

Koloidalne kropki kwantowe (KK) są to półprzewodnikowe nanokryształy, tak małe, że ruch przestrzenny elektronów w nich jest ograniczony w trzech wymiarach, przez co kropki kwantowe to tzw. obiekty zero wymiarowe. KK zbudowane są z około 1000 atomów, a ich średnica to zwykle kilka nanometrów (choć jest to ściśle zależne od rodzaju materiału budującego KK). Dozwolone poziomy energetyczne elektronów w kropkach kwantowych nie tworzą ciągłych pasm, jak w litych półprzewodnikach, ale są dyskretne, przez co kropki kwantowe nazywa się też sztucznymi atomami. Położenie tych poziomów może być precyzyjnie przestrajane, co pozwala na absorpcję oraz emisję promieniowania o ściśle określonej długości fali. Badania nad koloidalnymi kropkami kwantowymi rozpoczęto w latach 80. XX wieku od przełomowych prac L. Brusa, A. Ekimova i A. Efrosa. Od tego czasu zyskały one dużą popularność stając się jednym z wiodących tematów współczesnej nanotechnologii, z możliwymi zastosowaniami m. in. w oświetleniu, elektronice, fotowoltaice czy bio-obrazowaniu. Warto nadmienić, że na rynku dostępne są już komercyjne telewizory QLED TV firmy Samsung, wykorzystujące technologię kropek kwantowych. Jednakże jednym z głównych problemów obecnych w wiodącej grupie najlepiej przebadanych oraz osiągających najlepsze rezultaty KK CdSe, CdS oraz PbS jest obecność szkodliwych metali ciężkich – kadmu i ołowiu. Zatem wyzwaniem dla środowiska naukowego jest poszukiwanie nowych materiałów, z których KK przy jednoczesnych dużych możliwościach luminescencyjnych byłyby nietoksyczne.

Półprzewodnikowe związki potrójne typu I-III-VI₂, to nowa rodzina materiałów wolnych od metali ciężkich, z których szczególną uwagę badaczy przyciąga siarczek indowo-srebrowy – AgInS₂ (AIS). KK AIS wykazują efekt uwięzienia kwantowego, tzn. przestrajalność właściwości spektroskopowych wraz ze zmianą rozmiaru nanokryształów. Jednakże duży wpływ na zmianę właściwości spektroskopowych KK AIS ma również kompozycja chemiczna, czyli stosunek poszczególnych kationów (Ag⁺, In³⁺) oraz anionów (S²⁻) budujących strukturę indywidualnych KK. Właściwości spektroskopowe, takie jak położenie maksimum emisji i szerokość widma luminescencji oraz wydajność kwantowa emisji, mogą być zatem przestrajane poprzez syntezę próbek o zaburzonej stechiometrii, co nie jest możliwe do uzyskania w przypadku układów podwójnych. Jest to możliwe ze względu na wyjątkową tolerancję obecności punktowych defektów rodzimych w strukturze krystalicznej – podstawień, luk oraz atomów w pozycjach międzywęzłowych, co jest charakterystyczne dla rodziny półprzewodników potrójnych typu I-III-VI₂. KK AIS wykazują jednak wiele cech nietypowych, nieobserwowanych np. dla KK CdSe. Są to m. in. duże przesunięcie Stokesowskie, szerokie widmo emisji, znaczne odstępstwa krzywych zaniku fotoluminescencji od zaniku eksponencjalnego czy czasowo-rozdzielcze przesunięcie maksimum emisji w kierunku długofalowej części widma. W literaturze zaproponowano kilka modeli procesów optycznych zachodzących w KK AIS z uwzględnieniem obecności defektów strukturalnych, jednak jak dotąd nie udało się jednoznacznie określić mechanizmu odpowiedzialnego za wszystkie obserwowane właściwości spektroskopowe KK AIS. Dlatego konieczne jest prowadzenie dalszych badań o charakterze podstawowym w celu dogłębnego poznania mechanizmów emisji z KK AIS, co jest przedmiotem proponowanego projektu.

W ramach przygotowywanej rozprawy doktorskiej prowadzone są obliczenia numeryczne w skali atomowej dotyczące rekonstrukcji powierzchni nanokryształów AIS oraz oddziaływania jonów metali z ligandami powierzchniowymi. Podejmowane są również próby kontroli właściwości spektroskopowych KK AIS poprzez inżynierię defektów w wyniku syntezy niestechiometrycznych KK zawierających nadmiarową ilość jonów metali. W ramach przedstawionego projektu, dotychczas prowadzone prace zostaną rozszerzone o zbadanie wpływu plazmonu indukowanego w anizotropowych nanocząstkach złota na właściwości spektroskopowe KK AIS.

Nanocząstki złota (eng. gold nanoparticles, AuNP) cechują właściwości znacznie odbiegające od nanokryształów półprzewodnikowych. Dla AuNP o rozmiarach kilkunastu-kilkudziesięciu nanometrów nie występują dyskretne poziomy elektronowe. W wyniku oddziaływania AuNP ze światłem, elektrony wykonują kolektywne drgania zgodnie z polem elektrycznym fali świetlnej. Zjawisko to nazywane jest zlokalizowanym powierzchniowym rezonansem plazmonowym (eng. Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR), a położenie maksimum absorpcji LSPR odpowiada za barwę roztworu koloidalnych AuNP. Przestrajalność maksimum LSPR dla sferycznych AuNP jest ograniczona w zakresie ok. 500-600 nm dla AuNP o rozmiarach 10-100 nm. Jednakże, poprzez syntezę anizotropowych AuNP o kontrolowanych kształtach i rozmiarach (np. wydłużonych prętów, trójkątów, bipiramid czy gwiazdek), można uzyskać przestrajalność położenia LSPR w dużo szerszym zakresie.

Podczas stażu zagranicznego zostaną zsyntezowane układy hybrydowe typu anizotropowa AuNP/ochronna warstwa krzemionki/warstwa półprzewodnikowa AgInS₂. Zsyntezowane układy zostaną poddane pomiarom spektroskopowym, w tym pomiarom emisji z pojedynczych nanocząstek. Zbadany zostanie wpływ kształtu oraz położenia LSPR w AuNP o różnym kształcie i rozmiarze na emisję z KK AIS. Otrzymane wyniki przyczynią się do znacznego poszerzenia wiedzy na temat procesów optycznych zachodzących w KK AIS a także do znacznego rozwoju Aplikanta, co niewątpliwie zaowocuje w przyszłości wieloma ciekawymi projektami badawczymi.