

Tytuł rozprawy doktorskiej:

„Wpływ domieszkowania metalami przejściowymi na procesy optyczne w kwazi-dwuwymiarowych koloidalnych nanopłytkach selenku kadmu”

Streszczenie

Przedmiotem rozprawy są właściwości emisji defektowej i zmiany dynamiki rekombinacji wywołane domieszkowaniem koloidalnych nanopłytek CdSe jonami Cu i Ag. Te kwazi-dwuwymiarowe nanostruktury łączą atomowo zdefiniowaną grubość, dotąd zarezerwowaną dla studni kwantowych wytwarzanych epitaksjalnie, z przetwarzalnością właściwą nanocząstkom koloidalnym. Dynamika optyczna takich struktur na poziomie pojedynczych nanokryształów pozostaje słabo poznana, a synteza koloidalna pozwala dodatkowo przekształcać je po wytworzeniu, na przykład w nanopierścienie, czego nie umożliwiają techniki epitaksjalne. Domieszkowanie takich nanostruktur jonami Cu lub Ag nie sprowadza się do prostego podstawienia. Wprowadzenie pojedynczego jonu wywołuje naprężenia ściskające i rozciągające mieszające podpasma walencyjne, tworzy defekty punktowe i zmienia chemię powierzchni, od której zależy statystyka procesów optycznych. Powstające stany defektowe wychwytyują nośniki oraz otwierają promieniste i bezpromieniste procesy rekombinacji konkurujące z emisją ekscytonową.

Celem pracy jest scharakteryzowanie i wyjaśnienie skutków, jakie w nanopłytkach CdSe wywołują jony Cu i Ag: preferencji w tworzeniu defektów punktowych, zaburzeń struktury i zmian w kinetyce relaksacji ekscytonu, rozpatrywanych na tle chemii CdSe i obu domieszek. Otwarte pozostaje pytanie, na ile te jony są dopasowane do matrycy nie tylko pod względem promienia jonowego, lecz także stopnia utlenienia i preferowanego położenia w sieci. Badania prowadzono, łącząc precyzyjną syntezę, modyfikację geometrii nanostruktury, obliczenia *ab initio* i spektroskopię pojedynczych cząstek, aby powiązać obserwowane pasma fotoluminescencji z konfiguracją defektów i ich stanami ładunkowymi przewidywanymi w obliczeniach.

Zastosowano procedury syntezy nanopłytek CdSe o różnej grubości i kontrolowanych wymiarach w płaszczyźnie. Szczególną uwagę poświęcono strukturom czterowarstwowym, dla których uzyskano najbardziej jednorodne próbki i najwyższy stopień kontroli parametrów syntezy. Domieszkowanie prowadzono jonami Cu i Ag w niskich stężeniach, ograniczających ich klasteryzację. Wzorując się na przedstawionych w literaturze protokołach kontrolowanego trawienia, otrzymano nanopierścienie o średnicy zależnej od pierwotnych wymiarów nanopłytek, w sposób niedostępny technikom epitaksjalnym. Zmiana kształtu wpływa na profil potencjału i dostępność stanów powierzchniowych. Same nanopierścienie okazały się jednak zbyt podatne na fotodegradację, by przeprowadzić na nich wiarygodną analizę dynamiki emisji. Kontrola wymiarów w płaszczyźnie przekłada się na strojenie położenia i szerokości pasma emisji.

Domieszkowane nanopłytki czterowarstwowe wytypowano do badań kinetyki dlatego, że wąskie zielone pasmo ekscytonowe i szerokie pasmo defektowe przesunięte ku czerwieni są dobrze rozdzielone spektralnie i wyraźnie różnią się czasami zaniku, co widać już w pomiarze z roztworu koloidalnego. Spektroskopia pojedynczych nanokryształów, łącząca selekcję spektralną z dwuwymiarowymi histogramami czasu zaniku i intensywności luminescencji, pozwoliła rozdzielić kinetykę obu emisji na

poziomie pojedynczego emitera. Taka prezentacja danych umożliwia analizę rekombinacji promienistej, a także wnioskowanie o rekombinacji bezpromienistej w tych nanokryształach.

Emisja pojedynczych nanopłytek ma charakter nieciągły: losowo przełącza się między poziomami defektowymi i przechodzi w stan ciemny, w którym fotoluminescencja gaśnie. Mechanizm tej nieciągłości odpowiada modelowi opracowanemu wcześniej dla trójskładnikowych kropek kwantowych, w którym o nośniki konkurują procesy promieniste i pułapkowe, na co wskazuje silna antykorelacja intensywności i czasów zaniku. Dobierając domieszkę i jej stężenie, można wpływać na występowanie stanu ciemnego w sposób kontrolowany, a następnie mierzyć wywołane tym zmiany kinetyki.

Jony Cu dają dłuższą i bardziej złożoną dynamikę relaksacji, jony Ag krótszą i prostszą, między innymi za sprawą skłonności do aglomeracji na krawędziach, a różnice w emisji wynikają z proporcji między czynnymi procesami, nie z pojedynczego sztywnego stanu pułapkowego. Wynik ten wsparto obliczeniami *ab initio*, które przy silnym wpływie powierzchni i uwięzienia kwantowego w nanopłytkach wskazują raczej kierunek niż rozstrzygnięcie. Energie tworzenia i wzajemne ułożenie poziomów ładunkowych w warunkach nadmiaru i niedomiaru selenu pozwalają przypuszczać, że za emisję defektową mogą odpowiadać domieszki międzywęzłowe Ag_i i Cu_i , najprawdopodobniej w postaci kompleksów defektowych.

Izolowane poziomy defektowe, dające długie czasy zaniku i wyraźne oddzielenie spektralne od emisji ekscytonowej, czynią domieszkowane nanopłytki CdSe kandydatami na stabilne źródła światła w temperaturze pokojowej. Powiązanie fizykochemii domieszek z kinetyką pojedynczych nanokryształów dla tej klasy układów nie było wcześniej przedmiotem badań. Praca porządkuje obraz relaksacji i defektów w dwuwymiarowym CdSe i wskazuje, jak dobierać parametry syntezy pod kątem pożądanых właściwości optycznych.