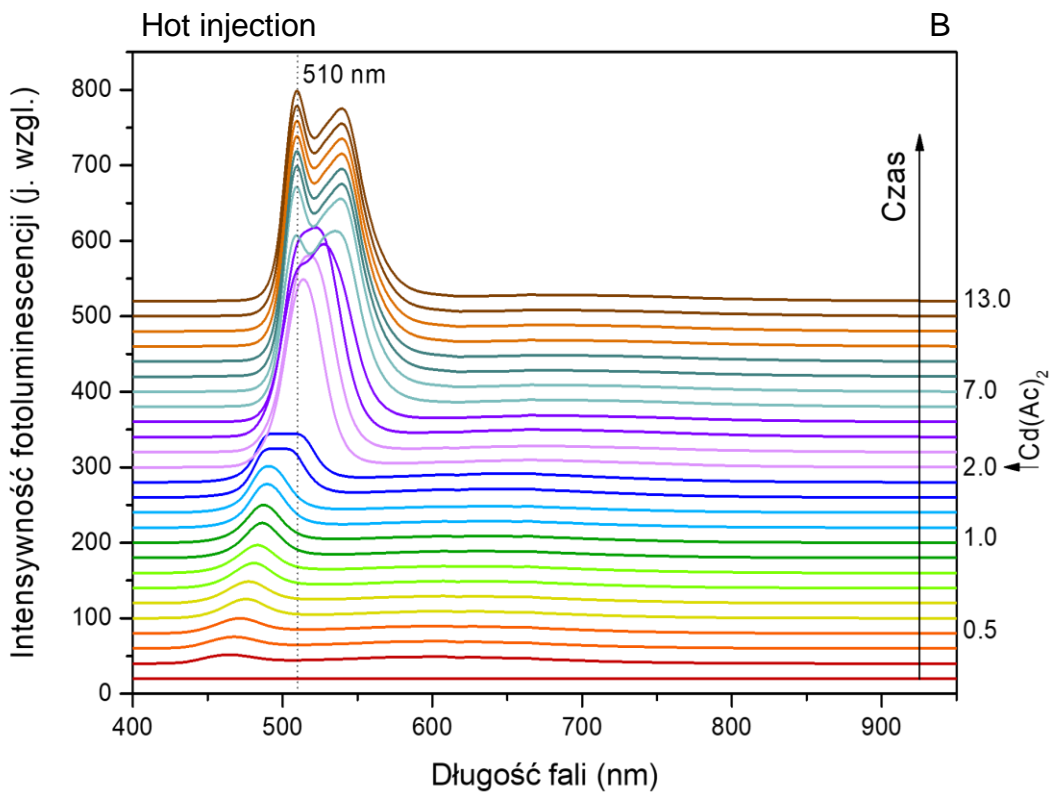
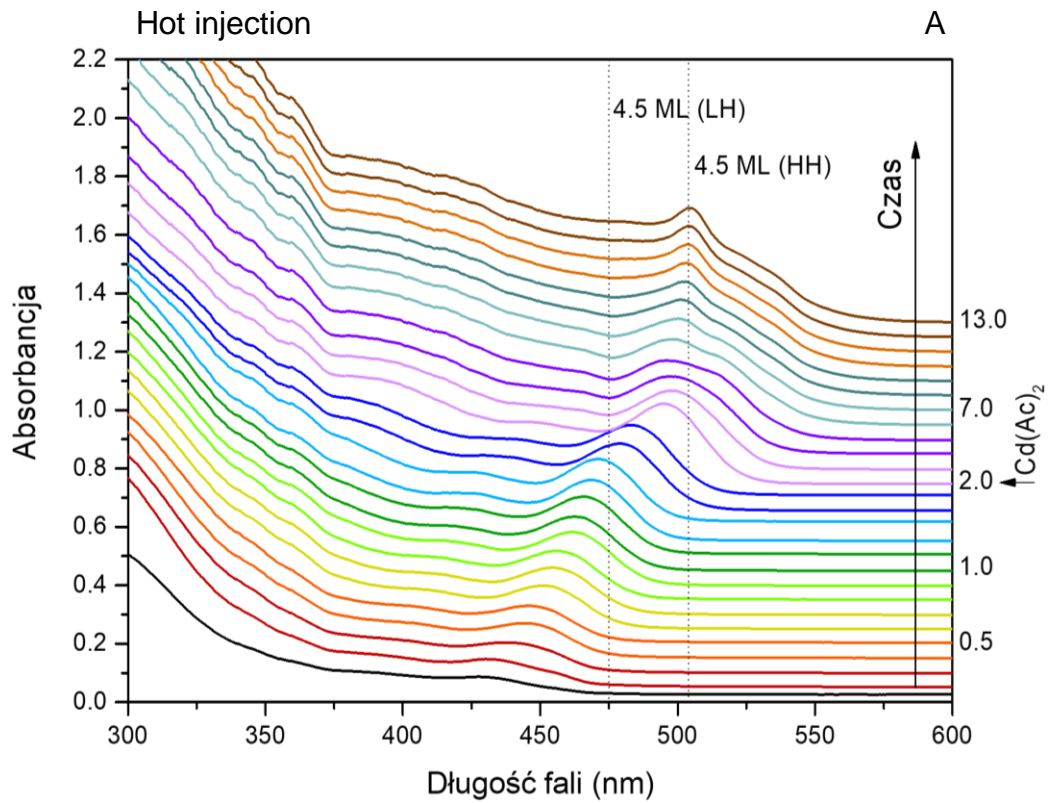
ABS). Na widmach fotoluminescencji rysuje się podobny, a nawet bardziej klarowny, obraz przebiegu syntezy: wędrujące pasmo PL (~ 470 nm \rightarrow ~ 510 nm) związane z kropkami kwantowymi rozdziela się po dodaniu octanu kadmu na dwa, z których jedno zatrzymuje się na 510 nm, a drugie przesuwa się dalej w prawo do ~ 550 nm. Widać również znaczny wzrost intensywności PL w trakcie syntezy. Dla granatowych krzywych, chwilę przed dodaniem $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ sygnał jest przesycony, ponieważ warunki pomiaru dobrano nie znając przebiegu syntezy i zakładając niższe intensywności. Dla kolejnych widm dostosowano parametry detektora (czas integracji) i wszystkie widma podzielono przez czas integracji, aby były w tej samej skali. Dzięki pomiarom optycznym *in situ* bardzo dobrze widać, jak dodatek octanu kadmu powoduje „przełączenie” modu wzrostu nanostruktur z 0D na 2D. Bez ingerencji w syntezę poprzez wsypanie $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ do końca reakcji wzrastałyby tylko kropki kwantowe. Dla potwierdzenia tej hipotezy przeprowadzono syntezę bez podania $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ w trakcie reakcji i uzyskano kropki kwantowe z maksimum emisji przy ok 620 nm i FWHM ~ 150 meV. Widmo PL kropek przedstawia Rysunek 44.



Rysunek 44. Widmo fotoluminescencji kropek kwantowych uzyskanych w wyniku syntezy HI bez wsypywania octanu cynku.



Rysunek 45. Widma absorpcji (A) i fotoluminescencji (B) *in situ* dla syntezy heating up (HU). Na widmie ABS zaznaczono przerywaną linią położenie pasm dla przejść lekkodziurowych (LH) i ciężkodziurowych (HH) dla grubości NPL 3,5 ML oraz dwa kolejne przejścia dla grubości 4,5 ML. Krzywe odpowiadają pomiarom w czasie syntezy (kolejność od dołu do góry). Po prawej stronie wskazano czas w minutach dla wybranych krzywych.



Rysunek 46. Widma absorpcji (A) i fotoluminescencji (B) *in situ* dla syntezy hot injection (HI). Na widmie ABS zaznaczono przerywaną linią położenie pasm dla przejść lekkodziurowych (LH) i ciężkodziurowych (HH) dla grubości NPL 4,5 ML. Krzywe odpowiadają pomiarom w czasie syntezy (kolejność od dołu do góry). Po prawej stronie wskazano czas w minutach dla wybranych krzywych. Strzałką zaznaczono moment podania octanu kadmu (2 min syntezy, różowe linie).

Kropki kwantowe chwilę przed dodaniem octanu mają rozmiar oszacowany na podstawie pracy Yu i in. [103] około 2,3 nm. Jest to więcej niż rozmiar nanopłytek o grubości 4,5 ML (~1,8 nm). Ta obserwacja wspiera hipotezę mechanizmu wzrostu NPL opartego na kierunkowym przyłączaniu zaprezentowanego w rozdziale 1.2.1. i jest zgodna z propozycją grupy Chen [44]: formacja NPL zachodzi, gdy ziarna o większej średnicy dojrzewają w półprodukty o płaskich ściankach i grubości równej grubości końcowych płytek, które następnie zrastają się reaktywnymi płaszczyznami krystalicznymi zorientowanymi w tym samym kierunku tworząc płaską strukturę. Przekształcenie to nie jest jednak bardzo efektywne, ponieważ na widmie ABS do końca syntezy wciąż widoczne są kropki kwantowe (stałe przesuujące się pasmo). Nie wszystkie ziarna ulegają więc opisanemu procesowi, a część z nich wzrasta dalej w formie bardziej sferycznej.

Dla syntezy typu HI prowadzenie pomiarów widm ABS i PL *in situ* podczas reakcji może być bardzo pomocne, zarówno w wykonywaniu syntezy, jak i w badaniu optymalnych parametrów reakcji dla np. uzyskania innych grubości NPL. Korzystając z widm PL można łatwo określić moment wsypania octanu. W procedurach literaturowych moment ten określa się podając określoną temperaturę, np. 205°C, jednak dla różnych szybkości podgrzewania, reakcja może przebiegać trochę inaczej, co wywołuje trudności z odtworzeniem syntez przy użyciu innej aparatury laboratoryjnej. Bazując z kolei na realnych danych z prowadzonej syntezy, można bardziej precyzyjnie wyznaczyć moment wstrzyknięcia/wsypania prekursora przyjmując, że należy zrobić to dokładnie w chwili, gdy pik PL znajduje się przy długości fali 510 nm.

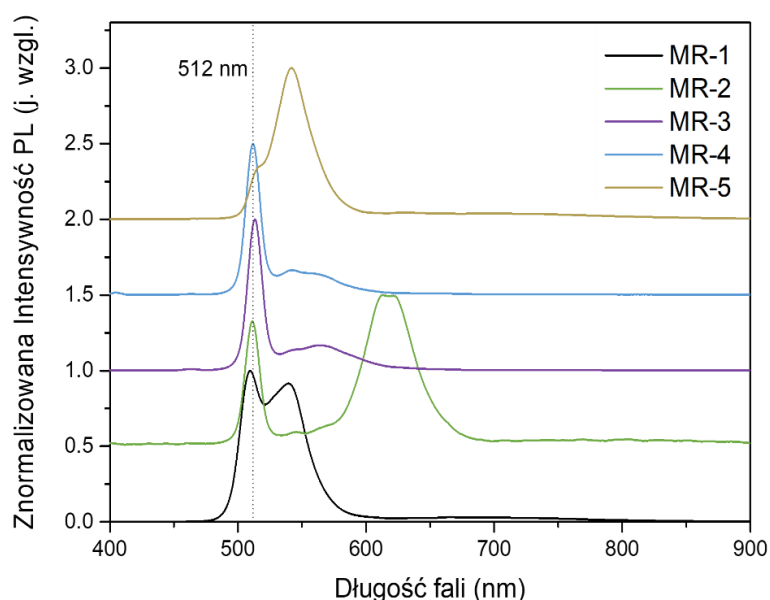
Dla zarejestrowanych *in situ* widm absorpcji widać jeszcze jedną ciekawą zależność. Stężenie kropek nie maleje po dodaniu $\text{Cd}(\text{Ac})_2$, wnioskując na podstawie wartości absorbancji, która nie zmniejsza się dla ruchomego gaussowskiego pasma. Oznacza to, że płytki nie rosną kosztem kropek, ale raczej „obok” kropek. Sytuacja ta kontrastuje z obserwacjami dla płytek CdS z poprzedniego rozdziału, gdzie obserwowano wzrost jednej populacji kosztem drugiej – zmiany intensywności pasm 3,5 i 4,5 ML były skorelowane – gdy 4,5 rosło, 3,5 malało. Także pasma pochodzące od klastrów magicznego rozmiaru w początkowych fazach reakcji znikają w miarę wzrostu płytek CdS. W przypadku omawianej syntezy HI reakcja wzrostu płytek CdSe wydaje się wręcz poboczna, co implikuje duże straty materiałowe. Synteza jest właściwie syntezą kropek z małym dodatkiem płytek. Dla przeniesienia syntezy nanopłytek do świata zastosowań i przemysłu ma to duże konsekwencje.

4.3.3. Synteza *hot injection*

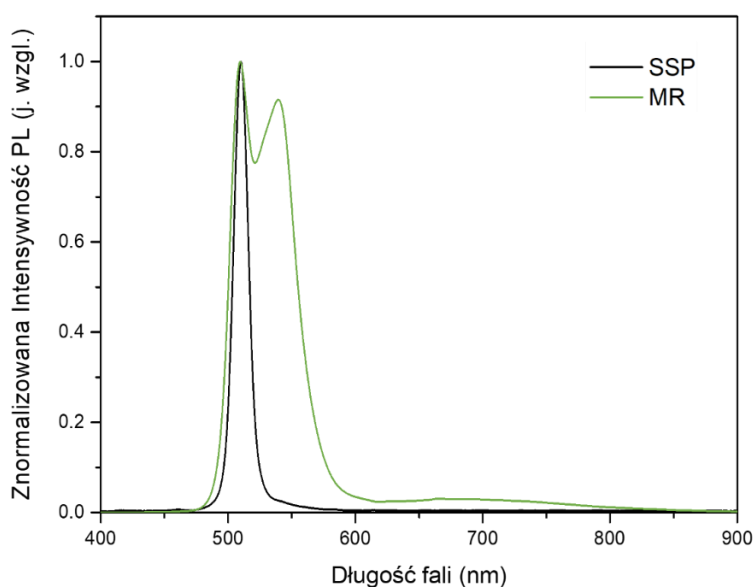
W ramach dalszych testów przeprowadzono kilka jednakowych syntez *hot injection*. Widma fotoluminescencji otrzymanych produktów przedstawia Rysunek 47. Warunki prowadzenia reakcji były takie same dla wszystkich 4 próbek. Różnice w wynikach są konsekwencją technicznej trudności syntezy. Po pierwsze, prekursor Se podawany jest w formie zawiesiny w ODE poprzez wstrzykiwanie w wysokiej temperaturze. Ponieważ Se szybko opada na dno zawiesiny, precyzyjna kontrola ilości selenu w syntezie jest niemożliwa (w strzykawce pozostaje więcej lub mniej Se). Se można rozpuścić w ODE podwyższając temperaturę i formując kompleks Se-ODE, jednak prekursor tego typu charakteryzuje się zupełnie inną reaktywnością niż zawiesina i nie można w prosty sposób zamienić tych dwóch form prekursora Se w syntezie, bez dopasowania pozostałych warunków. Po drugie, octan kadmu jest podawany do kolby w wysokiej temperaturze w postaci proszku (drobnoziarniste kryształki ciała stałego). W zależności czy całość trafi do roztworu, czy część pozostanie na ścianie kolby, ilość octanu efektywnie biorąca udział w reakcji również może się wahać. Opisana metoda jest właściwie podwójnym gorącym wstrzykiwaniem, z czego jedno wstrzykiwanie jest wsypywaniem. Ogólnie dla metody HI moment wstrzyknięcia musi być bardzo precyzyjny. O ile dla prekursora w postaci jednorodnej cieczy, można przygotować i wbić strzykawkę wcześniej i z dużą dokładnością i powtarzalnością nacisnąć tłok w odpowiedniej chwili, to w przypadku zawiesiny, takie wcześniejsze przygotowanie poskutkowałoby opadnięciem selenu na dno. Jeszcze trudniej zapanować nad wsypywaniem odczynnika stałego. W trakcie obserwacji temperatury trzeba w odpowiednim momencie i w bardzo krótkim czasie otworzyć kolbę i wsypać zawartość bez strat (wcześniejsze otwieranie kolby zaburzyłoby na dłużej beztlenową atmosferę reakcji). Te wszystkie czynniki składają się na ograniczoną powtarzalność omawianej syntezy HI. Spośród pięciu wykonanych próbek (Rysunek 47) najbardziej udane są HI-3 i HI-4, gdzie większość produktów końcowych stanowią płytki o grubości 4,5 ML. Udział ilościowy oraz rozmiar uzyskiwanych pobocznie kropek kwantowych bardzo różni się pomiędzy syntezami. W przypadku HI-5 uzyskano większość kropek kwantowych i bardzo niewiele płytek.

Jak nadmieniono wcześniej, aby rozdzielić zsyntetyzowane NPL od QD zastosowano procedurę selektywnego wytrącania (SSP). Jej skuteczność demonstruje Rysunek 48. Bezpośrednio po reakcji na widmie PL widoczne są dwa piki – 510 nm związany z płytkami i ~550 nm związany z kropkami. Po selektywnym wytrącaniu pozostaje pojedynczy wąski pik 510 nm. Na widmach absorpcji (Rysunek 49) widać pewne różnice, nawet po zastosowaniu

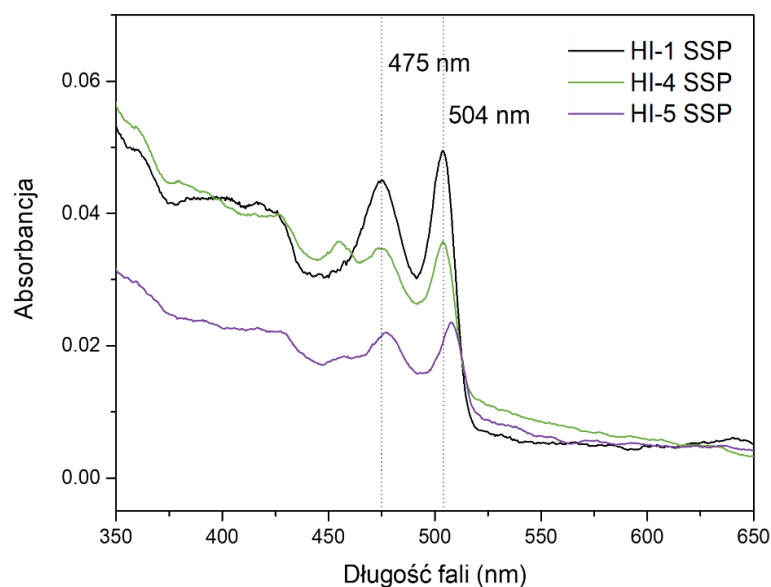
SSP. Oprócz pasm 475 nm i 504 nm związanych odpowiednio z przejściami LH i HH, widać również pik ~450 o różnej intensywności, który może być związany z kropkami kwantowymi bądź z drugą populacją płytek 3,5 ML. Nie obserwuje się jednak związanej z nimi emisji. Może to być wynikiem efektu odwrotnego niż omówiony dla syntez HU. Ponieważ transfer energii zachodzi w stronę niższych energii, przy małej ilości NPL o mniejszej grubości, tym bardziej faworyzowana jest grubsza populacja.



Rysunek 47. Widma mieszanin reakcyjnych (MR) 5 kolejnych próbek hot injection (HI) o jednakowych parametrach reakcji. Nie wykonano procedury selektywnego wytrącania.



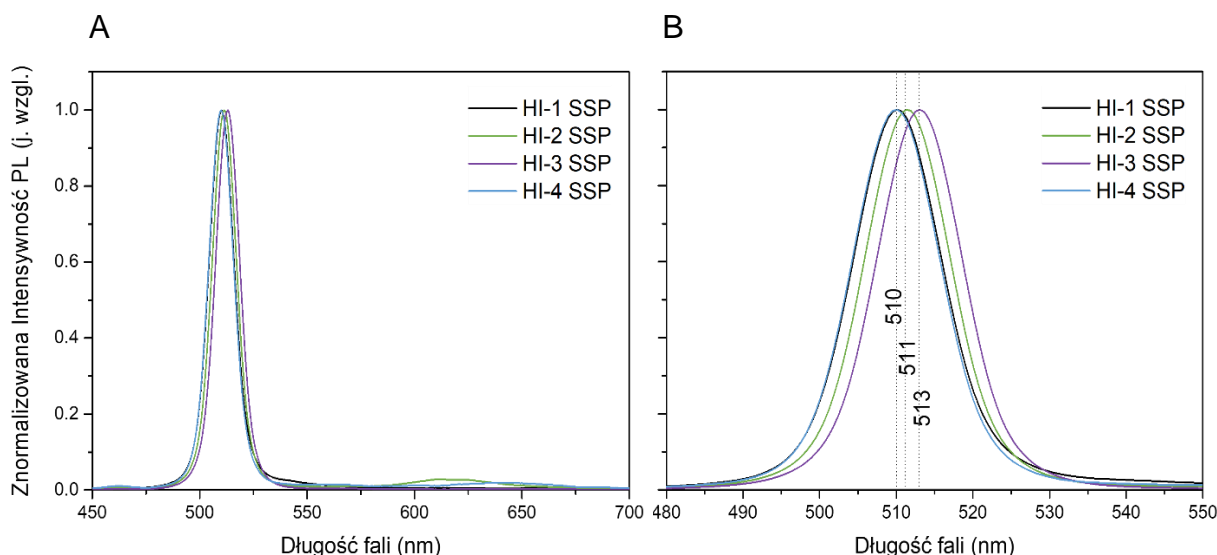
Rysunek 48. Widmo fotoluminescencji próbki HI-1 przed (MR) i po selektywnym wytrącaniu (SSP).



Rysunek 49. Widmo absorbancji trzech różnych próbek hot injection (HI) po procedurze selektywnego wytrącania.

Rysunek 50 przedstawia zestawienie oczyszczonych metodą selektywnego wytrącania nanopłytek z różnych syntez *hot injection*. Po SSP powtarzalność widm fotoluminescencji jest dużo większa. Pasma defektów powyżej 575 nm jest bardzo słabe lub w ogóle nieobecne, co jest wynikiem dużo lepszym niż dla syntez *heating up*. Maksimum PL waha się pomiędzy 510 i 513 nm. Szerokość połówkowa wszystkich widm wynosi co najwyżej 14 nm (65 meV), co jest wynikiem porównywalnym z metodą HU. Zmierzone dla kilku próbek wydajności kwantowe (QY) również różnią się znacząco i zawierają się w zakresie od kilkunastu do nawet 67%. Szczegółowe wartości parametrów optycznych zawiera Tabela 6.

Duża czystość widm PL przejawiająca się w postaci pojedynczego piku świadczy albo o zupełnym braku grubszych NPL (5,5 ML) albo o utrudnionym transferze energii do nich. Niestety nie wykonano pomiarów TEM dla syntez HI, jednak bazując na literaturze, na której wzorowano syntezę, można założyć, że kształt otrzymanych struktur będzie podobny jak w pracy Mahlera i współpracowników [65]. Według obrazów TEM z cytowanej pracy, próbki powinny mieć dużo mniejsze rozmiary poprzeczne i wydłużony kształt. Transport nośników pomiędzy płytkami jest łatwiejszy w przypadku dużej powierzchni płytek i tym samym dużej powierzchni oddziaływania. Stąd można postulować, że dla „mniejszych” płytek uzyskanych metodą HI transfer energii byłby ograniczony w stosunku do NPL zsyntezowanych metodą HU.



Rysunek 50. (A) Widmo fotoluminescencji czterech różnych próbek hot injection (HI) po procedurze selektywnego wytrącania. (B) – powiększone (A).

Tabela 6. Zestawienie parametrów optycznych dla syntez hot injection (HI) NPL o grubości 4,5 ML.

	Pasmo ABS LH	Pasmo ABS HH	PL MAX	PL FWHM	PL FWHM	QY
	λ (nm)	λ (nm)	λ (nm)	(nm)	(meV)	%
HI-1	475	504	510	14	65	14%
HI-2	-	-	511	12	55	-
HI-3	-	-	513	13	63	67%
HI-4	475	504	510	14	65	40%
HI-5	477	508	-	-	-	-

W perspektywie przyszłych badań interesujące byłoby zaobserwowanie fotoluminescencji pochodzącej z pojedynczych nanokryształów. Poruszono temat „niezgodności” widm ABS i PL dla syntezy *heating up* i świecenia płytek o grubości 4,5 ML pomimo ich śladowej ilości w stosunku do 3,5 ML. Możliwy transfer energii pomiędzy płytkami o różnych grubościach mógłby być zweryfikowany w ten sposób. Jeżeli rzeczywiście zachodzi, dla pojedynczej płytki powinna być obserwowana tylko jedna z dwóch linii ekscytonowych. Jeżeli przyczyną jest gorsza jakość cieńszych płytek, również w pomiarze pojedynczych struktur można byłoby zaobserwować różnice w intensywności luminescencji populacji 3,5 i 4,5 ML.

4.4. Wnioski

- Zarówno metoda *heating up*, jak i *hot injection* umożliwia uzyskanie dwuwymiarowych nanostruktur CdSe.
- Dynamika procesu syntezy jest bardzo różna dla porównywanych metod. W przypadku HU, od początku syntezy wzrastają nanopłytki ze śladowymi ilościami produktów ubocznych, natomiast synteza HI początkowo obejmuje powstanie kropek kwantowych, a następnie, dzięki dodatkowi prekursora w wysokiej temperaturze, również płytek kwantowych.
- Przeanalizowano wady i zalety metod HU i HI w syntezie nanopłytek CdSe, ich podsumowanie zawiera poniższa tabela. Główną przewagą podejścia HI jest stosunkowo lepsza jakość optyczna NPL, natomiast dużą zaletą HU jest prostota i skalowalność syntezy.

Tabela 7. Wady i zalety metod *heating up* i *hot injection* w syntezie płytek kwantowych.

Synteza <i>heating up</i>		Synteza <i>hot injection</i>	
Zalety	Wady	Zalety	Wady
1) przeważająca ilość pożądanego produktu (NPL 3,5 ML) i śladowe ilości produktów ubocznych (NPL 4,5 ML, QD) 2) łatwa reakcja, niewymagająca dodatkowych czynności po przygotowaniu roztworu reakcyjnego 3) potencjalnie łatwe skalowanie	1) silne pasmo defektów 2) dwa pasma emisji ekscytonowej 3) niższe QY	1) brak widocznych defektów dla świeżej próbki 2) pojedyncze pasmo emisji ekscytonowej 3) wyższe QY	1) duża ilość produktów ubocznych (QD), duże straty materiału 2) niepowtarzalność produktów reakcji 3) stosowanie prekursorów w formie zawiesiny i formie sypkiej 4) konieczność ingerencji w reakcję 5) wieloetapowa reakcja, trudna technicznie 6) konieczne selektywne wytrącanie 7) potencjalne trudności w skalowaniu

- Raz jeszcze zademonstrowano, że „przełączanie” wzrostu z 0D na 2D odbywa się za pomocą wprowadzenia prekursora octanowego ($\text{Cd}(\text{Ac})_2$) podczas syntezy (HI) lub przed syntezą (HU).

- Pomiary optyczne *in situ* są bardzo użyteczne w badaniach i rozwoju nowych syntez, ale mogą również służyć jako narzędzie do kontrolowania procesu syntezy w celu uzyskania jego powtarzalności.
- Proces selektywnego wytrącania pozwala na efektywne oddzielenie nanopłytek od produktów ubocznych reakcji w postaci kropek kwantowych.
- Zaobserwowano interesujące procesy transferu energii pomiędzy płytkami o różnych grubościach syntezowanymi metodą HU, które wskazują kierunek przyszłych badań.

5.

Dwuwymiarowe heterostruktury CdSe/CdS z grubym płaszczem wzrastanym w temperaturze pokojowej

5.1. Wprowadzenie

Zabezpieczenie powierzchni nanokryształu poprzez wzrost płaszcza jest kluczowe dla utrzymania stabilnych właściwości optycznych. Dzięki ochronnej warstwie o odpowiednio dobranej strukturze energetycznej, nośniki są zlokalizowane w rdzeniu struktury i ewentualne zmiany na powierzchni są odseparowane przestrzennie i nie wpływają na efektywność rekombinacji par elektron-dziura. Gruby płaszcz pozwala na większą separację, dlatego jest korzystny dla wielu zastosowań, w szczególności w konstrukcji urządzeń elektroluminescencyjnych. Struktury typu rdzeń/płaszcz (CS) są odporne na warunki zewnętrzne, wykazują długotrwałą (nawet wieloletnią) stabilność w atmosferze powietrza i przechodzą proces wymiany ligandów lub transferu do fazy o przeciwnej polarności bez uszczerbku na właściwościach optycznych.

W rozdziale przedstawiona zostanie niskotemperaturowa metoda syntezy grubych płaszczy (grubość sięgająca nawet 24 monowarstw) CdS na nanopłytkach CdSe. Płaszcze mogą być wzrastane na NPL syntezowanych metodą *heating up* oraz *hot injection*. Przedstawiony zostanie również wariant reakcji z domieszką cynku w płaszczu dający heterostruktury typu CdSe/CdZnS. Reakcja zostanie przeanalizowana na różnych etapach. Opisane zostaną wyniki badań optycznych i strukturalnych. Uzyskane nanokryształy dwuwymiarowe typu rdzeń/płaszcz emitują w zakresie koloru czerwonego.



Rysunek 51. Zdjęcie rdzeni dwuwymiarowych CdSe zsyntezowanych metodą HI świecących na zielono oraz struktur rdzeń/płaszcz CdSe/CdZnS świecących na czerwono w roztworach. Nanokryształy wzbudzono lampą UV ($\lambda = 405 \text{ nm}$).

5.2. Metoda syntezy płaszczy

5.2.1. Synteza prekursorów kadmu i cynku

Oleinian kadmu (Cd(OA)_2) 0,335 mmol/ml zsyntezowano według procedury z rozdziału 4.2.1. Roztwory octanów w etanolu ($\text{Cd(Ac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O/ETH}$ 0,2 mmol/ml oraz $\text{Zn(Ac)}_2/\text{ETH}$ 0,2 mmol/ml) przygotowano mieszając w fiolkach 1 ml etanolu (ETH) z odpowiednio 53,3 mg (0,2 mmol) uwodnionego octanu kadmu ($\text{Cd(Ac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) lub 36,7 mg (0,2 mmol) octanu cynku (Zn(Ac)_2). Fiolki umieszczono na 15 min w myjce ultradźwiękowej w celu rozpuszczenia octanów.

5.2.2. Synteza rdzeni 2D CdSe

Nanopłytki CdSe zsyntezowano według procedur z rozdziałów 4.2.2 lub 4.2.3.

5.2.3. Synteza grubego płaszcza CdS na rdzeniach 2D CdSe

1 ml roztworu nanopłytek CdSe o stężeniu 24 mg/ml (wartość ABS pasma HH 0,30 dla rozcieńczenia 100-krotnego) zmieszano z 2 ml (24,79 mmol) chloroformu (CH_2Cl_2), 20 mg (0,27 mmol) tioacetamidu (TAA) i 200 μl (1,21 mmol) oktyloaminy (OcAm) w fiolce. Roztwór umieszczono w myjce ultradźwiękowej aż do rozpuszczenia TAA. Po około 10 minutach dodano 60 μl (0,02 mmol) roztworu Cd(OA)_2 w ODE i pozostawiono mieszaninę na noc (~24 h) w temperaturze pokojowej. Reakcję przeprowadzono w atmosferze powietrza, bez odgazowywania i użycia gazów inertnych. Po zakończeniu procesu nanopłytki wytrącono z

roztworu reakcyjnego za pomocą dodatku małej ilości etanolu i zdyspergowano w cykloheksanie.

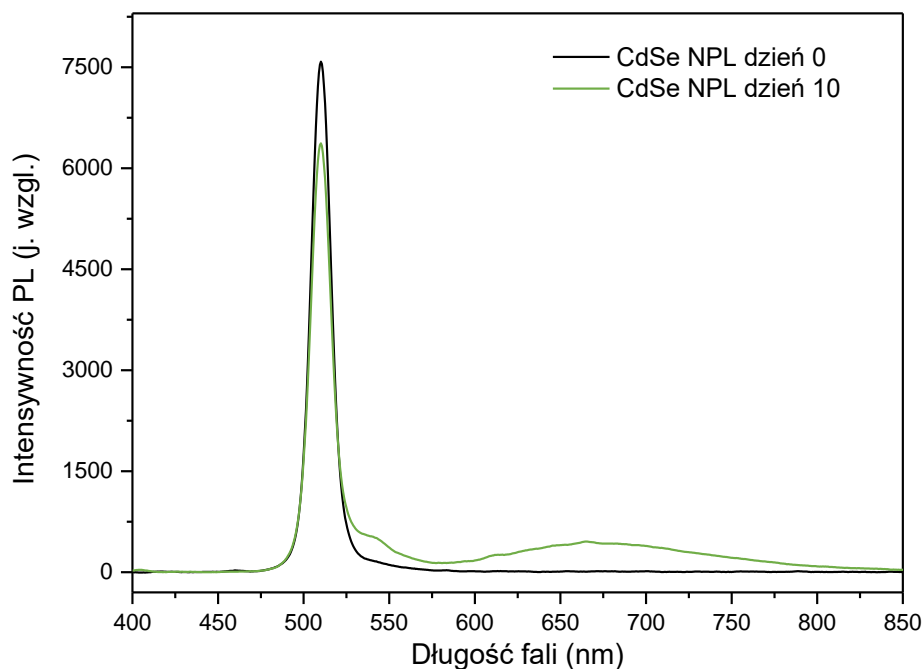
5.2.4. *Synteza płaszczu CdZnS na rdzeniach 2D CdSe*

0,5 ml roztworu nanopłytek CdSe (wartość ABS pasma HH 0,05 dla rozcieńczenia 100-krotnego) zmieszano z 2 ml (24,79 mmol) chloroformu (CH_2Cl_2), 50 mg (0,67 mmol) tioacetamidu (TAA) i 0,5 ml (3,03 mmol) oktyloaminy (OcAm) w fiolce. Roztwór umieszczono w myjce ultradźwiękowej aż do rozpuszczenia TAA. Po około 10 minutach dodano 175 μl (0,035 mmol) roztworu $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ETH}$ 0,2 mmol/ml oraz 75 μl (0,015 mmol) roztworu $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{ETH}$ 0,2 mmol/ml i pozostawiono mieszaninę na noc (~24 h) w temperaturze pokojowej w zamkniętej fiolce. Po zakończeniu procesu nanopłytki wytrącono z roztworu reakcyjnego za pomocą dodatku małej ilości etanolu i zdyspergowano w cykloheksanie.

5.3. Wyniki i dyskusja

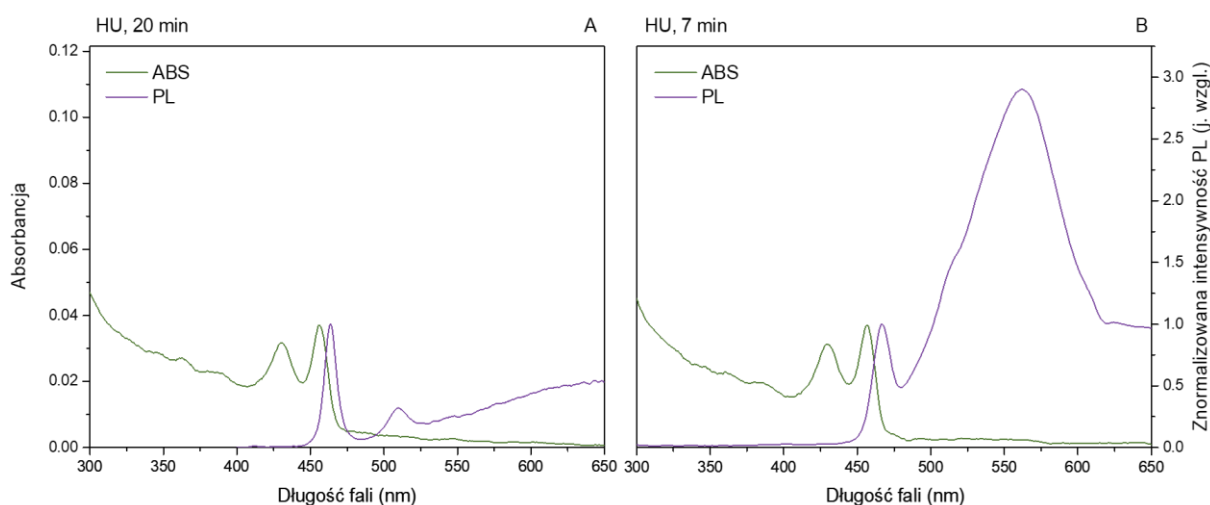
5.3.1. *Synteza płaszczu CdS*

Właściwości optyczne rdzeni nanokrystalicznych omawianych w poprzednich rozdziałach nie są stabilne w czasie. Poniżej (Rysunek 52) przedstawiono zmianę widma fotoluminescencji dla nanopłytek CdSe bez płaszczu (sami rdzeni) pozostawionych w fiolce na kilka dni. Jednym z mechanizmów wpływających na pogorszenie właściwości optycznych nanokryształów jest reakcja tlenu z powietrza z ich powierzchnią. Na wykresie widać pojawienie się pasma defektów w zakresie długości fali 550-850 nm. Umieszczenie próbki w komorze rękawicowej (bez dostępu powietrza) znacząco opóźnia ten proces, dlatego przed wzrostem płaszczu próbki przechowywano właśnie w ten sposób. Struktury dwuwymiarowe są szczególnie wrażliwe na warunki zewnętrzne, ponieważ mają dużą powierzchnię. Taka sama ilość (masowa) kropek kwantowych może lepiej znieść analogiczne działanie atmosfery powietrza, gdyż ilość powstałych w wyniku reakcji defektów na jedną strukturę będzie mniejsza. Inaczej mówiąc, wagowo jedna NPL odpowiada kilku QD, ale jeden defekt w jednej NPL może wygaszać emisję z całej płytki, podczas gdy jedna z kilku kropek jest zdezaktywowana, a pozostałe dalej mogą uczestniczyć w efektywnej rekombinacji promienistej par elektron-dziura.



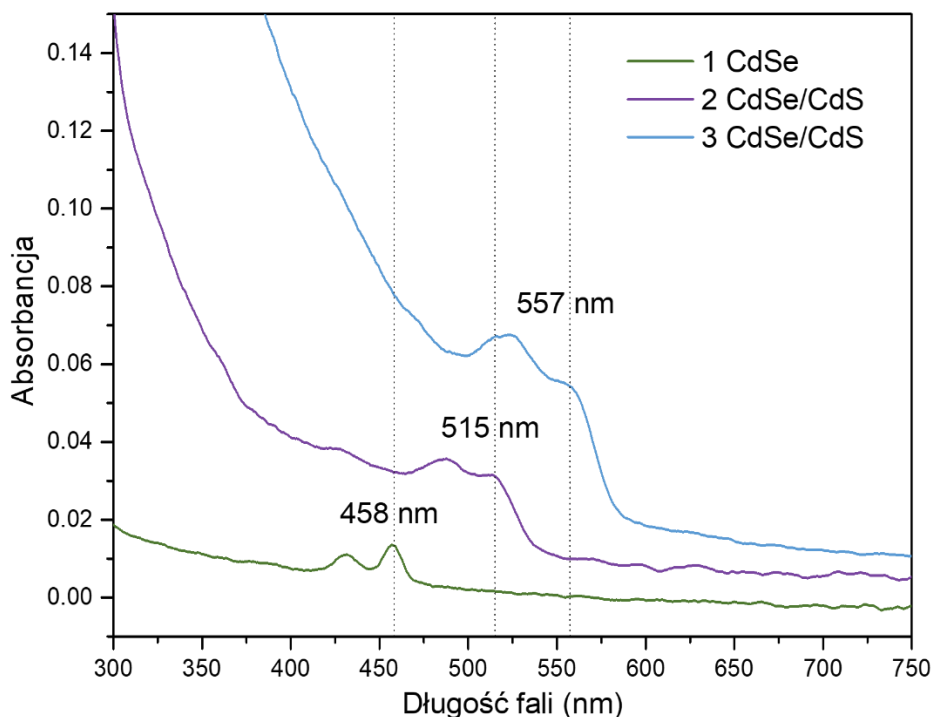
Rysunek 52. Widmo fotoluminescencji dla próbki w dniu syntezy i przechowywanej przez 10 dni w zamkniętej folce w atmosferze powietrza.

Widma absorpcji i fotoluminescencji rdzeni zsyntezowanych metodą *heating up* opisaną w punkcie 4.2.2 przedstawia Rysunek 53. Obie próbki zawierają głównie NPL o grubości 3,5 ML ze śladowymi ilościami 4,5 ML, które związane są z pasmami emisji ekscytonowej przy odpowiednio 464 nm i 512 nm. Oprócz tego widoczne są również szerokie pasma defektowe.

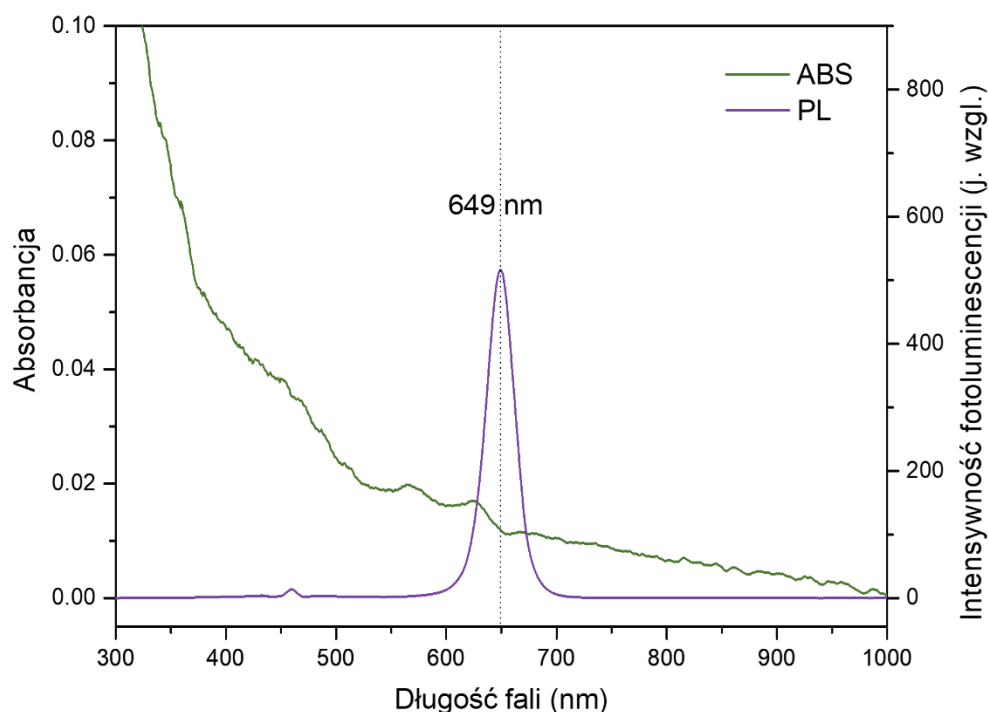


Rysunek 53. Widma absorpcji (ABS) i fotoluminescencji (PL) nanopłytek CdSe zsyntezowanych metodą *heating up* z zastosowaniem różnych czasów podgrzewania: (A) - 20 min w 230°C, (B) - 7 min w 230°C.

Do wzrostu płaszcza użyta została mieszanina nanopłytek w cykloheksanie, TAA, oktyloaminy, $\text{Cd}(\text{OA})_2$ w ODE i CH_3Cl , przy czym prekursor kadmu dodawany jest po chwili. Po reakcji NPL z TAA widmo absorpcji (krzywa 2, Rysunek 54) jest przesunięte ku czerwieni w porównaniu do widma rdzeni wyjściowych (krzywa 1, Rysunek 54), co wskazuje na tworzenie się wiązań Cd-S na powierzchni nanopłytek i rozpoczęcie wzrostu kolejnej monowarstwy. Pod wpływem TAA kolor mieszaniny reakcyjnej ulega zmianie, a fotoluminescencja jest tłumiona. Po dodaniu $\text{Cd}(\text{OA})_2$ obserwowane jest dalsze przesuwanie się pasm absorpcji w kierunku dłuższych fal, skorelowane ze wzrostem kolejnych warstw atomowych CdS (krzywa 3, Rysunek 54). Reakcja została przerwana (poprzez wytrącenie nanokryształów z roztworu reakcyjnego) po 24 godzinach. Po tym czasie pasma ABS lekkodziurowe i ciężkodziurowe ustabilizowały się odpowiednio przy długości fali 566 nm i 627 nm (Rysunek 55). Z powodu dużych wymiarów lateralnych (w porównaniu do konwencjonalnych kropek kwantowych) w widmie ABS widoczne jest również wzmocnione rozpraszanie Rayleigh'a [123].

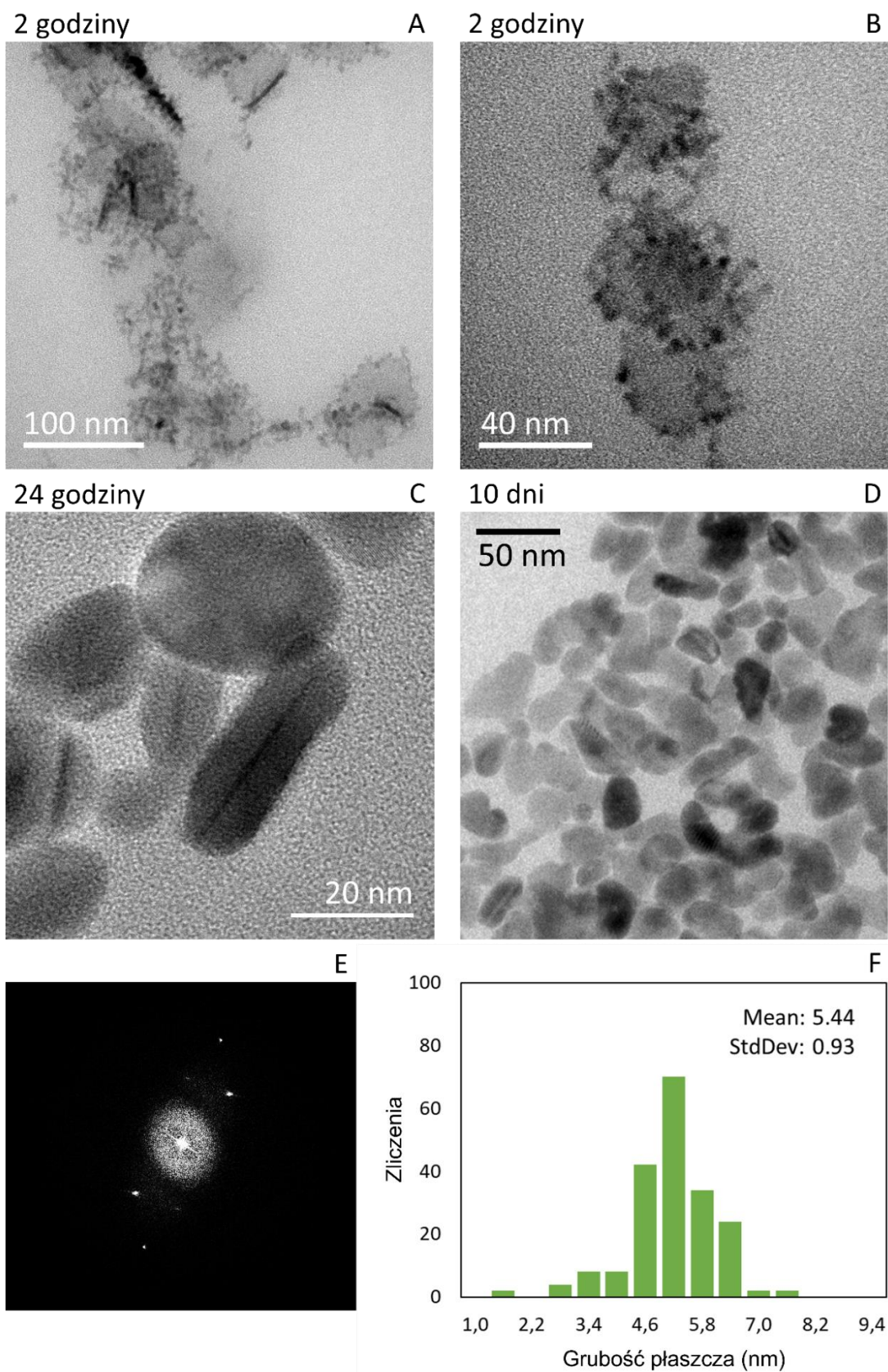


Rysunek 54. Widmo absorpcji rdzeni 2D CdSe (1) i struktur rdzeń/płaszcz CdSe/CdS zarejestrowane po reakcji CdSe z TAA i OcAm (2) oraz po dodatku $\text{Cd}(\text{OA})_2$ (3).

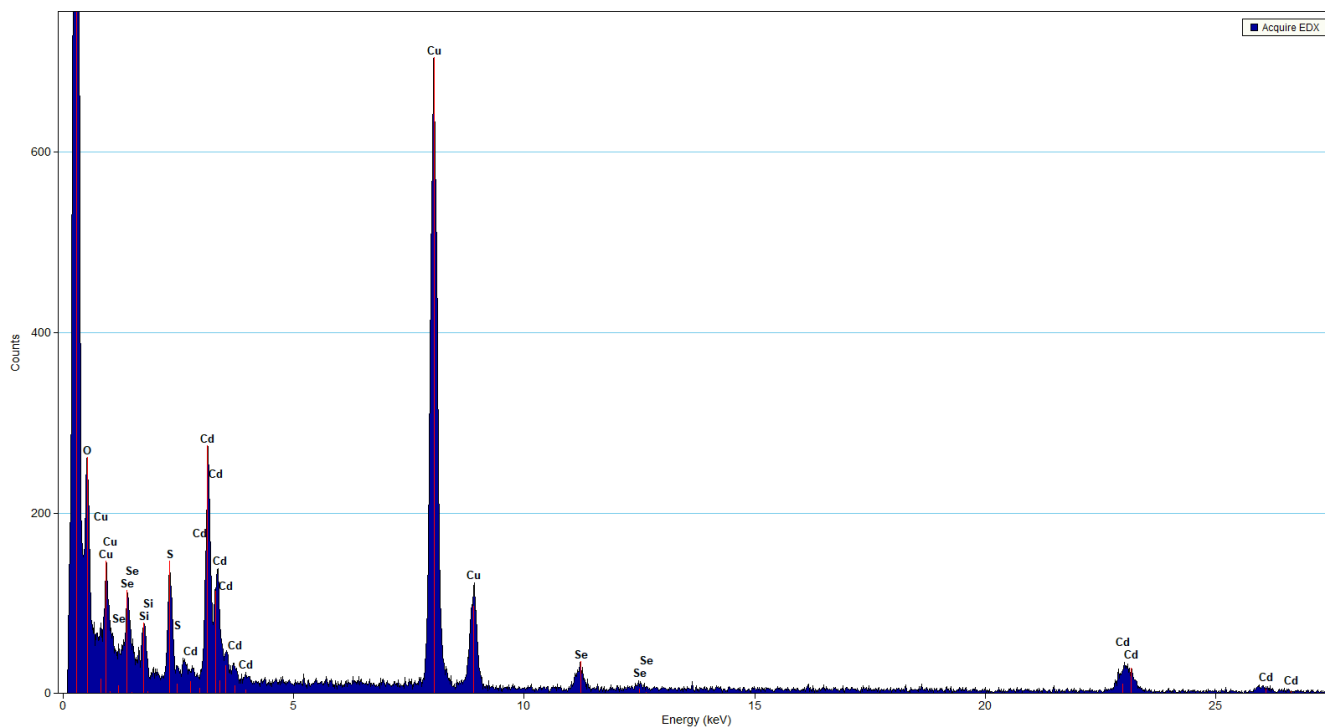


Rysunek 55. Widma absorpcji i fotoluminescencji nanopłytek rdzeń/płaszcz CdSe/CdS po 24 h reakcji.

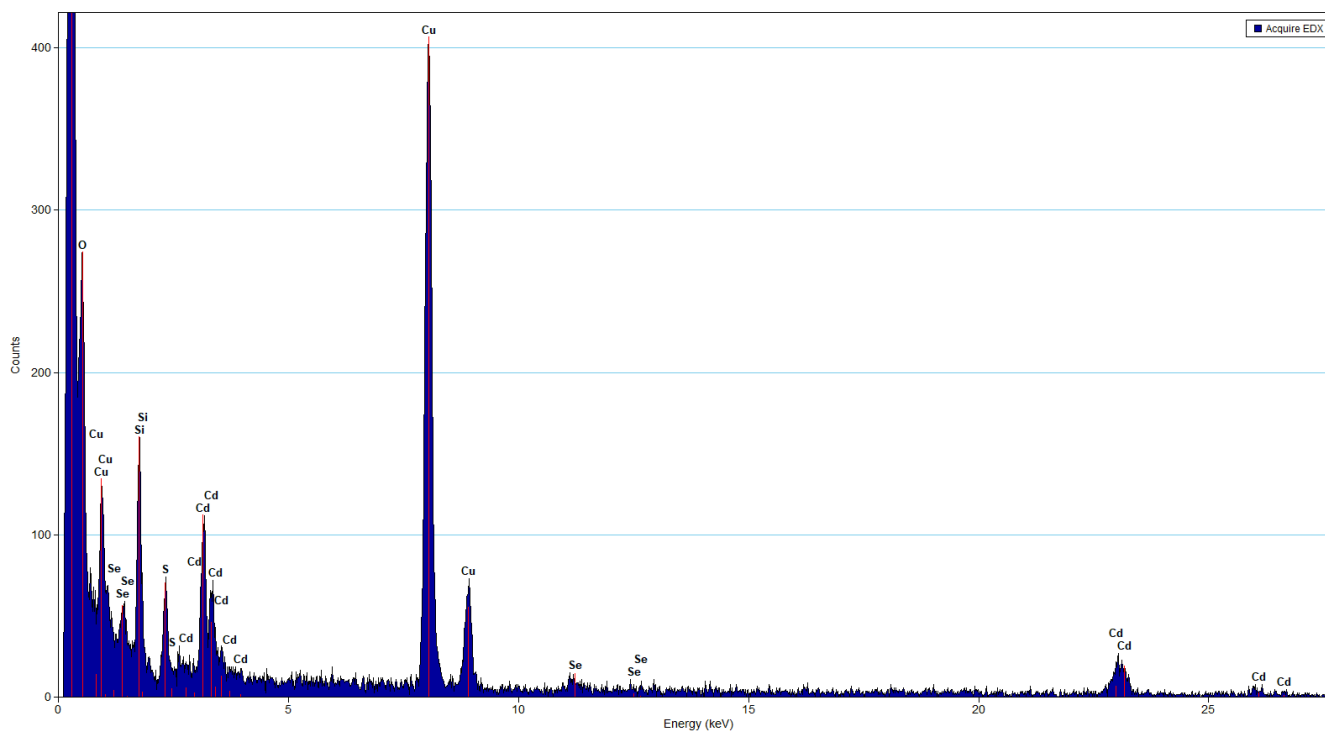
Płaszcze CdS po zakończonej reakcji miały w centrum struktury grubość średnio 19 monowarstw (z obu stron rdzeni), która zmniejszała się przy krawędziach, jak wywnioskowano z analizy zdjęć TEM (Rysunek 56). Dystrybucję grubości (Rysunek 56 (F)) uzyskano poprzez zmierzenie odległości pomiędzy krawędziami nanokryształu i granicą rdzeń/płaszcz w kierunku prostopadłym do płaszczyzny rdzeni. Każdy nanokryształ został zmierzony w kilku punktach o różnych odległościach od środka płaszczyzny. Pomiar przeprowadzono dla nanopłytek leżących na boku, dla których wyraźnie zaznaczają się granice między CdSe i CdS – przykład takich struktur przedstawia Rysunek 56C. Aby oszacować ilość monowarstw wchodzących w skład płaszcza, zmierzona grubość w nm została podzielona przez stałą sieciową CdS w strukturze blendy cynkowej – 0,29 nm na warstwę CdS. Na podstawie badań Ydava i współpracowników [124] grubość warstwy płaszczy CdS w analogicznych strukturach (nanopłytki CdSe/CdS) wynosi $\sim 0,27$ nm, więc zastosowane szacowanie jest poprawne z dokładnością do 1 ML. Najgrubsze zmierzone płaszcze miały ponad 7 nm (24 ML).



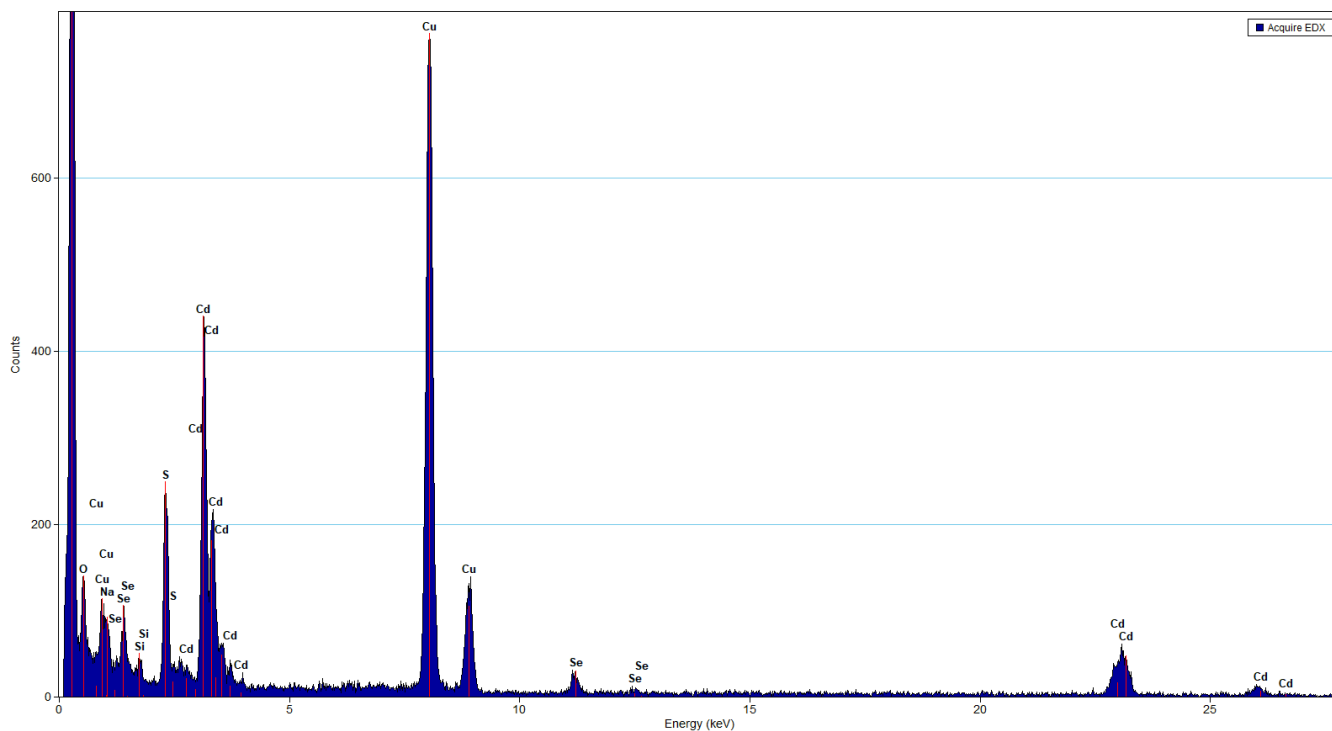
Rysunek 56. Obrazy TEM nanopłytek rdzeń/płaszcz CdSe/CdS po (A-B) 2 h, (C) 24 h i (D) 10 dniach wzrostu płaszczu. (E) Szybka transformata Fouriera NPL o widocznej strukturze krystalicznej ze zdjęcia (C). (F) Dystrybucja grubości płaszczu po 24 h wzrostu.



Rysunek 57. Widmo EDX nanopłytek rdzeń/płaszcz CdSe/CdS po 2 h wzrostu płaszczu. Pierwszy pik od lewej wychodzący poza skalę pochodzi od węgla (skalę dobrano dla dobrej widoczności znaczących pików).



Rysunek 58. Widmo EDX nanopłytek rdzeń/płaszcz CdSe/CdS po 24 h wzrostu płaszczu. Pierwszy pik od lewej wychodzący poza skalę pochodzi od węgla.



Rysunek 59. Widmo EDX nanopłytek rdzeń/płaszcz CdSe/CdS po 10 dniach wzrostu płaszcza. Pierwszy pik od lewej wychodzący poza skalę pochodzi od węgla.

Zdjęcia TEM próbek na różnych etapach reakcji pokazują w jaki sposób płaszcz wzrasta na rdzeniach CdSe. Najpierw na powierzchni rdzeni pojawiają się zarodki (Rysunek 56A-B, 2 h reakcji), które w miarę wzrostu łączą się w bardziej jednorodną warstwę (Rysunek 56C, 24 h reakcji). Rdzenie są wciąż widoczne w postaci ciemnej linii pośrodku nanokryształów w widoku z boku. Nie obserwuje się zakrzywień i zagięć rdzeni, tak jak dla struktur bez płaszcza. Kształt opłaszczonych NPL zmienił się z prostokątnego na bardziej owalny w wyniku nadtrawienia krawędzi, a w szczególności naroży cienkich płytek CdSe. Wzory dyfrakcyjne (Rysunek 56E) zostały uzyskane za pomocą szybkiej transformaty Fouriera (FFT) z sekcji zdjęć TEM z widoczną strukturą krystaliczną. Odcinki zmierzone w przestrzeni odwrotnej pozwoliły obliczyć odległości d_{hkl} , które wyniosły 0,33 nm i 0,21 nm dla struktur rdzeń/płaszcz. $d_{hkl} = 0,33$ nm może być przypisane płaszczyźnie (111) w strukturze blendy cynkowej dla CdSe (w rdzeniach) lub płaszczyźnie (111) w strukturze blendy cynkowej dla CdS (w płaszczech). Płaszczyzna (202) w strukturze CdS może być natomiast skorelowana z odległością 0,21 nm. Nie zaobserwowano pojawienia się żadnych dodatkowych refleksów w obrazie FFT, ani zmian odległości 0,33 nm pomiędzy nanokryształami przed i po wzroście płaszcza, więc wydaje się, że napięcia sieci krystalicznej nie uległy modyfikacji. Niedopasowanie stałych sieciowych CdSe i CdS wynosi około 4% [125], co pozwala na homogeniczny wzrost grubego płaszcza o

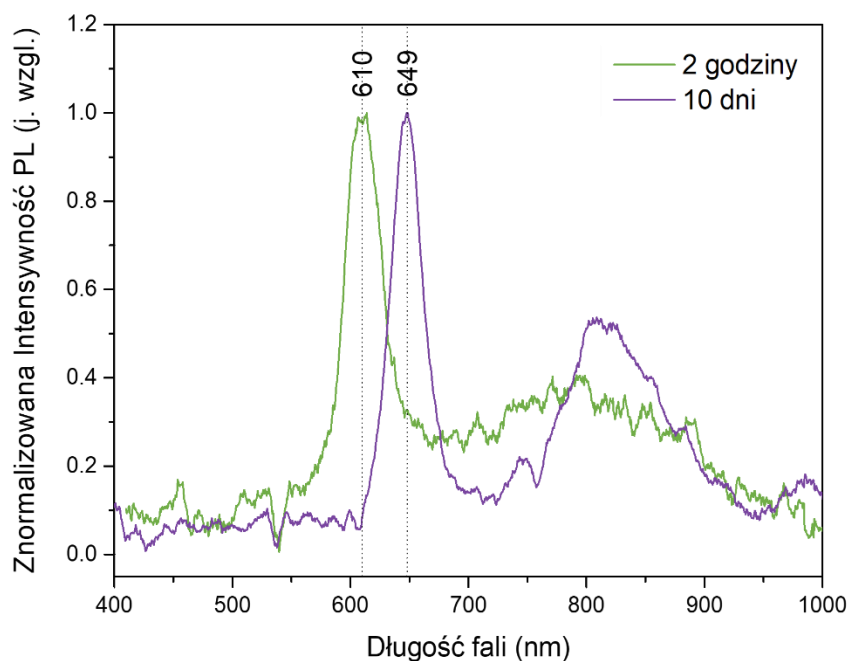
dobrze określonej strukturze krystalicznej. Na obrazach TEM nie widać także przejawów napięcia sieci w postaci zagięć lub skręceń nanokryształów. Dla porównania, w przypadku większego niedopasowania sieciowego materiałów – wzrostu płaszcz ZnS na CdSe – grupa Saidzhonova zademonstrowała zawijanie się płytek rdzeń/płaszcz [125].

W trakcie analizy TEM zarejestrowano również widma EDX. Obecność pików zidentyfikowanych jako Cd, Se i S na wszystkich etapach reakcji (2h, 24 h i 10 dni) potwierdza, że zaobserwowane nanokryształy rzeczywiście mają strukturę CdSe/CdS. Rysunek 56A-B z całą pewnością zawiera zarodki CdS (jak wynika z wyraźnego pików S na EDX), a nie produkty uboczne wzrostu rdzeni w rodzaju tych obserwowanych na obrazach TEM płytek CdSe (Rysunek 43), dla których pik ten nie był zarejestrowany.

Dla płytek podgrzewanych przez 20 min podczas syntezy rdzeni, szerokie pasmo na widmie PL związane z defektami (Rysunek 53A) zniknęło całkowicie, pozostawiając czystą, pojedynczą linię emisji ekscytonowej. Nie ujawniły się również żadne pikki pochodzące od innych populacji NPL. W emisji rdzeni CdSe widoczne były dwa maksima związane z emisją ekscytonową, których nie obserwowano w absorpcji, co oznacza, że nawet dla śladowych ilości grubszych płytek może zachodzić transfer energii do niższych poziomów energetycznych z nimi związanych. Zjawisko to nie jest obserwowane po wzroście CdS. Przyczyną jest prawdopodobnie większa separacja przestrzenna nośników ładunku spowodowana dużą grubością płaszcz. Wydajność kwantowa fotoluminescencji struktur rdzeń/płaszcz wynosiła około 15%, co jest rezultatem podobnym do innych NPL z płaszczem wzrastającym w temperaturze pokojowej zademonstrowanych w literaturze (QY ~20–40%) [126], [127], [128].

Długość fali emisji dla NPL rdzeń/płaszcz przesunęła się znacząco z 460 do 649 nm, jak demonstruje Rysunek 55. Jest to równoznaczne z przesunięciem ku czerwieni o 211 nm. Jednocześnie, szerokość połówkowa emisji (PL FWHM) wzrosła z 66 do 92 meV, co może być skutkiem niejednorodnej grubości płaszcz, zarówno w obrębie jednego nanokryształu, jak i całej populacji. Ledwo zauważalna emisja przy ~460 nm jest związana z rdzeniami bez płaszcz, które mogą zostać usunięte przy większej ilości cykli mycia. Przesunięcia ku czerwieni, które dla struktur 2D są bardzo wyraźne, a także zaobserwowane tu poszerzenie FWHM, są związane ze zmianą struktury elektronowej pod wpływem narostu płaszcz CdS i delokalizacją funkcji falowej. Ponieważ efekt uwięzienia nośników jest silniejszy dla płytek 2D, niż dla kropek 0D, zmniejszenie uwięzienia, poprzez modyfikację środowiska otaczającego

kryształ (pojawienie się sieci krystalicznej CdS), powoduje dużo silniejsze zmiany w długości fali emisji (przesunięcie ku czerwieni) [124], [129], [114].



Rysunek 60. Widmo fotoluminescencji nanopłytek rdzeń/płaszcz CdSe/CdS. Płaszcz był wzniesany przez 2 h i 10 dni na rdzeniach podgrzewanych w 230°C przez 7 min (metoda HU).

W przypadku NPL z silną emisją defektową (rdzenie podgrzewane przez 7 min, Rysunek 53B) nie udało się całkowicie jej zlikwidować i pasmo defektów pozostało, choć znacznie zmniejszyło się po naroście płaszczu (Rysunek 60). Intensywność PL dla tej próbki również była mniejsza (na wykresie widocznie zwiększony jest stosunek sygnał/szum) z powodu gorszej jakości rdzeni. Wydajność kwantowa jest z pewnością mniejsza niż 5%, lecz dokładne jej określenie nie było możliwe ze względu na zbyt słaby sygnał przy pomiarze w sferze integrującej. Z widm PL można również wywnioskować, że po 2 godzinach reakcji, wzrost płaszczu nie jest zakończony. Maksimum emisji przesunęło się aż do ~649 nm po 24 godzinach, gdzie stabilizuje się i nie przesunęło się przez dalsze 9 dni. Pomiarów optycznych są zgodne z analizą TEM (Rysunek 56), z której wynika, że zarodki płaszczu tworzą się na powierzchni płytek po 2 h reakcji, a po 24 h wyraźnie widoczne są struktury z ukończonym płaszczem CdS o średniej grubości 19 ML (Rysunek 56C). Po 10 dniach reakcji (Rysunek 56D) struktury rdzeń/płaszcz wyglądają na zdjęciach TEM wciąż podobnie do reakcji 24 h, jednak ich kształt wydaje się mniej jednorodny. Oznacza to, że prowadzenie reakcji zbyt długo może

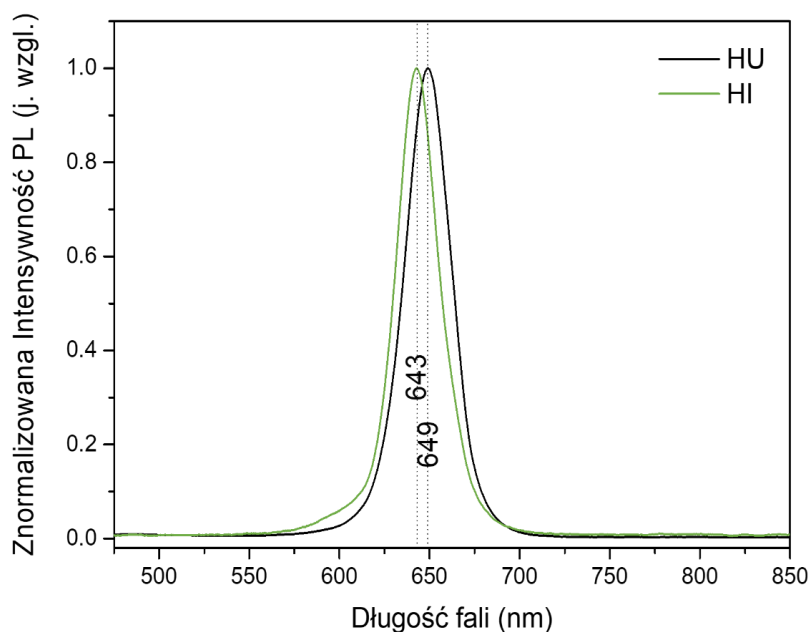
powodować częściowe rozpuszczanie się płaszczu i dyfuzję atomów. Skutkuje to gorzej określoną, mniej jednorodną grubością i większymi wariacjami w ogólnym kształcie.

Nowość zaprezentowanej procedury polega na modyfikacji składu mieszaniny reakcyjnej i dłuższym czasie syntezy w porównaniu do wcześniej opublikowanych procedur. Inną znaczącą różnicą tkwi w rodzaju użytych rdzeni NPL. Zastosowanie metody *heating up* pozwala uzyskać płytki CdSe o dobrej jakości, które charakteryzują się zwiększoną powierzchnią i bardziej izotropowym kształtem w płaszczyźnie w porównaniu do podłużnych rdzeni używanych przez grupę Mahlera [8]. Wzrost płaszczu CdS na wydłużonych rdzeniach CdSe jest ograniczony i skutkuje osiągnięciem o wiele mniejszych grubości finalnych struktur. Gruby płaszcz, porównywalny do zaprezentowanych w niniejszej pracy struktur został uzyskany przez Rossinelli'ego i współpracowników w wysokotemperaturowej syntezie [66]. Wymaga podkreślenia, że w badaniach Rosinnelli'ego również były używane rdzenie o kształcie bardziej prostokątnym niż wydłużonym. Dlatego nasuwa się wniosek, że kształt rdzeni ma duży wpływ na grubość wzrastanego na nich płaszczu.

5.3.2. Synteza płaszczu CdZnS

Wzrost płaszczu wykonano również na rdzeniach zsyntezowanych metodą *hot injection*. W tym przypadku zastosowano kombinację prekursorów cynku i kadmu w proporcji (molowej) 7:3. Reakcja również przebiegała bez zastosowania warunków inertnych, w temperaturze pokojowej przez 24 h. Chociaż podobna synteza została zaproponowana w literaturze [46], w stosunku do istniejących procedur kombinacja użytych prekursorów ($\text{TAA} + \text{Cd}(\text{Ac})_2 + \text{Zn}(\text{Ac})_2$) jest unikalna. Widma fotoluminescencji uzyskanych struktur CdSe/CdS i CdSe/CdZnS wyglądają bardzo podobnie. Zarówno maksimum PL, jak i FWHM leżą w tym samym zakresie niezależnie od użytych rdzeni. Reprezentatywne próbki rdzeni HU z płaszczem CdS i rdzeni HI z płaszczem CdZnS przedstawia Rysunek 61. Dla różnych prób parametry obu typów struktur wahają się w granicach 640-650 nm dla PL MAX i 80-95 meV dla FWHM, przy czym żaden z typów nie jest znacząco lepszy od drugiego. O ile w przypadku rdzeni różnice w widmach PL dla HU i HI były ogromne, po wzroście płaszczu, niezależnie od użytych rdzeni uzyskiwano unimodalne, wąskie pasmo luminescencji w zakresie koloru czerwonego. Pomimo znaczącej przewagi spektralnej metody HI nad HU omówionej w poprzednim rozdziale, nie jest ona utrzymana dla struktur NPL CS. Również wydajność kwantowa zielonych linii emisyjnych nanopłytek HI, sięgająca zaraz po syntezie NPL ponad 60%, po wzroście płaszczu

spadała do kilkunastu procent (8% - 17%), co jest wynikiem podobnym do HU CS. Drastyczny spadek QY jest między innymi konsekwencją niedoskonałej powierzchni struktur CS, co zostanie szerzej omówione w kolejnym rozdziale.

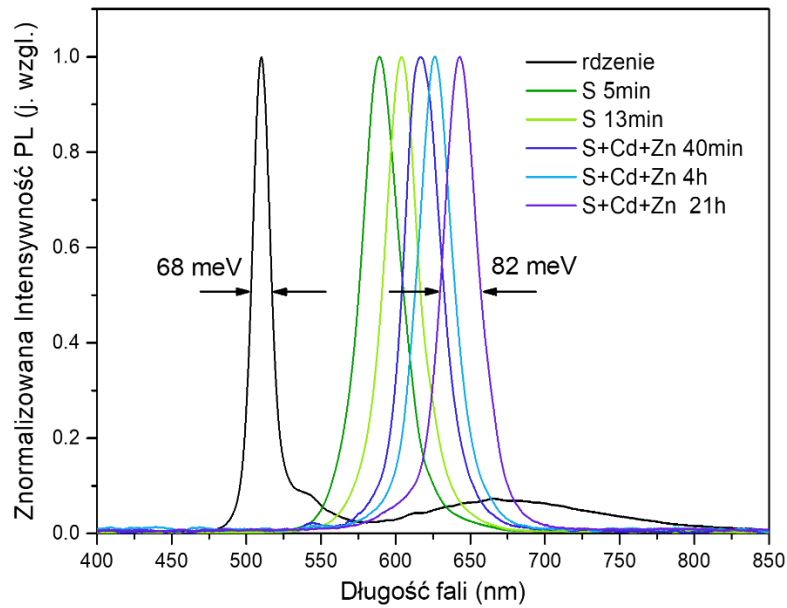


Rysunek 61. Widma fotoluminescencji nanopłytek rdzeń/płaszcz uzyskanych metodą HU (CdSe/CdS) oraz HI (CdSe/CdZnS).

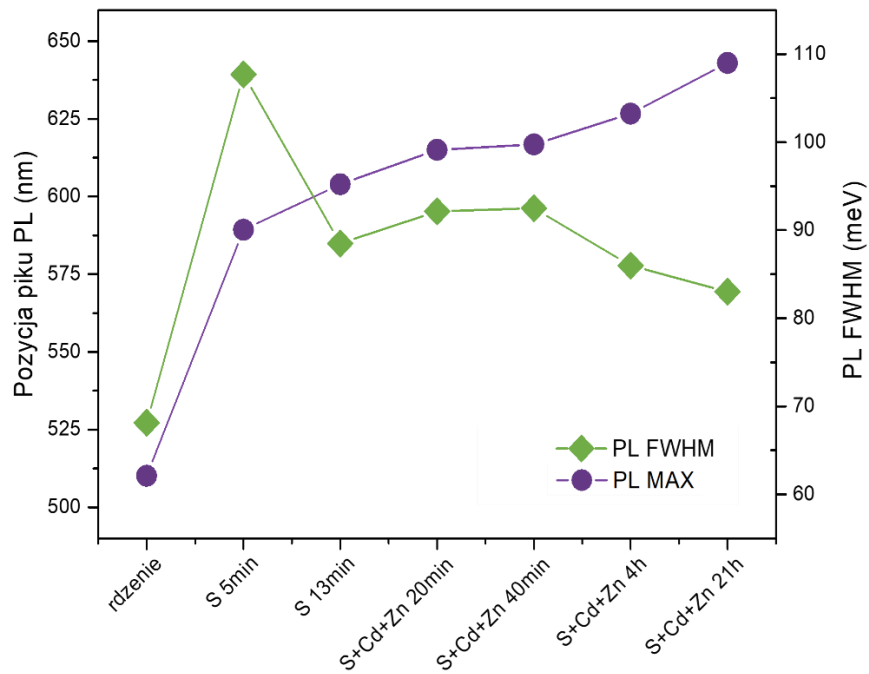
Dla próbki CdSe/CdZnS przeprowadzono szczegółowy monitoring reakcji wzrostu płaszczu (Rysunek 62). Widma PL zmierzono po dodaniu prekursora siarki TAA z OcAm (S 5 min, S 13 min) oraz po dodaniu prekursorów kationów w formie octanów (S+Cd+Zn) po 40 minutach, 4 i 21 godzinach. Użyte w procesie rdzenie CdSe oprócz emisji ekscytonowej mają pasmo defektów przy dłuższych długościach fal. Udało się całkowicie je zlikwidować dzięki zabezpieczeniu powierzchni płaszczem, jak widać na kolejnych widmach.

Położenie maksimum fotoluminescencji natychmiast po reakcji powierzchni NPL z siarką przesuwa się z 590 do 643 nm, gdzie zatrzymuje się po upływie 21 godzin. Ostatnie widmo z serii wykazuje lekką asymetrię. Szerokość połówkowa utrzymuje się poniżej 93 meV dla wszystkich próbek z wyjątkiem pierwszego dodatku siarki. Można więc otrzymać struktury CS o dobrej jakości optycznej emitujące w zakresie 590 – 650 nm sterując czasem reakcji (szczegółowe parametry optyczne podsumowuje Rysunek 63). Wydłużenie czasu procesu (względem syntez proponowanych w literaturze) pozwala nie tylko na uzyskanie grubszych

płatczy (ciągłe przesuwanie PL MAX świadczy o narastaniu kolejnych warstw płatczy), ale na obniżenie wartości FWHM w stosunku do krótszych syntez do 82 meV, co jest wynikiem



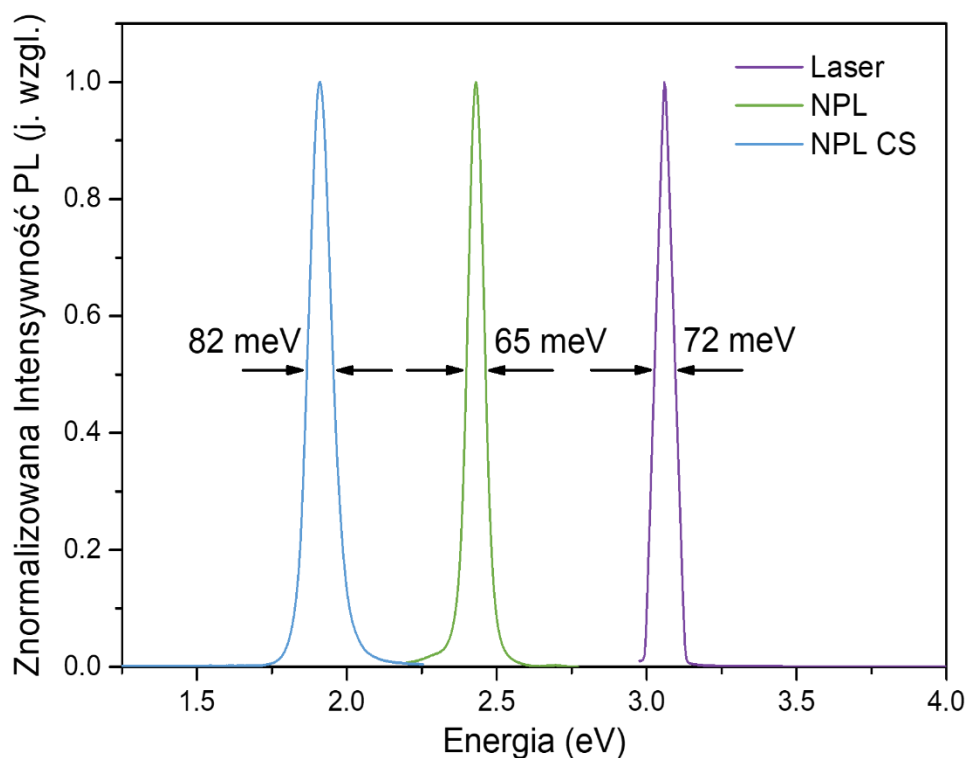
Rysunek 62. Widma fotoluminescencji na różnych etapach wzrostu płatczy CdZnS.



Rysunek 63. Parametry optyczne NPL CS na różnych etapach wzrostu płatczy.

tylko nieznacznie większym niż 68 meV dla rdzeni. Szerokości połówkowe poniżej 100 meV mogą być uznane za bardzo wąskie linie emisyjne. Dla przykładu niebieski laser 405 nm (CNI)

używany do wzbudzenia kropek ma FWHM = 72 meV (Rysunek 64), czyli niewiele mniej niż typowe NPL rdzeń/płaszcz i niewiele więcej niż NPL CdSe.



Rysunek 64. Porównanie widm lasera, nanopłytek i nanopłytek rdzeń/płaszcz.

Warto podkreślić, że zaprezentowana tu procedura wzrostu płaszczy (zarówno CdS jak i CdZnS) jest bardzo prostą reakcją prowadzoną w fiolkach pozostawionych na noc w temperaturze pokojowej. Nie wymaga specjalnego sprzętu, jak linia Schlenka i może być łatwo przeskalowana. W świecie nanokryształów koloidalnych tak proste rozwiązania dla wzrostu płaszczy są rzadko spotykane i kontrastują ze skomplikowanymi technikami „warstwa po warstwie” lub „powolnego podawania prekursorów”, które wymagają stałego nadzoru i wielu dodatkowych czynności. Pomimo iż istnieje spore pole do poprawy, zwłaszcza w kwestii wydajności kwantowej, ogólnie rzecz biorąc parametry uzyskanych kropek, w szczególności czysta, wąska linia emisyjna, są zadawalające. Synteza na pewno warta jest dalszych badań i rozwoju, ze względu na prostotę rozwiązania i duży potencjał produkcyjny.

5.4. Wnioski

- Opracowana procedura pozwala na uzyskanie heterostruktur o dwuwymiarowym, cienkim rdzeniu i grubym płaszczu do 24 monowarstw. Może być stosowana do rdzeni NPL CdSe zsyntezowanych metodą HI lub HU o grubości 3,5 lub 4,5 ML. Opisane reakcje obejmują wzrost płaszczu CdS i CdZnS.
- Pod wpływem wzrostu płaszczu emisja nanostruktur 2D przesuwa się do zakresu 640-650 nm co odpowiada kolorowi czerwonemu.
- Wzrost płaszczu na próbkach o dominującej grubości 3,5 ML powoduje tłumienie emisji z drugiego pasma odpowiadającego kolejnej populacji 4,5 ML obecnej w śladowych ilościach (wnioskując z widm ABS proporcjonalnych do stężenia). Innymi słowy bimodalna emisja ekscytonowa po naroście płaszczu przechodzi w unimodalną.
- Dla NPL z obecnymi w widmie PL pasmami defektów udaje się zlikwidować je zupełnie dzięki syntezie płaszczu, pod warunkiem, że dla rdzeni intensywność pasma defektowego nie dominuje nad emisją ekscytonową. W tym drugim przypadku pasmo defektów można stłumić, ale nie całkowicie.
- Synteza płaszczu wydłużona do 24 h daje poprawę w stosunku do krótszych czasów reakcji, jak wynika z analizy TEM i PL. Powolny i stopniowy wzrost płaszczu w temperaturze pokojowej pozwala uzyskać NPL CS o dobrze określonej strukturze krystalicznej (czyste obrazy FFT) i unimodalnych, wąskich liniach emisyjnych o FWHM porównywalnych z typowymi diodami laserującymi.
- Dla różnych czasów reakcji płaszcz CdZnS można otrzymać ciągłą przestrajalność w zakresie długości fali 590 – 650 nm. Wynikiem są struktury CS o dobrej jakości optycznej i wąskim widmie bez pasma defektów.
- Jedynym parametrem optycznym wymagającym poprawy w opisywanych strukturach jest wydajność kwantowa na poziomie kilkunastu procent.
- Zademonstrowana synteza jest wyjątkowo prosta i polega na wymieszaniu składników w atmosferze powietrza i pozostawieniu reakcji na noc w temperaturze pokojowej. Nie wymaga specjalnej aparatury i ma duży potencjał w kontekście skalowania syntezy i produkcji nanostruktur.

6.

Wpływ modyfikacji post-syntetycznych na wydajność kwantową nanopłytek CdSe/CdZnS typu rdzeń/płaszcz

6.1. Wprowadzenie

Jednym z parametrów pozwalających ocenić jakość nanokryształów koloidalnych oraz decydującym o możliwości zastosowania ich w różnego typu urządzeniach jest wydajność kwantowa (QY). Przedstawione w poprzednim rozdziale struktury rdzeń/płaszcz, wykazywały stosunkowo niskie QY (do 15% dla oczyszczonych NPL). W ramach badań opisanych w bieżącym rozdziale NPL CS zostały poddane szeregowi modyfikacji, z których wybrane pozwoliły na wzrost QY nawet do 40%. Szczegółowo przestudiowano i opisano wpływ wygrzewania oraz oczyszczania na właściwości optyczne NPL CS. W ramach modyfikacji oczyszczania zastosowano dodatki wybranych ligandów i związków cynku na różnych etapach procesu. Przetestowano między innymi związki z grupy kwasów karboksylowych i amin. Zaproponowano również chromatografię kolumnową jako alternatywną (względem wytrącania) metodę oczyszczania NPL, która okazała się szczególnie użyteczna w kontekście rozdzielania różnych produktów ubocznych reakcji wzrostu płaszcza.

Wyniki badań opierają się na pomiarach wydajności kwantowej, widmach fotoluminescencji i absorpcyjnej spektroskopii Fourierowskiej w podczerwieni.

6.2. Procedury eksperymentalne

6.2.1. Synteza prekursorów kadmu i cynku

Oleinian kadmu ($\text{Cd}(\text{OA})_2$) 0,4 mmol/ml przygotowano jak w rozdziale 3.2.1.

Oleinian cynku ($\text{Zn}(\text{OA})_2$) 0,5 mmol/ml: w kolbie zmieszano 1467,8 mg (12,56 mmol) octanu cynku ($\text{Zn}(\text{Ac})_2$), 12,48 ml (31,25 mmol) oktadekenu (ODE) i 5,68 ml (34,17 mmol) kwasu oleinowego (OA). Mieszaninę odgazowano przez 30 min, a następnie podgrzano do 200°C w atmosferze argonu przez 10 min. Podczas chłodzenia do kolby powoli kroplami dodano 5,92 ml (29,18 mmol) oleiloaminy (OAm) w celu stabilizacji roztworu i uzyskania jednorodnej płynnej konsystencji (bez dodatku (OAm następuje rozwarstwienie i wytrącenie białego osadu). Roztwór ponownie odgazowano w 120°C przez 20 min. Prekursor przechowywano w komorze rękawicowej.

6.2.2. Synteza nanopłytek

NPL przygotowano według procedur opisanych w rozdziałach 4.2.3 oraz 5.2.4

6.2.3. Wyrzewanie nanopłytek (WY)

1,5 ml roztworu koloidalnego umytych NPL core/shell wymieszano z 5 ml (11,45 mmol) trioktyloaminy (TOA) i 0,9 ml (0,36 mmol) $\text{Cd}(\text{OA})_2$ 0,4 mmol/ml w kolbie trójszyjnej. Mieszaninę odgazowano w temperaturze 70°C przez 30 min. Następnie podgrzewano ją w atmosferze argonu w 300°C przez 30 min. NPL oczyszczono metodą WS (zobacz niżej).

6.2.4. Oczyszczanie nanopłytek za pomocą chromatografii kolumnowej (CK)

Do przeprowadzenia chromatografii w roli złoża użyto Bio-Beads S-X1 z diwinylobenzenu styrenu o rozmiarze ziaren 40–80 μm . Bio-Beads wymieszano z toluenem w stosunku wagowym 1:6,5 (7,5 ml toluenu na 1g Bio-Beads). Pozostawiono mieszaninę na kilka godzin, aż wszystkie pory złoża zostaną zwilżone rozpuszczalnikiem. Rozcieńczono żel dodając toluenu w stosunku objętościowym 1:1 i powoli napełniono ustawioną pionowo szklaną kolumnę chromatograficzną żelem, wypuszczając nadmiar rozpuszczalnika w trakcie procesu dolnym zaworem.

Roztwór reakcyjny NPL core/shell nalano do górnej części kolumny i monitorowano frakcje po przejściu przez kolumnę za pomocą widm PL. Od góry uzupełniano utraconą objętość toluenu. Zbierano frakcje do eppendorfek po ~0,5 ml.

6.2.5. *Wytrącanie standardowe (WS)*

Do mieszaniny reakcyjnej dodano małą ilość etanolu w stosunku objętościowym 5:1. Całość odwirowano przez 5 min w wirówce przy prędkości obrotów 6000 rpm (4430 rcf). Supernatant odrzucono, osad rozpuszczono w heksanie redukując objętość w stosunku do mieszaniny reakcyjnej o połowę. Przykładowe objętości: 1 ml mieszaniny reakcyjnej, 0,2 ml etanolu, rozpuszczone w 0,5 ml heksanu.

6.2.6. *Modyfikacje procesu oczyszczania nanopłytek za pomocą ligandów i związków kationów (AX, BX, AXBX)*

Mieszaninę reakcyjną (MR) nanopłytek core/shell podzielono na próbki o objętości 1 ml. Następnie dodawano do nich ligandy lub ligandy i związki kationów w różnych momentach procesu oczyszczania. Użyte ligandy: kwas oleinowy (OA), kwas nonanowy (NA), oktyloamina (OcAm), oleiloamina (OlAm), trioktyloamina (TOA). Użyte związki kationów: octan cynku ($Zn(Ac)_2$), oleinian cynku ($Zn(OA)_2$).

Dla serii próbek AX (dodatki przed wytrącaniem) dodawano 1/20 objętości (50 μ l do 1 ml MR) ligandów (OA, NA, OcAm, OlAm, TOA) i 1/40 objętości (25 μ l do 1 ml MR) związków kationów ($Zn(Ac)_2$, $Zn(OA)_2$) w różnych kombinacjach (szczegóły – Tabela 11). Próbki podgrzewano w 50°C na płycie grzejnej przez 2 godziny. Następnie wszystkie próbki wytrącano metodą WS, dyspergowano w heksanie i wykonywano pomiary QY, PL, FTIR. Do pomiarów QY i PL próbki dodatkowo rozcieńczano w heksanie.

Dla serii próbek BX (dodatki po wytrącaniu) najpierw przeprowadzono oczyszczanie WS i do zatężonych próbek w objętości 0,5 ml dodawano 1/10 objętości (50 μ l do 0,5 ml umytych NPL) ligandów (OA, NA, OcAm, OlAm, TOA) i 1/20 objętości (25 μ l do 0,5 ml umytych NPL) związków kationów ($Zn(Ac)_2$, $Zn(OA)_2$) w różnych kombinacjach (szczegóły – Tabela 12). Stosunek ligandów i związków do kropek kwantowych był zachowany jak poprzednio (AX), jedynie objętości różniły się dla umytych i nieumytych NPL. Pomiary QY, PL, FTIR wykonano jak wyżej (AX). Pomiary QY, PL powtórzono po 11 dniach.

Dla serii próbek AXBX (dodatki przed i po wytrącaniu) dodawano do mieszaniny reakcyjnej 1/20 objętości (50 μ l do 1 ml MR) ligandów z grupy amin (OcAm, OlAm, TOA). Próbki podgrzewano w 50°C przez 2 godziny. Następnie wykonano mycie WS. Pomyciu dodawano $Zn(Ac)_2$ w ilości 1/20 objętości (25 μ l do 0,5 ml umytych NPL) oraz NA w ilości 1/10 objętości (50 μ l do 0,5 ml umytych NPL). Wykonano pomiary QY i PL.

6.3. Wyniki i dyskusja

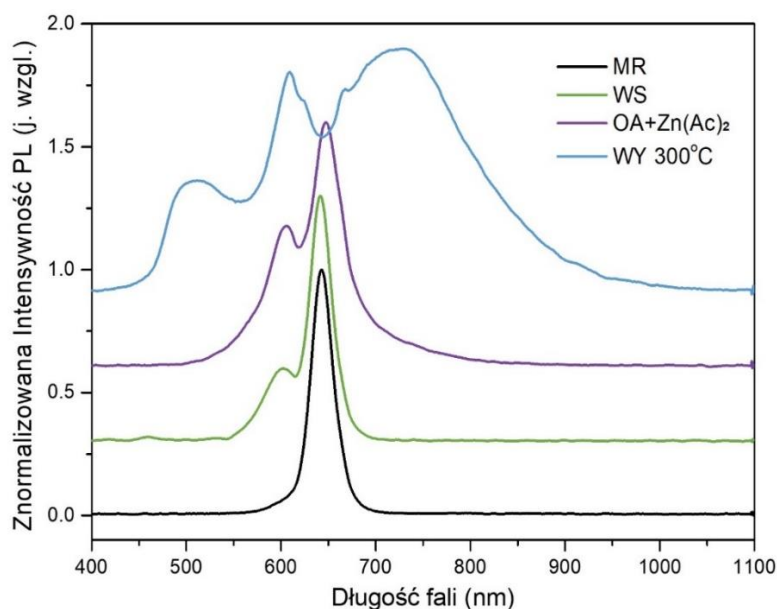
6.3.1. Wygrzewanie i oczyszczanie nanopłytek za pomocą chromatografii kolumnowej

Dla opisanej w poprzednim rozdziale procedury nanoszenia płaszcza na nanopłytki zauważono spadek wydajności kwantowej w ostatnim kroku syntezy – podczas oczyszczania. Standardowe postępowanie obejmuje dodanie małej ilości czynnika strącającego (w tym przypadku alkoholu) do mieszaniny reakcyjnej, a następnie jej odwirowanie. Wytrącone nanokryształy można następnie oddzielić od nieprzereagowanych substratów, które pozostają w supernatancie. Ponieważ synteza płaszczy odbywa się w temperaturze pokojowej, NPL muszą być wytrącone w celu zahamowania dalszych reakcji. W poprzednich rozdziałach metodę tę stosowano również do rdzeni NPL.

Jak wspomniano wcześniej, otrzymywane struktury rdzeń/płaszcz miały wydajność kwantową (QY) na poziomie $\sim 15\%$, jednak po oczyszczaniu wartość ta spadała do kilku procent. Jedną z głównych przyczyn niskiej wydajności kwantowej mogą być defekty w strukturze krystalicznej, zarówno wewnątrz kryształu, jak i na jego powierzchni. Biorąc pod uwagę grubość płaszczy oraz temperaturę procesu oczyszczania, można raczej odrzucić przearanżowanie sieci krystalicznej wewnątrz kryształu i podejrzewać zmiany na jego powierzchni podczas mycia za przyczynę spadków QY. Niemniej wyjściowa wydajność 15% może wskazywać zarówno na defekty wewnątrz jak i na powierzchni struktury.

W literaturze można znaleźć przykłady pozytywnego wpływu wygrzewania na fotoluminescencję i strukturę krystaliczną kropek i płytek kwantowych [122], [130]. Dla NPL oczyszczonych standardową metodą (WS) podjęto próbę podobnej modyfikacji post-syntetycznej poprzez wygrzewanie w wysokiej temperaturze. Proces prowadzono w 300°C w obecności trioktyloaminy (TOA) i oleinianu kadmu ($\text{Cd}(\text{OA})_2$). Do drugiej próbki dodano kwas oleinowy i octan cynku, aby lepiej zabezpieczyć powierzchnię NC. Obie próbki porównano z próbką referencyjną po myciu (WS) i NPL nieumytymi – mieszaniną reakcyjną (MR). Widma fotoluminescencji dla opisanych czterech próbek przedstawia Rysunek 65. Początkowo wąskie, unimodalne widmo MR o maksimum przy ~ 650 nm po wytrąceniu zamienia się w rozkład bimodalny o niższej intensywności (dla czytelności pokazane widma są znormalizowane pod względem intensywności). Właściwości optycznych nie poprawia dodatek $\text{OA} + \text{Zn}(\text{Ac})_2$ – fotoluminescencja wygląda bardzo podobnie do MR. Próbka po wygrzaniu prezentuje się najgorzej: szerokie widmo rozciągające się od 500 do 900 nm, zupełnie niepodobne do charakterystycznego dla struktur 2D wąskiego, pojedynczego piku. Wydajności kwantowej dla

żadnej z próbek oprócz MR nie udało się zmierzyć ze względu na niską intensywność i słaby sygnał w sferze integrującej. Proces wygrzewania powtórzono na innej próbce nanopłytek core/shell, która po WS miała pojedyncze pasmo PL przy ~650 nm. W tym przypadku fotoluminescencja zanikła całkowicie.

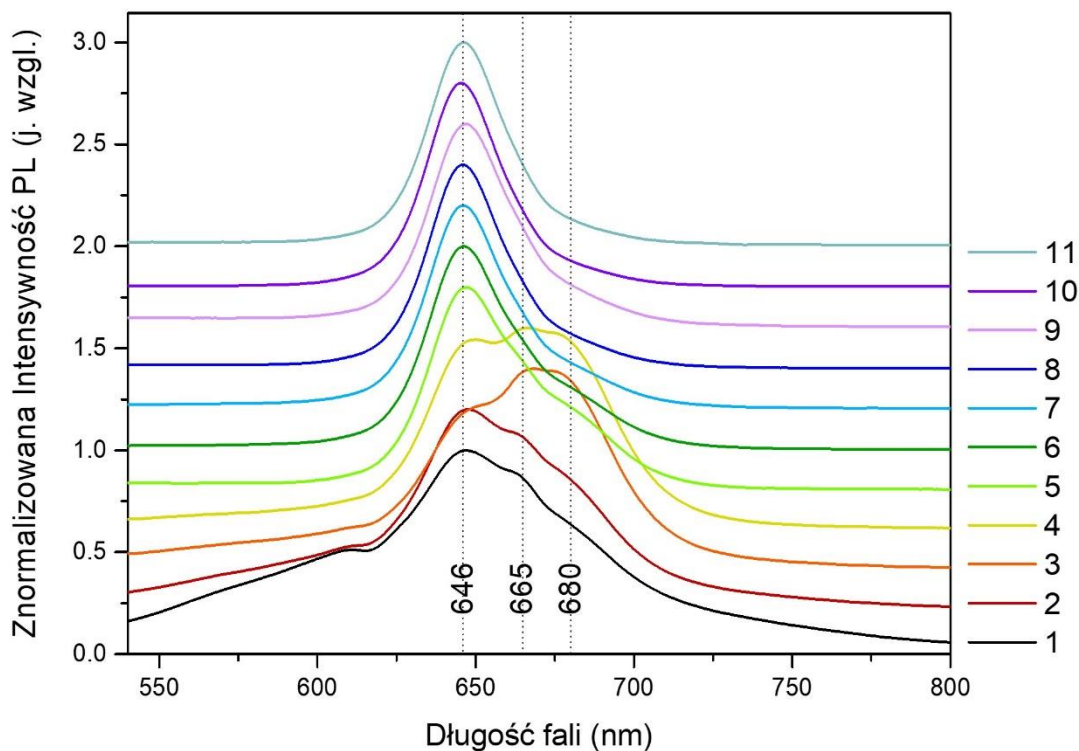


Rysunek 65. Widma fotoluminescencji mieszaniny reakcyjnej (MR), próbki wytrąconej standardową metodą (WS), próbki po dodatku kwasu oleinowego i octanu cynku (OA+Zn(Ac)₂) oraz próbki wygrzewanej w 300°C (WY 300°C).

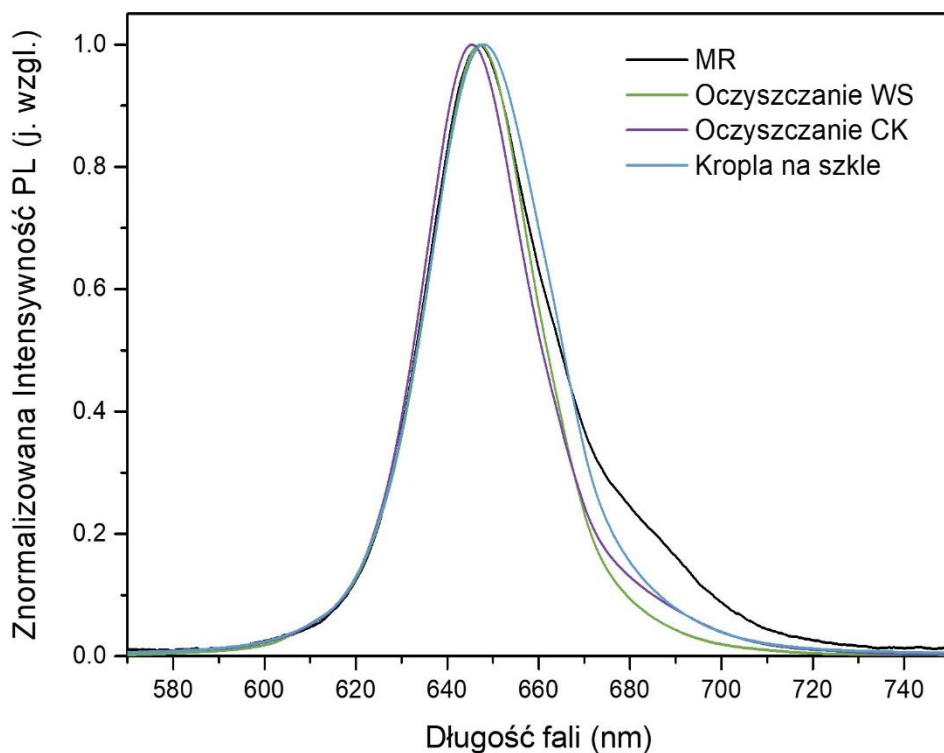
Z powyższego eksperymentu płynię kilka wniosków. Po pierwsze, proces oczyszczania WS nie jest powtarzalny (daje różne rezultaty dla różnych próbek – rozkład unimodalny lub bimodalny). Po drugie proces wygrzewania również nie jest powtarzalny. Po trzecie, dla tego typu NPL CS wygrzewanie w podanych warunkach nie daje pozytywnych efektów i skutkuje zniszczeniem struktur.

Ponieważ WS dawało złe rezultaty (niepowtarzalność, obniżenie QY, poszerzenie PL) wypróbowano inną metodę oczyszczania: chromatografię kolumnową. Zastosowana kolumna była szklana i „wolno stojąca”, dlatego łatwo można było obserwować podróż NPL w dół złoża, oświetlając je lampą UV. Początkowo wąski pasek rozszerzył się lekko podczas przesuwania w dół kolumny. Do eppendorfek zbierano roztwory i następnie mierzono widma PL. W początkowej fazie przez kolumnę przewędrowały najmniejsze cząsteczki: nieprzereagowane substraty i produkty uboczne w postaci związków chemicznych. Serię kolejnych frakcji przedstawia Rysunek 66. NPL są obecne we wszystkich frakcjach (pasmo 646 nm), ale widma

znacząco różnią się od siebie. Na początku procesu (frakcje 1-2) sporą część stanowią struktury o szerokim widmie i wielu pikach. Mogą to być różniące się rozmiarem NPL lub kropki kwantowe powstałe jako produkty uboczne reakcji. Widać, że „ogon” na widmie MR (Rysunek 67) nie jest integralną częścią wszystkich płytek i można go oddzielić. Frakcje 2-3 zawierają więcej struktur o emisji w okolicy 680 nm. Frakcje 5-6 to w większości płytki z delikatnym „ogonem”, natomiast od frakcji 7 aż do 11 widmo staje się wąskie i unimodalne. Frakcje 1-6 można odrzucić i otrzymać w ten sposób produkt lepszej jakości. Rysunek 67 oraz Tabela 8 zawierają porównanie NPL CS oczyszczonych różnymi metodami. Obie metody oczyszczania – wytrącanie (WS) i kolumna (CK) są porównywalne. Widmo zawężało się w stosunku do nieumytych NC (MR) – FWHM obniżyło się z 32 na 29 nm, zminimalizowany został „ogon” – tutaj efekt jest nieznacznie lepszy dla WS. Chromatografia przesunęła maksimum PL nieznacznie w lewo – podczas procesu razem z produktami ubocznymi o szerokich widmach odrzucono NPL o emisji przesuniętej bardziej ku czerwieni. NPL oczyszczone metodą WS naniesiono również na szkiełko, otrzymując jednorodną warstwę i zmierzono jej widmo. Jest ono nieznacznie przesunięte w prawo i poszerzone, ale jego kształt jest symetryczny, bez widocznego ogona. Kontrola właściwości optycznych tego typu warstw jest przydatna, ponieważ często nanokryształy zachowują się w tej postaci inaczej niż w roztworze i mogą ulegać degradacji. W kontekście potencjalnych zastosowań NPL w tuszach, filtrach czy elektroluminescencji, warstwy nabierają większego znaczenia niż sam roztwór, a wstępny wynik uzyskany dla NPL jest obiecujący, ponieważ widmo na szkle nie różni się znacznie od widma w kuwecie i nie zaobserwowano degradacji struktur. Wydajności kwantowe próbek niewiele się różnią. Obie metody oczyszczania (CK i WS) poskutkowały nieznacznym spadkiem (o 2%) w stosunku do MR dając wartość 15%. Żadna z metod oczyszczania nie okazała się pod tym względem lepsza.



Rysunek 66. Kolejne frakcje z procesu oczyszczania NPL na kolumnie chromatograficznej.

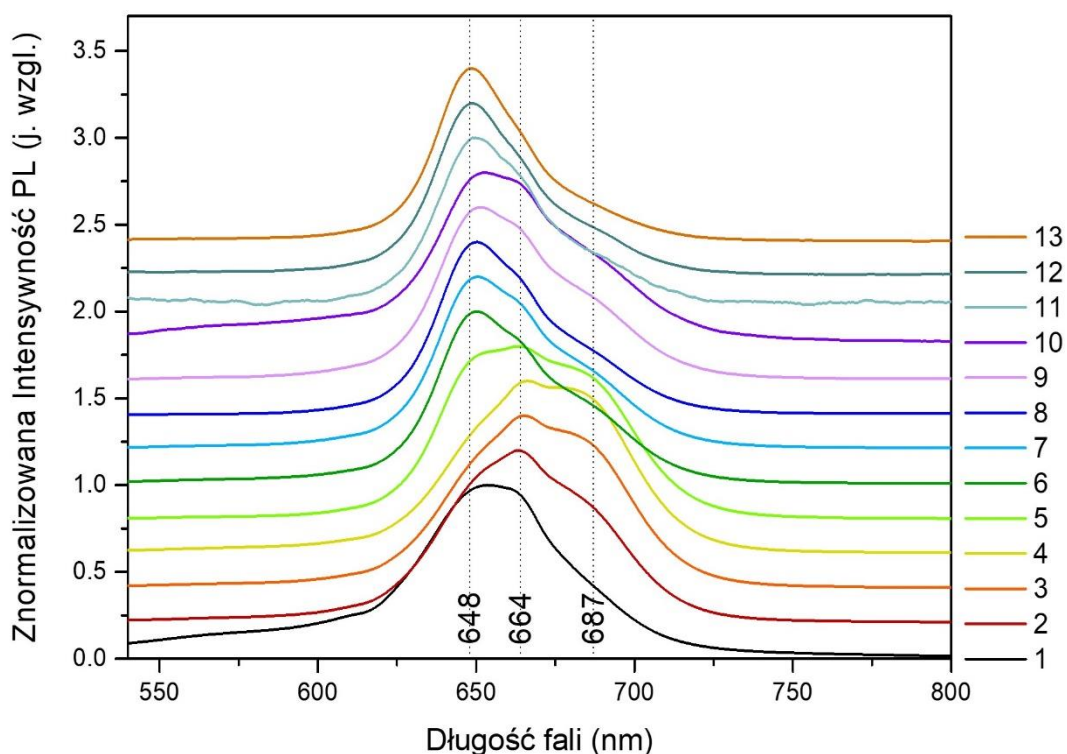


Rysunek 67. Porównanie widm fotoluminescencji próbek: MR – mieszanina reakcyjna, WS – wyrzucanie standardowe, CK – chromatografia kolumnowa oraz warstwy NPL na szkle.

Tabela 8. Porównanie parametrów fotoluminescencji próbek: MR – mieszanina reakcyjna, WS – wytrącanie standardowe, CK – chromatografia kolumnowa oraz warstwy NPL na szkle.

Próbka	PL MAX (nm)	PL FWHM (nm)	PL FWHM (meV)	QY (%)
MR	647	32	94	17
Oczyszczanie WS	647	29	84	15
Oczyszczanie CK	645	29	85	15
Kropla na szkle	648	33	96	-

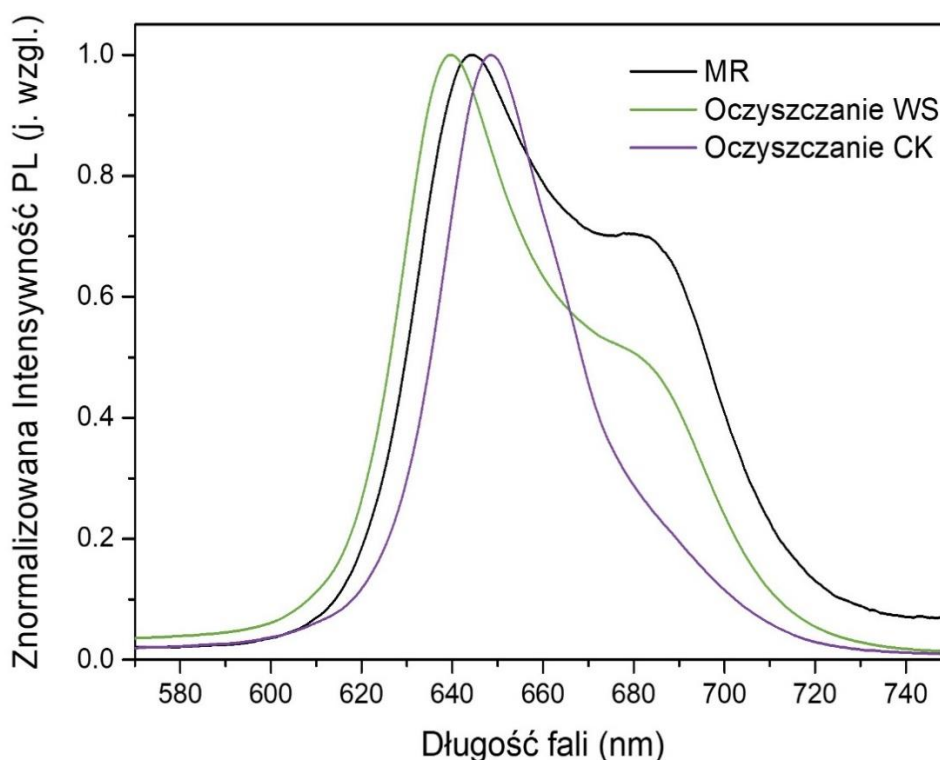
Po potwierdzeniu użyteczności chromatografii przeprowadzono proces dla „nieudanej próbki”, która już w roztworze reakcyjnym charakteryzowała się bimodalną fotoluminescencją. Eksperyment przebiegał nieco inaczej niż poprzednio. Początkowe frakcje (1-4) wydają się nie zawierać właściwych płytek, a jedynie produkty uboczne. Maksimum 648 nm jest widoczne dopiero od frakcji 5. Kolejne frakcje zawierają mieszaninę NPL i nieokreślonych produktów. Tak jak przy poprzedniej próbce, wyraźnie zaznaczają się trzy pasma: 648 nm dla płytek i dwa kolejne – 664, 687 nm – dla zanieczyszczeń (kropek kwantowych lub zdeformowanych płytek). Na końcu procesu przeważa już tylko właściwe pasmo 648 nm.



Rysunek 68. Kolejne frakcje z procesu oczyszczania NPL na kolumnie chromatograficznej – próbka bimodalna.

Tabela 9. Porównanie parametrów fotoluminescencji próbek: MR – mieszanina reakcyjna, WS – wytrącanie standardowe, CK – chromatografia kolumnowa. Próbką bimodalna.

Próbka	PL MAX (nm)	PL FWHM (nm)	PL FWHM (meV)
MR	645	66	188
Oczyszczanie WS	640	55	160
Oczyszczanie CK	648	33	97



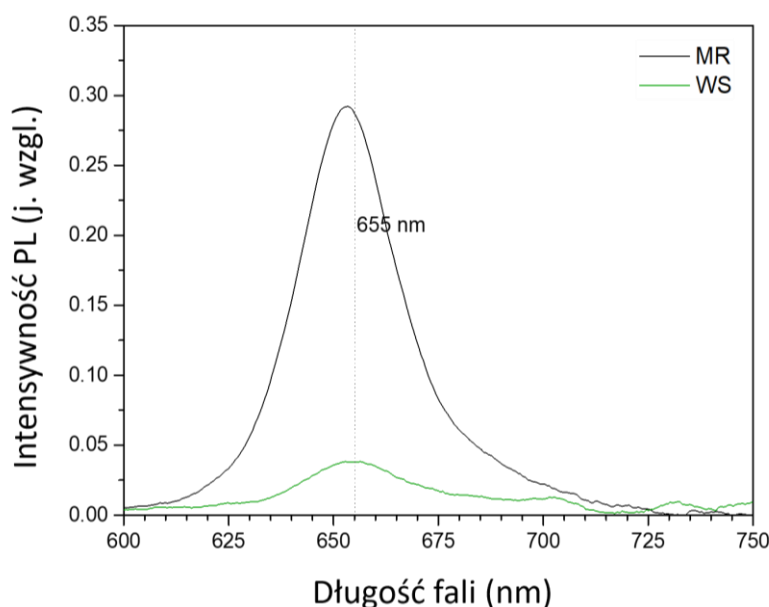
Rysunek 69. Porównanie widm fotoluminescencji próbek: MR – mieszanina reakcyjna, WS – wytrącanie standardowe, CK – chromatografia kolumnowa. Próbką bimodalna.

Rysunek 69 obrazuje efekt końcowy oczyszczania na kolumnie w porównaniu do wytrącania i próbki wyjściowej. Stosując metodę CK prawie całkowicie udało się zlikwidować bimodalność fotoluminescencji i dwukrotnie zmniejszyć szerokość połówkową. Maksimum PL tym razem przesunęło się w lewo dla WS i w prawo dla CK – oba procesy są selektywne względem rozmiaru, ale w przeciwne strony.

Na koniec warto zaznaczyć, że podczas procesu chromatografii próbki ulegają kilkukrotnemu rozcieńczeniu. Problem ten można obejść odparowując rozpuszczalnik po procesie.

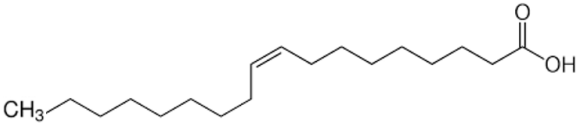
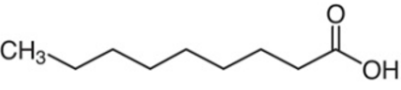
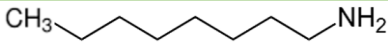
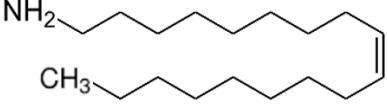
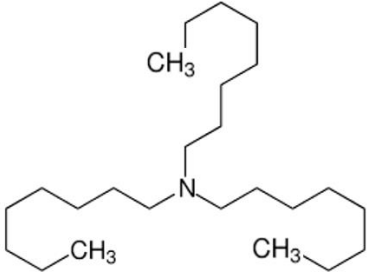
6.3.2. Modyfikacje procesu oczyszczania nanopyłek za pomocą ligandów i związków kationów

W dalszej części skupiono się na poprawie pasywacji powierzchni nanokryształów i jej modyfikacji za pomocą różnych substancji w celu usunięcia powierzchniowych stanów defektowych. Tabela 10 przedstawia ligandy użyte w eksperymentach. Wybrane związki należą do grupy kwasów tłuszczowych lub grupy amin. Kwasy nasycone (jak NA) mogą wiązać się z powierzchnią półprzewodnikowych nanokryształów II-VI za pośrednictwem grupy karboksylowej (COO^-), gdzie reszta kwasowa jest ligandem typu X. Kompleks metal- $(\text{RCOO}^-)_2$ (np. oleinian kadmu) można również klasyfikować jako ligand typu Z (kwas Lewisa) [77]. W przypadku kwasów nienasyconych (jak OA) są dwie możliwości: oprócz grupy COO^- z powierzchnią oddziaływać może również wiązanie podwójne $\text{C}=\text{C}$ [131], [132]. Grupa aminowa może być neutralna lub mieć ładunek dodatni, a także ujemny, co czyni ją zdolną do oddziaływania zarówno z kationami [77], [133], jak i anionami [134], [135]. Zazwyczaj związki z grupy amin w interakcji z powierzchnią kryształu II-VI występują w roli zasad Lewisa, czyli ligandów typu L, będąc donorem dwóch elektronów. Reakcje wymiany ligandów pomiędzy ligandami L i Z mogą zachodzić w temperaturze pokojowej i przebiegają w obie strony (są odwracalne) [77].



Rysunek 70. Widma fotoluminescencji próbek referencyjnych (NPL-1). MR – mieszanina reakcyjna, WS – wytrącanie standardowe.

Tabela 10. Ligandy użyte jako dodatki w procesie oczyszczania.

SKRÓT	NAZWA	WZÓR SUMARYCZNY	GRUPA FUNKCYJNA	WZÓR STRUKTURALNY
OA	kwasy oleinowy	$C_{18}H_{34}O_2$	COOH	
NA	kwasy pelargonowy (nonanowy)	$C_9H_{18}O_2$	COOH	
OcAm	oktyloamina	$C_8H_{19}N$	NH ₂	
OIAm	oleiloamina	$C_{18}H_{37}N$	NH ₂	
TOA	trioktyloamina	$C_{24}H_{51}N$	N	

Jak już wspomniano po wytrączeniu NPL obserwowano znaczne pogorszenie ich właściwości emisyjnych. Widma fotoluminescencji dla próbki przed i po standardowym myciu przedstawia Rysunek 70. W pierwszej kolejności, aby przeciwdziałać degradacji powierzchni, wykonano eksperymenty z dodatkami różnych ligandów do roztworu reakcyjnego przed myciem (seria próbek AX). Przetestowano związki z grupy kwasów karboksylowych: kwas oleinowy (OA) i kwas nonanowy (NA) oraz z grupy amin: oktyloaminę (OcAm), oleiloaminę (OIAm) oraz trioktyloaminę (TOA). Testy wykonano na próbce, która przed myciem miała QY = 15%, a po myciu standardowym QY = 4%, oznaczonej jako NPL-1. Tabela 11 zawiera podsumowanie wyników pomiarów QY wykonanych po wytrączeniu NPL, odpowiednie widma PL znajdują się poniżej (Rysunek 71). Dodatek kwasów karboksylowych dał nawet gorsze rezultaty niż standardowe mycie – QY spadła do 2% dla OA i NA. Aminy z różnym skutkiem poprawiły QY względem mycia bez dodatków, ale nie dały wyników lepszych niż wyjściowe 15% bez mycia. Najlepiej sprawdziła się oleiloamina (próbka A4) – dla niej osiągnięto brak obniżenia QY w trakcie mycia. W reakcji wzrostu płaszczy zastosowano duży nadmiar prekursora siarki (TAA), dlatego jest bardzo prawdopodobne, że powierzchnia nanokryształów wykończona jest anionami, a nie kationami. Tę hipotezę wspiera fakt, że aminy dały lepsze rezultaty niż kwasy karboksylowe, ponieważ te pierwsze wiążą się z anionami lub kationami

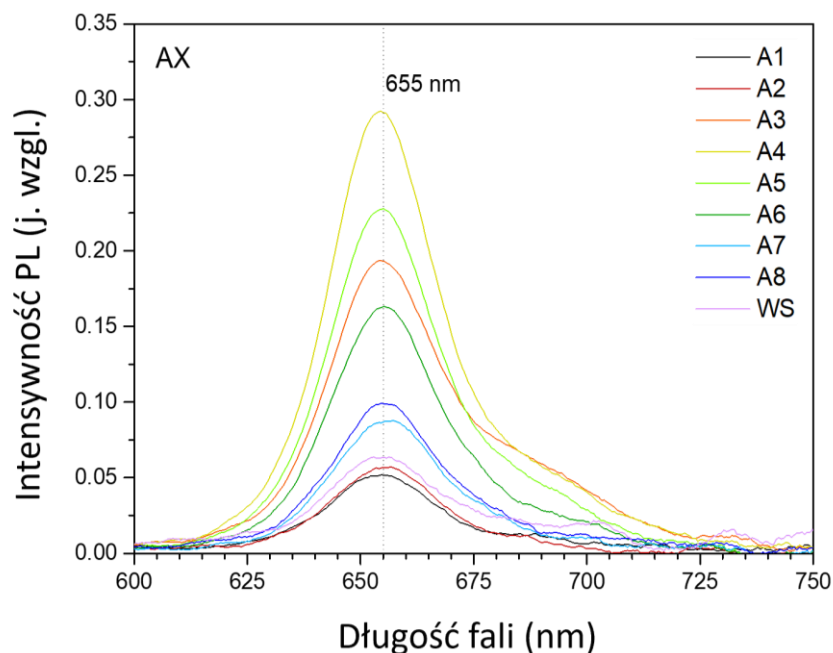
[124], [136], a te drugie z kationami. Jeżeli na powierzchni nie było dostatecznej liczby jonów kadmu lub cynku, kwasy nie mogły jej efektywnie zabezpieczyć, tym samym nie przyczyniając się do jej ochrony w procesie mycia. Po tych obserwacjach przeprowadzono kolejne testy z dodawaniem kombinacji związków kationów (octan cynku ($Zn(Ac)_2$) lub oleinian cynku ($Zn(OA)_2$)) i kwasów karboksylowych (OA, NA). Dla dodatków $Zn(Ac)_2$ i OA lub NA nie odnotowano poprawy (wartość QY jak dla mycia bez dodatków), natomiast dla oleinianu i OA QY wzrosło nieznacznie do 7%, co jest wynikiem gorszym niż w przypadku amin. Na widmach fotoluminescencji nie zaobserwowano znaczących przesunięć maksimów emisji, a jedynie zmiany intensywności, co prawdopodobnie oznacza małą efektywność reakcji kationów z powierzchnią (w dalszej części przesunięcia po dodaniu kationów będą obserwowane). Dla oktyloaminy odnotowano pojawienie się „ogona” – wzrost intensywności PL po długofalowej stronie w porównaniu do innych próbek.

Wpływ amin na fotoluminescencję NC na pewno nie jest oczywisty i zależy od wielu czynników. W literaturze można znaleźć doniesienia zarówno o obniżeniu intensywności i QY PL przez związki aminowe [137], [138], jak i o jej podwyższeniu [139]–[141]. Galian i współpracownicy [142] raportowali o wygaszaniu emisji kropek kwantowych CdSe przez aminę trzeciorzędową (trietyloaminę, TEA), natomiast Dannhauser i grupa [143] obserwowali dla TEA przeciwny efekt i drastyczne wzmocnienie PL. Ze względu na swoje właściwości donorowe, grupa aminowa może w kontekście sąsiedztwa z półprzewodnikiem działać jak akceptor dziur i blokować proces rekombinacji promienistej. Z drugiej strony aminy mogą bardzo efektywnie wiązać się z powierzchnią nanokryształów II-VI, likwidując stany defektowe wychwytyjące wzbudzone elektrony i przyczyniając się do wzmocnienia fotoluminescencji względem niespasywowanej powierzchni [142]. Inny korzystny efekt związany jest z wylapywaniem wygaszaczy PL (np. H_2S) [144]. Na podstawie literatury można wyjaśnić korzyści płynące z zastosowania amin właśnie w tym kontekście – to znaczy dla syntezy uwzględniającej tiole i aminy. Reakcja tioacetamidu z oktyloaminą (podczas wzrostu płaszczka) może skutkować powstaniem H_2S , który wygasza fotoluminescencję [65], [144]. Według Thomsona i in. [136] oraz Pu i in. [144] aminy mogą z jednej strony rozpuszczać H_2S , zapobiegając jego ulatnianiu się z roztworu w formie gazowej (a tym samym usunięciu z sąsiedztwa NPL), ale z drugiej strony tłumienie emisji przez H_2S w obecności amin jest znacznie zmniejszone, ze względu na ich wzajemne interakcje. Same aminy również mogą powodować tłumienie emisji, ale w przypadku, kiedy w miksturze już obecny jest siarkowodor, dają one poprawę właściwości luminescencyjnych. Dobre zapełnienie powierzchni ligandami

aminowymi może również utrudniać dyfuzję H₂S do nanokryształów i zmniejszać ilość powstałych stanów defektowych. Powinowactwo amin do powierzchni jest również większe niż H₂S [144].

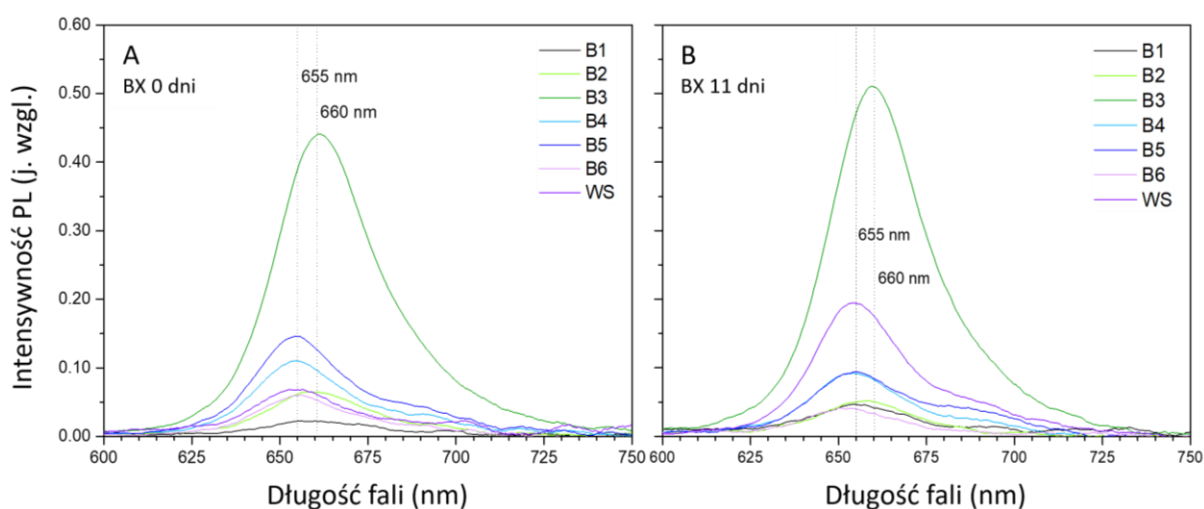
Tabela 11. Wartości QY dla próbek referencyjnych i próbek z dodatkami przed wytrącaniem.

Próbka	Dodatki	QY
PRÓBKIE REFERENCYJNE (NPL-1)		
Mieszanka reakcyjna	-	15%
Wytrącanie standardowe	-	4%
DODATKI PRZED WYTRĄCANIEM (NPL-1)		
A1	OA	2%
A2	NA	2%
A3	OcAm	8%
A4	OIAm	15%
A5	TOA	11%
A6	Zn(OA) ₂ + OA	7%
A7	Zn(Ac) ₂ + OA	4%
A8	Zn(Ac) ₂ + NA	4%



Rysunek 71. Widma fotoluminescencji dla próbek z dodatkami przed wytrącaniem (NPL-1). WS – wytrącanie standardowe, AX – różne dodatki.

W drugim etapie badań zastosowano dodatki po standardowym wytrącaniu (Tabela 12, Rysunek 72A, seria próbek BX). Ponieważ kwasy karboksylowe nie wykazały pozytywnych efektów poprzednio, tym razem stosowano je tylko w kombinacji z kationami. Kwas oleinowy ze związkami cynku dał niezadowalające efekty, natomiast kwas nonanowy poprawił wydajność kwantową w stosunku do próbki wyjściowej (bez mycia) o kilka procent (do 21%). Aminy nie dały takiej poprawy, jak w przypadku ich dodatku przed wytrąceniem. Próbki B1, B2 i B3 na widmie PL przesunęły się o parę nanometrów w prawo (z 655 do 660 nm), co świadczy o zajściu reakcji powierzchni NPL z kationami i wzroście kolejnej warstwy płaszcza. Ponieważ próbki były wstępnie wytrącone i brak było w nich anionów z wcześniejszej reakcji, nowa warstwa powinna składać się z kationów – co znów przemawia za hipotezą, że po reakcji powierzchnia wykończona jest anionami. Zmiana wierzchniej warstwy na cynkową w połączeniu z krótkimi ligandami o dobrym powinowactwie do kationów (NA, Ac) dała bardzo dobry efekt, widoczny jako wyróżniająca się luminescencja próbki B3 na zdjęciach (Rysunek 73). Kwas nonanowy, a także kwas octowy (reszta z $Zn(Ac)_2$) może nie tylko efektywnie wiązać się z jonami cynku na powierzchni za pomocą wiązania koordynacyjnego, ale ze względu na krótszy łańcuch niż kwas oleinowy zapewnia „gęstsze” pokrycie powierzchni kryształu i pasywację większej ilości wolnych wiązań na końcach sieci krystalicznej. Dla płytek CdSe/CdS i CdSe/ZnS znana jest także zależność parametrów optycznych od składu wierzchniej monowarstwy płaszcza [124]. Yadav i współpracownicy pokazali, że dla powierzchni zakończonej kationami, intensywność PL jest większa, FWHM mniejsze, a czasy życia PL



Rysunek 72. (A) Widma fotoluminescencji dla próbek z dodatkami po wytrącaniu (NPL-1). WS – wytrącanie standardowe, BX – różne dodatki. (B) Te same próbki 11 dni później.

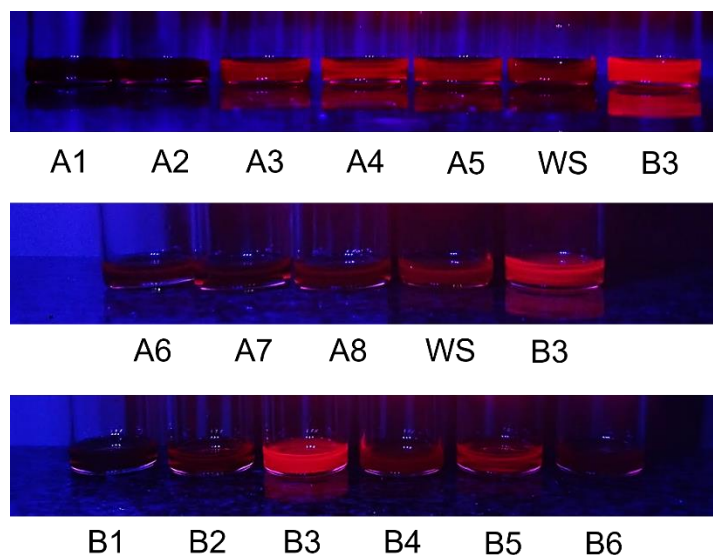
Tabela 12. Wartości QY dla próbek referencyjnych i dla próbek z dodatkami po wytrącaniu.

Próbka	Dodatki	QY
PRÓBKIE REFERENCYJNE (NPL-1)		
Mieszanina reakcyjna	-	15%
Wytrącanie standardowe	-	4%
DODATKI PO WYTRĄCANIU (NPL-1)		
B1	Zn(OA) ₂ + OA	1%
B2	Zn(Ac) ₂ + OA	3%
B3	Zn(Ac) ₂ + NA	21%
B4	OcAm	5%
B5	OIAm	7%
B6	TOA	2%
DODATKI PO WYTRĄCANIU (NPL-1) 11 dni		
B1	Zn(OA) ₂ + OA	2%
B2	Zn(Ac) ₂ + OA	1%
B3	Zn(Ac) ₂ + NA	25%
B4	OcAm	3%
B5	OIAm	3%
B6	TOA	1%
Wytrącanie standardowe	-	5%

dłuższe. Autorzy sugerują, że często używane ligandy, takie jak oleiloamina czy kwas oleinowy gorzej wiążą się z anionami, co generuje warunki do tworzenia się pułapek dziurowych w wierzchniej warstwie anionowej. Niewysyczone wiązania S na powierzchni nanokryształu tworzą głębokie stany defektowe, natomiast dla Cd pułapki wewnątrz przerwy energetycznej są płytkie i pozostają blisko pasma przewodnictwa [144]. Takie płytkie stany łatwo zlikwidować nadmiarem ligandów, o dużym powinowactwie do powierzchni, takich jak oleiloamina czy kwasy karboksylowe [124]. Powierzchniowe jony siarki mniej chętnie wiążą się z ligandami, a powstałe dzięki temu pułapki blisko pasma walencyjnego są liczne i trudne do usunięcia.

Po 11 dniach od zakończenia wzrostu płaszczka i wprowadzeniu dodatków powtórzono pomiary QY w celu zweryfikowania stabilności NPL (Tabela 12, Rysunek 72B, seria próbek BX). Wszystkie próbki wykazały się gorszymi wydajnościami, oprócz B3 i B1. Wzrost z 1% do 2% dla B1 można uznać za nieistotny, ponieważ dla tak słabej luminescencji stosunek sygnał/szum, a więc i błąd pomiaru jest duży. W przypadku B3, czyli próbki z dodatkiem Zn(Ac)₂ i NA, wartość QY wzrosła z 21 do 25%, dając nie tylko brak pogorszenia, ale nawet

lekki wzrost QY w czasie. Co ciekawe, próbka umyta standardowo (WS) również wykazała się stabilnością – wartość QY pozostała taka sama (w granicach błędu pomiarowego), choć niska. Aminy dodane po wytrącaniu okazały się za to krótkoterminowym rozwiązaniem dającym chwilową, a do tego niewielką poprawę.



Rysunek 73. Zdjęcia próbek (NPL-1) oświetlonych światłem UV. WS – wytrącanie standardowe, AX – różne dodatki przed wytrącaniem. BX – różne dodatki po wytrącaniu. Na każdym zdjęciu obok innych próbek umieszczono B3, jako odniesienie.

Więcej światła na wyniki QY może rzucić teoria twardych i miękkich kwasów i zasad (HSAB). Według niej jony kadmu i siarki są odpowiednio miękkimi kwasami i zasadami, natomiast aminy i kwasy karboksylowe to twarde zasady. Jony cynku są na pograniczu – nie są całkiem twarde, ale twardsze od kadmu. W myśl HSAB miękkie zasady wiążą się preferencyjnie z miękkimi kwasami, a twarde z twardymi. Dla próbek AX, kiedy dodawano kwasy karboksylowe do powierzchni zakończonej anionami zmieszano twarde i miękkie zasady, stąd wiązanie nie było silne, a QY niska. W przypadku próbek BX analogiczne połączenie (twarde i miękkie zasady) dało dużo gorsze wyniki niż połączenie NA i powierzchni wykończonej cynkiem, czyli twardej zasady i średnio twardego kwasu. Silniejsze wiązanie i lepsze pokrycie powierzchni potwierdza wyższa QY.

Dla próbek z serii AX i BX zmierzono również widma FTIR (Rysunek 74). Na panelu A przedstawiono zestawienie ligandów użytych w eksperymentach. Główna różnica pomiędzy kwasami karboksylowymi i aminami przejawia się w postaci silnego piksu przy 1711 cm^{-1} dla OA i NA związanego z drganiem rozciągającym $\text{C}=\text{O}$. Wspólne dla wszystkich ligandów są

drżania grup CH_2 i CH_3 poniżej 1500 cm^{-1} oraz poniżej 3000 cm^{-1} . Piki charakterystyczne dla poszczególnych związków to 1112 cm^{-1} (rozciągające C-O) dla NA, 1097 cm^{-1} (CN rozciągające, pozapłaszczyznowe) i 2800 cm^{-1} (CH_2 w obecności N, rozciągające, w płaszczyźnie) dla TOA oraz 3006 cm^{-1} (rozciągające C=C-H) dla OA i OlAm [145]–[147].

Rysunek 74B przedstawia widma próbek z dodatkami OA. Wszystkie zawierają pik 3006 cm^{-1} , co potwierdza obecność kwasu w roztworach. Dla wolnego kwasu drżania C=O występują przy $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$, natomiast gdy grupa karboksylowa związana jest z kationami, przesuwa się on w kierunku mniejszych wartości liczb falowych do $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ [77]. W próbkach A1, A6, A7 (dodatek OA przed myciem) nie odnotowano obecności wolnego kwasu, a tylko kwas związany z powierzchnią nanokryształów. Kwasy niezwiązane musiały zostać usunięte podczas wytrącania. Widma B1 i B2 są zmierzone dla próbek z dodatkami OA bez ponownego wytrącania (dodatki po myciu), dlatego widoczny jest jego nadmiar w postaci kwasu częściowo niezwiązanego (1711 cm^{-1}) oraz częściowo związanego (1560 cm^{-1}), chociaż sygnał dla związanego jest słabszy. Podobny obraz wynika z widm próbek z dodatkiem NA (panel C). A2 i A8 nie zawierają wolnego NA, a B3 zawiera NA związany i wolny. Duży nadmiar NA mógł przyczynić się do wysokiej QY uzyskanej dla próbki B3 (21-25%). Ponieważ powierzchnia nanokryształu w koloidzie jest dynamiczna, a ligandy mogą stale się na niej wymieniać, kiedy w roztworze jest zbyt małe stężenie ligandów, może to prowadzić do ich powolnej dyfuzji z powierzchni NC do roztworu i pozostawienia „dziur” w zabezpieczeniu sieci krystalicznej. To z kolei prowadzi do powstania stanów wewnątrz przerwy energetycznej związanych z niewysyconymi wiązaniami i nasilenia procesów nieradiacyjnych. Kiedy natomiast stężenie wolnego ligandu jest duże, ligand odczepiony z powierzchni może zostać z dużym prawdopodobieństwem i w krótkim czasie podmieniony. Dlatego nadmiar NA okazał się korzystny.

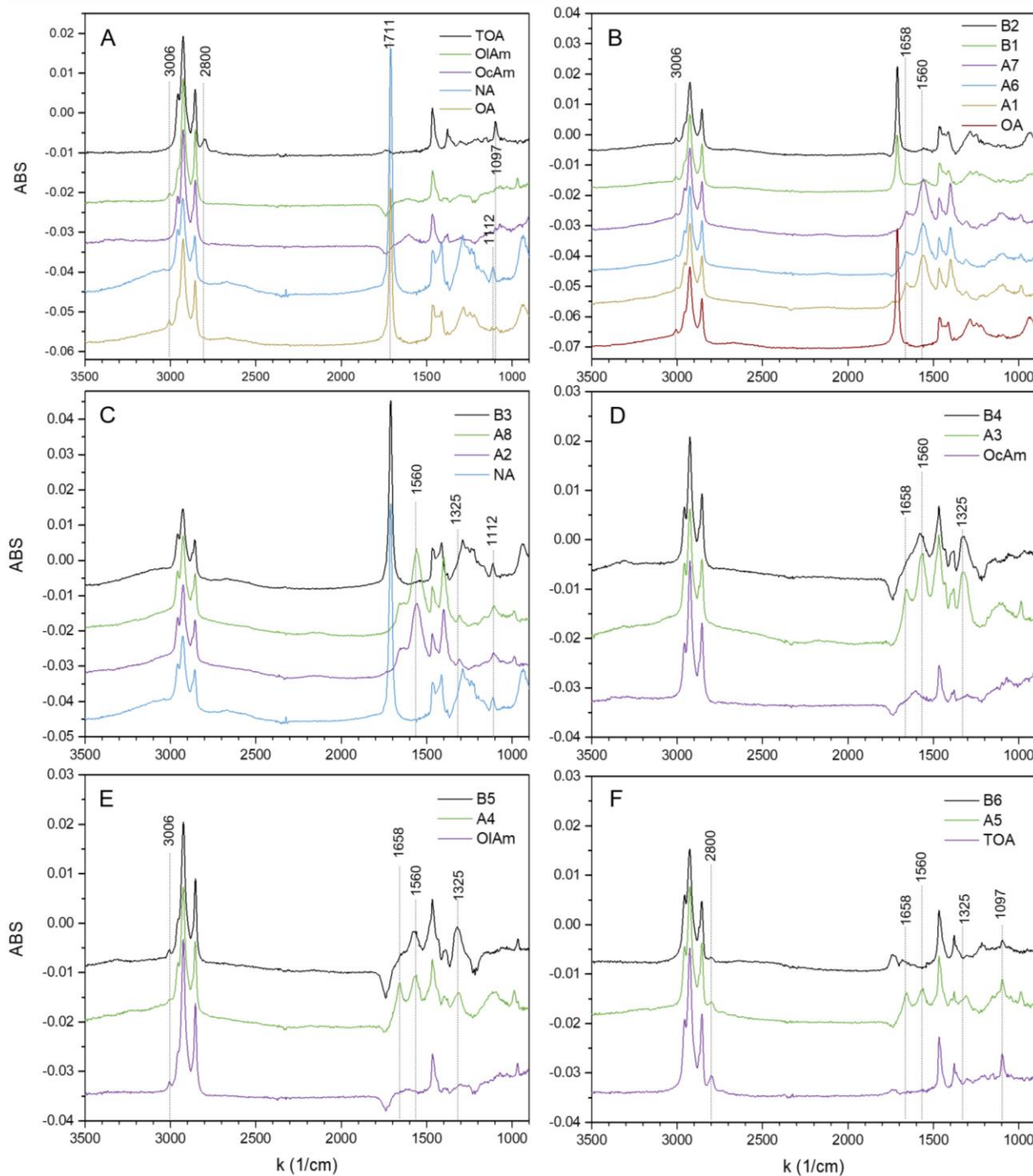
Przechodząc dalej do widm NPL z aminami (Rysunek 74D, E, F) dla próbek A3, A4 i A5 widać te same pasma przy 1658 cm^{-1} i 1560 cm^{-1} , co wcześniej dla kwasów karboksylowych, jednak nie ma pasma 3006 cm^{-1} charakterystycznego dla OA. NA nie był dodawany do tych próbek. Oba pasma są widoczne praktycznie dla wszystkich próbek AX. Niestety pasma od grupy C=O mogą pokrywać się z drżaniami nożycowymi NH_2 , które występują w zakresie $1550\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, dlatego ważne jest, by pamiętać o pasmach charakterystycznych dla OA (3006 cm^{-1}) i NA (1112 cm^{-1}). Dodatkowo w roztworze mogą znajdować się również substraty i produkty uboczne reakcji wzrostu płaszcza. Grupa NH_2 jest

częścią oktyloaminy i TAA używanych w reakcji. Przykładowo czysty tioacetamid ma bardzo silny pik przy 1651 cm^{-1} .

Pasma 1658 cm^{-1} nie widać za to dla próbek B4, B5, B6. W próbkach potraktowanych OcAm i OlAm (panele D, E) pojawia się nowe silne pasmo przy 1325 cm^{-1} , którego nie ma na widmach NPL z OA i NA. Prawdopodobnie jest ono śladem związanych amin. Lan i inni zaobserwowali występowanie pasma w tym miejscu przesuniętego z $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ dla nanocząstek srebra sfunkcjonalizowanych oleiloaminą [148]. Potwierdzeniem obecności OlAm w próbkach A4, B5 jest znów pik 3006 cm^{-1} od podwójnego wiązania C=C. Jeżeli pasmo 1658 cm^{-1} pochodzi od TAA lub jego pochodnej, dla wszystkich próbek z serii BX odczynnik został usunięty, co może oznaczać efektywną wymianę ligandów.

Podsumowując dla wszystkich próbek zarówno z serii AX (dodatki przed wytrącaniem) i BX (dodatki po wytrącaniu) zaobserwowano pasma charakterystyczne dla odpowiednich dodatków (1112 (NA), 1325 (OcAm), 2800 (TOA), 3006 (OA, OlAm) cm^{-1}). Nie znikają one również po wytrącaniu (próbki AX), co świadczy o zaabsorbowaniu związków na powierzchni NPL. Probki BX różnią się od AX dużo większym podobieństwem widm do ligandów z powodu ich nadmiaru w roztworze, jednak tylko w przypadku B3 nadmiar ten odniósł oczekiwany skutek. Analiza FTIR potwierdziła również obecność związanych na powierzchni NC kwasów karboksylowych. Pomimo tych wiązań, niskie QY oraz przesunięcia w widmie PL po wprowadzeniu kationów wskazują raczej na niepełną pasywację powierzchni z przewagą anionów i obecność stanów defektowych.

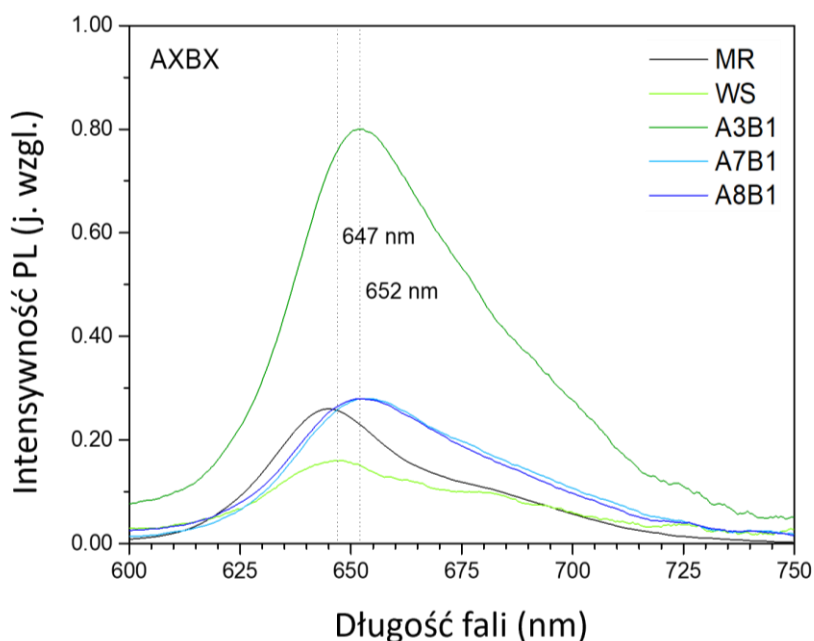
Na podstawie przeprowadzonych wcześniej prób zastosowano kombinację dodatków przed i po wytrącaniu (Tabela 13, Rysunek 75, seria próbek AXBX). Najlepsze rezultaty przed myciem dawały aminy, a po myciu $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ i NA, więc skupiono się na tych związkach. Testy przeprowadzono na nowej próbce płytek tego samego typu CdSe/CdZnS oznaczonej w tabeli jako NPL-2 (wszystkie poprzednie testy wykonano na próbce NPL-1). Probka nieumyta miała $\text{QY} = 13\%$, a umyta standardowo 8% . W przypadku wszystkich trzech próbek AXBX otrzymano wartości QY nie gorsze (14% lub więcej) niż dla mieszaniny reakcyjnej, a więc z powodzeniem udało się uniknąć gwałtownego spadku QY podczas wytrącania. Najlepszy wynik (40%) otrzymano dla dodatku TOA przed oczyszczaniem i $\text{Zn}(\text{Ac})_2 + \text{NA}$ po oczyszczaniu. Jak wynikało z wcześniejszej analizy FTIR (probka A5), TOA jest zdolne przyczepić się do powierzchni NC (zarówno kationowej jak i anionowej), zabezpieczając ją podczas mycia, a następnie wykończenie powierzchni kationami i pokrycie jej krótkimi



Rysunek 74. Widma FTIR dla próbek z dodatkami przed (AX) i po (BX) wytrącaniu (NPL-1). (A) Zestawienie czystych ligandów użytych w eksperymentach. (B)-(F) wybrany czysty ligand oraz próbki z jego dodatkiem: (B) kwas oleinowy, (C) kwas nonanowy, (D) oktyloamina, (E) oleiloamina, (F) trioktyloamina.

ligandami wpływa na znaczną poprawę właściwości emisyjnych i zwiększenie udziału kanałów rekombinacji promienistej, co odzwierciedla QY na poziomie 40%. Zastosowanie TOA może pomóc wyłapać związki typu H_2S z roztworu, ale ze względu na skomplikowaną relację grupy aminowej ze strukturą elektronową półprzewodników może wpływać negatywnie na PL,

dlatego późniejsza wymiana ligandów na reszty kwasu octowego lub nonanowego (wspierana ich nadmiarem) daje dużo lepszy efekt niż dodatek samej aminy.



Rysunek 75. Widma fotoluminescencji dla próbek referencyjnych oraz dla próbek z dodatkami przed i po wytrącaniu (NPL-2). MR – mieszanina reakcyjna, WS – wytrącanie standardowe, AXBX – różne dodatki.

Tabela 13. Wartości QY dla próbek z dodatkami przed i po wytrącaniu.

Próbka	Dodatki	QY
PRÓBKIE REFERENCYJNE (NPL-2)		
Mieszanina reakcyjna	-	13%
Wytrącanie standardowe	-	8%
DODATKI PRZED ORAZ PO WYTRĄCANIU (NPL-2)		
A3B1	TOA Zn(Ac) ₂ + NA	40%
A7B1	OlAm Zn(Ac) ₂ + NA	14%
A8B1	OcAm Zn(Ac) ₂ + NA	14%

Praca Kim i in. [149] potwierdza korzystny wpływ mieszanki amin i halogenków (konkretnie pierwszorzędowej metyloaminy i chloru) na właściwości optyczne półprzewodnikowych kropek kwantowych InP. Według autorów aniony Cl nie zapewniają wystarczającej pasywacji powierzchni QD bogatej w kationy i pozostawiają niedobór elektronów. Mieszanka aminy i chloru (w proporcji 1:3) daje natomiast dużo lepsze pokrycie powierzchni – w teorii 3 elektrony z 3 atomów Cl i 2 elektrony z wolnej pary elektronowej

grupy aminowej pasywują wspólnie 3 elektrony z niewysyconych wiązań czterech atomów powierzchniowych In, spełniając regułę oktetu elektronowego.

Podobnie jak w przywołanym wyżej przykładzie mamy do czynienia z połączeniem twardych zasad (Cl^- , OA, Ac) i twardych kwasów (In^{3+} , Zn^{2+}) Lewisa. Być może połączenie kwasu nonanowego, octanu cynku i trioktyloaminy daje analogiczny efekt i wpływa na lepszą (kompletną) pasywację powierzchni NPL. Potwierdzenie (lub obalenie) tej hipotezy wymaga oczywiście przeprowadzenia dalszych prac w zakresie wymiany ligandów wspartych symulacjami struktury elektronowej oraz poszerzonymi badaniami (XPS, FTIR, NMR). Niemniej zaprezentowane tutaj wyniki eksperymentów stanowią dobry fundament i nakreślają kierunek przyszłych badań.

6.4. Wnioski

- Wygrzewanie opisanych nanopłytek core/shell CdSe/CdZnS w wysokiej temperaturze (300°C) skutkuje ich zniszczeniem i nie przynosi oczekiwanych efektów w zakresie poprawy wydajności kwantowej PL.
- Chromatografia kolumnowa jest użyteczną metodą oczyszczania nanokryształów, w szczególności nanopłytek core/shell CdSe/CdZnS. Daje wyniki (QY, FWHM) porównywalne z metodą wytrąceniową, jednak jest bardziej selektywna względem rozmiaru, co pozwala na rozdzielenie próbek o niejednorodnym widmie, pod warunkiem, że składowe widma to osobne struktury emitujące w różnych obszarach, a nie tego samego typu struktury o złożonym widmie.
- Modyfikacja procesu mycia, polegająca na dodawaniu przed i po wytrącaniu ligandów i/lub związków cynku pozwala kontrolować powierzchnię nanokryształów i wpływać na ich właściwości optyczne (QY, maksimum PL).
- Dodawanie do roztworu koloidalnego NPL związków cynku pozwala w temperaturze pokojowej uzyskać dodatkową warstwę kationów na powierzchni, co potwierdza przesunięcie maksimum PL. Wykończenie powierzchni kationami w połączeniu z pokryciem powierzchni krótkimi ligandami z grupy kwasów karboksylowych pozytywnie wpływa na fotoluminescencję próbek (zwiększona QY).
- Spośród przebadanych modyfikacji procesu mycia, najlepsze rezultaty (QY = 40%) dał dodatek trioktyloaminy przed wytrącaniem i dodatek kombinacji octanu cynku i kwasu nonanowego po wytrącaniu NPL.

7.

Podsumowanie

W ramach pracy doktorskiej wykonano kompleksowe badania koloidalnych studni kwantowych na bazie kadmu oraz heterostruktur z kwazi-dwuwymiarowym rdzeniem. Szczególny nacisk położono na opracowanie syntez uwzględniających małą liczbę etapów i pozwalających na łatwą kontrolę parametrów reakcji. Zaproponowano metody *one-pot* dla syntezy nanopłytek CdSe, nanopłytek CdS oraz dla wzrostu płaszcza CdS i CdZnS na nanopłytkach. Uzyskane struktury charakteryzują się wysoką jakością i czystością spektralną. Najważniejsze rezultaty pracy w odniesieniu do postawionych tez badawczych można podsumować następująco:

- 1. *Niewielka zmiana warunków reakcji w syntezie nanokryształów pozwala na przestrajanie kształtu i wymiarowości otrzymywanych struktur.*** Tezę potwierdzono, przeprowadzając serię syntez różniącą się jednym kluczowym parametrem, przy czym jako czynnik pozwalający na zmianę wymiarowości NC z 0D na 1D i 2D zidentyfikowano octan cynku. Przebadano zależność grubości otrzymywanych płytek i proporcji między różnymi populacjami od warunków reakcji (temperatury, kompozycji mieszaniny reakcyjnej). Ustalono, że wyższe temperatury przesuwają równowagę w kierunku grubszych struktur. Zaproponowano procedury syntezy dla czystych populacji o grubości 3,5 i 4,5 monowarstw metodą wspólnego podgrzewania.
- 2. *Nanopłytki dobrej jakości (pod względem parametrów optycznych) można otrzymać zarówno metodą heating-up, jak i hot-injection.*** Porównano metodę wspólnego podgrzewania (HU) ze standardowo stosowaną dla płytek CdSe metodą gorącego wstrzykiwania (HI). Wskazano największą słabość procedury HI, jaką jest niepowtarzalny produkt reakcji i duże straty materiałowe. Metoda HU okazała się gorsza pod względem jakości optycznej wytworzonych studni kwantowych (niższe QY

i pasma defektowe), jednak jest dużo bardziej kontrolowalna. Dodatkowo, różnice w wydajności kwantowej i czystości spektralnej między metodami zanikają po naroście płaszczka, tak więc pomimo iż pod względem parametrów optycznych HU nie daje tak dobrych rezultatów jak HI, po kolejnym etapie (wzroście płaszczka) i odpowiedniej inżynierii powierzchni, płytki wykonane obiema metodami charakteryzują się dobrą jakością. W ramach metody HU zaproponowano syntezę pojedynczej populacji nanopłytek CdSe o grubości 3,5 monowarstw. Zaobserwowano również zjawisko transferu energii między płytkami. Przeprowadzone badania stanowią wkład do wciąż toczącej się dyskusji na temat mechanizmu wzrostu koloidalnych struktur dwuwymiarowych na bazie kadmu, dzięki unikalnej analizie widm absorpcji i fotoluminescencji *in situ* (w trakcie syntezy). Skomentowano wyniki eksperymentalne w kontekście modelu kierunkowego przyłączania ziaren i istnienia klastrów magicznego rozmiaru jako pośredniego produktu w formacji nanopłytek.

- 3. W syntezie płaszczka na strukturach dwuwymiarowych nie jest konieczne zastosowanie wysokiej (powyżej 180°C) temperatury.** Opracowano nowatorską metodę wzrostu grubego płaszczka CdS (ok. 20 monowarstw) na nanopłytkach CdSe w temperaturze pokojowej. Reakcja, również typu *one pot*, jest maksymalnie uproszczona i nie wymaga specjalistycznej aparatury ani atmosfery gazu obojętnego. W wyniku niskotemperaturowego procesu można również uzyskać płaszcz CdZnS. Czasem wzrostu płaszczka można w sposób ciągły przestrajac emisję struktur CdSe/CdZnS w zakresie 590 – 650 nm. Otrzymywane widma fotoluminescencji dla całego zakresu są intensywne i bardzo wąskie (szerokość połówkowa < 95 meV).
- 4. Wprowadzenie odpowiednich ligandów i modyfikacja procesu oczyszczania nanopłytek po syntezie pozwala na zwiększenie wydajności kwantowej.** Dla heterostruktur typu rdzeń/płaszcz wypracowano procedurę modyfikacji powierzchni i procesu mycia pozwalającą poprawić wydajność kwantową z ~15% do ~40% przy jednoczesnym zachowaniu wąskich linii emisyjnych. Metoda opiera się na dodatku odpowiednich reagentów podczas oczyszczania strąceniowego nanopłytek.

Wartość niniejszej pracy leży nie tylko w przeanalizowaniu przebiegów reakcji i zidentyfikowaniu czynników kontrolujących kształt, rozmiar i właściwości optyczne nanostruktur, ale również w potencjale aplikacyjnym opisanych syntez. Zrozumienie zjawisk

fizycznych i chemicznych rządzących koloidalnymi nanostrukturami jest kluczowe dla projektowania procesów ich wytwarzania. Równie ważne jest jednak dążenie do przeniesienia odkryć naukowych do przemysłu i praktycznego wykorzystania uzyskiwanych wyników. Syntezy optymalizowano z myślą o ograniczaniu skomplikowania procesu, możliwości skalowania i wytwarzania struktur w sposób powtarzalny i kontrolowany. W opinii autorki synteza, która jest opanowana i możliwa do wielokrotnego powtórzenia z wynikiem wahającym się jedynie w granicach małego błędu jest bardziej wartościowa, niż synteza, która daje lepsze, ale niepowtarzalne wyniki.

Struktury uzyskane opracowanymi metodami, a w szczególności nanopłytki rdzeń/płaszcz CdSe/CdZnS emitujące w zakresie koloru czerwonego, mają parametry optyczne, które są bardzo obiecujące w kontekście zastosowań do elektroluminescencji i wyświetlaczy. Wyjątkowo wąskie pasma fotoluminescencji o FWHM <100 meV pozwalają uzyskać kolory o wysokiej czystości, a anizotropowy kształt nanopłytek może korzystnie wpływać na efektywność ekstrakcji światła z urządzenia typu LED dzięki możliwości układania płytek w tym samym kierunku. W dalszej perspektywie istotne będzie również poprawienie wydajności kwantowej, niemniej postęp dokonany w tym zakresie jest znaczący (wzrost z 15 do 40%) i daje nadzieję na uzyskanie lepszych wyników w przyszłości.

Wykaz dorobku naukowego

Publikacje związane z rozprawą doktorską:

1. **Hanna Woźnica**, Mateusz Bański, Artur Podhorodecki, “Two-dimensional CdSe-CdS heterostructures with thick shell grown in room temperature”, *Materials Science & Engineering B*, 2023 [ZAAKCEPTOWANE DO PUBLIKACJI]
2. Anna U. Lesiak, Mateusz K. Bański, **Hanna Woźnica**, Andrzej M. Żak, Joanna Cabaj, Artur Podhorodecki, “CdS nanoplates modification as a platform for synthesis of blue-emitting nanoparticles”, *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, vol. 22, nr 12, art. 6477, s. 1-10.
3. **Hanna Woźnica**, Mateusz K. Bański, Artur Podhorodecki, “Cds dots, rods and platelets-how to obtain predefined shapes in a one-pot synthesis of nanoparticles”, *Materials*, 2021, vol. 14, nr 3, art. 476, s. 1-10.

Publikacje niezwiązane z rozprawą doktorską:

4. Artur Podhorodecki, Łukasz Gołacki, Bartosz Krajnik, Mateusz K. Bański, Anna U. Lesiak, Agnieszka Noculak, Ewelina Fiedorczyk, **Hanna Woźnica**, Jakub Cichos, „Infrared active nanoprobe for bio-medical imaging based on inorganic nanocrystals” W: *Advanced Materials: TechConnect Briefs*, 2017. Vol. 1. Danville, CA : TechConnect, 2017. s. 134-137, 3.

Zgłoszenia patentowe

5. Anna U. Lesiak, Hanna Woźnica, Mateusz K. Bański, Andrzej M. Żak, Joanna Cabaj, Artur Podhorodecki, „Sposób otrzymywania nanocząstek na bazie kadmu o wysokiej wydajności kwantowej”. Zgłosz. pat. nr P 437324 z 17.03.2021

Bibliografia

- [1] K. Kyhm, J. H. Kim, S. M. Kim, i H. soon Yang, „Gain dynamics and excitonic transition in CdSe colloidal quantum dots”, *Opt Mater (Amst)*, t. 30, nr 1, s. 158–160, wrz. 2007, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2006.11.036.
- [2] R. S. Yadav, P. Mishra, R. Mishra, M. Kumar, i A. C. Pandey, „Growth mechanism and optical property of CdS nanoparticles synthesized using amino-acid histidine as chelating agent under sonochemical process”, *Ultrason Sonochem*, t. 17, nr 1, s. 116–122, sty. 2010, doi: 10.1016/J.ULTSONCH.2009.04.011.
- [3] K. Zhu, J. Shi, i L. Zhang, „Preparation and optical absorption of InSb microcrystallites embedded in SiO₂ thin films”, *Solid State Commun*, t. 107, nr 2, s. 79–84, maj 1998, doi: 10.1016/S0038-1098(98)00159-8.
- [4] J. Singh, *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*. Cambridge University Press, 2003. doi: 10.1017/CBO9780511805745.
- [5] 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*, t. 80, nr 9, s. 4403, sie. 1984, doi: 10.1063/1.447218.
- [6] S. Ithurria i B. Dubertret, „Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level”, *J Am Chem Soc*, t. 130, nr 49, s. 16504–16505, grudz. 2008, doi: 10.1021/JA807724E.
- [7] Y. Zhou, H. Zhao, D. Ma, i F. Rosei, „Harnessing the properties of colloidal quantum dots in luminescent solar concentrators”, *Chem Soc Rev*, t. 47, nr 15, s. 5866–5890, lip. 2018, doi: 10.1039/C7CS00701A.

- [8] K. Y. Lai *i in.*, „Patterned-Bank-Free Electroluminescent Quantum Dot Emitting Array for Passive-Matrix QLED Display”, *Adv Mater Technol*, t. 7, nr 3, s. 2100889, mar. 2022, doi: 10.1002/ADMT.202100889.
- [9] J. Kim *i in.*, „Ultrathin Quantum Dot Display Integrated with Wearable Electronics”, *Advanced Materials*, t. 29, nr 38, s. 1700217, paź. 2017, doi: 10.1002/ADMA.201700217.
- [10] N. N. Schlenskaya *i in.*, „Scroll-like Alloyed CdS_xSe_{1-x} Nanoplatelets: Facile Synthesis and Detailed Analysis of Tunable Optical Properties”, *Chemistry of Materials*, t. 29, nr 2, s. 579–586, sty. 2017, doi: 10.1021/ACS.CHEMMATER.6B03876.
- [11] J. Joo, J. S. Son, S. G. Kwon, J. H. Yu, i T. Hyeon, „Low-temperature solution-phase synthesis of quantum well structured CdSe nanoribbons”, *J Am Chem Soc*, t. 128, nr 17, s. 5632–5633, maj 2006, doi: 10.1021/JA0601686.
- [12] S. Ithurria, G. Bousquet, i B. Dubertret, „Continuous transition from 3D to 1D confinement observed during the formation of CdSe nanoplatelets”, *J Am Chem Soc*, t. 133, nr 9, s. 3070–3077, mar. 2011, doi: 10.1021/JA110046D.
- [13] Z. Li i X. Peng, „Size/shape-controlled synthesis of colloidal CdSe quantum disks: Ligand and temperature effects”, *J Am Chem Soc*, t. 133, nr 17, s. 6578–6586, maj 2011, doi: 10.1021/ja108145c.
- [14] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, i A. L. Efros, „Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure”, *Nat Mater*, t. 10, nr 12, s. 936–941, 2011, doi: 10.1038/NMAT3145.
- [15] J. S. Son *i in.*, „Dimension-Controlled Synthesis of CdS Nanocrystals: From 0D Quantum Dots to 2D Nanoplates”, *Small*, t. 8, nr 15, s. 2394–2402, sie. 2012, doi: 10.1002/SMLL.201200506.
- [16] Z. Li, H. Qin, D. Guzun, M. Benamara, G. Salamo, i X. Peng, „Uniform thickness and colloidal-stable CdS quantum disks with tunable thickness: Synthesis and properties”, *Nano Res*, t. 5, nr 5, s. 337–351, maj 2012, doi: 10.1007/S12274-012-0214-5/METRICS.
- [17] H. Sun, F. Wang, i W. E. Buhro, „Tellurium Precursor for Nanocrystal Synthesis: Tris(dimethylamino)phosphine Telluride”, *ACS Nano*, t. 12, nr 12, s. 12393–12400, grudz. 2018, doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b06468>.

- [18] R. B. Vasiliev *i in.*, „Spontaneous Folding of CdTe Nanosheets Induced by Ligand Exchange”, *Chemistry of Materials*, t. 30, nr 5, s. 1710–1717, mar. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b05324.
- [19] S. Pedetti *i in.*, „Optimized synthesis of CdTe nanoplatelets and photoresponse of CdTe nanoplatelets films”, *Chemistry of Materials*, t. 25, nr 12, s. 2455–2462, cze. 2013, doi: 10.1021/cm4006844.
- [20] L. Dai *i in.*, „Colloidal Manganese-Doped ZnS Nanoplatelets and Their Optical Properties”, *Chemistry of Materials*, t. 33, nr 1, s. 275–284, sty. 2021, doi: doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03755.
- [21] L. Dai, R. Lesyuk, A. Karpulevich, A. Torche, G. Bester, i C. Klinke, „From Wurtzite Nanoplatelets to Zinc Blende Nanorods: Simultaneous Control of Shape and Phase in Ultrathin ZnS Nanocrystals”, *Journal of Physical Chemistry Letters*, t. 10, nr 14, s. 3828–3835, lip. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcclett.9b01466.
- [22] H. Park, H. Chung, i W. Kim, „Synthesis of ultrathin wurtzite ZnSe nanosheets”, *Mater Lett*, t. 99, s. 172–175, maj 2013, doi: 10.1016/J.MATLET.2013.03.038.
- [23] P. D. Cunningham, I. Coropceanu, K. Mulloy, W. Cho, i D. V. Talapin, „Quantized Reaction Pathways for Solution Synthesis of Colloidal ZnSe Nanostructures: A Connection between Clusters, Nanowires, and Two-Dimensional Nanoplatelets”, *ACS Nano*, 2020, doi: 10.1021/acsnano.9b09051.
- [24] F. Wang *i in.*, „Atomically thin heavy-metal-free ZnTe nanoplatelets formed from magic-size nanoclusters”, *Nanoscale Adv*, t. 2, nr 8, s. 3316–3322, sie. 2020, doi: 10.1039/D0NA00409J.
- [25] H. Yang, L. Zhang, W. Xiang, C. Lu, Y. Cui, i J. Zhang, „Ultralow Threshold Room Temperature Polariton Condensation in Colloidal CdSe/CdS Core/Shell Nanoplatelets”, *Advanced Science*, t. 9, nr 18, cze. 2022, doi: 10.1002/ADVS.202200395.
- [26] M. Quick, N. Owschimikow, A. Khan, A. P.- Nanoscale, i undefined 2019, „Two-photon based pulse autocorrelation with CdSe nanoplatelets”, *Nanoscale*, t. 11, nr 37, s. 17293–17300, 2019, doi: 10.1039/C9NR06156H.
- [27] J. Planelles, A. W. Achtstein, R. Scott, N. Owschimikow, i J. I. Climente, „Tuning intraband and interband transition rates via excitonic correlation in low-dimensional

- semiconductors”, *ACS Publications*, 2018, Dostęp: 13 grudzień 2022. [Online]. Dostępne na: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsphotonics.8b00689>
- [28] C. She *i in.*, „Low-threshold stimulated emission using colloidal quantum wells”, *Nano Lett*, t. 14, nr 5, s. 2772–2777, 2014, doi: 10.1021/nl500775p.
- [29] B. Guzel Turk, Y. Kelestemur, M. Olutas, S. Delikanli, i H. V. Demir, „Amplified spontaneous emission and lasing in colloidal nanoplatelets”, *ACS Nano*, t. 8, nr 7, s. 6599–6605, 2014, doi: 10.1021/nn5022296.
- [30] C. She *i in.*, „Red, Yellow, Green, and Blue Amplified Spontaneous Emission and Lasing Using Colloidal CdSe Nanoplatelets”, *ACS Nano*, t. 9, nr 10, s. 9475–9485, 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b02509.
- [31] Burak Guzel Turk, Matthew Pelton, Murat Olutas, i Hilmi Volkan Demir, „Giant modal gain coefficients in colloidal II–VI nanoplatelets”, *Nano Lett*, t. 19, nr 1, s. 277–282, 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b03891.
- [32] F. Zhang *i in.*, „Super color purity green quantum dot light-emitting diodes fabricated by using CdSe/CdS nanoplatelets”, *Nanoscale*, t. 8, nr 24, s. 12182–12188, 2016, doi: 10.1039/C6NR02922A.
- [33] A. G. Vitukhnovsky, V. S. Lebedev, A. S. Selyukov, A. A. Vashchenko, R. B. Vasiliev, i M. S. Sokolikova, „Electroluminescence from colloidal semiconductor CdSe nanoplatelets in hybrid organic-inorganic light emitting diode”, *Chem Phys Lett*, t. 619, s. 185–188, 2015, doi: 10.1016/j.cplett.2014.12.002.
- [34] B. Liu *i in.*, „Record High External Quantum Efficiency of 19.2% Achieved in Light-Emitting Diodes of Colloidal Quantum Wells Enabled by Hot-Injection Shell Growth”, *Wiley Online Library*, t. 32, nr 8, luty 2019, doi: 10.1002/adma.201905824.
- [35] Yijie Yang *i in.*, „High quantum yield colloidal semiconducting nanoplatelets and high color purity nanoplatelet QLED”, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, t. 18, s. 220–225, 2019, doi: 10.1109/TNANO.2019.2891242.
- [36] M. Nasilowski, B. Mahler, E. Lhuillier, S. Ithurria, i B. Dubertret, „Two-Dimensional Colloidal Nanocrystals”, *Chem Rev*, t. 116, nr 18, s. 10934–10982, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00164.

- [37] S. Kumar i T. Nann, „Shape Control of II–VI Semiconductor Nanomaterials”, *Small*, t. 2, nr 3, s. 316–329, mar. 2006, doi: 10.1002/SMLL.200500357.
- [38] L. Manna, L. W. Wang, R. Cingolani, i A. P. Alivisatos, „First-principles modeling of unpassivated and surfactant-passivated bulk facets of wurtzite CdSe: a model system for studying the anisotropic growth of CdSe nanocrystals”, *J Phys Chem B*, t. 109, nr 13, s. 6183–6192, kwi. 2005, doi: 10.1021/JP0445573.
- [39] B. K. Hughes, J. M. Luther, i M. C. Beard, „The subtle chemistry of colloidal, quantum-confined semiconductor nanostructures”, *ACS Nano*, t. 6, nr 6, s. 4573–4579, cze. 2012, doi: 10.1021/NN302286W.
- [40] Y. Wang *i in.*, „The magic-size nanocluster (CdSe)₃₄ as a low-temperature nucleant for cadmium selenide nanocrystals; Room-temperature growth of crystalline quantum platelets”, *Chemistry of Materials*, t. 26, nr 7, s. 2233–2243, kwi. 2014, doi: 10.1021/cm404068e.
- [41] F. Wang, Y. Wang, Y.-H. Liu, P. J. Morrison, R. A. Loomis, i W. E. Buhro, „Two-Dimensional Semiconductor Nanocrystals: Properties, Templated Formation, and Magic-Size Nanocluster Intermediates”, 2014, doi: 10.1021/ar500286j.
- [42] Y. Wang, Y. Zhou, Y. Zhang, i W. E. Buhro, „Magic-size II-VI nanoclusters as synthons for flat colloidal nanocrystals”, *Inorg Chem*, t. 54, nr 3, s. 1165–1177, luty 2015, doi: 10.1021/IC502637Q.
- [43] A. Riedinger *i in.*, „An intrinsic growth instability in isotropic materials leads to quasi-two-dimensional nanoplatelets”, *Nat Mater*, t. 16, nr 7, s. 743–748, lip. 2017, doi: 10.1038/NMAT4889.
- [44] Y. Chen, D. Chen, Z. Li, i X. Peng, „Symmetry-Breaking for Formation of Rectangular CdSe Two-Dimensional Nanocrystals in Zinc-Blende Structure”, *J Am Chem Soc*, t. 139, nr 29, s. 10009–10019, lip. 2017, doi: 10.1021/jacs.7b04855.
- [45] B. Bai *i in.*, „Atomically flat semiconductor nanoplatelets for light-emitting applications”, *Chem Soc Rev*, t. 52, nr 1, s. 318–360, sty. 2023, doi: 10.1039/D2CS00130F.

- [46] B. Mahler, B. Nadal, C. Bouet, G. Patriarche, i B. Dubertret, „Core/shell colloidal semiconductor nanoplatelets”, *J Am Chem Soc*, t. 134, nr 45, s. 18591–18598, lis. 2012, doi: 10.1021/ja307944d.
- [47] S. Ithurria i D. v. Talapin, „Colloidal Atomic Layer Deposition (c-ALD) using self-limiting reactions at nanocrystal surface coupled to phase transfer between polar and nonpolar media”, *J Am Chem Soc*, t. 134, nr 45, s. 18585–18590, lis. 2012, doi: 10.1021/JA308088D.
- [48] A. Yeltik, S. Delikanli, M. Olutas, Y. Kelestemur, B. Guzelturk, i H. V. Demir, „Experimental Determination of the Absorption Cross-Section and Molar Extinction Coefficient of Colloidal CdSe Nanoplatelets”, *Journal of Physical Chemistry C*, t. 119, nr 47, s. 26768–26775, lis. 2015, doi: 10.1021/ACS.JPCC.5B09275.
- [49] S. Christodoulou i in., „Chloride-Induced Thickness Control in CdSe Nanoplatelets”, *Nano Lett*, t. 18, nr 10, s. 6248–6254, paź. 2018, doi: 10.1021/ACS.NANOLETT.8B02361.
- [50] W. Cho i in., „Direct Synthesis of Six-Monolayer (1.9 nm) Thick Zinc-Blende CdSe Nanoplatelets Emitting at 585 nm”, *Chemistry of Materials*, t. 30, nr 20, s. 6957–6960, paź. 2018, doi: 10.1021/ACS.CHEMMATER.8B02489.
- [51] B. T. Diroll, D. v. Talapin, i R. D. Schaller, „Violet-to-Blue Gain and Lasing from Colloidal CdS Nanoplatelets: Low-Threshold Stimulated Emission Despite Low Photoluminescence Quantum Yield”, *ACS Photonics*, t. 4, nr 3, s. 576–583, mar. 2017, doi: 10.1021/ACSPHOTONICS.6B00890.
- [52] Y. Zhang i in., „Engineering of Exciton Spatial Distribution in CdS Nanoplatelets”, *Nano Lett*, t. 21, nr 12, s. 5201–5208, cze. 2021, doi: 10.1021/ACS.NANOLETT.1C01278.
- [53] B. N. Pal i in., „«Giant» CdSe/CdS core/shell nanocrystal quantum dots as efficient electroluminescent materials: Strong influence of shell thickness on light-emitting diode performance”, *Nano Lett*, t. 12, nr 1, s. 331–336, 2012, doi: 10.1021/nl203620f.
- [54] H. Zhang i in., „High-Efficiency Green InP Quantum Dot-Based Electroluminescent Device Comprising Thick-Shell Quantum Dots”, *Adv Opt Mater*, t. 7, nr 7, s. 1801602, kwi. 2019, doi: 10.1002/ADOM.201801602.

- [55] S. H. Lee *i in.*, „Heterostructural tailoring of blue ZnSeTe quantum dots toward high-color purity and high-efficiency electroluminescence”, *Chemical Engineering Journal*, t. 429, s. 132464, luty 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.132464.
- [56] J. Vela *i in.*, „Effect of shell thickness and composition on blinking suppression and the blinking mechanism in «giant» CdSe/CdS nanocrystal quantum dots”, *J Biophotonics*, t. 3, nr 10–11, s. 706–717, 2010, doi: 10.1002/jbio.201000058.
- [57] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, i V. I. Klimov, „Lifetime blinking in nonblinking nanocrystal quantum dots”, *Nature Communications* 2012 3:1, t. 3, nr 1, s. 1–7, cze. 2012, doi: 10.1038/ncomms1916.
- [58] F. García-Santamaría, Y. Chen, J. Vela, R. D. Schaller, J. A. Hollingsworth, i V. I. Klimov, „Suppressed auger recombination in «Giant» nanocrystals boosts optical gain performance”, *Nano Lett*, t. 9, nr 10, s. 3482–3488, paź. 2009, doi: 10.1021/NL901681D.
- [59] G. S. Selopal *i in.*, „Role of Interfacial Engineering of “Giant” Core-Shell Quantum Dots”, *ACS Appl Energy Mater*, t. 5, nr 2, s. 1447–1459, luty 2022, doi: 10.1021/ACSAEM.1C02687.
- [60] L. Zhang *i in.*, „Low-Threshold Amplified Spontaneous Emission and Lasing from Thick-Shell CdSe/CdS Core/Shell Nanoplatelets Enabled by High-Temperature Growth”, *Adv Opt Mater*, t. 8, nr 4, s. 1901615, luty 2020, doi: 10.1002/ADOM.201901615.
- [61] E. v. Shornikova *i in.*, „Electron and Hole g-Factors and Spin Dynamics of Negatively Charged Excitons in CdSe/CdS Colloidal Nanoplatelets with Thick Shells”, *Nano Lett*, t. 18, nr 1, s. 373–380, sty. 2018, doi: 10.1021/ACS.NANOLETT.7B04203.
- [62] L. Piveteau *i in.*, „Colloidal-ALD-Grown Core/Shell CdSe/CdS Nanoplatelets as Seen by DNP Enhanced PASS-PIETA NMR Spectroscopy”, *Nano Lett*, t. 20, nr 5, s. 3003–3018, maj 2020, doi: 10.1021/ACS.NANOLETT.9B04870.
- [63] A. Polovitsyn *i in.*, „Synthesis of air-stable CdSe/ZnS core–shell nanoplatelets with tunable emission wavelength”, *ACS Publications*, t. 29, nr 13, s. 5671–5680, lip. 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b01513.

- [64] A. A. Rossinelli *i in.*, „Compositional Grading for Efficient and Narrowband Emission in CdSe-Based Core/Shell Nanoplatelets”, *Chemistry of Materials*, t. 31, nr 22, s. 9567–9578, lis. 2019, doi: 10.1021/ACS.CHEMMATER.9B04220.
- [65] B. Mahler, B. Nadal, C. Bouet, G. Patriarche, i B. Dubertret, „Core/Shell Colloidal Semiconductor Nanoplatelets”, *J Am Chem Soc*, t. 134, nr 45, s. 18591–18598, lis. 2012, doi: 10.1021/ja307944d.
- [66] A. A. Rossinelli, A. Riedinger, P. Marqués-Gallego, P. N. Knüsel, F. V. Antolinez, i D. J. Norris, „High-temperature growth of thick-shell CdSe/CdS core/shell nanoplatelets”, *Chemical Communications*, t. 53, nr 71, s. 9938–9941, sie. 2017, doi: 10.1039/C7CC04503D.
- [67] A. Prudnikau, A. Chuvilin, i M. Artemyev, „CdSe-CdS nanoheteroplatelets with efficient photoexcitation of central CdSe region through epitaxially grown CdS wings”, *J Am Chem Soc*, t. 135, nr 39, s. 14476–14479, paź. 2013, doi: 10.1021/JA401737Z/SUPPL_FILE/JA401737Z_SI_001.PDF.
- [68] M. D. Tessier, P. Spinicelli, D. Dupont, G. Patriarche, S. Ithurria, i B. Dubertret, „Efficient exciton concentrators built from colloidal core/crown CdSe/CdS semiconductor nanoplatelets”, *Nano Lett*, t. 14, nr 1, s. 207–213, sty. 2014, doi: 10.1021/NL403746P.
- [69] M. D. Tessier, B. Mahler, B. Nadal, H. Heuclin, S. Pedetti, i B. Dubertret, „Spectroscopy of colloidal semiconductor core/shell nanoplatelets with high quantum yield”, *Nano Lett*, t. 13, nr 7, s. 3321–3328, lip. 2013, doi: 10.1021/NL401538N.
- [70] A. Polovitsyn *i in.*, „Synthesis of Air-Stable CdSe/ZnS Core-Shell Nanoplatelets with Tunable Emission Wavelength”, *Chemistry of Materials*, t. 29, nr 13, s. 5671–5680, lip. 2017, doi: 10.1021/ACS.CHEMMATER.7B01513.
- [71] A. A. Rossinelli, A. Riedinger, P. Marqués-Gallego, P. N. Knüsel, F. v. Antolinez, i D. J. Norris, „High-temperature growth of thick-shell CdSe/CdS core/shell nanoplatelets”, *Chemical Communications*, t. 53, nr 71, s. 9938–9941, sie. 2017, doi: 10.1039/C7CC04503D.
- [72] Y. Kelestemur, B. Guzelturk, O. Erdem, M. Olutas, K. Gungor, i H. V. Demir, „Platelet-in-Box Colloidal Quantum Wells: CdSe/CdS@CdS Core/Crown@Shell

- Heteronanoplatelets”, *Adv Funct Mater*, t. 26, nr 21, s. 3570–3579, cze. 2016, doi: 10.1002/ADFM.201600588.
- [73] A. D. McNaught i A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendation*, 2. wyd. Blackwell Science, 1997. doi: 10.1351/goldbook.
- [74] R. G. Pearson, „Hard and Soft Acids and Bases”, *J Am Chem Soc*, t. 85, nr 22, s. 3533–3539, lis. 1963, doi: 10.1021/JA00905A001.
- [75] A. Nag, M. v. Kovalenko, J. S. Lee, W. Liu, B. Spokoiny, i D. v. Talapin, „Metal-free inorganic ligands for colloidal nanocrystals: S²⁻, HS⁻, Se²⁻, HSe⁻, Te²⁻, HTe⁻, TeS₃²⁻, OH⁻, and NH₂⁻ as surface ligands”, *J Am Chem Soc*, t. 133, nr 27, s. 10612–10620, lip. 2011, doi: 10.1021/JA2029415.
- [76] J. Chen, J. Song, X. Sun, ... W. D.-A. physics, i undefined 2009, „An oleic acid-capped CdSe quantum-dot sensitized solar cell”, *aip.scitation.org*, t. 94, nr 15, 2009, doi: 10.1063/1.3117221.
- [77] N. C. Anderson, M. P. Hendricks, J. J. Choi, i J. S. Owen, „Ligand exchange and the stoichiometry of metal chalcogenide nanocrystals: Spectroscopic observation of facile metal-carboxylate displacement and binding”, *J Am Chem Soc*, t. 135, nr 49, s. 18536–18548, grudz. 2013, doi: 10.1021/JA4086758.
- [78] Y. Chen *i in.*, „“ Giant ” Multishell CdSe Nanocrystal Quantum Dots with Suppressed Blinking”, *Journal of Americal Chemical Society*, t. 130, nr 15, s. 5026–5027, 2008, doi: 10.1021/ja711379k.
- [79] Z. Chen, B. Nadal, B. Mahler, H. Aubin, i B. Dubertret, „Quasi-2D colloidal semiconductor nanoplatelets for narrow electroluminescence”, *Adv Funct Mater*, t. 24, nr 3, s. 295–302, sty. 2014, doi: 10.1002/ADFM.201301711.
- [80] U. Giovanella *i in.*, „Efficient Solution-Processed Nanoplatelet-Based Light-Emitting Diodes with High Operational Stability in Air”, *Nano Lett*, t. 18, nr 6, s. 3441–3448, cze. 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b00456.
- [81] B. Liu *i in.*, „Manipulation of exciton distribution for high-performance fluorescent/phosphorescent hybrid white organic light-emitting diodes”, *J Mater Chem C Mater*, t. 5, nr 31, s. 7668–7683, sie. 2017, doi: 10.1039/C7TC01477E.

- [82] L. Shi i S. Chen, „Over 32.5% Efficient Top-Emitting Quantum-Dot LEDs with Angular-Independent Emission”, *ACS Appl Mater Interfaces*, t. 14, nr 26, s. 30039–30045, lip. 2022, doi: 10.1021/acsami.2c06670.
- [83] Y. H. Lee, W. Lee, T. Lee, J. Jung, S. Yoo, i M. H. Lee, „Achieving over 36% EQE in blue OLEDs using rigid TADF emitters based on spiro-donor and spiro-B-heterotriangulene acceptors”, *Chemical Engineering Journal*, t. 452, s. 139387, sty. 2023, doi: 10.1016/J.CEJ.2022.139387.
- [84] Y. Guo *i in.*, „Light-Emitting Diodes Based on Two-Dimensional Nanoplatelets”, *Energy Material Advances*, t. 2022, 2022, doi: 10.34133/2022/9857943.
- [85] W. Brütting, J. Frischeisen, T. D. Schmidt, B. J. Scholz, i C. Mayr, „Device efficiency of organic light-emitting diodes: Progress by improved light outcoupling”, *physica status solidi (a)*, t. 210, nr 1, s. 44–65, sty. 2013, doi: 10.1002/PSSA.201228320.
- [86] Y. Gao, M. C. Weidman, i W. A. Tisdale, „CdSe Nanoplatelet Films with Controlled Orientation of their Transition Dipole Moment”, *Nano Lett*, t. 17, nr 6, s. 3837–3843, cze. 2017, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01237>.
- [87] S. Kumar, T. Marcato, F. Krumeich, Y. T. Li, Y. C. Chiu, i C. J. Shih, „Anisotropic nanocrystal superlattices overcoming intrinsic light outcoupling efficiency limit in perovskite quantum dot light-emitting diodes”, *Nature Communications 2022 13:1*, t. 13, nr 1, s. 1–10, kwi. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-29812-5.
- [88] R. Benchamekh *i in.*, „Tight-binding calculations of image-charge effects in colloidal nanoscale platelets of CdSe”, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, t. 89, nr 3, s. 035307, sty. 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.89.035307.
- [89] V. I. Klimov *i in.*, „Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots”, *Science (1979)*, t. 290, nr 5490, s. 314–317, paź. 2000, doi: 10.1126/SCIENCE.290.5490.314.
- [90] F. Fan *i in.*, „Continuous-wave lasing in colloidal quantum dot solids enabled by facet-selective epitaxy”, *Nature 2017 544:7648*, t. 544, nr 7648, s. 75–79, mar. 2017, doi: 10.1038/nature21424.
- [91] J. Yu i C. Dang, „Colloidal Metal Chalcogenide Quantum Wells for Laser Applications”, *Cell Rep Phys Sci*, t. 2, nr 1, s. 100308, sty. 2021, doi: 10.1016/J.XCRP.2020.100308.

- [92] M. Wu *i in.*, „Room-Temperature Lasing in Colloidal Nanoplatelets via Mie-Resonant Bound States in the Continuum”, *Nano Lett*, t. 20, nr 8, s. 6005–6011, sie. 2020, doi: 10.1021/acs.nanolett.0c01975.
- [93] N. E. Watkins, J. Guan, B. T. Diroll, K. R. Williams, R. D. Schaller, i T. W. Odom, „Surface Normal Lasing from CdSe Nanoplatelets Coupled to Aluminum Plasmonic Nanoparticle Lattices”, *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c05662.
- [94] Z. Wen *i in.*, „Ultrawide color gamut LCD display with CdSe/CdS nanoplatelets”, *J Soc Inf Disp*, t. 27, nr 10, s. 587–596, paź. 2019, doi: 10.1002/JSID.781.
- [95] E. P. Jang *i in.*, „Synthesis of Alloyed ZnSeTe Quantum Dots as Bright, Color-Pure Blue Emitters”, *ACS Appl Mater Interfaces*, t. 11, nr 49, s. 46062–46069, grudz. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b14763.
- [96] S. Gorjian i A. Shukla, *Photovoltaic Solar Energy Conversion: Technologies, Applications and Environmental Impacts*. Elsevier, 2020.
- [97] X. L. Huang, X. Tong, i Z. M. Wang, „Rational design of colloidal core/shell quantum dots for optoelectronic applications”, *Journal of Electronic Science and Technology*, t. 18, nr 2, s. 100018, cze. 2020, doi: 10.1016/J.JNLEST.2020.100018.
- [98] H. Li, K. Wu, J. Lim, H. J. Song, i V. I. Klimov, „Doctor-blade deposition of quantum dots onto standard window glass for low-loss large-area luminescent solar concentrators”, *Nature Energy* 2016 1:12, t. 1, nr 12, s. 1–9, paź. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.157.
- [99] T. Hisatomi, J. Kubota, i K. Domen, „Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting”, *Chem Soc Rev*, t. 43, nr 22, s. 7520–7535, paź. 2014, doi: 10.1039/C3CS60378D.
- [100] X. Chen, S. Shen, L. Guo, i S. S. Mao, „Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation”, *Chem Rev*, t. 110, nr 11, s. 6503–6570, lis. 2010, doi: 10.1021/cr1001645.
- [101] R. Adhikari *i in.*, „High efficiency, Pt-free photoelectrochemical cells for solar hydrogen generation based on “giant” quantum dots”, *Nano Energy*, t. 27, s. 265–274, wrz. 2016, doi: 10.1016/J.NANOEN.2016.07.010.

- [102] K. Wang *i in.*, „Efficient solar-driven hydrogen generation using colloidal heterostructured quantum dots”, *J Mater Chem A Mater*, t. 7, nr 23, s. 14079–14088, cze. 2019, doi: 10.1039/C9TA03026C.
- [103] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, i X. Peng, „Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals”, *Chemistry of Materials*, t. 15, nr 14, s. 2854–2860, lip. 2003, doi: 10.1021/CM034081K.
- [104] I. Moreels *i in.*, „Composition and size-dependent extinction coefficient of colloidal PbSe quantum dots”, *Chemistry of Materials*, t. 19, nr 25, s. 6101–6106, grudz. 2007, doi: 10.1021/CM071410Q.
- [105] I. Moreels *i in.*, „Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots”, *ACS Nano*, t. 3, nr 10, s. 3023–3030, paź. 2009, doi: 10.1021/NN900863A.
- [106] R. Toufanian, X. Zhong, J. C. Kays, A. M. Saeboe, i A. M. Dennis, „Correlating ZnSe Quantum Dot Absorption with Particle Size and Concentration”, *Chemistry of Materials*, t. 33, nr 18, s. 7527–7536, wrz. 2021, doi: 10.1021/ACS.CHEMMATER.1C02501.
- [107] A. M. Brouwer, „Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC technical report)”, *Pure and Applied Chemistry*, t. 83, nr 12, s. 2213–2228, 2011, doi: 10.1351/PAC-REP-10-09-31.
- [108] F. M. Mirabella, *Internal Reflection Spectroscopy: Theory and Applications: 15 (Practical Spectroscopy)*. CRC Press, 1992.
- [109] M. Banski, M. Chrzanowski, G. Zatoryb, J. Misiewicz, i A. Podhorodecki, „Enhanced photoluminescence stability of CdS nanocrystals through a zinc acetate reagent”, *RSC Adv*, t. 8, nr 45, s. 25417–25422, lip. 2018, doi: 10.1039/c8ra03504k.
- [110] Q. Yu, C. Liu, Z. Zhang, i Y. Liu, „Facile synthesis of semiconductor and noble metal nanocrystals in high-boiling two-phase liquid/liquid systems”, *Journal of Physical Chemistry C*, t. 112, nr 7, s. 2266–2270, luty 2008, doi: 10.1021/jp076783t.
- [111] Q. Yu i C. Y. Liu, „Study of magic-size-cluster mediated formation of cds nanocrystals: Properties of the magic-size clusters and mechanism implication”, *Journal of Physical Chemistry C*, t. 113, nr 29, s. 12766–12771, lip. 2009, doi: 10.1021/jp903199y.

- [112] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, i X. Peng, „Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals”, *Chemistry of Materials*, t. 15, nr 14, s. 2854–2860, lip. 2003, doi: 10.1021/CM034081K.
- [113] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, i A. L. Efros, „Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure”, *Nat Mater*, t. 10, nr 12, s. 936–941, 2011, doi: 10.1038/nmat3145.
- [114] M. D. Tessier, P. Spinicelli, D. Dupont, G. Patriarche, S. Ithurria, i B. Dubertret, „Efficient exciton concentrators built from colloidal core/crown CdSe/CdS semiconductor nanoplatelets”, *Nano Lett*, t. 14, nr 1, s. 207–213, sty. 2014, doi: 10.1021/NL403746P.
- [115] B. T. Diroll, D. v Talapin, i R. D. Schaller, „Violet-to-Blue Gain and Lasing from Colloidal CdS Nanoplatelets: Low-Threshold Stimulated Emission Despite Low Photoluminescence Quantum Yield”, t. 8, s. 19, 2019, doi: 10.1021/acsp Photonics.6b00890.
- [116] B. D.-J. of M. C. C i undefined 2020, „Colloidal quantum wells for optoelectronic devices”, *pubs.rsc.org*, doi: 10.1039/x0xx00000x.
- [117] B. T. Diroll, „Colloidal quantum wells for optoelectronic devices”, *J Mater Chem C Mater*, t. 8, nr 31, s. 10628–10640, sie. 2020, doi: 10.1039/D0TC01164A.
- [118] D. Pan, S. Jiang, L. An, i B. Jiang, „Controllable synthesis of highly luminescent and monodisperse CdS nanocrystals by a two-phase approach under mild conditions”, *Advanced Materials*, t. 16, nr 12, s. 982–985, cze. 2004, doi: 10.1002/adma.200400010.
- [119] Y. Wang, Y. Zhou, Y. Zhang, i W. E. Buhro, „Magic-size II-vi nanoclusters as synthons for flat colloidal nanocrystals”, *Inorg Chem*, t. 54, nr 3, s. 1165–1177, luty 2015, doi: 10.1021/IC502637Q.
- [120] M. Banski, M. Chrzanowski, G. Zatoryb, J. Misiewicz, i A. Podhorodecki, „Enhanced photoluminescence stability of CdS nanocrystals through a zinc acetate reagent”, *RSC Adv*, t. 8, nr 45, s. 25417–25422, 2018, doi: 10.1039/C8RA03504K.
- [121] A. Lesiak, M. Banski, H. Woznica, A. Żak, J. Cabaj, i A. Podhorodecki, „CdS Nanoplates Modification as a Platform for Synthesis of Blue-Emitting Nanoparticles”,

International Journal of Molecular Sciences 2021, Vol. 22, Page 6477, t. 22, nr 12, s. 6477, cze. 2021, doi: 10.3390/IJMS22126477.

- [122] M. Nasilowski, B. Mahler, E. Lhuillier, S. Ithurria, i B. Dubertret, „Two-Dimensional Colloidal Nanocrystals”, *Chem Rev*, t. 116, nr 18, s. 10934–10982, wrz. 2016, doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.6B00164.
- [123] A. di Giacomo, C. Rodà, A. H. Khan, i I. Moreels, „Colloidal Synthesis of Laterally Confined Blue-Emitting 3.5 Monolayer CdSe Nanoplatelets”, *Chemistry of Materials*, t. 32, nr 21, s. 9260–9267, lis. 2020, doi: 10.1021/ACS.CHEMMATER.0C03066.
- [124] S. Yadav, A. Singh, L. Thulasidharan, i S. Sapra, „Surface Decides the Photoluminescence of Colloidal CdSe Nanoplatelets Based Core/Shell Heterostructures”, *Journal of Physical Chemistry C*, t. 122, nr 1, s. 820–829, sty. 2018, doi: 10.1021/ACS.JPCC.7B09033.
- [125] B. M. Saidzhonov, V. F. Kozlovsky, V. B. Zaytsev, i R. B. Vasiliev, „Ultrathin CdSe/CdS and CdSe/ZnS core-shell nanoplatelets: The impact of the shell material on the structure and optical properties”, *J Lumin*, t. 209, s. 170–178, maj 2019, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2019.01.052.
- [126] S. Ithurria i D. V. Talapin, „Colloidal Atomic Layer Deposition (c-ALD) using self-limiting reactions at nanocrystal surface coupled to phase transfer between polar and nonpolar media”, *J Am Chem Soc*, t. 134, nr 45, s. 18585–18590, lis. 2012, doi: 10.1021/JA308088D.
- [127] Y. Kelestemur, B. Guzel Turk, O. Erdem, M. Olutas, K. Gungor, i H. V. Demir, „Platelet-in-Box Colloidal Quantum Wells: CdSe/CdS@CdS Core/Crown@Shell Heteronoplatelets”, *Adv Funct Mater*, t. 26, nr 21, s. 3570–3579, cze. 2016, doi: 10.1002/ADFM.201600588.
- [128] Y. Altintas *i in.*, „Highly Stable, Near-Unity Efficiency Atomically Flat Semiconductor Nanocrystals of CdSe/ZnS Hetero-Nanoplatelets Enabled by ZnS-Shell Hot-Injection Growth”, *Small*, t. 15, nr 8, s. 1804854, luty 2019, doi: 10.1002/sml.201804854.
- [129] M. D. Tessier, B. Mahler, B. Nadal, H. Heuclin, S. Pedetti, i B. Dubertret, „Spectroscopy of colloidal semiconductor core/shell nanoplatelets with high quantum yield”, *Nano Lett*, t. 13, nr 7, s. 3321–3328, 2013, doi: 10.1021/nl401538n.

- [130] J. I. Kim *i in.*, „Photoluminescence enhancement in CdS quantum dots by thermal annealing”, *Nanoscale Res Lett*, t. 7, nr 1, s. 1–7, sie. 2012, doi: 10.1186/1556-276X-7-482.
- [131] B. Fritzing, R. K. Capek, K. Lambert, J. C. Martins, i Z. Hens, „Utilizing self-exchange to address the binding of carboxylic acid ligands to CdSe quantum dots”, *J Am Chem Soc*, t. 132, nr 29, s. 10195–10201, lip. 2010, doi: 10.1021/JA104351Q.
- [132] Sudheer Neralla, *Nanocrystals: Synthesis, Characterization and Applications*. Rijeka: InTech, 2012.
- [133] P. E. Chen, N. C. Anderson, Z. M. Norman, i J. S. Owen, „Tight Binding of Carboxylate, Phosphonate, and Carbamate Anions to Stoichiometric CdSe Nanocrystals”, *J Am Chem Soc*, t. 139, nr 8, s. 3227–3236, mar. 2017, doi: 10.1021/JACS.6B13234.
- [134] L. M. Wheeler *i in.*, „Targeted Ligand-Exchange Chemistry on Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots for High-Efficiency Photovoltaics”, *J Am Chem Soc*, t. 140, nr 33, s. 10504–10513, sie. 2018, doi: 10.1021/JACS.8B04984.
- [135] Q. Lin *i in.*, „Phase-Transfer Ligand Exchange of Lead Chalcogenide Quantum Dots for Direct Deposition of Thick, Highly Conductive Films”, *J Am Chem Soc*, t. 139, nr 19, s. 6644–6653, maj 2017, doi: 10.1021/JACS.7B01327.
- [136] J. W. Thomson, K. Nagashima, P. M. MacDonald, i G. A. Ozin, „From sulfur-amine solutions to metal sulfide nanocrystals: Peering into the oleylamine-sulfur black box”, *J Am Chem Soc*, t. 133, nr 13, s. 5036–5041, kwi. 2011, doi: 10.1021/JA1109997.
- [137] M. Wang, J. K. Oh, T. E. Dykstra, X. Lou, G. D. Scholes, i M. A. Winnik, „Surface modification of CdSe and CdSe/ZnS semiconductor nanocrystals with poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)”, *Macromolecules*, t. 39, nr 10, s. 3664–3672, maj 2006, doi: 10.1021/MA0525740.
- [138] C. Landes, C. Burda, M. Braun, i M. A. El-Sayed, „Photoluminescence of CdSe Nanoparticles in the Presence of a Hole Acceptor: n-Butylamine”, *Journal of Physical Chemistry B*, t. 105, nr 15, s. 2981–2986, kwi. 2001, doi: 10.1021/JP0041050.
- [139] D. v. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, i H. Weller, „Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-

- Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture”, *Nano Lett*, t. 1, nr 4, s. 207–211, kwi. 2001, doi: 10.1021/NL0155126.
- [140] S. N. Sharma, Z. S. Pillai, i P. v. Kamat, „Photoinduced Charge Transfer between CdSe Quantum Dots and p-Phenylenediamine”, *Journal of Physical Chemistry B*, t. 107, nr 37, s. 10088–10093, wrz. 2003, doi: 10.1021/JP034109F.
- [141] V. Maurel, M. Laferrière, P. Billone, R. Godin, i J. C. Scaiano, „Free radical sensor based on CdSe quantum dots with added 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine oxide functionality”, *Journal of Physical Chemistry B*, t. 110, nr 33, s. 16353–16358, sie. 2006, doi: 10.1021/JP061115D.
- [142] R. E. Galian i J. C. Scaiano, „Fluorescence quenching of CdSe quantum dots by tertiary amines and their surface binding effect”, *Photochemical and Photobiological Sciences*, t. 8, nr 1, s. 70–74, 2009, doi: 10.1039/B807580H.
- [143] T. Dannhauser, M. O’Neil, K. Johansson, D. Whitten, i G. McLendon, „Photophysics of quantized colloidal semiconductors dramatic luminescence enhancement by binding of simple amines”, *Journal of Physical Chemistry*, t. 90, nr 23, s. 6074–6076, 1986, doi: 10.1021/J100281A004.
- [144] C. Pu i X. Peng, „To Battle Surface Traps on CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals: Shell Isolation versus Surface Treatment”, *J Am Chem Soc*, t. 138, nr 26, s. 8134–8142, lip. 2016, doi: 10.1021/JACS.6B02909.
- [145] C. Dong, X. Song, E. J. Meijer, G. Chen, Y. Xu, i J. Yu, „Mechanism studies on thermal dissociation of tri-n-octylamine hydrochloride with FTIR, TG, DSC and quantum chemical methods”, *Journal of Chemical Sciences*, t. 129, nr 9, s. 1431–1440, wrz. 2017, doi: 10.1007/S12039-017-1357-4.
- [146] Y. Wang *i in.*, „Surface Ligand Management Aided by a Secondary Amine Enables Increased Synthesis Yield of CsPbI₃ Perovskite Quantum Dots and High Photovoltaic Performance”, *Advanced Materials*, t. 32, nr 32, s. 2000449, sie. 2020, doi: 10.1002/ADMA.202000449.
- [147] J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, i R. G. Cooks, *Introduction to organic spectroscopy*. New York: Macmillan Publishing Company, 1987.

- [148] F. Lan, J. Bai, i H. Wang, „The preparation of oleylamine modified micro-size sphere silver particles and its application in crystalline silicon solar cells”, *RSC Adv*, t. 8, nr 30, s. 16866–16872, maj 2018, doi: 10.1039/C8RA02620C.
- [149] K. Kim *i in.*, „Halide–Amine Co-Passivated Indium Phosphide Colloidal Quantum Dots in Tetrahedral Shape”, *Angewandte Chemie International Edition*, t. 55, nr 11, s. 3714–3718, mar. 2016, doi: 10.1002/ANIE.201600289.