



PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

KATEDRA
EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

Diplomová práce

Fotoluminiscenční spektroskopie
nanomateriálů

Autor	Bc. Jan Dzian
Vedoucí práce	doc. Jan Soubusta, Ph. D.
Studijní obor	Nanotechnologie
Forma studia	Prezenční
Rok	2021

Jméno a příjmení autora	Bc. Jan Dzian
Název práce	Fotoluminiscenční spektroskopie nanomateriálů
Typ práce	diplomová
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky, Společná laboratoř optiky
Vedoucí práce	doc. Jan Soubusta, Ph. D.
Rok obhajoby práce	2021
Počet stran	66
Počet příloh	1
Jazyk	český
Abstrakt	Fotoluminiscence (PL) se využívá k nedestruktivnímu zkoumání optických vlastností pevných látek. Mezi zkoumané vlastnosti patří zejména rozložení energetických hladin materiálu, můžeme ale odvodit i strukturu materiálu nebo případné příměsi. V teoretické části této práce se zabýváme teorií fotoluminiscence a fotoluminiscenční spektroskopii. Následují sekce věnované uhlíkovým nanotečkám, polovodičovým core-shell nanotečkám, nanotečkám dichalkogenidů přechodných kovů a objemovému krystal ReS ₂ . V experimentální části popisujeme zařízení a setupy, na kterých měření fotoluminiscence probíhalo a specifikace vzorků využitých v měřeních. Ve výsledcích měření uvádíme naměřená PL spektra vzorků a PL spektra v závislosti na různých parametrech, například excitační vlnové délce. Tato spektra jsou následně interpretována a na jejich základě jsou vyvozeny vlastnosti vzorků.
Klíčová slova	luminiscence, fotoluminiscence, excitační spektra fotoluminiscence, nanotečky, uhlíkové nanotečky, nanotečky dichalkogenidů přechodných kovů, polovodičové nanotečky

Author's first name and surname	Bc. Jan Dzian
Title	Photoluminescent spectroscopy of nanomaterials
Type of thesis	master
Department	Department of Experimental Physics, Joint Laboratory of Optics
Supervisor	doc. Jan Soubusta, Ph. D.
Year of presentation	2021
Number of pages	66
Number of appendices	1
Language	czech
Abstract	Photoluminescence (PL) is being used as non-destructive measurement of optical properties of solids. Amongst measured properties is particularly structure of energetical levels of materials, but we can also deduce structure of material or its additives. In theoretical part of this thesis we deal with theory of photoluminescence and photoluminescence spectroscopy, followed by sections dedicated to carbon nanodots, semiconductor core-shell nanodots, nanodots of transition metal dichalcogenides and bulk crystal of ReS ₂ . In experimental section we describe devices and setups used for measuring spectra of photoluminescence, followed by descriptions of measured samples. In section of results we show measured PL spectra of samples and PL spectra depending on various parameters, e.g. excitation wavelength or sample concentration. These spectra are subsequently interpreted and based on them are deduced the properties of samples.
Keywords	luminescence, photoluminescence, photoluminescence excitation spectra, nanodots, carbon nanodots, transition metal dichalcogenide nanodots, semiconducting nanodots

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením doc. Jana Soubusty, Ph.D. a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne

.....
podpis

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu diplomové práce doc. Janu Soubustovi, Ph.D. za skvělé vedení, lidský přístup a cenné rady ke psaní práce i k práci v laboratoři. Chtěl bych také poděkovat doc. RNDr. Karolíně Machalové Šiškové, Ph.D., Mgr. Andráškové a Mgr. Běčákovi za pomoc při získávání a zpracování DLS spekter vzorků, Dr. Markovi Potemskému a Piotrovi Kapuciňskému za rozšíření obzorů a možnost podílet se na výzkumu. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině a přítelkyni za vytrvalou podporu.

Děkuji za podporu grantu z projektu IGA_PrF_2021_004 Univerzity Palackého v Olomouci.

Obsah

Úvod	7
1. Teoretická část	8
1.1. Fotoluminiscence	8
1.1.1. Experimentální metody studia fotoluminiscence	9
1.2. Dichalkogenidy přechodných kovů	12
1.2.1. Elektronická struktura TMDCs	13
1.2.2. Absorpce a fotoluminiscence monovrstev TMDCs	14
1.2.3. ReS ₂	15
1.3. Uhlíkové nanotečky	17
1.3.1. Příprava uhlíkových nanoteček	18
1.3.2. Luminiscence uhlíkových nanoteček	19
1.3.3. Využití uhlíkových nanoteček	20
1.4. Polovodičové nanotečky	21
1.4.1. Core-shell kompozitní nanotečky	21
1.4.2. Nanotečky dichalkogenidů přechodných kovů	21
1.4.3. Přípravy core-shell kompozitních nanoteček	21
1.4.4. Přípravy TMDC nanoteček	22
1.4.5. Luminiscence polovodičových nanoteček	23
1.4.6. Využití polovodičových nanoteček	23
2. Experimentální část	25
2.1. Experimentální setup	25
2.1.1. Setup pro měření PL kapalných vzorků	26
2.1.2. Setup pro měření mikroPL	26
2.2. Vzorky	28
3. Výsledky měření a diskuze	30
3.1. Luminiscence uhlíkových nanoteček	30
3.1.1. Vzorek KH - PLE	30
3.1.2. Vzorek KH - závislost PL na koncentraci roztoku vzorku	33
3.1.3. Vzorek KHA - PLE	36
3.1.4. Vzorek KHA - závislost PL na koncentraci roztoku vzorku	39
3.2. Luminiscence core-shell kompozitních nanoteček	42
3.3. Luminiscence TMDC nanoteček	44
3.3.1. MoS ₂ nanotečky	44
3.3.2. MoSe ₂ nanotečky	49
3.4. Luminiscence ReS ₂	51
Závěr	55
Seznam použitých zdrojů	58
Seznam použitých symbolů a zkratk	64
Příloha 1. DLS měření	65

Úvod

Luminiscenční spektroskopie, např. měření fotoluminiscenčních (PL) spekter, je v materiálovém výzkumu s úspěchem využívána ke studiu struktury energetických hladin látky. Luminiscence je záření excitovaného materiálu, při návratu do základního stavu. Luminiscenční spektroskopie se zaměřuje na zkoumání spektra luminiscence, jde tedy o kvalitativní měření. Tímto měřením jsme schopni určit rozdíly mezi energetickými hladinami materiálu, protože při zářivé deexcitaci materiálu odpovídá energie fotonu luminiscence rozdílu energetických hladin. Luminiscenční spektrum nám může také prozradit přítomnost nečistot. Měřené spektrum závisí na mnoha podmínkách, například vlnové délce excitačního záření, ale může také záviset na teplotě, koncentraci vzorku atd. Závislosti PL spektra se využívá v dalších spektroskopických technikách.

Luminiscenční spektroskopii je vhodné doplnit o další měření. Velká výhoda optických měření je jejich nedestruktivita, což se vyplácí zejména při studiu struktur, které jsou náročné na přípravu. Proto se k získání dalších a ověření již získaných informací používá DLS (dynamic light scattering), absorpční spektroskopie, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), spektroskopie infračerveného světla, nebo Ramanův rozptyl. U vzorků s velkou absorbcí nelze absorpci měřit přímo. Toto měření můžeme nahradit měřením excitačních spekter fotoluminiscence, kde získáme informace o absorpci vzorku díky změnám v PL spektru.

V této práci jsme se zaměřili na studium fotoluminiscence různých materiálů, zejména nanoteček, které se v poslední době těší vědecké pozornosti. Těmito materiály jsou: 1) uhlíkové nanotečky (CND); 2) polovodičové core-shell nanotečky; 3) nanotečky z dichalkogenidů přechodných kovů (TMDCs) a 4) ReS_2 v podobě objemového krystalu. Námi prověřené vzorky nanoteček jsou v kapalných roztocích.

Uhlíkové nanotečky jsou využívány jako senzory, popřípadě zobrazovací kontrasty v biologické mikroskopii. Jejich biokompatibilita, možnosti funkcionalizace a velice dobrá chemická stabilita a fotostabilita umožňují využití v oblastech biologie a chemie, zejména in vivo aplikacích. Ve vědeckých kruzích jsou mechanismy luminiscence CND stále zkoumány. Spektra PL jsou obvykle široká stovky nm a jsou složena ze tří spektrálních komponent, které jsou přisuzovány třem různým luminiscenčním centrům. Tato luminiscenční centra závisí na struktuře nanotečky.

Polovodičové nanotečky jsou nyní již komerčně dobře dostupné, velkou výhodou je možnost regulovatelně přizpůsobit PL spektrum ovlivněním velikosti nanoteček a vhodně zvolenými polovodičovými materiály. Další výhodou je jednoduchá aplikace vyvinutých nanoteček do konvenční elektroniky. Core-shell nanotečky synergicky kombinují dva polovodičové materiály k vylepšení vlastností výsledných nanoteček. Jádru takové nanotečky slouží jako zdroj luminiscence a slupka pasivuje nanotečku a poskytuje prostor pro další funkcionalizaci.

Ve světě optoelektroniky jsou momentálně v zájmu výzkumných center polovodičové tenké vrstvy TMDCs a méně známé materiály ze skupiny dichalkogenidů, např. ReS_2 . V budoucnu se očekává využití TMDCs ve spintronice, ale také v uchování energie, solárních článcích a katalýze. TMDC látky jsou složeny z planárních vrstev, které jsou mezi sebou vázány van der Waalsovými silami. Nanotečky z těchto materiálů se chovají obdobně jako typické polovodičové nanotečky, odlišností zůstává zejména jejich hexagonální krystalová struktura. Při zmenšování počtu vrstev TMDC materiálu dochází ke změně šířky zakázaného pásu a při přechodu na monovrstvu dochází ke změně z nepřímého zakázaného pásu na přímý zakázaný pás. S tím se pojí i nárůst intenzity PL. Nanotečky s rozměry menšími než 10 nm mají unikátní vlastnosti, kterými se liší oproti monovrstvám a objemovému materiálu TMDC. Jedná se zejména o silnější emisi PL, větší kvantovou účinnost PL, větší vazebnou energii excitonu a jednodušší funkcionalizaci.

V rámci diplomové práce navazují na svou bakalářskou práci, jejímž cílem bylo sestavení zařízení pro sledování mikrofololuminiscence [1]. Vlastní diplomová práce započala sestavením setupu, který umožňuje měření PL a PLE spekter kapalných vzorků. Práce je rozdělena do tří sekcí, první část je teoretická, věnuje se teorii fotoluminiscence, spektroskopickým měřením PL a rozboru vlastností zkoumaných materiálů s důrazem na vlastnosti luminiscence. V druhé části je popis experimentální sestavy a vzorků, na kterých bylo provedeno měření fotoluminiscence. Třetí část jsou vlastní výsledky měření, spektra PL, PLE a interpretace výsledků. Shrnutí výsledků na všech měřených vzorcích (uhlíkové nanotečky, core-shell nanotečky CdSe/ZnS a ZnCdSe/ZnS , nanotečky dichalkogenidů MoS_2 a MoSe_2 a krystal ReS_2) a interpretace výsledků je uvedena v kapitole Závěr.

1. Teoretická část

1.1. Fotoluminiscence

Luminiscence je záření definované jako záření tělesa, látky nebo materiálu, které je navíc nad tepelné záření. Ke vzniku luminiscence dochází, pokud tělesu dodáme energii. Energie která látku excituje do vyššího energetického stavu, nazýváme excitační energií. Nejběžnější dělení luminiscence je právě podle typu excitační energie. Mezi nejtýpčtější druhy luminiscence patří:

- Fotoluminiscence, kdy excitační energie je materiálu dodána pomocí optického záření, nejčastěji laseru.
- Elektroluminiscence, která vzniká při vystavení materiálu elektrickému poli. Nejčastěji se na materiálu vytvoří kontakty a je jím veden elektrický proud.
- Chemiluminiscence má svůj původ v některých chemických reakcích, typicky exotermních.
- Bioluminiscence zahrnuje veškeré zdroje luminiscenčního záření, které využívají biochemických reakcí.

V naší práci budeme k excitaci vzorků používat pouze optické záření, případná luminiscence se tedy nazývá fotoluminiscence. Proto jsou v rámci této práce pojmy luminiscence a fotoluminiscence záměnné a odkazují na tentýž jev.

Rozdíl mezi luminiscencí a různými druhy rozptýleného světla je vidět z pohledu dynamiky interakce záření s pevnou látkou. U rozptylu světla dochází k velice rychlé interakci záření s látkou a nedochází k přenosu energie. Zatímco ke vzniku luminiscence je potřeba, aby záření předalo svou energii látce. Dochází zde tedy k několikakrokové transformaci energie. Další vlastnost, která odlišuje luminiscenci od rozptylu, a zároveň je důležitým charakteristickým rysem luminiscence, je doba jejího doznívání. Po absorpci excitační energie dochází k její relaxaci uvnitř materiálu a až poté je energie vyzářena formou fotonů. Do doby doznívání se projeví zářivé i nezářivé relaxační procesy:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}, \quad (1)$$

kde τ představuje čas doznívání luminiscence, τ_r představuje délku zářivého relaxačního procesu a τ_{nr} délku nezářivého relaxačního procesu [2]. Dle času doznívání se luminiscence dělí na:

- Fluorescence, s krátkými časy doznívání, v řádech nanosekund.
- Fosforescence, s časy doznívání v řádech milisekund a delších.

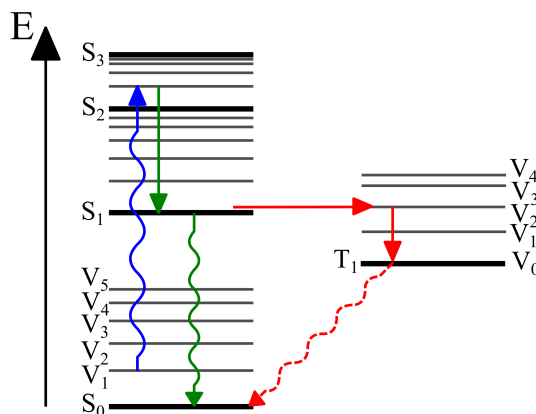
Mezi typické nezářivé relaxační procesy patří přeměna energie na fonony. Četnost některých nezářivých relaxačních procesů klesá s teplotou. Proto se u některých materiálů provádí měření za nízkých teplot, abychom dosáhli nejen zamezení nezářivých relaxací, ale také k zesílení luminiscence.

Podíl vyzářených a absorbovaných fotonů se nazývá kvantový výtěžek. Toto číslo je důležité pro charakterizaci materiálů, které by bylo možné použít jako např. aktivní prostředí laseru, LED, luminiscenční barviva. Kvantový výtěžek závisí na poměru zářivých a nezářivých přechodů, kdy platí, že čím větší je poměr ve prospěch zářivých přechodů, tím větší je kvantový výtěžek.

Lambertův-Beerův zákon udává závislost intenzity spektra na koncentraci. Zároveň udává závislost intenzity na tloušťce kyvety. Se zvyšující se koncentrací je spojen také jev reabsorpce vyzářované luminiscence a emise sekundární luminiscence s větší vlnovou délkou. Tento jev je brán z velké části jako parazitní, ale lze jej využít i pozitivně ke sledování změny koncentrace materiálu v prostředí.

Z hlediska mechanismů vzniku luminiscence se rozlišuje mezi luminiscencí organických a anorganických látek. Ke vzniku luminiscence totiž dochází v různých typech luminiscenčních center. V případě organických látek jsou luminiscenční centra jednotlivé molekuly. Protože jsou organické látky v pevném skupenství vázány pouze slabými van der Waalsovými silami, tak se povaha luminiscence kapalné a pevné organické látky neliší. Energie luminiscenčního záření tedy bude odpovídat energetickému přechodu v elektronovém energetickém schématu. Toto schéma se nazývá Jablonského diagram a jak typově vypadá je znázorněno na obr. 1. Molekula může být ze základního singletového stavu excitována buď do singletového stavu, nebo tripletového stavu.

- Při přechodu do singletového stavu se spin excitovaného elektronu nemění, a následný zpětný přechod může proběhnout, protože se jedná o kvantově povolený přechod. To se projeví také tím, že zpětný přechod je pravděpodobnější a jedná se o fluorescenci.



Obrázek 1 Schématické znázornění Jablonského diagramu. Šipky s vlnitou čarou představují energetické přechody za interakce fotonu, šipky s rovnou čarou zase vnitřní energetické procesy. Modrá barva představuje absorpci, zelená luminescenci s krátkým relaxačním časem, fluorescenci, a červená luminescenci s dlouhým relaxačním časem fosforescenci. S označuje singletové energetické stavy, V jednotlivé vibrační podhladiny a T tripletový energetický stav.

- Při přechodu do tripletového stavu dojde ke změně spinu elektronu. To znemožní elektronu účinnou relaxaci do základního hladiny, jednalo by se o kvantově zakázaný přechod. Přechod do tripletového stavu je méně pravděpodobný a je běžnější u molekul s těžkými atomy. Aby mohlo dojít ke zpětnému přechodu, je potřeba znovu změnit spin elektronu, nebo musí dojít k uvolnění jiné kvantové hladiny, do které by mohl zrelaxovat. To se projeví snížením pravděpodobnosti zpětné relaxace a tím i prodloužením relaxačního času, jedná se tedy o fosforescenci.

V případě anorganických látek se luminescence vyskytuje zejména u polovodičových materiálů. Zde je potřeba rozlišit intrinsinickou a extrinsinickou luminescenci.

Extrinsinická luminescence má svůj původ v nečistotách a defektech v krystalu. Tyto defekty a nečistoty slouží jako luminescenční centra. Jelikož dlouhou dobu bylo problematické vytvořit čistý polovodič, byla tato luminescence brána jako jediná možná luminescence polovodičů.

Intrinsinická luminescence má svůj původ v zářivých rekombinacích volných elektronů a děr, nebo excitonů. Pokud luminescence vzniká rekombinací volných elektronů a děr, potom je energie takto vzniklých fotonů rovná energii zakázaného pásu. Tento typ luminescence převažuje za vyšších teplot, kdy je vazebná energie excitonů menší než energie tepelných fluktuací. Pokud je energie tepelných fluktuací menší než vazebná energie excitonu, dochází při absorpci záření k tvorbě excitonu a luminescence vzniká jejich rekombinací. Energie vyzářeného fotonu je rovna energii zakázaného pásu zmenšené o vazebnou energii excitonu. Tato energie bývá označována jako rezonanční energie excitonu [3–7].

1.1.1. Experimentální metody studia fotoluminiscence

Fotoluminiscence (PL) bývá ve všech oblastech vědeckého zkoumání využívána k měření pouze některých vlastností. Pokud bychom chtěli získat celistvou charakteristiku vzorku, musíme tato měření doplnit o další, v závislosti na povaze vzorku.

V případě organických materiálů se měření PL často doplňuje o měření DLS (dynamic light scattering), měření absorpce v ultrafialové a viditelné části spektra, a XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). DLS měření se využívá ke zjištění:

- Hydrodynamického poloměru částic, a tím i jejich velikosti.
- Distribuce velikostí částic. Protože dochází k měření luminescence současně z velkého počtu částic, je potřeba charakterizovat velikost částic právě distribucí velikosti [8].

Absorpční spektroskopie je poměrně jednoduchá technika, která sleduje změnu intenzity světla po průchodu vzorkem. Z výsledného spektra a celkové absorpce se dá vyvodit:

- Koncentrace částic ve vzorku.

- Šířka zakázaného pásu.

XPS je spektroskopie, která využívá měření energie fotoelektronů vzniklých excitací rentgenovým zářením. Tím získáme informaci o:

- Vazebné energii elektronů.
- Chemickém složení.

Tato metoda je citlivá pouze na povrch vzorku, protože fotoelektrony z hlubších vrstev ztrácí neelastickými interakcemi energií [9].

U polovodičů se měření fotoluminiscence nejčastěji využívá v kombinaci s dalšími optickými měřeními, infračervenou spektroskopií (IR) a spektroskopií Ramanova rozptylu (RS). Každá z těchto tří optických metod nám dá částečnou informaci o vzorku a kombinací těchto metod dokážeme komplexně a nedestruktivně charakterizovat zkoumaný materiál. Pomocí PL jsme schopni určit:

- Šířku zakázaného pásu a rozdíl velikosti zakázaného pásu a optického zakázaného pásu.
- Složení slitin, jejich krystalinitu a případné vnitřní pnutí.
- Přítomnost, typ a koncentraci defektů a nečistot.
- Povrchové chování a chování na rozhraních.
- Homogenitu.

IR nám dává informace o:

- Šířce zakázaného pásu a efektivních hmotnostech.
- Koncentraci, mobilitě, rozptylovém čase a rezistivitě volných nosičů.
- Složení slitin.
- Přítomnosti, typu a koncentraci defektů a nečistot.
- Tloušťce vrstev, chování na rozhraních a odlišnostech v chování jednotlivých vrstev.
- Homogenitě.

Ramanův rozptyl doplňuje informacemi o:

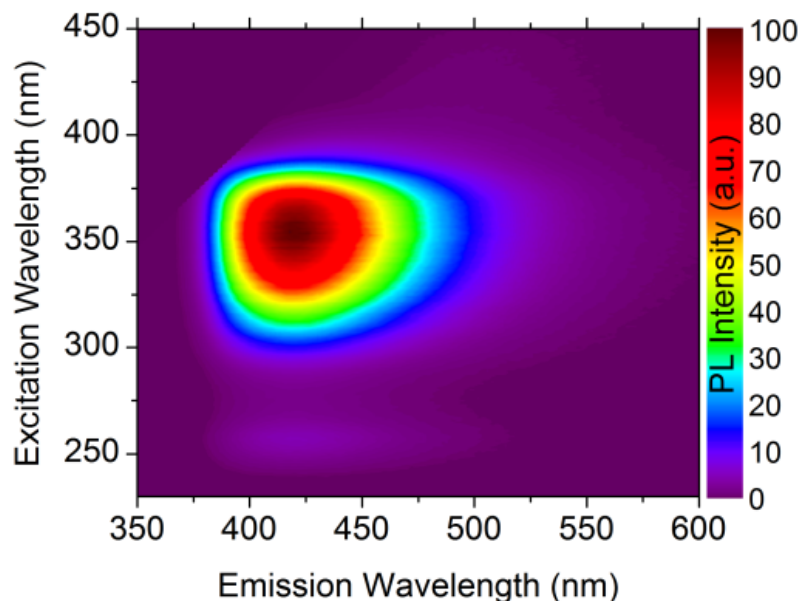
- Koncentraci, mobilitě, rozptylovém čase a rezistivitě volných nosičů.
- Složení slitin, orientaci zrn, jejich krystalinitě a případném vnitřním pnutí.
- Přítomnosti, typu a koncentraci defektů a nečistot.
- Povrchovém chování a chování na rozhraních.
- Homogenitě.

Z výčtu je patrné, že některé informace jsme schopni získat více metodami. Interpretace výsledků není vždy jednoznačná, proto je užitečné provádět více typů měření. Potvrdíme tím správnost vyvozených výsledků a snížíme možnost nesprávné interpretace údajů [10].

Luminiscenční spektroskopie Měření luminiscence se dělí na dva hlavní typy. Prvním z nich je optické sledování luminiscence prostorových objektů. Používá se zejména v souvislosti s biologickými látkami a lékařským výzkumem. S využitím různě barevných fluorescenčních značek se pozorují objekty a jejich interakce ve 2D nebo 3D prostoru. Mezi zařízení, která se používají pro optické sledování luminiscence, patří fluorescenční mikroskop.

Druhým typem měření je spektroskopické měření. Luminiscenční spektroskopie studuje emisní a excitační spektra luminiscence. Emisní spektrum je závislost intenzity záření na jeho vlnové délce. K jeho měření slouží spektrometr, což je zařízení, které kombinuje difrakční mřížku a CCD čip k detekci a analýze optického záření.

Měření excitačních spekter luminiscence je pokročilejší metoda, kdy sledujeme závislost intenzity PL na vlnové délce excitačního spektra. Experiment probíhá tak, že se provádí měření emisních spekter v závislosti na excitační vlnové délce. Z těchto spekter se vytvoří 2D barevný graf viz obr. 2.



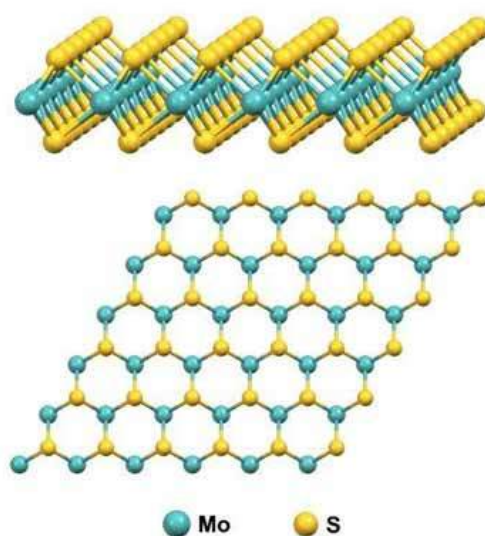
Obrázek 2 | Graf excitačního spektra PL uhlíkových kvantových teček dopovaných N a S. Převzato z [11].

Další možnou technikou je spektroskopie PL s časovým rozlišením. Ta nám umožňuje získat informace o časech doznívání jednotlivých složek PL. Pro tato měření se typicky používá zařízení nazývané streak kamera, viz [12].

1.2. Dichalkogenidy přechodných kovů

Dichalkogenidy přechodných kovů (transition metal dichalcogenides, dále jen TMDCs) jsou velká skupina sloučenin.

TMDCs jsou velmi dobrým materiálem pro zkoumání fundamentálních vlastností dvoudimenzionálních polovodičů. Jedná se o vrstevnaté materiály typu MX_2 , kde M představuje kov ze skupiny přechodných kovů, v našem případě se jedná o přechodný kov ze VI. B skupiny (Mo, W), a X představuje chalcogen (S, Se, Te). Výsledná struktura představuje vrstvu atomů přechodného kovu obloženou vrstvou atomů chalcogenu shora a zdola, viz obr. 3. Objemový krystal je složen z více takovýchto vrstev, které jsou drženy van der Waalsovými silami, podobně jako např. grafit [14].



Obrázek 3 | Schématické znázornění struktury TMDCs na modelu MoS_2 , převzato z [13].

S objevem grafénu se rozvinulo velké množství technik pro přípravu a manipulaci s atomárně tenkými vrstvami. Velká část vědecké společnosti proto obrátila svou pozornost na TMDCs. Tyto materiály již byly zkoumány v 60. a 70. letech minulého století [15,16], ale až v posledních zhruba deseti letech byly jejich elektronické a fyzikální vlastnosti podrobeny intenzivnímu výzkumu.

Zatímco objemové krystaly TMDCs jsou polovodiče s nepřímým zakázaným pásem, monovrstvy těchto materiálů jsou považovány za polovodiče s přímým zakázaným pásem, což souvisí se změnou valenčního a vodivostního pásu v různých bodech Brillouinovy zony při přechodu z vícevrstvého do jednovrstvého systému. Mezi hlavní vlastnosti monovrstev TMDCs patří:

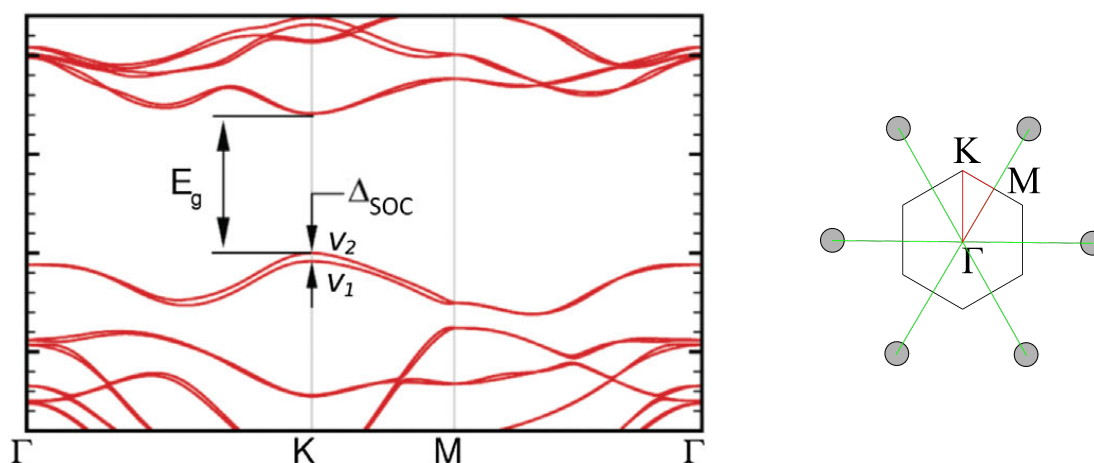
- Přímý zakázaný pás, což vede k luminiscenčním vlastnostem ve viditelné oblasti optického spektra. Toho může být dále využito např. k výrobě LED nebo laserových prototypů [17].
- Silná spin-orbitální interakce štěpí valenční pás (v řádech stovek meV) a vodivostní pás (v řádech meV), čehož lze využít k řízení spinu elektronu laserovým paprskem vhodně zvolenou excitační energií.
- Vnitřní struktura TMDC způsobuje porušení inverzní symetrie a tím dochází ke vzniku dvou neekvivalentních K bodů v Brillouinově zóně s tzv. valley-dependent optickými selekčními pravidly. Kruhově polarizovanou optickou excitací lze vybírat, ve kterém K bodě dojde k excitaci [18,19]. Tento jev dal vzniknout novému podoboru - valleytronice. Dalším důsledkem porušení inverzní symetrie jsou nelineární optické efekty, například generace druhé harmonické frekvence [20].

Nejběžnějším způsobem přípravy těchto monovrstevných vzorků je mechanická exfoliace z objemových krystalů, ať už přírodních nebo syntetických. Dalšími možnostmi přípravy jsou chemická depozice plynů (CVD) nebo van der Waalsovská epitaxe (VDWE). Van der Waalsovská epitaxe je speciální způsob epitaxe molekulárním paprskem, která byla takto pojmenována, protože k růstu vrstev krystalu dochází díky van der Waalsovým silám [21].

Mechanická exfoliace funguje na principu narušení van der Waalových vazeb držících jednotlivé vrstvy krystalu pohromadě. Toho se docílí přilepením svrchní a spodní plochy krystalu na gel-filmy nebo lepicí pásky. Poté se kontrolovaným odtrhnutím pásky způsobí roztržení krystalu. Při vhodně zvolené kinetice tohoto procesu dojde k roztržení krystalu mezi vrstvami. Tento proces je opakován několikrát, dokud nedojde k zeštíhlení materiálu natolik, že vznikne monovrstva. Vznik monovrstvy je momentálně v průběhu přípravy pouze odhadován, záleží tedy na zkušenostech experimentátora, nakolik je schopen odhadnout tloušťku vrstev a tím i celkový počet kroků. Výsledná monovrstva se transferem přesune na substrát, kde je přichycena pouze povrchovou adhezí [22].

1.2.1. Elektronická struktura TMDCs

Pro optické experimenty (zejména luminiscenční měření) je důležité znát elektronickou strukturu TMDCs. Jak již bylo zmíněno, v případě objemového krystalu se jedná o polovodič s nepřímým zakázaným pásem, ale v jednovrstvé formě se mění na polovodič s přímým zakázaným pásem. Zároveň se zde objevuje dvojitý přímý přechod ve dvou extrémních bodech zakázaného pásu, v K^+ a K^- bodech hexagonální Brillouinovy zony. Dále dochází ke štěpení valenčního a vodivostního pásu vlivem spin-orbitální interakce. Ke zřetelnému vlivu spin-orbitální interakce zde dochází vzhledem k tomu, že TMDCs obsahují těžké atomy přechodných kovů [23]. Přehledně je výsledná struktura zakázaného pásu zobrazena na obr. 4.



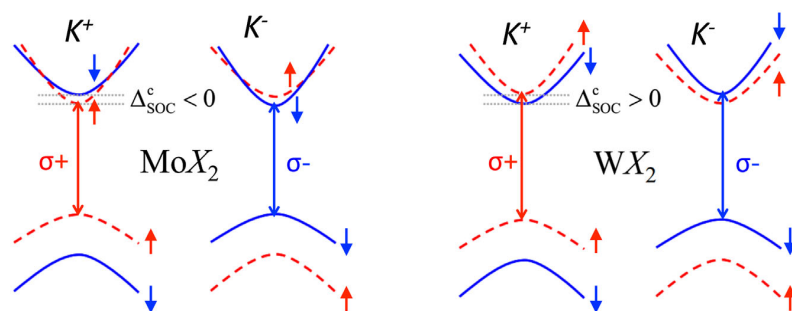
Obrázek 4 V levé části: Schéma pásové struktury monovrstev TMDCs v hexagonální Brillouinově zóně. Δ_{SOC} představuje rozštěpení energetické hladiny valenčního pásu vlivem spin-orbitální interakce, E_g šířku zakázaného pásu a v_1 , v_2 označují podpásky rozštěpeného valenčního pásu. Převzato z [24]. V pravé části: Schéma hexagonální Brillouinovy zony, s vyznačenými body K , M , Γ .

Tyto efekty nám umožňují rozdělení TMDCs do dvou skupin, opticky světlých a opticky tmavých monovrstev. V opticky světlých monovrstvách jsou spiny horního valenčního podpásu a dolního vodivostního podpásu obsazovány elektrony se shodným spinem, proto je základní přechod opticky aktivní. V opticky tmavých monovrstvách je tomu, vlivem opačného znaménka u příspěvku spin-orbitálního štěpení, přesně naopak, tj. horní valenční podpás a dolní vodivostní podpás jsou obsazovány elektrony s opačnými spiny.

Díky dvojí struktuře K bodu existují dva možné přímé přechody elektronu. Spin excitovaného elektronu můžeme kontrolovat pomocí vhodně zvolené kruhové polarizace excitačního optického záření.

Na základě výpočtů jsou MoSe_2 a MoS_2 považovány za opticky světlé a WSe_2 a WS_2 jsou považovány za opticky tmavé [25]. Struktury K bodů pro opticky světlé i opticky tmavé monovrstvy jsou znázorněny na obr. 5.

Po absorpci fotonu s vhodnou energií dochází k excitaci elektronu do vodivostního pásu. Takto excitovaný elektron za sebou ve valenčním pásu zanechává kvazičástici díru, se kterou je pevně vázán Coulombovskou přitažlivou silou, a tím vytváří komplex, zvaný exciton. V případě TMDCs má exciton vazebnou energii okolo 0.5 eV [26]. Tyto excitony vykazují podobnosti s excitony v GaAs



Obrázek 5 Schématické znázornění energetické struktury K bodu v hexagonální Brillouinově zoně monovrstev TMDCs. MoX_2 je uveden jako reprezentant opticky světlých monovrstev a WX_2 jako reprezentant opticky tmavých monovrstev. Δ_{soc}^c představuje rozštěpení energetické hladiny vodivostního pásu vlivem spin-orbitální interakce, barevné šipky představují spin elektronů obsazujících danou hladinu a σ_+ , σ_- orientaci kruhové polarizace excitačního optického záření. Převzato z [24].

nebo ZnSe kvantových jámách, například energetickou strukturu podobnou vodíkovému atomu [27]. Jedná se o elektron-děrové páry, které jsou svou povahou na rozhraní mezi volným a pevně vázaným excitonem [24].

Excitony jsou dvojího druhu. Prvním jsou Frenkelovy excitony, které jsou typické pro iontové krystaly (např. NaCl). Jedná se o excitony s malým poloměrem a velkou vazebnou energií. Druhým typem jsou Mottovy-Wannierovy excitony, které jsou typické pro kovalentní krystaly (např. GaAs). Tyto excitony mají velký poloměr a vazba mezi elektronem a dírou je slabá. Pro popis vazebné energie Mottových-Wannierových excitonů se používá model atomu vodíku.

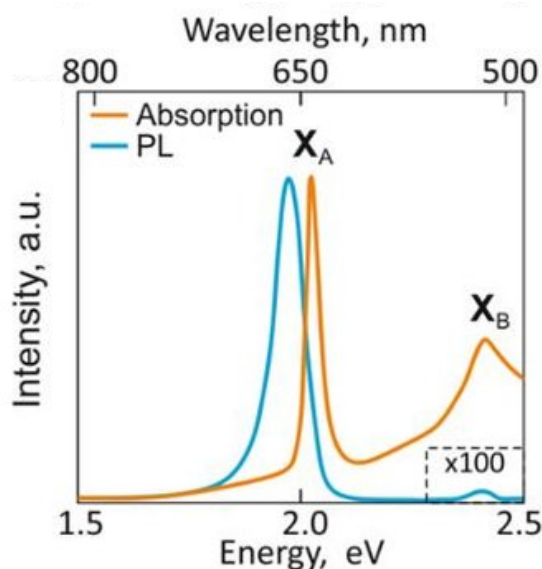
V případě TMDCs jsou excitony poměrně malé, přesto se pro popis jejich chování s úspěchem využívá model atomu vodíku, který se využívá pro excitony s většími poloměry.

1.2.2. Absorpce a fotoluminiscence monovrstev TMDCs

V monovrstvách TMDCs dochází při excitaci k vytvoření silně vázaného excitonu. Silná vazba excitonu ovlivňuje jeho rezonanční energii, tedy energii, kterou musíme materiálu dodat, aby vznikl exciton. Tato energie se dá vypočítat podle vztahu: $E_x = E_g - E_b$, kde E_x je rezonanční energie excitonu, E_g šířka zakázaného pásu a E_b vazebná energie excitonu. Problém je, že ne vždy je možné přesně získat vazebnou energii excitonu, a proto se častěji dopočítává vazebná energie excitonu než jeho rezonanční energie.

Tato rezonanční energie se projeví v absorpčním spektru TMDC, kde představuje maximum absorpce. Zároveň se v absorpčním spektru mohou objevit další maxima v oblastech s vyšší energií. Tato maxima představují rezonanci optického záření s nabitým excitonem a vykazují uspořádání energetických hladin podobných atomu vodíku.

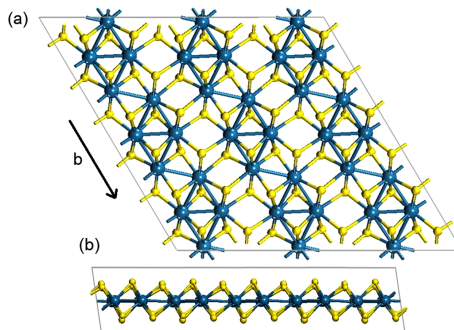
Původem luminiscence TMDCs je zpětná rekombinace excitonu. Energie tohoto záření je nižší než energie absorbovaného záření, část energie pohlcuje materiál. Pro představu, šířka zakázaného pásu WS_2 je 2.7 eV a vazebná energie excitonu 0.7 eV [28], rezonanční energie excitonu bude 2 eV a příslušné maximum v absorpčním spektru bude mít vlnovou délku zhruba 620 nm. Luminiscence vzniklá při rekombinaci excitonu bude mít vlnovou délku nižší než 620 nm. Příklad spektra WS_2 viz obr. 6.



Obrázek 6 Absorpční a luminiscenční spektrum WS_2 . X_A , X_B představují maxima absorpčního spektra v rezonanční energii excitonu resp. nabitého excitonu. Převezato z [29].

1.2.3. ReS_2

ReS_2 je TMDC, kterému nebyla věnována velká pozornost, avšak díky pokrokům v přípravách tohoto materiálu se v posledních letech zvedla vlna zájmu o výzkum jeho vlastností. ReS_2 je složen z vrstvy atomů rhenia obklopené dvěma vrstvami atomů síry. Vrstvy jsou mezi sebou vázány pomocí kovalentních vazeb mezi rheniem a sírou. Atomy rhenia jsou uspořádány v řadách podél tzv. osy b. Objemový krystal je složený z těchto vrstev viz obr. 7. Oproti TMDCs s přechodnými kovy z VI. B. skupiny (Mo, W) má ReS_2 několik odlišností.

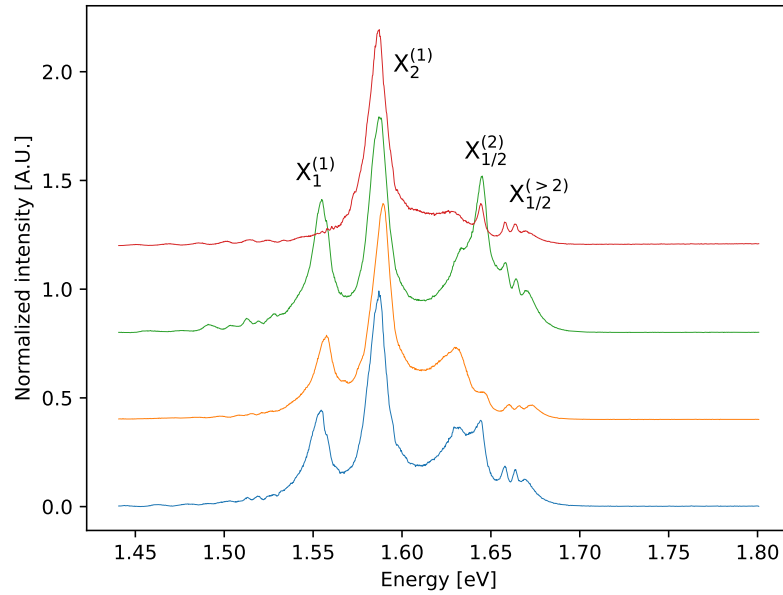


Obrázek 7 Schématické znázornění struktury ReS_2 . Atomy rhenia jsou znázorněny modře, atomy síry žlutě. (a) představuje pohled na vrstvu materiálu shora, se znázorněnou osou b, (b) pohled ze strany. Převezato z [30].

Jako první z odlišností je potřeba uvést, že ReS_2 je polovodičem s přímým zakázaným pásem v objemové i jednovrstvé podobě. Zároveň jednotlivé vrstvy nejsou elektronicky ani vibračně provázané, jako je tomu u TMDCs ze VI. B. skupiny. Teoretické výpočty usuzují, že toto chování je způsobeno krystalovou strukturou ReS_2 . 1T deformovaná struktura zabraňuje uspořádanému skládání vrstev, což umožňuje studovat chování ReS_2 jakožto 2D systému, bez nutnosti vyrobit monovrstvu tohoto materiálu [31].

Díky zesílení Coulombovské vazebné energie elektron-děrového páru způsobené vrstevnatostí materiálu vykazují excitony vysokou stabilitu dokonce i za pokojové teploty. Chování excitonů u tohoto materiálu zatím není z pohledu optické spektroskopie dostatečně pochopeno, proto jsou nutná další měření. Jadcza et al. [30] prozkoumali chování excitonů pomocí spektroskopických metod (fotoluminiscence, závislost fotoluminiscence na excitaci a kontrast reflektivity) za nízkých teplot a v magnetickém poli do 10 T. V optických spektrech vidíme série základního a 4 excitova-

ných stavů dvou excitonů, viz spektrum luminiscence ReS_2 na obr. 8.



Obrázek 8 Typická spektra luminiscence objemových vzorků ReS_2 , excitační vlnová délka laseru je 514 nm. X označuje píky spektra, které přísluší luminiscenci rekombinace excitonu. Dolní index označuje, ke které sérii excitonů pík přísluší a horní index označuje jedná-li se o základní stav (1) nebo excitovaný stav (2). (>2) označuje dva vyšší rozlišitelné excitované stavy a jeden pík, kde nelze určit, kolik excitovaných stavů zde rekombinuje.

Ve spektrech PL jsou zejména výrazné píky příslušné rekombinaci excitonů v základním stavu. Dále vidíme, sérii méně výrazných píků, které nejspíše přísluší excitovaným stavům obou excitonů. Pozorujeme také závislost PL na polarizaci excitačního spektra. V případě že na vzorek ReS_2 dopadá lineárně polarizované světlo, kolmo na vrstvy, vidíme ve spektru, že intenzita PL se s měnící polarizací liší. Každý z excitonů (včetně jejich excitovaných stavů) má intenzitní maximum při jiné polarizaci. Rozdíl v polarizaci odpovídá 80° [30] (jiný zdroj uvádí 69° [32]), což je velikostí podobné úhlu, který mezi sebou svírají dvě hlavní krystalové osy.

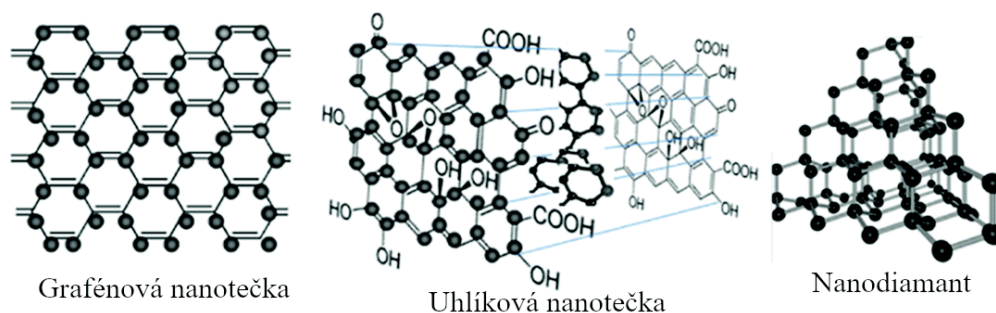
1.3. Uhlíkové nanotečky

Uhlíkové nanotečky (CND) lze považovat za spojnicí biologických, chemických a fyzikálních věd, díky svému složení, struktuře, vlastnostem a použití. CND patří mezi nejnověji objevené nanoalotropy uhlíku. Z hlediska své dimenzionality jsou zařazovány mezi tzv. 0D struktury. Z toho vyplývá, že všechny tři prostorové rozměry CND nepřesahují 100 nm [33]. Takovýchto uhlíkových struktur je více, pro přehlednost je uvádíme v následující tabulce.

Název struktur	Uhlíkové vazby	Popis
Uhlíkové nanotečky	sp^2 a sp^3	nepravidelná struktura, podobají se organickým molekulám
Grafenové nanotečky	sp^2	pravidelná vrstevnatá struktura, vrstvy drženy van der Waalsovými silami
Nanodiamanty	sp^3	pravidelná diamantová struktura

Vidíme, že rozdíl mezi uhlíkovými a grafenovými nanotečkami (GND) a nanodiamanty je zejména v hybridizaci orbitalů uhlíku. V případě uhlíku jsou valenčními elektrony obsazeny 2s a 2p orbitály, rozdíl mezi jejich energetickými hladinami je ale mnohem menší než vazebná energie chemických vazeb a může proto dojít k záměně elektronů mezi orbitály, tedy hybridizaci. Pokud vezmeme v potaz čistě uhlíkový materiál, tak při sp^2 se uhlík kovalentně váže se třemi dalšími uhlíky, díky hybridizaci s-orbitalu a dvou p-orbitalů. Výsledná struktura připomíná plástev, svou dvourozměrností a hexagonální strukturou. Objemový materiál je tvořen více vrstvami, které jsou vzájemně vázány van der Waalsovými vazbami. Ve skupině uhlíkových alotropů s čistě sp^2 hybridizací se kromě 0D grafenových nanoteček nachází také 2D materiál, ze kterého jsou odvozené, grafen, a objemový materiál grafit.

V případě sp^3 hybridizace je uhlík kovalentně vázán se čtyřmi dalšími uhlíky. Uhlík v této hybridizaci tvoří velice pevné struktury. Diamant, což je objemový uhlíkový materiál s sp^3 hybridizací, je na Mohsově stupnici tvrdosti na nejvyšší příčce, s tvrdostí 10. 0D alotrop se nazývá nanodiamant. Nanodiamanty se chovají jinak, než objemové diamanty, pokud jejich rozměry klesnou pod 20 nm. Jejich povrch je chemicky dobře uzpůsobitelný, čehož se využívá k sestavení kompozitů a uzpůsobení povrchu nanodiamantů. Všechny tři 0D nanoalotropy uhlíku jsou znázorněny na obr. 9.



Obrázek 9 | Znázornění 0D alotropů uhlíku. Upraveno z [34].

Uhlíkové nanotečky jsou materiálem, který se hybridizací uhlíkových orbitalů nachází někde na pomezí grafenových nanoteček a nanodiamantů. Podstatným rozdílem je zde to, že na rozdíl od dvou předchozích zmiňovaných materiálů, nejsou CND čistě uhlíkovým materiálem. Proto zde hraje velkou roli nejen struktura vazeb, ale také příměsi a organické zbytky. Příměsi jsou často využívány za účelem úpravy vlastností CND. Z nejvyužívanějších příměsí uvedeme například:

- Kyslík, je zanašen do struktury vlivem oxidace v normální atmosféře, zvětšuje šířku absorpčního pásu v UV-VIS, ale také přidává povrchové defekty, které se projevují jako energetické pasti [35].
- Dusík, který zlepšuje kvantovou účinnost PL upravením povrchové struktury a umožňuje měnit vlnovou délku PL podle koncentrace v CND [36].
- Fosfor, umožňuje detekci kovových iontů, selektivním zhašením PL [37].
- Síra, byla využita k omezení vlivu povrchových energetických pastí, vytvořených kyslíkem [35].

Obecně příměsi také poskytují volné elektrony a díry, které umožňují lepší elektronový transfer v oblastech s násobnými vazbami, čímž dochází ke zlepšení kvantového výtěžku PL [38]. V poslední době je také časté využívat dvě příměsi najednou, například dusík a fosfor. Uhlíkové nanotečky obsahující příměs jsou většinou označovány podle chemické zkratky dané příměsí, tj. N-CND jsou uhlíkové nanotečky dopované dusíkem.

Velice významnou roli mají také organické zbytky. Ty se vyskytují zejména na povrchu. Zlepšují rozpustnost ve vodě a mohou sloužit jako vhodná místa pro následnou funkcionalizaci CND.

Při studiu vlastností nanočástic se ukázalo, že povrch a jádro mají podobné zastoupení. U objemových vzorků můžeme často vliv povrchu zanedbat, ale u nanočástic mohou mít jádro a povrch jiné vlastnosti a výsledná nanočástice bude mít vlastnosti, které budou odpovídat působení obou částí. V případě CND má jádro a povrch jiné chemické složení a krystalinitu.

- Jádro, které je složeno zejména z atomů uhlíku s sp^2 nebo sp^3 hybridizací a díky soupeření dvou krystalových mřížek, grafitické a diamantové, zde mohou vznikat amorfni oblasti.
- Povrch, který tvoří organické zbytky (volné chemické skupiny), zejména karboxylové a hydroxylové skupiny na které mohou být navázané příměsi a další funkcionalizující skupiny.

Fyzikálně chemické vlastnosti CND, stejně jako GND a nanodiamantů, jsou určeny zejména efektem kvantového omezení a povrchovými efekty [39]. Ty se projevují, protože velikost těchto materiálů je pod tzv. charakteristickou hranicí. Efekt kvantového omezení spočívá v omezení pohybu elektronu, v důsledku malých rozměrů materiálu. Vlnová funkce takto omezeného elektronu se bude lišit od vlnové funkce elektronu, který takto omezený není. Elektrony v ohraničené dimenzi se chovají jako elektrony v potenciálové jámě, zatímco v neohraničené dimenzi se svým chováním přibližují chování Fermiho plynu. Protože v případě CND jsou všechny dimenze omezeny, je hustota stavů diskrétní. Diskrétní energetické hladiny jsou odděleny mezerami, podobně jako je tomu u atomárních energetických hladin.

Povrchové efekty jsou způsobeny tím, že se zmenšováním velikosti částic dochází k růstu podílu počtu atomů na povrchu k celkovému počtu atomů. Proto začne být chování povrchových atomů dominantní a dochází k rozbíjení symetrie částice a zvýšení její reaktivity.

Mezi další zajímavé vlastnosti CND patří dobrá chemická odolnost, nízká toxicita a biokompatibilita, protože z větší části jsou částice tvořeny pouze uhlíkem nebo organickými materiály. Potenciální aplikace by mohly nalézt v biologii a medicíně, například jako luminiscenční značky, kde by mohly nahradit polovodičové nanotečky z více toxických materiálů [40].

1.3.1. Příprava uhlíkových nanoteček

Existuje mnoho metod přípravy CND a jejich vlastnosti jsou dominantně ovlivněny právě metodou přípravy. Výsledná struktura CND odpovídá typu přípravy, vstupním složkám a případným aditivům. Přípravy můžeme rozdělit do dvou skupin, top-down přípravy a bottom-up přípravy.

Top-down přípravy V případě top-down metody dochází k tvorbě nanoteček z větších celků uhlíkových struktur. Mezi typické patří obloukový výboj, laserová ablace a elektrochemická oxidace.

1. Při obloukovém výboji na uhlíkových elektrodách se uvolňují saze. V těchto sazích se kromě jednostěnných uhlíkových nanotrubiček nachází také uhlíkové nanotečky. Ty se následně oxidují pomocí HNO_3 , aby se zvýšila jejich hydrofilita. Analýzy takto připravených teček ukázaly, že spektrum luminiscence takto připravených teček je velmi široké a souvisí s širokou distribucí velikosti částic. Zároveň spektra FTIR (infračervená spektroskopie s využitím fourierovy transformace) neobsahují píky příslušné polyaromatickým uhlovodíkům. Xu et al. právě pomocí této metody poprvé objevili CND [41].
2. CND se dají také připravovat laserovou ablací terčíku vyrobeného z lisovaného grafitového prášku pulsním laserem. Při zajištění ideálních podmínek, mezi něž patří proud neoxidativního vzduchu s vodní párou, vysoká teplota a vysoký tlak, můžeme z prekurzorů získat CND v rozmezí 3 nm-10 nm. Při využití ^{13}C byly vyrobeny CND s větším obsahem uhlíku s kvantovou účinností PL až 20 % [42]. Tento způsob přípravy je jeden z nejvyužívanějších, je ale nutné všechny takto připravené CND v dalším kroku pasivovat, aby bylo zamezeno nežádavým rekombinacím na povrchových defektech.

3. Elektrochemických příprav CNĐ je celá řada. Kang et al. [43] vyvinuli dva způsoby přípravy. Prvním z nich využitím elektrochemické reakce na uhlíkových elektrodách v zásaditém prostředí dokázali syntetizovat CNĐ s kontrolovanou velikostí v rozmezí 1 nm-4 nm. Druhou metodou připravili CNĐ s velice krystalickou strukturou a vysokou fotokatalytickou aktivitou. Opět využili elektrochemické reakce na uhlíkových elektrodách, tentokrát ale v prostředí čisté vody. Výsledné nanotečky byly dobře disperzibilní ve vodě.

Bottom-up přípravy U bottom-up příprav je nanotečka vystavěna z molekulárních prekurzorů. K nejpoužívanějším bottom-up přípravám uhlíkových nanoteček patří termální přípravy, přípravy za pomoci podpor a přípravy z vodných roztoků pomocí mikrovln. Významné a využívané jsou zejména přípravy, které nevyžadují dodatečnou pasivaci povrchových defektů k dosažení dobré kvantové účinnosti PL. Zároveň je u těchto metod důležité poznamenat, že výsledné nanotečky se liší podle použitých prekurzorů. Bhunia et al. připravili modře a zeleně luminiskující CNĐ, když v roztoku využili kyselinu sírovou a žlutě a červeně luminiskující CNĐ pokud využili koncentrovanou kyselinu fosforečnou [44].

1. Termální přípravy spočívají v karbonizaci (termální oxidaci) organického materiálu. Takto vyrobené saze jsou refluxovány v kyselině (nejčastěji dusičné) a poté jsou z tohoto roztoku centrifugací odděleny CNĐ.
2. CNĐ můžeme nechat růst v roztocích na podporách. Tyto podpory mohou mít podobu nanočástic, nebo zeolitů a slouží k zabránění aglomeraci vznikajících CNĐ. Následně jsou podpory rozleptány. Tato příprava je časově náročnější než většina předchozích a není proto publikováno mnoho článků využívajících tuto metodu.
3. Mikrovlnné přípravy patří v současné době k nejpoužívanějším, zejména kvůli jejich jednoduchosti. Jedná se svým způsobem také o termální přípravy, největší rozdíl je zde v tom, že prekurzory se nachází ve vodném roztoku. Tím je možné celou přípravu provést v jedné nádobě a připravit CNĐ, které jsou rozpustné ve vodě [45].

Častým prekurzorem pro přípravu CNĐ pomocí bottom-up příprav je kyselina citronová nebo její soli, citráty. Skutečnost, že většina prekurzorů je organického původu vedla některé skupiny k rozvinutí ekologických, tzv. zelených metod, které využívají např. kávové sedliny k tvorbě CNĐ.

1.3.2. Luminiscence uhlíkových nanoteček

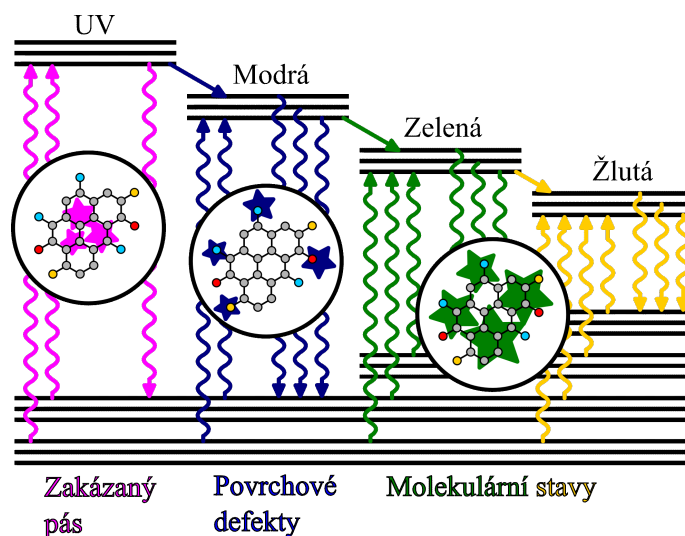
Velká výhoda luminiscentních uhlíkových nanoteček spočívá v jejich velké fotostabilitě, nedochází u nich k vysvěcování (photobleaching) ani k blikání (blinking). [46] Luminiscence CNĐ je širokospektrální, zejména oproti nanodiamantům, které vyzařují z bodových defektů, způsobených dusíkem navázaným na vakanci nebo jinými poruchami. Jednotlivé části spektra luminiscence mají různý původ, liší se rekombinančními mechanismy.

Na obr. 10 vidíme, že část spektra nacházející se v blízké ultrafialové části spektra přísluší zářivým přechodům mezi energetickými hladinami v jádře. Díky efektům kvantového omezení je tato část luminiscenčního spektra závislá na velikosti nanočástic.

Část spektra rozkládající se v oblasti modrého viditelného spektra je způsobena relaxačními procesy v organických zbytcích, příměsových skupinách a na dalších povrchových defektech. Tato část je velice jednoduše ovlivnitelná svým prostředím, tedy rozpouštědlem. Při zvýšení polaritě rozpouštědla dochází k reorganizaci povrchových elektronů, čímž dojde k velké změně dipolového momentu CNĐ. Podle Lippertovy rovnice se s vyšší polaritou rozpouštědla posouvá tato část spektra k nižším energiím (red-shift). Zároveň je tato část spektra velice závislá na pasivaci a povrchovém uzpůsobení CNĐ. Nepasivované povrchové defekty fungují jako energetické pasti, zvyšují absorpci, ale zároveň snižují PL. Pokud dojde k jejich pasivaci, stanou se luminiscenčními centry [47].

Poslední část spektra od zelené až k oranžové oblasti viditelného spektra se odvíjí od celkového molekulárního stavu CNĐ. Zde v případě zvýšení polaritě dochází k opačnému jevu, tedy k posuvu směrem k vyšším energiím (blue-shift). Tento posuv je slabší než v případě povrchových stavů, a dochází k němu protože posílení vodíkových vazeb zvětšuje energetickou mezeru mezi základním a prvním singletovým stavem [48].

Příměsí ovlivní také časový průběh fotoluminiscence, protože dochází ke změně dynamiky přenosu náboje uvnitř struktury. Tím může být dosaženo větší kvantové účinnosti, za předpokladu že nás příliš nezajímají časy doznívání [49].



Obrázek 10 | Schématické znázornění energetických hladin s původem vznikající fotoluminiscence a částí světelného spektra, ve které se nachází luminiscenční záření. Inspirováno [48]

Z hlediska aplikačního potenciálu je významné, že dochází ke zhášení fotoluminiscence v případě výskytu elektronových akceptorů nebo donorů v roztoku. Dochází zde k fotoindukovanému elektronovému transferu, kterého lze využít zejména při konverzi světelné energie, ke stavbě fotovoltaických zařízení apod.

1.3.3. Využití uhlíkových nanoteček

CND se využívají k indikaci organických látek nebo kovových iontů [37]. Využívá se přitom např. zhášení PL, kdy za přítomnosti indikované látky poklesne intenzita PL. Povrch CND se funkcionalizuje tak, aby interagoval se zvolenou látkou. Nevýhodou zde je, že CND mají přirozeně velký počet různých povrchových skupin, které mohou reagovat na jinou než zamýšlenou látku. Druhá možnost je zesílení PL, kdy se intenzita PL v přítomnosti konkrétní látky zvýší. Tento jev může být spojen se změnou vlnové délky emise.

Zobrazování pomocí CND využívá jejich malých rozměrů k proniknutí do vnitřní oblasti buňky. Tento průnik probíhá přirozeně, není potřeba mechanicky zasahovat do vnější struktury buňek. CND jsou chemicky velice stabilní, nedochází tedy v průběhu pozorování k žádným změnám, oproti nanotečkám z křemíku. U křemíkových nanoteček dochází, vzhledem k velké chemické citlivosti jejich povrchu, ke změnám nebo zhoršení zejména optických vlastností oxidací povrchu [50]. Zároveň díky fotostabilitě CND nedochází k jejich vysvěcování, čímž předčí většinu nanoteček ze vzácných kovů [40]. Poslední v našem výčtu výhod je dobrá rozpustnost ve vodě, což je důležité pro uplatnění CND in vivo.

1.4. Polovodičové nanotečky

V této kapitole se budeme věnovat polovodičovým nanotečkám dvou typů. Prvním z nich jsou core-shell kompozitní nanotečky, druhým TMDC nanotečky.

1.4.1. Core-shell kompozitní nanotečky

Kompozitní nanotečky se skládají ze dvou nebo více materiálů, které se chemicky neslučují a navzájem se doplňují svými vlastnostmi. V případě core-shell kompozitních nanoteček se jedná o kompozit složený z jádra a slupky. Pro využití v optoelektronice, biomedicíně nebo v solárních článcích je požadováno, aby jádro vykazovalo luminiscenci. Proto se jako materiál pro tvorbu core-shell nanoteček využívají polovodiče II-VI (sloučenina prvku II. B a prvku VI. A skupiny), např. CdSe. Zakázaný pás těchto materiálů má v objemovém krystalu energii < 3 eV.

Core-shell kompozitní nanotečky využívají shell materiálu, který má větší energii zakázaného pásu než core materiál. Dojde tím k pasivaci povrchových nezářivých rekombinačních center (povrchových vakancí a elektronových pastí) a zároveň tento materiál nebude absorbovat PL vznikající v jádru nanotečky. Tato pasivace je chemicky odolnější než pasivace organickými materiály [51].

Nanotečky bývají k dalšímu zlepšení jejich vlastností povrchově funkcionalizovány. Povrchová funkcionalizace pasivuje shell strukturu. Jako materiál pro funkcionalizaci se s úspěchem používá TOP (trioctylphosphine) a TOPO (trioctylphosphine oxide) [52].

Nanotečky tvořené polovodičovým jádrem, obklopeným vrstvou jiného polovodičového materiálu jsou komerčně dostupné a snadno použitelné [53]. Nanotečky se vyrábí v rozmezí 2 nm-7 nm, PL nanoteček v tomto rozmezí pokryje viditelnou část světelného spektra. Nanotečky jsou povrchově opatřeny vrstvou TOPO, která zajišťuje jejich hydrofobitu a zlepšuje jejich luminiscenční vlastnosti.

1.4.2. Nanotečky dichalkogenidů přechodných kovů

Podobně jako II-VI polovodičové nanotečky se odvíjí elektronické a optické vlastnosti TMDC nanoteček od jejich velikosti. Rozdílná je jejich struktura, strukturně se TMDC nanotečky podobají grafenovým nanotečkám, které jsou v podstatě jejich předchůdci, co se vědeckého zájmu týče. TMDC nanotečky se vyznačují dobrými optickými vlastnostmi, velkým povrchem, chemickou odolností, biokompatibilitou a nízkou cytotoxicitou [54].

Se zmenšováním rozměrů nanočástice dochází k přechodu od pásové energetické struktury polovodiče k diskretním energetickým hladinám nanočástice nebo molekuly. V tomto případě se zakázaný pás mění na HOMO-LUMO gap. Ten představuje energetický rozdíl mezi nejvyšší obsazenou energetickou hladinou nanočástice (HOMO = highest occupied molecular orbital) a nejnižší neobsazenou energetickou hladinou nanočástice (LUMO = lowest unoccupied molecular orbital).

Parametr, který je charakteristický pro TMDC, je počet vrstev. Při zmenšení počtu vrstev materiálu na jednu, dojde k přechodu z nepřímého polovodiče na přímý polovodič. S tím se pojí také změna energie zakázaného pásu, např. u MoS₂ dojde ke zvýšení energie zakázaného pásu z 1.2 eV na 1.9 eV. Tímto přechodem dojde také ke zlepšení optických (nárůst PL) a elektronických (vyšší pohyblivost nosičů) vlastností [55].

K redukci povrchových defektů a k zamezení účinků povrchových pastí se využívá pasivace vhodným rozpouštědlem, např. ethylenglykolem nebo NMP. To slouží také jako slabé redukční činidlo [56].

1.4.3. Přípravy core-shell kompozitních nanoteček

Core-shell kompozitní nanotečky se typicky připravují pyrolýzou organometalických prekurzorů, nebo tzv. SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction) metodou.

1. Pyrolýza organometalických prekurzorů je v podstatě čtyřkroková syntéza. V prvním kroku se pyrolýzou v roztoku vytváří jádro nanotečky. Tyto jádra se ve druhém kroku pročistí a zajistí se, aby roztok nanoteček byl pokud možno monodisperzní. Ve třetím kroku se výpočtem určí navážka prekurzorů pro vytvoření shell struktury. Také je důležité stanovit teplotu reakce. Při vyšší teplotě bude docházet k Ostwaldovu zrání jader nanoteček (větší jádra budou

růst na úkor menších). Za nižších teplot se organometalické prekurzory shell struktury nebudou kompletně rozkládat a zároveň bude docházet krystalizace na povrchu jader více defektní. V posledním kroku se pasivuje shell struktura organickou sloučeninou.

2. SILAR se využívá zejména k nanášení nanoteček na vrstevnaté struktury. Vrstva se ponoří do roztoku organometalického prekurzoru obsahujícího ionty prvku II. skupiny. Poté se ponoří do roztoku obsahující ionty prvku VI. skupiny. Zde proběhne reakce, která způsobí tvorbu vrstvy II-VI polovodiče. Po vytvoření vrstvy následuje oplachovací fáze, kdy je vrstva ponořena nebo opláchnuta málo koncentrovaným roztokem kyseliny nebo ethanolem. Tento proces se několikrát opakuje, dokud není dosaženo požadované velikosti nanoteček [57].

1.4.4. Přípravy TMDC nanoteček

Obdobně jako u příprav CND i u TMDC nanoteček se přípravy dělí do dvou skupin, top-down a bottom-up přípravy. Oproti CND ale výrazně převažují top-down metody a také jsou výsledky různých příprav navzájem více podobné než výsledky různých příprav CND.

Top-down přípravy Top-down přípravy rozbíjejí větší základní stavební celky na menší, postupným odebráním materiálu dochází k tvorbě nanočástic. K přípravě TMDC nanoteček se velmi často využívá exfoliace. Exfoliace může být různých druhů, základní princip je stejný, postupné odtrhávání vrstev. Nejznámější mechanická exfoliace je problematická špatnou predikovatelností a uniformitou vznikajících nanočástic. Nejběžnější používané top-down přípravy TMDC nanoteček jsou:

1. Tekutá exfoliace probíhá pomocí ultrasonikace. Nádoba s práškovým vzorkem v roztoku rozpouštědla se vloží do ultrazvukové vany. Ultrazvukem zde dochází k tvorbě a následnému kolapsu bublinek, které lokálně vytváří vysoký tlak a teplotu. Tím dochází k rozpadu drobných krystalů prášku na nanočástice. Intenzivní sonikací nanovrstev nebo mikrokrytalů MoS_2 v roztoku lze připravit nanotečky s velikostí několik nm. Ty je potřeba centrifugovat, abychom je oddělili od zbytků mikrokrytalů a větších nanočástic. Délka sonikace se liší v závislosti na použitém vstupním materiálu a na požadované velikosti nanočástic [58].
2. Další top-down metodou jak připravit TMDC nanotečky je využít jejich vrstevnaté struktury a mezi jednotlivé vrstvy nechat interkalovat lithiové ionty. Interkalace je proces, při kterém se do intersticiálních poloh mřížky TMDC dostanou ionty Li. Tím dojde k tvorbě defektů v mřížce, narušení struktury TMDC a zvětšení vzdálenosti mezi jednotlivými vrstvami TMDC. Tyto defekty budou náchylnější na mechanické narušení. Prášek TMDC se nasype do roztoku lithia, kde se nechá několik dní v inertní atmosféře. Prášek se pročistí filtrováním, následně se propláchne organickým rozpouštědlem. Ve vrstevnaté struktuře TMDC budou nyní ionty Li. Poté se provede exfoliace vodou, pomocí ultrasonikace. Tento postup se několikrát opakuje, než se dostaneme k výslednému produktu, jímž jsou jednovrstvé TMDC nanotečky [59].
3. Zajímavou metodou přípravy je elektro-Fentonova reakce. Ve vodní lázni dochází na katodě k elektrochemické generaci peroxidu vodíku z kyslíku přiváděného z vnějšího zásobníku. H_2O_2 interaguje s železnatými ionty nacházejícími se ve Fentonově činidlo a vznikají hydroxylové radikály, které leptají TMDC krystal. Protože je celá reakce řízená proudem na elektrodách, můžeme ovlivňovat rychlost leptání a tím i rychlost tvorby a kvalitu nanoteček. Zároveň XPS (Rentgenová fotoelektronová spektroskopie) na takto vzniklých tečkách nezažnamenala přítomnost zbytků Fentonova činidla na nanotečkách. Jedná se o zelenou metodu, která jako vstupní reaktanty využívá pouze TMDC v práškové formě, kyslík, vodu a Fentonovo činidlo, které je zpětně regenerováno na anodě [60].

Bottom-up přípravy Bottom-up přípravy skládají nanotečky z jednotlivých molekul s využitím chemických interakcí. TMDC nanotečky se tímto způsobem nejčastěji připravují hydrotermální metodou nebo CVD (chemická depozice par).

1. Hydrotermální metoda je metoda která je výhodná svou jednoduchostí přípravy a dobrou kontrolovatelností vznikajících nanočástic. Průběh reakce lze upravit mimo jiné změnou pH, teploty, tlaku nebo doby trvání. Wang et al. připravili 36hodinovým ohřevem Na_2MoO_4 a L-cysteinu za teploty 200°C nanotečky MoS_2 o rozměrech 2 nm, což prokazuje, že touto metodou lze vyrobit velmi malé nanočástice [61].

2. Pokud bychom chtěli nechat nanotečky narůst na substrátu, můžeme tak provést pomocí CVD. Na vyčištěný substrát nanášíme tenkou vrstvou kovu ze skupiny přechodných kovů v atmosféře argonu, za přítomnosti vaničky se sírou v práškové formě. Nanášená vrstva kovu bude tedy hned sulfurizována. Vzniká vrstva těsně uspořádaných TMDC nanoteček. Tato metoda přípravy ovšem není dostatečně precizní, aby připravené nanotečky byly dostatečně uniformní [62].

1.4.5. Luminiscence polovodičových nanoteček

Intrinsická PL polovodičové nanotečky vzniká rekombinací excitonů nebo volných elektronů ve vodivostním pásu a volných děr ve valenčním pásu. Pokud poloměr nanoteček klesne pod Böhrův poloměr excitonu, dojde ke kvantovému omezení elektronů a děr ve třech dimenzích a tedy k efektivnímu nárůstu energie zakázaného pásu (popř. HOMO-LUMO gapu). Kvantové omezení se projevuje zhruba pod 50 nm. S nárůstem energie zakázaného pásu se bude zvyšovat i energie fotonů vzniklých rekombinací excitonu (nebo volných elektronů a děr), PL se tedy bude posouvat ke kratším vlnovým délkám (blue-shift). Díky tomuto efektu je luminiscence polovodičových nanoteček dobře laditelná jejich velikostí (případně i tvarem) [63].

Luminiscence core-shell kompozitních nanoteček Luminiscence jádra se skládá ze dvou částí, první část spektra odpovídá rekombinaci volných elektronů a děr, energie fotonů odpovídá energii zakázaného pásu. Druhá část ale souvisí s povrchovými vakancemi a pastmi. Tato PL svítí na delších vlnových délkách. Přítomnost povrchových vakancí a pastí také snižuje PLQY. Shell struktura pasivuje tyto povrchové defekty, čímž zlepšuje PLQY více než dvojnásobně a zabraňuje zářivé rekombinaci na těchto defektech. PL core-shell kompozitních nanoteček je úzká, typicky může být FWHM ≤ 40 nm.

S tvorbou slupky ale vyvstávají další problémy. Při zvětšování počtu vrstev slupky se více projevuje rozdíl mřížkových konstant materiálů jádra a slupky (např. u CdSe a ZnS je rozdíl mřížkových konstant 12 %). To vede k tvorbě defektů v krystalové struktuře slupky, čímž vznikají nová nezářivá rekombinační centra a tím dochází ke snížení PLQY.

Tvorba nanoteček s krátkou vlnovou délkou PL je problematická, zmenšováním nanoteček se dostáváme na hranici technologických možností. Navíc menší nanočástice jsou více náchylné vůči okolnímu prostředí a ve spektru PL se více projevují případné povrchové defekty. Tento problém lze řešit využitím jiné binární nebo ternární sloučeniny, která má menší energii zakázaného pásu. PL core-shell kompozitních nanoteček vyrobených z II-VI polovodičů dokáže pokrýt celé viditelné spektrum [64].

Luminiscence TMDC nanoteček Luminiscence TMDC má ve viditelné části světelného spektra jednu složku, která je způsobena rekombinací excitonů. PL spojená s defekty, např. sírovými vakancemi, má nižší energii a nachází se v NIR oblasti. PL TMDC nanoteček je ovlivněna nejen velikostí, ale také počtem vrstev materiálu. Při přechodu z nepřímého polovodiče na přímý polovodič vzroste intenzita PL až čtyřikrát. Tento nárůst lze pozorovat již v průběhu snižování počtu vrstev materiálu. Zároveň u nanoteček < 10 nm se projevují unikátní vlastnosti v porovnání s monovrstvami a objemovým materiálem, PL je intenzivnější, PLQY a vazebná energie excitonu jsou vyšší [65].

Při měření PLE spekter se projevuje, že se zvětšující se excitační vlnovou délkou dochází k červenému posuvu maxima PL. Tento posuv souvisí s typickou polydisperzitou roztoků TMDC nanočástic a je v současné době problémem přípravy vzorků [66].

1.4.6. Využití polovodičových nanoteček

Využití core-shell kompozitních nanoteček Polovodičové nanotečky z II-VI polovodičů mají dobré předpoklady pro implementaci do tradičních polovodičových zařízení, například v optoelektronice, jako LED nebo solární články. Díky dobré chemické stabilitě se uvažuje nad biomedicínskými aplikacemi, kde je stálým problémem toxicita nanoteček.

Využití TMDC nanoteček TMDC nanotečky mají velký potenciál v oblasti zpracování solární energie. Mohou fungovat jako fotokatalyzátor, nebo jako zásobárna vodíku ve vodíkových solárních článcích. Velkému využití v bio aplikacích, například k zobrazování nebo detekci, momen-

tálně brání nízká kvantová účinnost. Výhodou ale je nízká toxicita, zejména ve srovnání s ostatními polovodičovými nanotečkami, a schopnost multifotonové absorpce [67].

2. Experimentální část

2.1. Experimentální setup

V této části popíšeme nejdůležitější části experimentální sestavy pro měření luminiscence.

Zdroj excitačního záření Pro fotoluminiscenci se typicky jako zdroj excitačního záření používá laser. K fotoluminiscenční spektroskopii s proměnnou vlnovou délkou excitačního záření používáme laser EKSPLA 120. Jedná se o nanosekundový pulzní Nd:YAG laser, s délkou pulzu 2 ns a opakovací frekvencí 10 Hz. Za pomoci generace druhé, třetí a čtvrté harmonické frekvence v kombinaci s optickým parametrickým oscilátorem je tento laser schopen generovat koherentní záření v rozmezí 210 nm-1064 nm. Jeho nevýhodou pro měření PL spekter je závislost energie pulzů na vlnové délce. Této proměnlivosti nelze zabránit, je charakteristikou laditelného laseru, protože různé části spektra jsou vytvářeny odlišnými procesy s různou účinností. Energie pulzu se dá jednoduše upravit vložením polarizačního filtru a jeho vhodným natočením. Využívá se toho, že generované pulzy jsou lineárně polarizované, buď vertikálně nebo horizontálně.

Kyvety Pro měření PL kapalných vzorků využíváme kyvety z křemenného skla firmy Hellma Analytics, obr. 11, se základnou 10 mm × 10 mm o objemu 3500 μ l, které jsou vhodné pro měření fluorescence zejména kvůli velice dobré propustnosti záření v rozmezí vlnových délek 200 nm-2500 nm [68]. Všechny čtyři strany jsou leštěné, čehož využíváme ke snímání PL v kolmém směru, mimo směr šíření laserového paprsku.

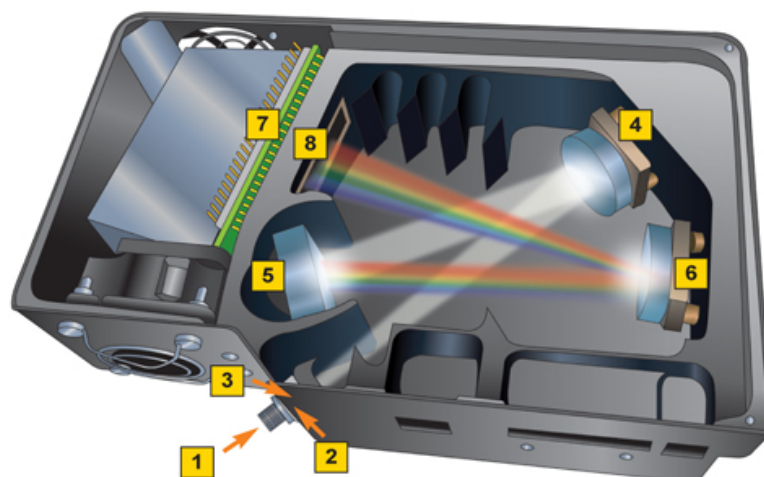


Obrázek 11 | Křemenná kyveta firmy Hellma Analytics, dostupná na [68].

Spektrometr K měření spektra PL se využívá zařízení známé jako spektrometr. V našich experimentech využíváme spektrometr QE65 Pro firmy Ocean Optics [69]. Jedná se o vědecký spektrometr využívající CCD čipu o rozměrech 1044 × 64 pixelu. Spektrální rozsah je 200 nm-1100 nm a chlazení je prováděno dvojitým Peltierovým článkem, čímž jsme schopni dosáhnout teplot až o 40 °C nižších než teplota okolí. Chlazení využíváme v maximální možné míře a typická pracovní teplota čipu je -20 °C. Chlazením je dosaženo snížení šumu o několik řádů tak, že lze signál akumulovat po dobu minut. Naše typická měření ale obvykle trvala pouze jednu sekundu. Rozlišení spektrometru pod 1 nm je dané optickou konstrukcí, mřížkou a velikostí pixelů na čipu. Podrobný popis spektrometru je na obr. 12.

PL záření je navázáno do optického vlákna, kterým je vedeno až na vstup spektrometru (1), kde prochází štěrbinami (2, 3) na zrcadlo (4), kterým je kolimováno na difrakční mřížku (5). Zde je paprsek difraktován do jednotlivých spektrálních komponent, které jsou poté fourierovsky transformovány z prostorové do frekvenční domény pomocí zrcadla (6). Zrcátka (4, 6) musí být kulová, aby došlo ke kolimaci/dekolimaci svazku. Takto zpracované záření dopadá na CCD čip (7) a pomocí elektroniky (8) je převedeno na softwarem zpracovatelný signál.

Pro měření PL krystalu ReS_2 byl využit spektrometr PyLoN firmy Teledyne Princeton Instruments [70]. Tento vědecký spektrometr je mimo jiné schopen prostorového měření díky velkému

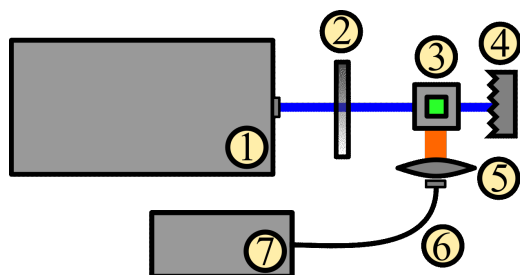


Obrázek 12 | 1 - navázání optického vlákna, 2, 3 - štěrby, 4 - kolimační zrcadlo, 5 - difrakční mřížka, 6 - zrcátko, 7 - vyčítací elektronika, 8 - CCD čip. Obrázek převzat z [71].

CCD čipu o rozměrech 2048 x 2048 pixelu. Spektrální rozsah je 120 nm-1100 nm. Chlazení je zprostředkováno tekutým dusíkem, čímž se teplota čipu sníží až na $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tím je dosaženo ultránízkého šumu. Díky nosníku se třemi různými difrakčními mřížkami můžeme zvýšit rozlišení spektra za současného snížení spektrálního rozsahu.

2.1.1. Setup pro měření PL kapalných vzorků

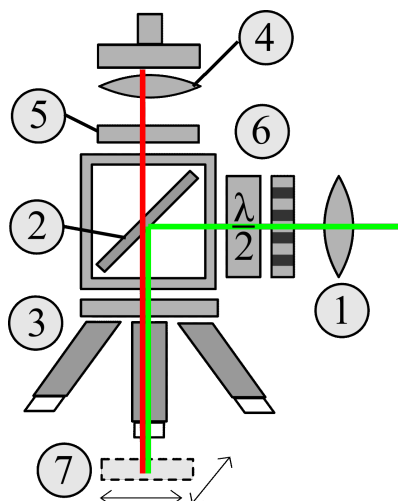
K měření PL kapalných vzorků se využívá experimentální setup, do kterého lze vložit kyvetu se vzorkem, viz obr. 13. Ten sestává z laseru (1), kde vzniká excitační záření o zvolené vlnové délce, jehož výkon je následně upraven nastavitelným polarizačním filtrem (2). V držáku (3) je umístěna kyveta s kapalným vzorkem, kde vzniká PL. Průchozí laserové záření je absorbováno beam-blockem (4), optickým prvkem, s povrchem upraveným tak, aby pohltil maximum záření. PL je snímána v kolmém směru na směr šíření excitačního záření. Čočkou a kolimátorem je PL navázána do optického vlákna (6), kterým je vedena do vstupního otvoru spektrometru (7).



Obrázek 13 | V levé části: Schéma setupu pro měření PLE: 1 - laser s laditelnou vlnovou délkou, 2 - polarizační filtr, 3 - držák kyvet, 4 - beam-block, 5 - čočka a kolimátor k navázání do optického vlákna, 6 - optické vlákno, 7 - spektrometr. V pravé části: Fotografie setupu z laboratoře.

2.1.2. Setup pro měření mikroPL

K měření pevnolátkových vzorků lze využít setup pro měření mikroPL (μPL). Ten nám umožňuje měřit PL spektra z konkrétních oblastí na vzorku, které bývají typicky $1\text{ }\mu\text{m}^2$, proto také název μPL . Setup pro tato měření může být buď kompaktní, nebo může být rozložen přes velkou plochu optické lavice. Sestavením kompaktního laboratorního setupu pro měření mikroPL se zabývá autorova bakalářská práce [1]. Měření jediného nekapalného vzorku, ReS_2 , bylo provedeno na druhém typu mikroPL setupu. Ten se nachází v CNRS v Grenoblu.



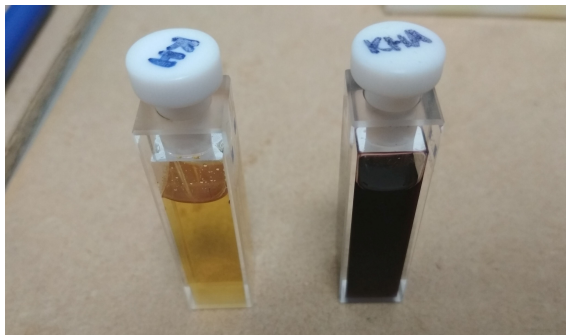
Obrázek 14 | Schématické znázornění mikroskopové části setupu pro měření μ PL. 1 - vstupní fokusační čočka, 2 - dichroické zrcátko, 3 - rotační výměnný držák mikroskopových objektivů, 4 - výstupní kolimační čočka, 5 - low-pass optický filtr, 6 - $\lambda/2$ destička a lineární polarizátor, 7 - vzorek na stolečku s xy posuvem.

Základní konstrukce je obdobná typickým PL setupům, jakým je i setup pro měření PL kapalných vzorků. Hlavní součástí μ PL setupu je jeho mikroskopová část, viz obr. 14. Mikroskopová sestava je také hlavní odlišností μ PL sestavy od klasického setupu pro měření fotoluminiscence. Mikroskopová sestava slouží k lokalizování PL, v některých setupech může být alternativně využívána i k zobrazování vzorku. Standardní složení mikroskopového setupu jsou fokusační a kolimační čočky (na obr. 14 1 a 4), dělič svazku, např. dichroické zrcátko (2) a mikroskopové objektivy (3). Výhodou experimentálního mikroskopového setupu je jeho modularita, která nám umožní jej upravit podle typu chystaného experimentu. Vložením low-pass optického filtru (5) do signálního svazku můžeme ze signálu odstranit laserový svazek. Také můžeme měnit natočení lineární polarizace excitačního laserového svazku, vložením lineárního polarizátoru a $\lambda/2$ destičky (6) do excitačního svazku. Způsobů úprav mikroskopové sestavy je ale mnohem více.

2.2. Vzorčky

V této podkapitole popíšeme vzorčky, které jsme proměřovali.

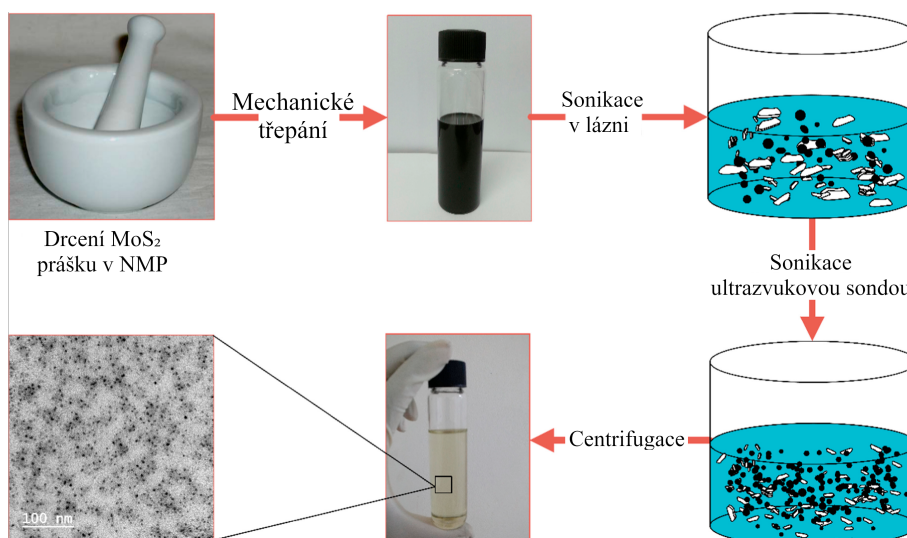
Uhlíkové nanotečky Uhlíkové nanotečky, které jsme měli k dispozici pro měření, byly připraveny Mgr. Kateřinou Holou. Jejich hlavní výhodou je jejich velká intenzita PL v zelené oblasti spektra a dále vynikající stabilita. Tyto materiály svítí bez výrazné změny i po deseti letech od výroby. Jako rozpouštědlo je použita destilovaná voda. Velikost nanoteček byla proměřena DLS (dy-



Obrázek 15 | Vzorčky CND, laboratorně označené jako KH a KHA.

namický rozptyl světla), viz příloha 1. Vzorék KH obsahuje nanotečky v rozmezí 30 nm-110 nm a vzorek KHA v rozmezí 20 nm-110 nm.

Polovodičové nanotečky Nanotečky z MoS_2 a MoSe_2 připravil Ing. Lukáš Zdražil. Snahou bylo napodobit postup, který navrhl Ali et al. [58]. Krystal TMDC se rozmělní v moždíři za přítomnosti N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP). Poté je prášek sonikován v roztoku NMP a 1,2-dichlorbenzenu (stejným dílem) a následně jsou nanotečky odděleny od větších částecí centrifugací. Proces je znázorněn na obr. 16.



Obrázek 16 | Schématický diagram přípravy TMDC nanoteček, převzato z [58].

Nanotečky se poté měří v roztoku v NMP, které slouží zároveň jako pasivační vrstva nanočástic.

Z DLS měření, viz příloha 1, víme, že nanotečky MoS_2 jsou velikostně v rozmezí 10 nm-40 nm a nanotečky MoSe_2 v rozmezí 0.5 nm-2 nm.

Dále jsme k měření využili sadu nanoteček čítající 5 vzorků vyrobených z polovodičových materiálů. Jedná se o core-shell nanotečky jejichž jádro se skládá z CdSe, popř. ZnCdSe, a shell struktura je vyrobena ze ZnS. Dále jsou nanotečky pokryty vrstvou TOPO (trioctylphosphine oxide), která slouží jako další pasivační vrstva.

Vzorčky byly zakoupeny od firmy PlasmaChem GmbH [53]. Protože jsou nanotečky hydrofobní, rozpustili jsme je v toluenu, výsledná podoba viz obr. 18. Výrobce udává pouze velikost jádra



Obrázek 17 | Vzorky nanoteček TMDC



Obrázek 18 | Vzorky polovodičových nanoteček.

nanoteček:

- ZnCdSe jádro o průměru 6.0 nm
- CdSe jádra o průměru 2.5 nm, 3.0 nm, 4.0 nm a 5.4 nm

Abychom zjistili výslednou velikost nanotečky, rozhodli jsme se provést DLS měření, viz příloha 1. Shell struktura má podle výrobce velikost v rozmezí 0.5 nm-0.7 nm, velikost TOPO vrstvy výrobce neudává, předpokládáme ale, že bude shodná pro všechny nanotečky.

ReS₂ Vzorky ReS₂ byly připraveny z krystalu zakoupeného od HQ Graphene. Původní krystal má velikost přibližně 0.8 cm, je tmavé kovové barvy a je složen z několika menších plátek krystalů viz obr. 19. Mechanickou exfoliací byly z tohoto krystalu připraveny menší vzorky o velikosti 1 mm, které byly poté přichyceny fotolepidlem na křemíkový substrát o velikosti 1 mm × 3 mm. Mechanická exfoliace byla prováděna zejména ke zbavení vzorku případných povrchových nečistot a zmenšení velikosti krystalu, zejména počtu vrstev. Cílem nebylo připravit monovrstvy materiálu.



Obrázek 19 | Typický krystal ReS₂, k zakoupení na [72].

3. Výsledky měření a diskuze

V této kapitole ukážeme naměřená PL spektra daných vzorků a provedeme jejich interpretaci.

3.1. Luminiscence uhlíkových nanoteček

Uhlíkové nanotečky, jejichž PL jsme měřili, jsou dva odlišné vzorky. Na jejich PL by měly některé tyto odlišnosti být viditelné a cílem těchto měření je pokusit se vzorky co nejlépe charakterizovat a porovnat. K interpretaci spekter PL CND využíváme zejména poznatky z článků [48,49,73]. Typicky se dá spektrum PL rozdělit na tři části. První část je oblast připadající blízké UV oblasti a modré viditelné oblasti, což je oblast intrinsické PL nanoteček [73]. Vzniká rekombinacemi elektronů a děr v částečně krystalických jádrech nanoteček. Wang et al. [49] využívají přechodové absorbní spektroskopie (transition absorption spectroscopy) k určení vlnové délky přechodu. Ten se pro různé vzorky mění a hýbe se v oblasti kolem 400 nm-420 nm, přičemž je ovlivněna výslednou strukturou nanoteček. Zhu et al. [48] tuto PL přisuzují kratším vlnovým délkám v blízké UV oblasti okolo 350 nm a oblast 420 nm přisuzuje povrchovým defektům způsobených povrchovou oxidací CND.

Druhá část PL se nachází v zelené části viditelného světla. Jedná se o oblast s obvykle nejintenzivnější PL. Mechanismus vzniku PL je kombinací extrinsické PL, za kterou v případě nedotovaných nanoteček mohou zejména karbonylové (kyslík navázaný dvojnou vazbou na uhlík) a karboxylové vazby (kyslík a OH skupina navázané na uhlík) a PL vznikající přechody mezi molekulárními energetickými hladinami. Molekulární energetické hladiny jsou ovlivněny celkovým tvarem a chemickou strukturou nanotečky. Protože nanotečky v roztoku nejsou uniformní, bývá tvarů a chemických struktur nanoteček velké množství a výsledná PL roztoku je složením různých PL jednotlivých typů nanoteček.

Poslední část spektra se nachází v červené části viditelného světla a v blízké infračervené oblasti. Ta je přisuzována jako PL molekulárních zbytků na povrchu nanoteček. Tyto povrchové zbytky mohou být různých druhů a podobně jako zelená složka PL je tato část PL široká. Wang et al. [49] tvrdí, že energie excitačního záření je zachycena jádrem nanotečky a poté je rychle distribuována do povrchových i jiných zářivých center.

3.1.1. Vzorek KH - PLE

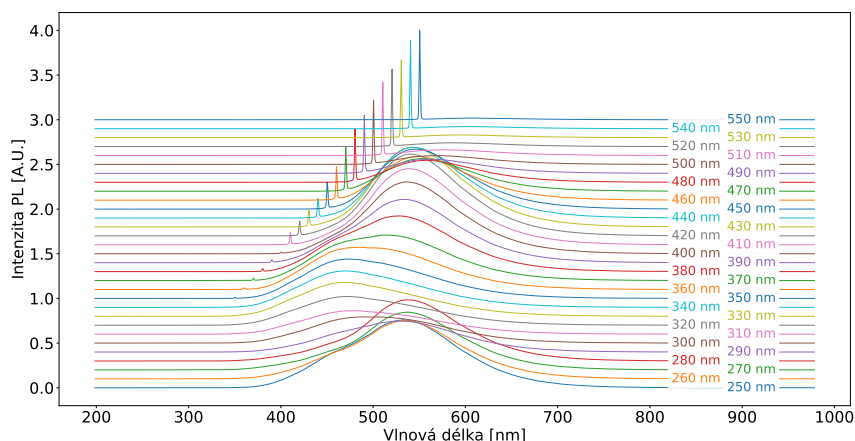
Spektra získaná měřením fotoluminiscence v závislosti na vlnové délce excitačního laserového záření (PLE) viz obr. 20 a obr. 21 ukazují že luminiscence prvního vzorku uhlíkových nanoteček, označeného jako KH (jedná se pouze o laboratorní označení) se mění s vlnovou délkou excitačního záření. Dochází zde ke změně intenzity PL a přelevání energie mezi píky PL k vyšším vlnovým délkám s rostoucí vlnovou délkou excitačního záření. Závislost PL na excitační vlnové délce je jev velice typický pro většinu uhlíkových nanoteček.

Laser, který jsme použili má laditelný výkon. Ten byl pro naše měření nastaven na 1.0 mW, pouze na nižších vlnových délkách (250 nm-290 nm) klesá efektivita laseru a s ní i výkon. Předpokládali jsme lineární závislost PL na výkonu a provedli normalizaci na jednotkový výkon. Všechna spektra byla získána průměrováním 10 měření s dobou sběru dat 1 s.

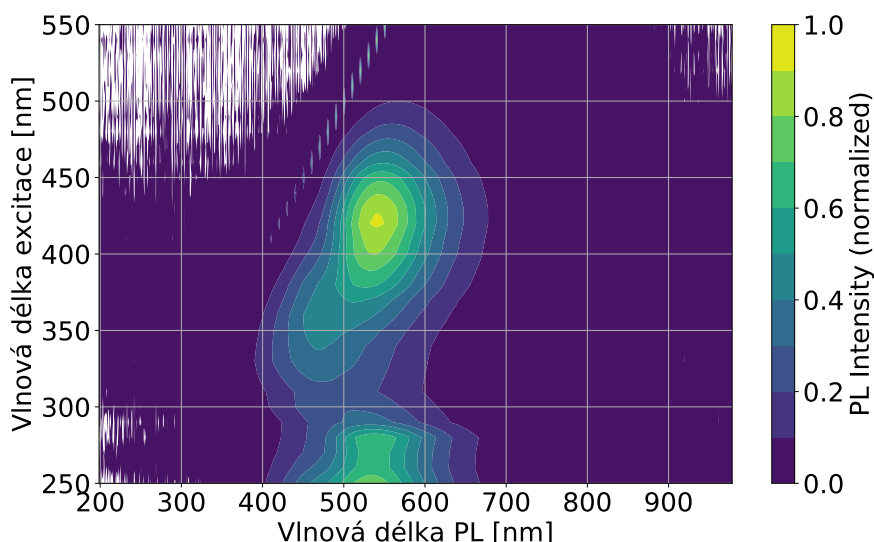
Pozorujeme také, že při excitaci v oblasti blízkého ultrafialového světla (NUV) 250 nm-300 nm se nachází největší pík luminiscence na vlnové délce 533 nm a poté dochází k jeho přesunu na nižší vlnové délky, tj. do oblasti s vyšší energií. To poukazuje na změnu hlavního vyzařovacího centra. Dochází k útlumu PL vyzařované molekulárními stavy a ve spektru se více projeví PL povrchových defektů a molekulárních zbytků. Z toho usuzujeme, že v oblasti 300 nm-350 nm nedochází k efektivní excitaci molekulárních stavů CND.

Pro bližší porozumění, co se s PL děje jsme fitovali dvě spektra, s excitací v NUV oblasti a v oblasti viditelného světla (VIS), konkrétně při excitaci 270 nm, obr. 22, a 420 nm, obr. 23.

PL vznikající relaxací elektronů v molekulárních zbytcích na povrchu CND (růžová křivka) je široká, což naznačuje různorodost povrchových skupin nanoteček. PL z luminiscenčních center ve vnitřní struktuře nanotečky zde není přítomná, soudíme proto, že nanotečky vzorku KH nemají krystalické jádro, kde by mohlo dojít k zářivým přechodům. Intenzita PL povrchových defektů (modrá křivka) je slabší proti PL z deexcitace molekulárních stavů (zelená křivka), což je s velkou pravděpodobností zapříčiněno tím, že velké množství povrchově navázaných struktur nenechává volný prostor pro vznik oxidativních defektů. Tato informace by se dala podpořit XPS spektrem, kde bychom se zaměřili na přítomnost navázaného kyslíku.



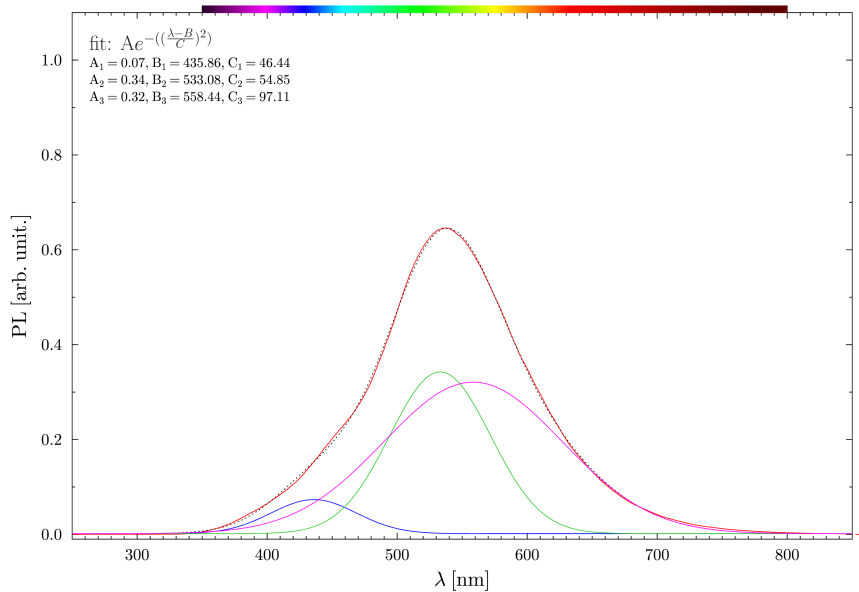
Obrázek 20 | PL spektra uhlíkových nanoteček (vzorku KH ve vodě v kyvetě) excitovaných laserem s vlnovou délkou v blízké UV a viditelné oblasti, v rozmezí 250 nm-550 nm. Jednotlivá spektra jsou pro lepší čitelnost mírně rozposunuta a označena vlnovou délkou excitačního světla. Ostré píky ve spektrech jsou artefakt vzniklý nedostatečným odstíněním laserového světla.



Obrázek 21 | PLE mapa uhlíkových nanoteček (vzorku KH ve vodě v kyvetě) excitovaných laserem s vlnovou délkou v blízké UV a viditelné oblasti, v rozmezí 250 nm-550 nm. Zobrazená mapa představuje alternativní záznam dat z obr. 20

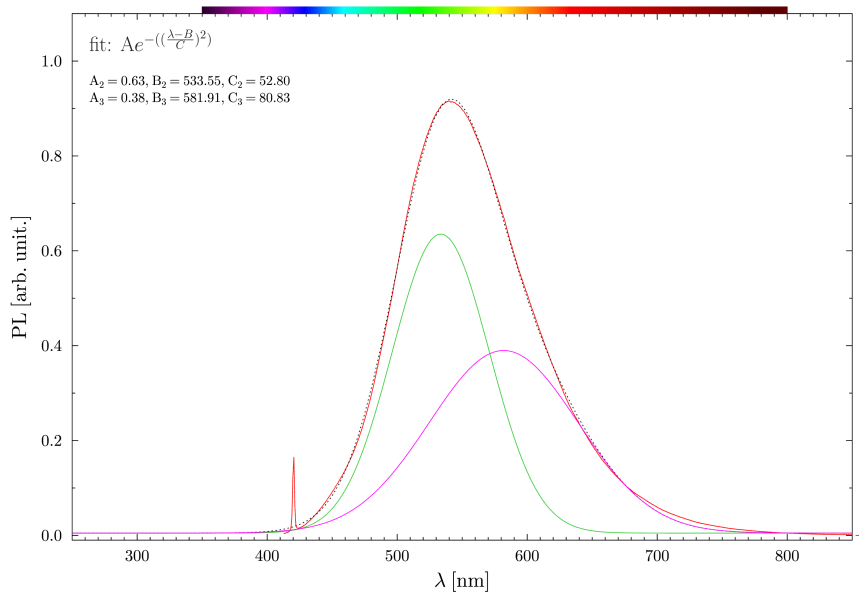
Abychom získali kompletní obrázek, fitovali jsme takto všechna spektra a dosadili fity do jednoho obrázku 24. Vidíme, že fitace poukazuje na přelévání intenzity fotoluminescence ve prospěch molekulárních stavů při přechodu do VIS oblasti excitace a zároveň PL vznikající v oxidačních povrchových defektech není přítomna, protože excitační energie fotonů není dostatečně velká na excitování energetických hladin defektů.

Také pozorujeme, že v oblasti od 300 nm-380 nm dochází ke zvláštnímu jevu. Intenzita luminescence v této oblasti výrazně klesá, což znamená, buď že nanotečky špatně absorbují světlo z této oblasti, nebo že při této excitaci dochází s větší pravděpodobností k nežádivé rekombinaci. Posuv vlnové délky PL považujeme z velké části za nejistotu fitování. V této oblasti totiž dochází k různě velkému poklesu jednotlivých komponent PL a proto dochází k deformaci spektra. Všechny fity mají R^2 větší než 0.98, v případě fitování více než jednou gaussovskou křivkou (tedy v oblasti 250 nm-500 nm) je R^2 větší než 0.998.



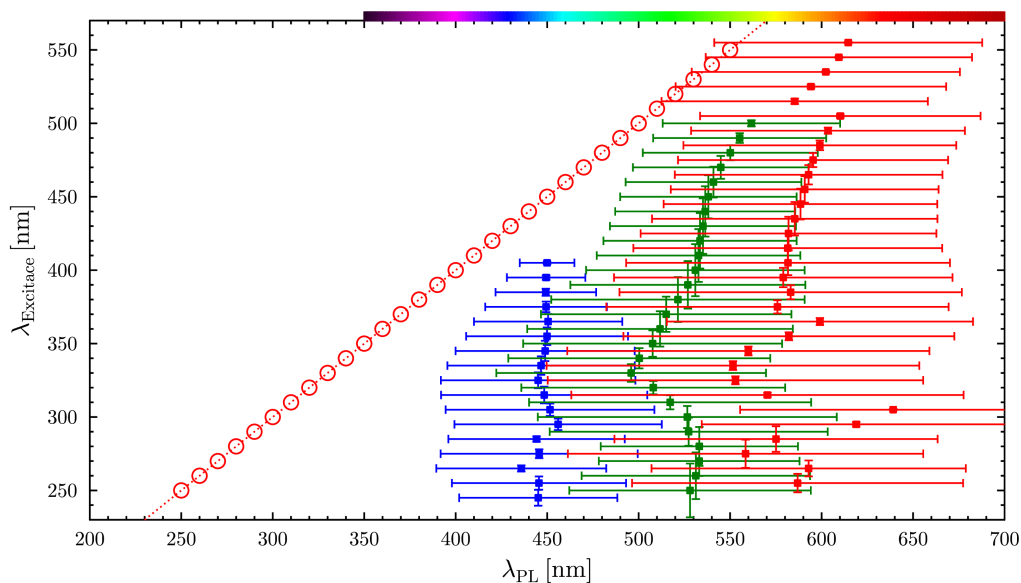
Obrázek 22

PL uhlíkových nanoteček (vzorku KH) při excitaci laserem o vlnové délce 270 nm (červená křivka). Spektrum je fitováno třemi gaussovskými křivkami, které představují tři různé druhy luminiscenčních center. Modrá křivka představuje PL zářivých rekombinací povrchových defektů. Zelená křivka reprezentuje PL vytvářenou deexcitací molekulárních stavů nanoteček a růžová křivka přísluší relaxacím na molekulárních zbytcích navázaných na povrchu CND. Rovnice gaussovské křivky, včetně parametrů dosazených do fitů jsou v levé horní části obrázku. Indexy jsou 1 pro modrou křivku, 2 pro zelenou a 3 pro růžovou.



Obrázek 23

PL uhlíkových nanoteček (vzorku KH) při excitaci laserem o vlnové délce 420 nm (červená křivka). Spektrum je fitováno dvěma gaussovskými křivkami, které představují dva různé druhy luminiscenčních center. Zelená křivka reprezentuje PL vytvářenou deexcitací molekulárních stavů nanoteček a růžová křivka přísluší relaxacím na molekulárních zbytcích navázaných na povrchu CND. Rovnice gaussovské křivky, včetně parametrů dosazených do fitů jsou v levé horní části obrázku. Indexy jsou 2 pro zelenou a 3 pro růžovou.



Obrázek 24 Schématické znázornění fitovaných gaussovských křivek, kterými bylo fitováno PLE spektrum uhlíkových nanoteček (vzorku KH). Černé čtverečky představují střed křivky, vodorovné úsečky ohraničují oblast FWHM (full-width at half maximum) a svislé úsečky reprezentují velikost křivky.

Další zajímavý jev, ke kterému dochází je, že v oblastech, kde vlnová délka laseru přestává účinně budit PL vznikající deexcitací molekulárních stavů, dochází k prudkému poklesu PL způsobené deexcitací povrchových stavů. To znamená, že ke vzniku luminiscenčních center na povrchových stavech dochází s velkou pravděpodobností záchytem elektronů vybuzených v jiných částech nanotečky a jejich následné deexcitaci, což podporuje závěr, ke kterému dospěli Wang et al. [49].

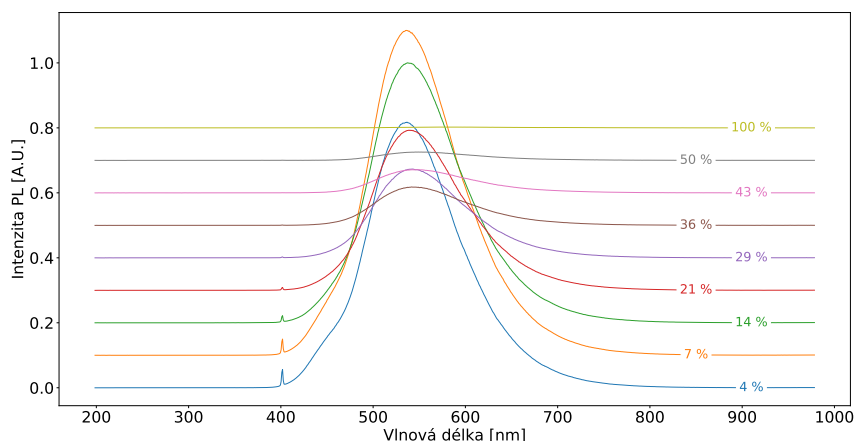
Protože spektrum PL nám ukazuje energii zářivých přechodů v nanotečce, dá se z fitovaných parametrů vypočítat, že průměrná energie zářivého přechodu molekulárních zbytků navázaných na povrchu je (2.34 ± 0.08) eV a zářivého přechodu molekulárními stavy je (2.11 ± 0.07) eV. Energie přechodů mezi hladinami povrchových defektů je (2.77 ± 0.02) eV.

Také lze odvodit, že pro využití v medicíně se více hodí využít energetické přechody molekulárních stavů, které se dají při využití dvoufotonové absorpce excitovat infračerveným zářením s energií kolem 1.06 eV, což odpovídá vlnové délce zhruba 1170 nm. To, že CND lze excitovat dvěma fotony není samozřejmé, ale tyto jevy byly již u CND pozorovány např. [40]. Pro ověření by bylo potřeba zajistit laser s vlnovou délkou excitačního záření v oblasti NIR, nejlépe v rozmezí tzv. biologického okna (600 nm-1400 nm). To je oblast, kde je absorpce světla biologickou tkání lidského těla nejmenší a dochází tedy k největšímu průniku záření. V našich měřeních jsme zkoušeli excitovat zářením o vlnové délce až 700 nm, nepozorovali jsme ale žádnou PL a pro pozorování na vyšších vlnových délkách by byla potřeba změna experimentálního setupu.

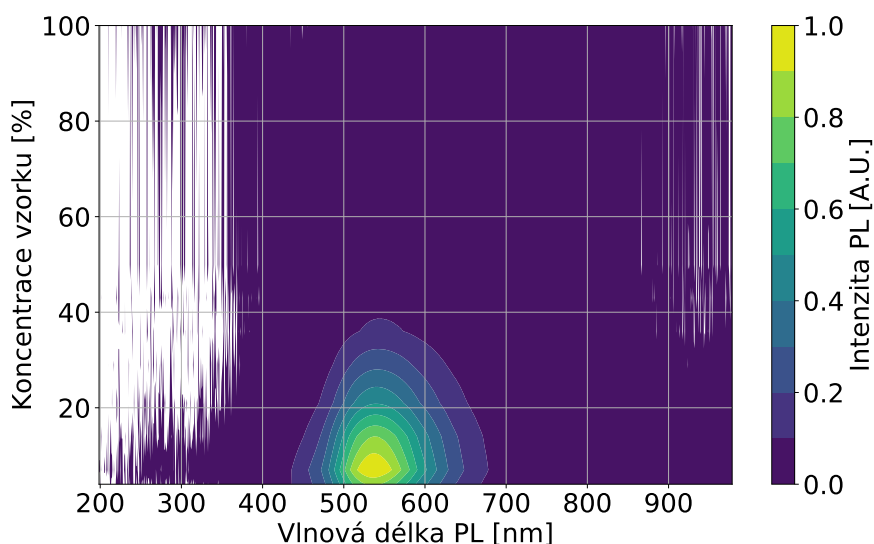
3.1.2. Vzorek KH - závislost PL na koncentraci roztoku vzorku

Dalším měřením bylo sledování změn spektra PL při změně koncentrace uhlíkových nanoteček ve vodném roztoku. Tato spektra se nachází na obr. 25. K excitaci byl využit modrý laser o vlnové délce 403 nm, s nastaveným výkonem 2.5 mW. Cílem měření bylo sledovat vlnovou délku vznikající sekundární luminiscence a porovnat výslednou mapu, viz obr. 26, s mapou PLE. Pro lepší přehlednost uvádíme i schéma fitovaných gaussovských křivek, podobně jako tomu bylo u PLE. U vzorků s nižší koncentrací je na spektrech vidět záření s vlnovou délkou okolo 450 nm. Toto záření je v koncentrovanějších vzorcích potlačeno, zřejmě kvůli absorpci.

Dále jsme změřili PLE spektra dvou vzorků s různou koncentrací uhlíkových nanoteček. Předpoklad byl takový, že u vzorku s vyšší koncentrací CND bude excitační záření pohlcováno absorpcí vzorku, podle Lambertova-Beerova zákona, a my budeme moci lépe pozorovat případnou sekundární PL. V roztoku ve vstupní místě laserového svazku by došlo k excitaci CND laserem,

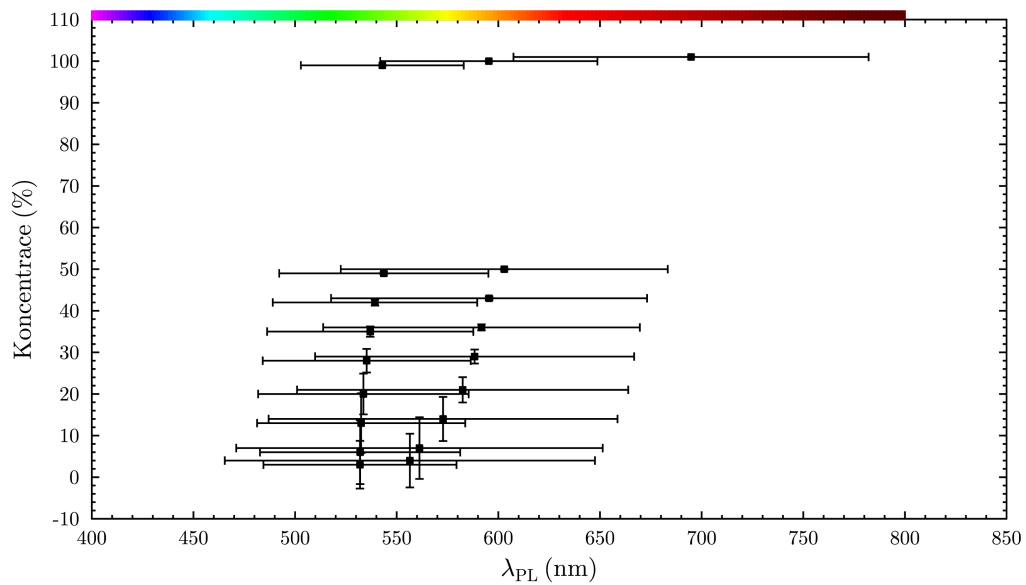


Obrázek 25 | PL uhlíkových nanoteček (vzorku KH) excitovaných laserem o vlnové délce 403 nm v závislosti na koncentraci CND oproti zásobnímu roztoku. Spektra jsou uměle rozposunuta pro lepší čitelnost. Drobné píky na vlnové délce 403 nm jsou artefakty laserového záření. Vidíme, že při vyšších zvolených koncentracích vzorky velice absorbují záření a spektra PL proto nejsou dobře čitelná.

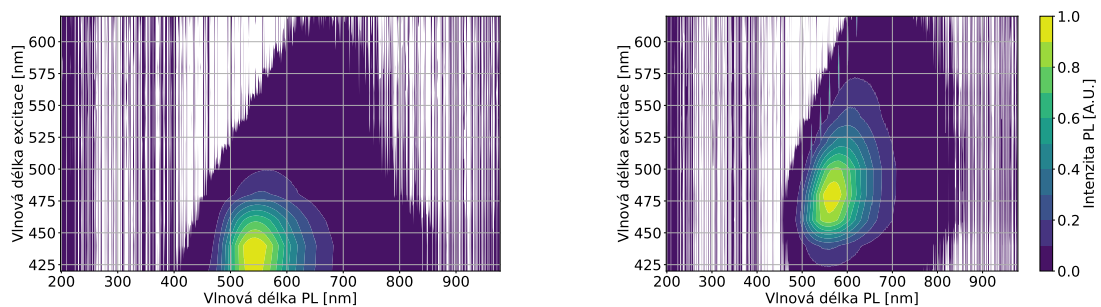


Obrázek 26 | Mapa PL uhlíkových nanoteček (vzorku KH) v závislosti na koncentraci CND oproti zásobnímu roztoku, představuje alternativní záznam dat z obr. 25. Z tohoto záznamu je mnohem více patrné, že PL více koncentrovaných vzorků se absorbují a není dobře pozorovatelná. Dobře pozorovatelná je PL pouze u prvních 6 vzorků s nižší koncentrací.

které by vzápětí vyemitovaly PL odpovídající excitační vlnové délce. Poté by ale došlo k absorpci této PL hlouběji v květi. Zde bychom už PL CND mohli pozorovat naší aparaturou. Tato spektra jsou zachycena na obr. 28. U vzorku s vyšší koncentrací vidíme, že je schopen vyzařovat PL i po absorpci záření s nižší energií fotonů. Dokonce se dá říci, že pro pozorování PL je lepší jej excitovat zářením z viditelné části spektra. To ale neplatí pro vzorek s nižší koncentrací. Mohlo by se jednat o efekt, který vyvolává interakce CND mezi sebou.



Obrázek 27 | Schématické znázornění fitovaných gaussovských křivek pro PL uhlíkových nanoteček (vzorku KH) v závislosti na koncentraci CND oproti zásobnímu roztoku.

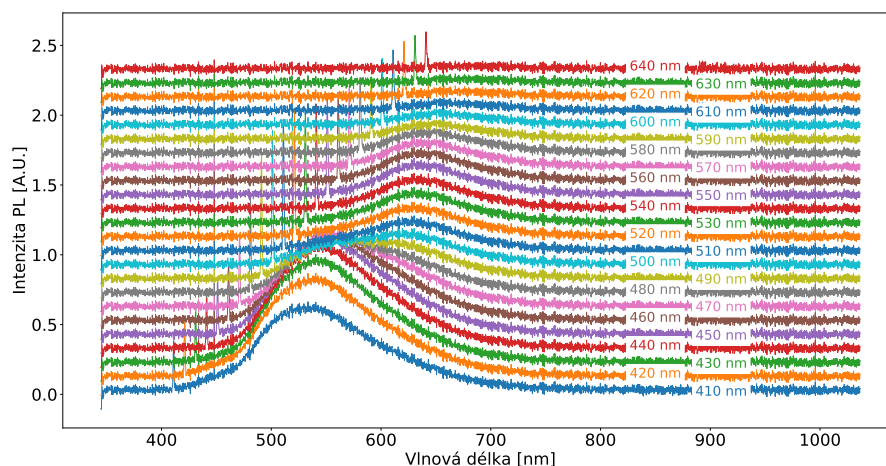


Obrázek 28 | V levé části: PLE mapa uhlíkových nanoteček (vzorku KH) v nízké koncentraci (4% původní koncentrace zásobního roztoku). V pravé části: PLE mapa uhlíkových nanoteček (vzorku KH) ve vyšší koncentraci (50% původní koncentrace zásobního roztoku).

3.1.3. Vzorek KHA - PLE

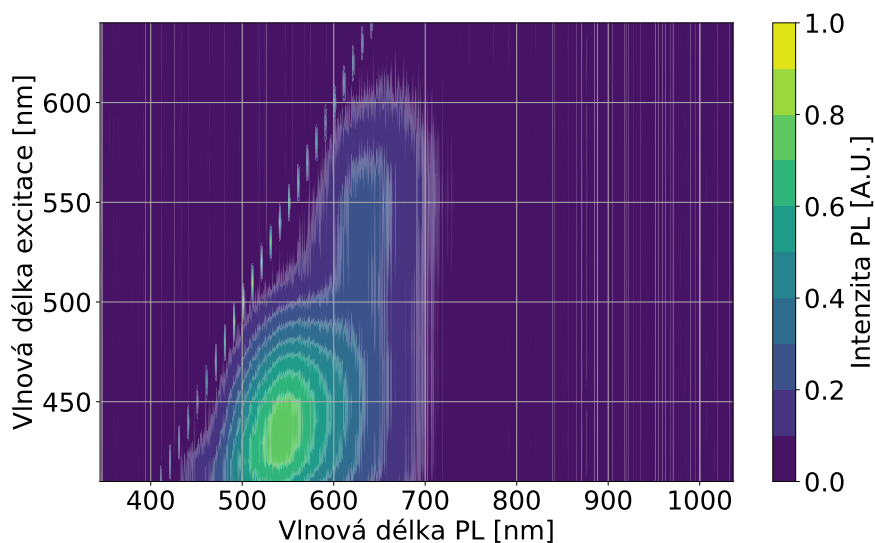
Abychom prokázali různorodost uhlíkových nanoteček, provedli jsme měření PL i na druhém námi dostupném vzorku, který dostal označení KHA. Spektra PLE tohoto vzorku jsou rozdělena na dvě oblasti podle excitační vlnové délky, blízkou ultrafialovou a viditelnou oblast. K tomuto rozdělení došlo v rámci testování nového spektrometru Flame-T, který jsme využili pouze pro měření PLE s excitací ve viditelné oblasti.

PLE spektra ve viditelné oblasti jsme měřili v rozmezí excitačních vlnových délek 410 nm-640 nm, viz obr. 29 a obr. 30. Výkon laseru byl 1 mW, čas měření jednoho spektra byla 1 s a finální spektrum pro jednotlivou vlnovou délku bylo průměrováno z 10 měření.



Obrázek 29

PL spektra uhlíkových nanoteček (vzorku KHA ve vodě v kyvetě) excitovaných laserem s vlnovou délkou ve viditelné oblasti, v rozmezí 410 nm-640 nm. Jednotlivá spektra jsou pro lepší čitelnost mírně rozposunuta a označena vlnovou délkou excitačního světla. Ostré píky ve spektrech jsou artefakty vzniklé nedostatečným odstíněním laserového světla. K měření spekter byl využit spektrometr Flame-T.



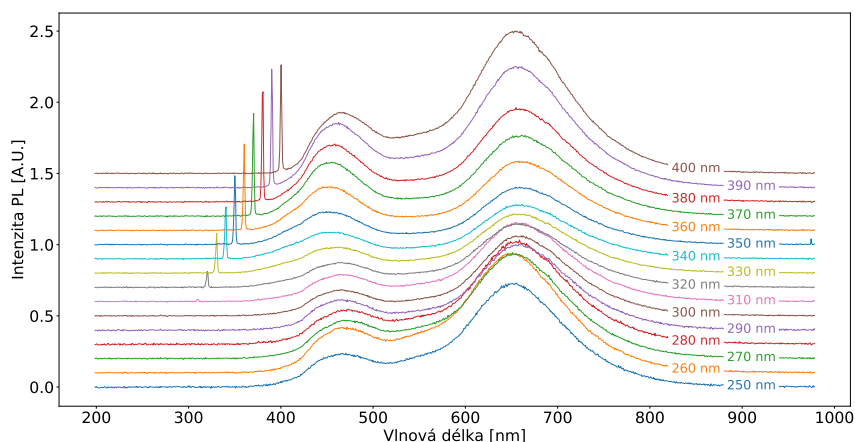
Obrázek 30

PLE mapa uhlíkových nanoteček (vzorku KHA ve vodě v kyvetě) excitovaných laserem s vlnovou délkou v blízké UV a viditelné oblasti, v rozmezí 400 nm-640 nm. Zobrazená mapa představuje alternativní záznam dat z obr. 29.

Pozorujeme PL v zelené oblasti spektra na 520 nm, která s rostoucí excitační vlnovou délkou ztrácí na intenzitě. Tento pík přiřazujeme PL vznikající deexcitací molekulárních stavů. Další pík PL se nachází v oblasti 625 nm. Zachovává si stálou intenzitu v oblasti 400 nm-560 nm. Svou intenzitu si zachovává i ve chvíli, kdy nedochází ke vzniku PL deexcitací molekulárních stavů. Luminiscence v této oblasti přísluší PL vznikající deexcitací povrchově navázaných molekulárních zbytků. S přihlédnutím k tomu, že tato PL ztrácí intenzitu ve chvíli, kdy energie excitačního záření klesne pod energii deexcitací molekulárních stavů, soudíme, že mechanismus vzniku této PL souvisí s konverzí energie absorbované molekulárními stavy do povrchových defektů. Nabízí se srovnání se vzorkem KH, kde se tento efekt neprojevuje.

Při excitaci zářením s vlnovou délkou ve viditelné oblasti nedochází ke vzniku PL mající původ v zářivé rekombinaci v jádrech nanoteček ani PL vyzařující z povrchových defektů. To je způsobené nízkou energií excitujících fotonů.

Druhá část PLE spektra se nachází v NUV, je získána při excitaci laserem o vlnové délce v rozmezí 250 nm-400 nm, viz obr. 31 a obr. 32. Výkon laseru byl 1 mW, čas měření jednoho spektra byla 1 s a finální spektrum pro jednotlivou vlnovou délku bylo průměrováno z 10 měření.

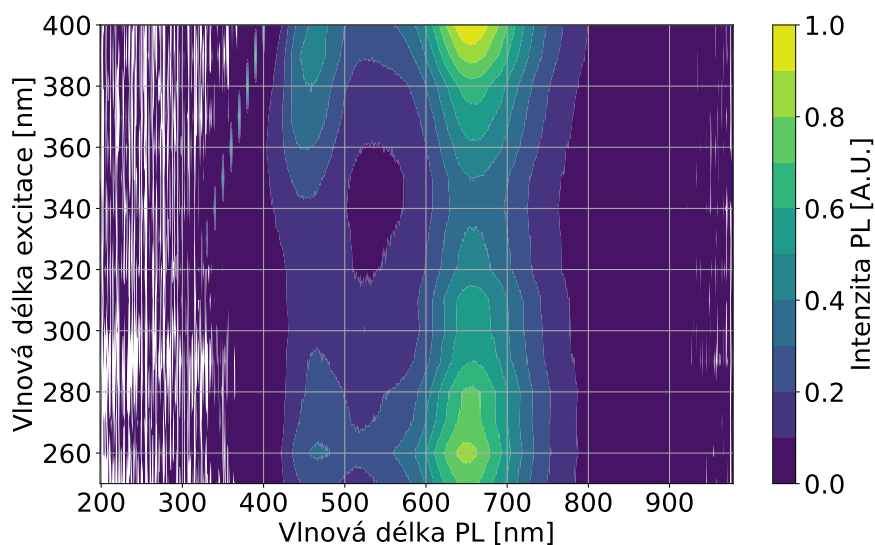


Obrázek 31

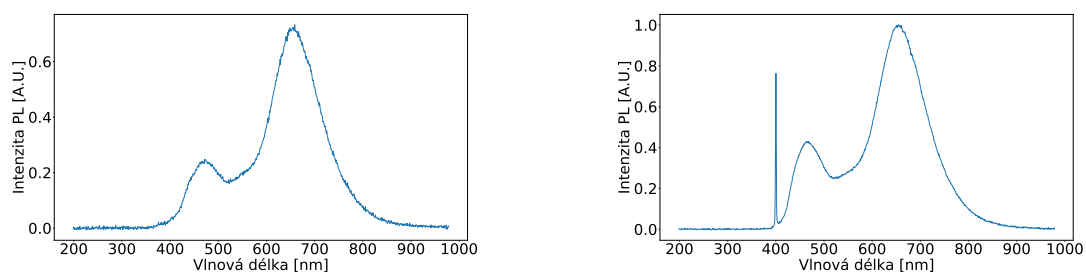
PL spektra uhlíkových nanoteček (vzorku KHA ve vodě v kyvetě) excitovaných laserem s vlnovou délkou v blízké UV oblasti, v rozmezí 250 nm-400 nm. Jednotlivá spektra jsou pro lepší čitelnost mírně rozposunuta a označena vlnovou délkou excitačního záření. Ostré píky ve spektrech jsou artefakty vzniklé nedostatečným odstíněním laserového světla.

Z PLE spekter vidíme, že vzorek KHA vykazuje velkou závislost PL na vlnové délce, zejména v oblasti NUV (blízké ultrafialové oblasti). Poloha maxim se nemění, ale intenzita PL klesá a roste, s měnící se vlnovou délkou. Z tohoto chování předpokládáme neúčinnou konverzi záření na PL s minimem při excitaci zářením o vlnové délce 340 nm. V rozmezí 250 nm-380 nm vypadá, že spektrum si zachovává svůj tvar, viz obr. 33, což nasvědčuje, že neúčinnost konverze záření souvisí se snížením absorpce v oblasti kolem minima PL. Předpokládáme, že v případě že by docházelo k nežádoucím relaxacím, docházelo by k nim v různých luminiscenčních centrech s různou četností a tvar spektra by se proto měnil. Takové chování jsem pozorovali u vzorku KH.

Hlavní část spektra PL je tvořena rekombinacemi na molekulárních zbytcích navázaných na povrchu, zatímco PL molekulárních stavů je při excitaci v blízké UV skoro nepřítomná. Nepozorujeme žádnou PL spojenou s deexcitací elektronů v jádru nanotečky, což nasvědčuje tomu, že nanotečky, podobně jako předchozí vzorek KHA nemají krystalické jádro.



Obrázek 32 PLE mapa uhlíkových nanoteček (vzorku KHA ve vodě v kyvetě) excitovaných laserem s vlnovou délkou v blízké UV oblasti, v rozmezí 250 nm-400 nm. Zobrazená mapa je alternativním záznamem dat z obr. 31.

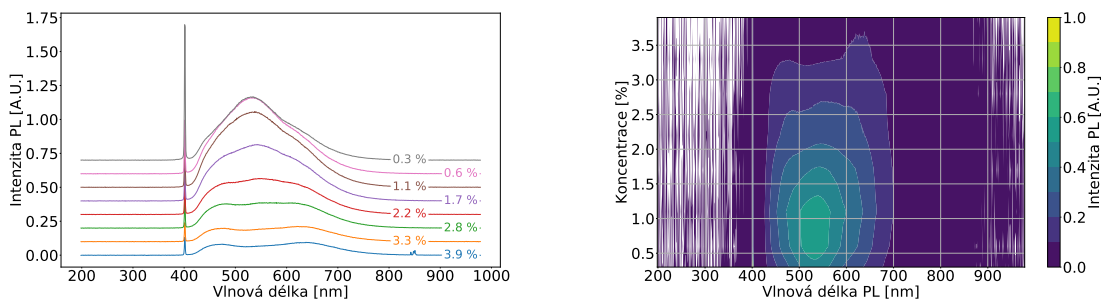


Obrázek 33 PL uhlíkových nanoteček (vzorku KHA ve vodě v kyvetě). V levé části: excitovaných laserem na vlnové délce 280 nm. V pravé části: excitovaných laserem na vlnové délce 400 nm. Z těchto dvou spekter je vidět, že tvar spektra zůstává v NUV oblasti podobný, i přes změny relativní intenzity (a tím i přes změny efektivity procesu zářivé rekombinace).

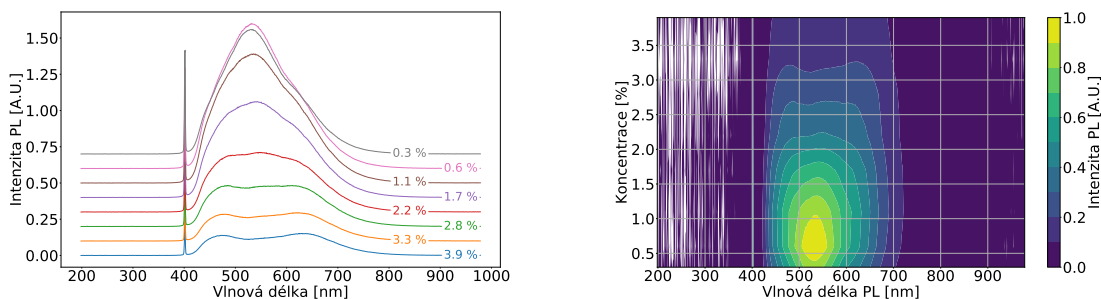
3.1.4. Vzorek KHA - závislost PL na koncentraci roztoku vzorku

V další části měření jsme se zajímali o změnu PL se změnou koncentrace roztoku. Protože CND byly dostupné v práškové formě, můžeme jejich koncentraci vyjádřit hmotnostním zlomkem v procentech. Hmotnostní zlomek vyjadřuje, jaká část celkové hmotnosti roztoku přísluší vlastní hmotnosti uhlíkových nanoteček.

Začali jsme excitací různě koncentrovaných roztoků laserem o vlnové délce 403 nm. V případě výkonu laseru 1.0 mW byla v některých případech PL méně intenzivní než odražené laserové záření. Naměřili jsme proto spektra vzorku vystavenému většímu výkonu 2.5 mW. Ve tvaru spekter nevidíme žádné výrazné rozdíly, viz obr. 34 a 35 předpokládáme proto, že na zvýšení výkonu reagují všechna luminiscenční centra stejně.



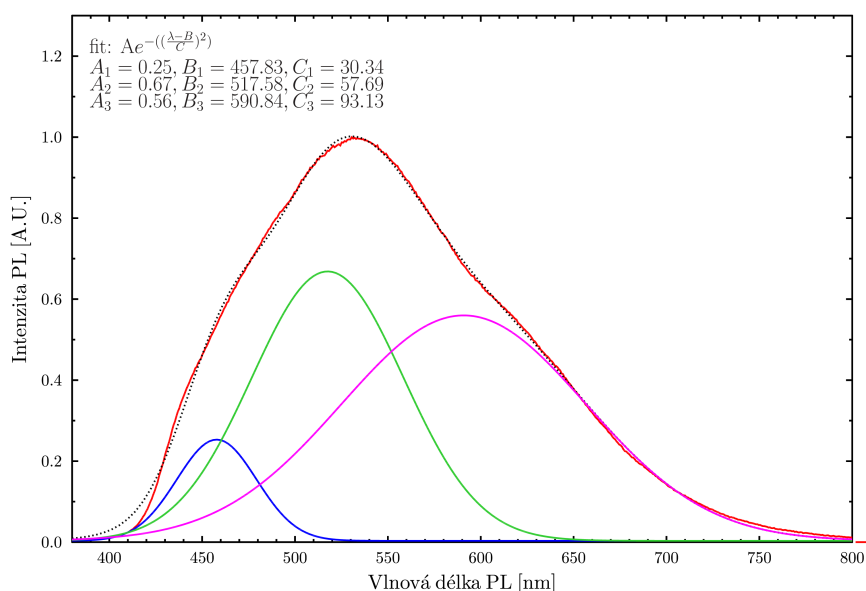
Obrázek 34 PL spektra uhlíkových nanoteček (vzorku KHA ve vodě v kyvetě) excitovaných laserem o vlnové délce 403 nm o výkonu 1.0 mW. Spektra představují PL vzorků s různou koncentrací uhlíkových nanoteček. Koncentrace je vyjádřena hmotnostním zlomkem v procentech. Ostré píky ve spektrech jsou artefakty vzniklé nedokonalým odstíněním laserového záření. Spektra jsou uměle rozposunuta pro lepší čitelnost.



Obrázek 35 PL spektra uhlíkových nanoteček (vzorku KHA ve vodě v kyvetě) excitovaných laserem o vlnové délce 403 nm o výkonu 2.5 mW. Spektra představují PL vzorků s různou koncentrací uhlíkových nanoteček. Koncentrace je vyjádřena hmotnostním zlomkem v procentech. Spektra jsou uměle rozposunuta pro lepší čitelnost.

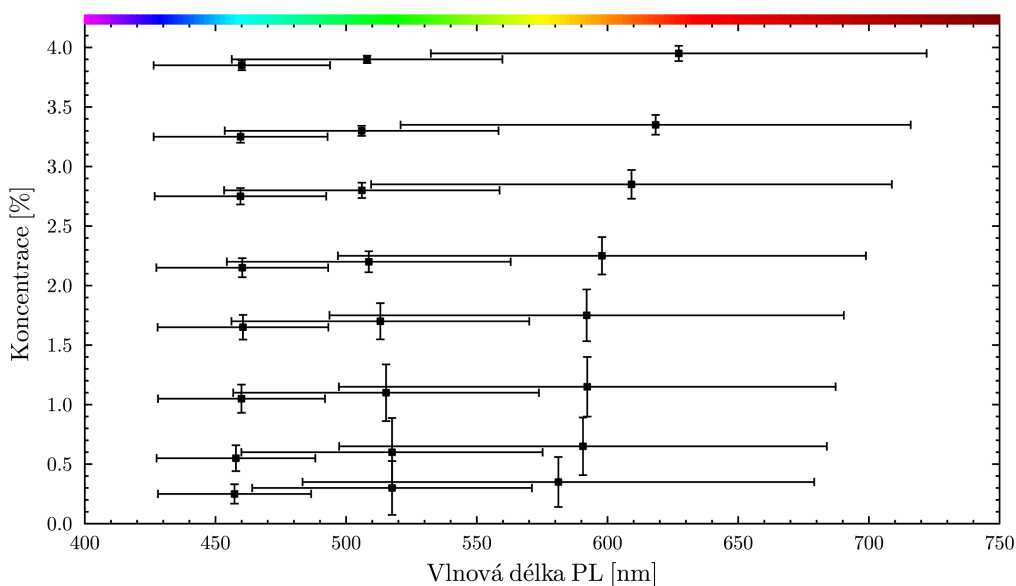
Pro lepší určení píků PL jsme spektra fitovali gaussovskými křivkami, jak je vidět na obr. 36. Napříč spektry PL vzorků s různou koncentrací CND jsme pozorovali tři píky, fitované gaussovské křivky jsou schématicky znázorněny na obr. 37. Tyto tři píky přiřazujeme podle teorie třem různým mechanismům vzniku luminiscence. PL na vlnové délce 460 nm přísluší rekombinacím v oxidačních povrchových defektech, PL na 520 nm vzniká deexcitací molekulárních stavů a PL s maximem na 590 nm přiřazujeme rekombinacím probíhajících na navázaných funkčních skupinách a molekulárních zbytcích.

Je vidět, že spektrum se se změnou koncentrace rozšiřuje a pík PL na vlnové délce zhruba 520 nm klesá na intenzitě. Předpokládaný výsledek byl, že spektra si zachovají stejný tvar, dojde pouze ke snížení intenzity PL vlivem absorpce v roztoku mezi místem vzniku PL a okrajem kyvety. Zřejmě ale dochází k reabsorpci PL a vzniku sekundární PL, což může být způsobeno koncentrací vzorku. Abychom více porozuměli tomuto jevu, měřili jsme PLE vzorků s různou koncentrací. Zde



Obrázek 36

Spektrum PL vzorku uhlíkových nanoteček (vzorku KHA o koncentraci 0.6% ve vodě v kyvetě), fitované třemi gaussovskými křivkami, které představují tři druhy luminiscenčních center. Modrá křivka představuje relaxace elektronů na povrchových defektech vzniklých oxidací. Zelená křivka reprezentuje PL vytvářenou deexcitací molekulárních stavů nanoteček a růžová křivka přísluší relaxacím na povrchových molekulárních zbytcích. Rovnice gaussovské křivky, včetně parametrů dosazených do fitů jsou v levé horní části obrázku. Indexy jsou $_1$ pro modrou křivku, $_2$ pro zelenou a $_3$ pro růžovou.

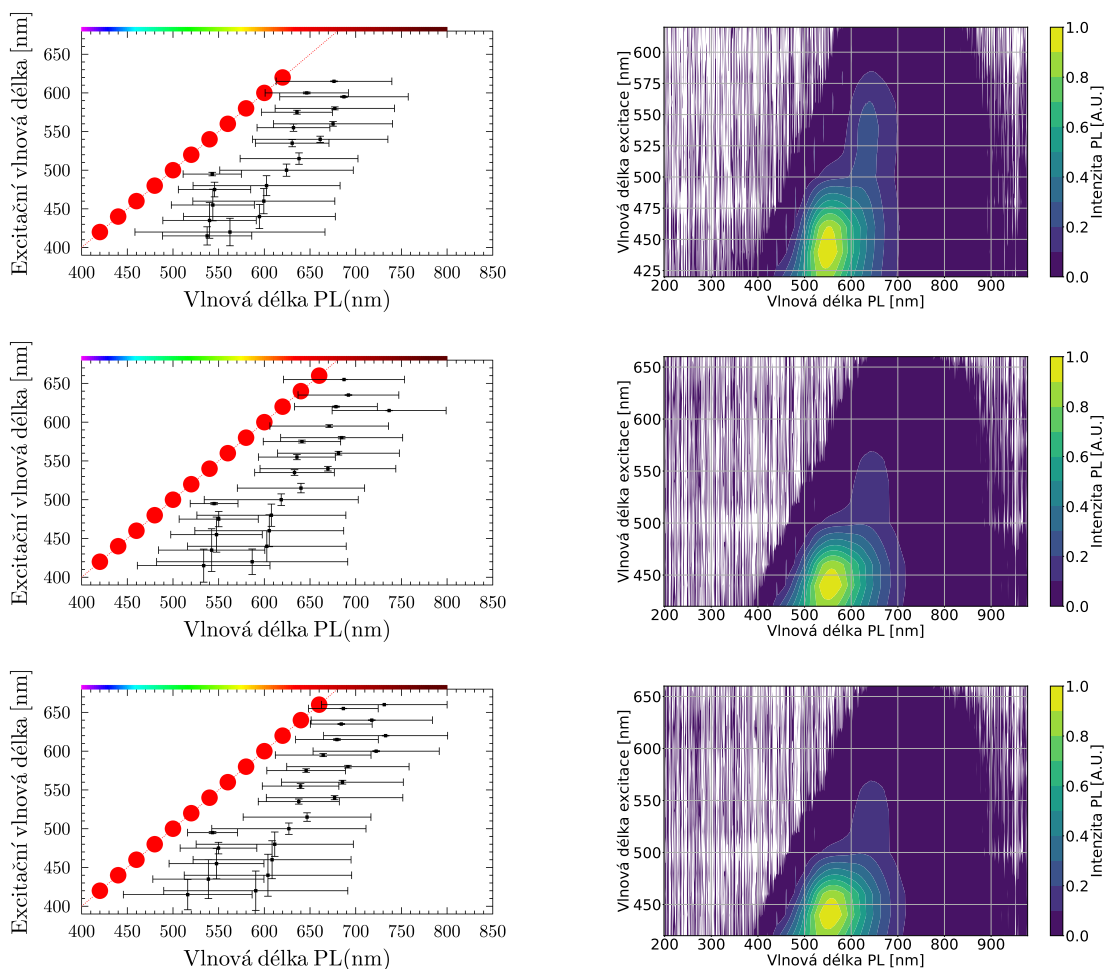


Obrázek 37

Schématická znázornění fitovaných gaussovských křivek PL uhlíkových teček (vzorku KHA) v závislosti na koncentraci vzorků CND, vyjádřené hmotnostním zlomkem. Černé čtverečky představují střed křivky, vodorovné úsečky ohraničují oblast FWHM (full-width at half maximum) a svislé úsečky reprezentují velikost křivky.

ukazujeme na obr. 38 několik těchto PLE spekter. Spektra přísluší vzorkům s koncentrací 0.3 %, 2.2 % a 3.9 %. Jedná se o výběr spekter napříč vzorky různě koncentrovanými vzorky, které jsme

měli k dispozici.



Obrázek 38

Schématická znázornění fitovaných gaussovských křivek PL uhlíkových teček (vzorku KHA) v závislosti na excitační vlnové délce a k nim příslušné PLE mapy. Zobrazené grafy jsou pro tři různé koncentrace vzorků CND, vyjádřené hmotnostním zlomkem v procentech: horní řada: 0.3 %, prostřední řada: 2.2 %, spodní řada: 3.9 %.

Na těchto spektrech vidíme, že vzorky se v oblasti 420 nm-620 nm chovají velice podobně, pozorujeme pouze očekávané jevy, jako větší intenzitou PL nejméně koncentrovaného vzorku, která je patrná zejména v oblastech s vyšší excitační vlnovou délkou, nebo rozšíření spekter PL u vzorků s vyšší koncentrací. Rozšíření spekter má svůj původ v reabsorpci PL a vzniku sekundární PL. Také dochází k většímu růstu celkového povrchu než objemu, protože se jedná o nanočástice a PL vznikající deexcitací povrchových defektů se projeví intenzivněji.

K největší změně ve tvaru PL spektra dochází v oblasti 400 nm-420 nm, kde dochází k nárůstu intenzity zelené PL, která je charakteristická pro CND.

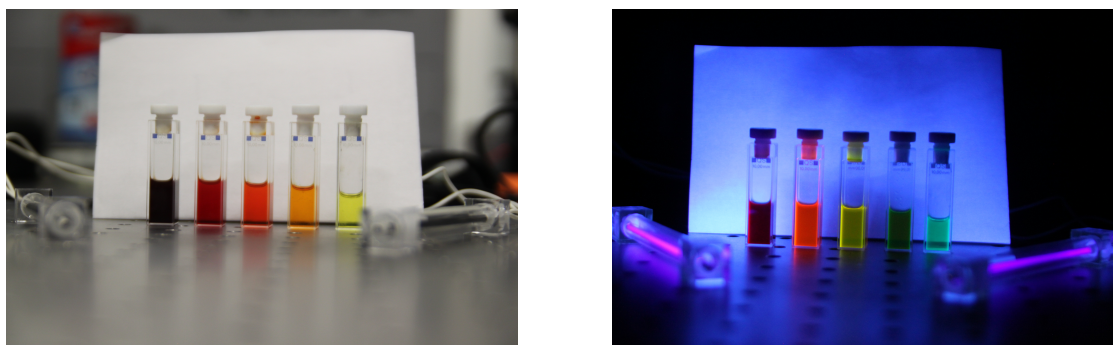
3.2. Luminiscence core-shell kompozitních nanoteček

Sadu 5 vzorků polovodičových nanoteček vyrobených z kombinací zinku, kadmia, selenu a síry jsme zakoupili od firmy PlasmaChem GmbH. Tyto vzorky se studují v roztoku nepolárního rozpouštědla. V našem případě jsme jako rozpouštědlo použili čistý toluen. Výrobce vzorky specifikuje složením, velikostí nanoteček a vlnovou délkou píku PL (emisní maximum) [53]:

Složení nanoteček (jádro/slupka)	Velikost jádra nanoteček	λ píku PL	Velikost nanoteček (DLS)
ZnCdSe/ZnS	6.0 nm	(480 ± 5) nm	11.96 nm
CdSe/ZnS	2.5 nm	(520 ± 5) nm	4.42 nm
CdSe/ZnS	3.0 nm	(560 ± 5) nm	10.47 nm
CdSe/ZnS	4.0 nm	(600 ± 5) nm	6.33 nm
CdSe/ZnS	5.4 nm	(630 ± 5) nm	-

Velikost vzorků je definována pouze velikostí CdSe jádra a výrobce udává, že tloušťka vrstvy ZnS se pohybuje mezi 0.5 nm-0.7 nm. Povrchová vrstva je složená převážně z TOPO (trioctylphosphine oxide), jejíž parametry nedefinuje. Proto jsme velikost vzorků ověřili měřením DLS na přístroji Malvern NanoZS. Problém v měření je, že se pohybujeme na dolní hranici částic, které lze pomocí DLS rozlišit. Zároveň Malvern NanoZS pracuje se zeleným laserem a většina měření bude ovlivněna PL vzorků. U posledního vzorku přístroj nebyl schopen určit velikost částic. Nicméně s velkou pravděpodobností došlo u třetího vzorku k agregaci nanoteček do větších shluků.

Vzorky jsou různých velikostí a jejich PL se nachází v různých částech spektra, což lze ověřit pohledem, popřípadě osvětlením UV lampou, viz obr. 39. Vidíme, že vzorky nejmenších nanočástic svítí zeleně a největší nanočástice svítí rudě. Modře svítící nanočástice mají jiné složení jádra, jedná se o ternární sloučeninu ZnCdSe, která se využívá pro tvorbu nanoteček svítících na nižších vlnových délkách. Pokud bychom vyrobili nanočástici s jádrem z CdSe se stejnou vlnovou délkou PL, byla by velice náchylná na okolní prostředí a její výroba by byla komplikovaná.



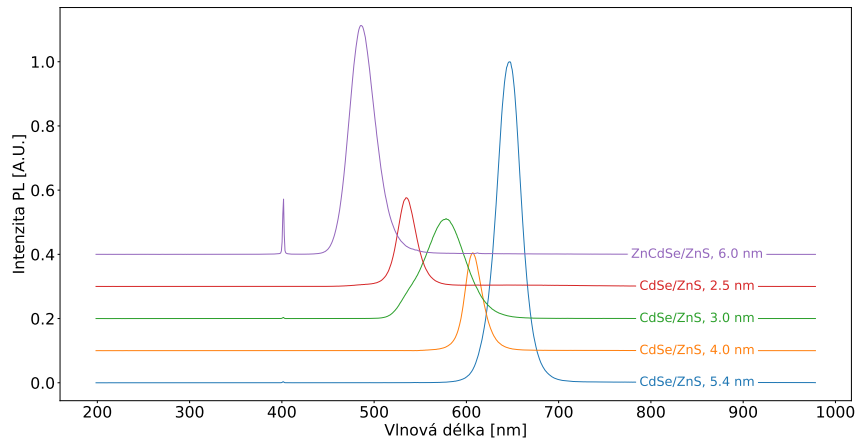
Obrázek 39 | Fotografie vzorků polovodičových nanoteček. Nalevo je fotografie za běžného osvětlení, vpravo je fotografie při osvětlení UV zářivkami.

Z PL vzorků, obr. 40, vidíme, že při osvětlení laserem s vlnovou délkou 403 nm a výkonem 1.0 mW je PL vzorků různě intenzivní. To je zapříčiněno tím, že se jedná o vzorky s různou energií zakázaného pásu a tím pádem i jiným absorpčním spektrem.

Abychom přesněji určili polohu píku PL a také FWHM, fitovali jsme PL spektra jednou gaussovskou křivkou. FWHM je vypočteno z fitovaného parametru C, jako $2.355 \cdot \frac{C}{\sqrt{2}}$.

Vzorek nanoteček	λ píku PL	FWHM PL
ZnCdSe/ZnS, 6.0 nm	487.3 nm	33.84 nm
CdSe/ZnS, 2.5 nm	535.5 nm	25.23 nm
CdSe/ZnS, 3.0 nm	576.3 nm	55.35 nm
CdSe/ZnS, 4.0 nm	607.9 nm	23.6 nm
CdSe/ZnS, 5.4 nm	646.0 nm	31.67 nm

Z námi získaných údajů vidíme, že doopravdy došlo k agregaci nanoteček CdSe/ZnS, s jádrem o velikosti 3.0 nm, domněnka z DLS byla potvrzena významným rozšířením spektra, které je vi-



Obrázek 40 | PL vzorků polovodičových nanoteček. Vzorky jsou excitovány laserem s vlnovou délkou 403 nm a výkonem 1.0 mW. Rozposunutí spekter po ose intenzity je doděláno uměle, ke zlepšení čitelnosti.

ditelné i na obr. 40. Agregaci zřejmě způsobilo poškození svrchní TOPO vrstvy. To může být způsobeno stářím nanoteček, nebo může jít o výrobní vadu.

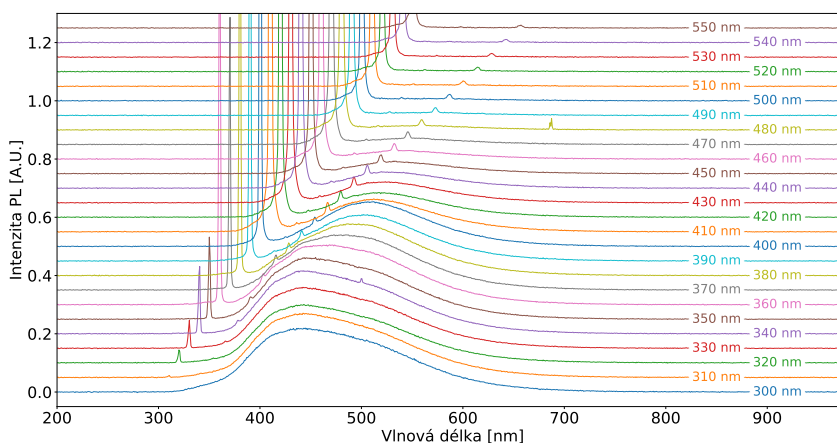
3.3. Luminiscence TMDC nanoteček

V této podkapitole se věnujeme PL nanoteček, vyrobených ze dvou různých TMDC materiálů, MoS₂ a MoSe₂. Jako rozpouštědlo vzorků jsme použili nepolární N-methyl-2-pyrrolidon (NMP).

3.3.1. MoS₂ nanotečky

Zkoumali jsme dva vzorky nanoteček složených z MoS₂. První vzorek MoS₂ vykazuje PL, která se dá rozložit na dvě složky, dva píky PL, viz obr. 41 a obr. 42. Na vlnové délce 417 nm s FWHM 72 nm je pík intrinsické PL nanotečky MoS₂. Pík na 508 nm s FWHM 142 nm je dobře viditelný při excitaci vlnovou délkou v rozmezí 380 nm-410 nm. Tento pík Huang et al. [74] přiřazují intrinsické PL, která má svůj původ v zářivé rekombinaci ve druhém podpásmu zakázaného pásu v K bodě hexagonální Brillouinovy mřížky. Protože jsou nanotečky v roztoku pohyblivé a jsou excitovány lineárně polarizovaným laserem, může docházet k excitování obou podpásů najednou, a tedy ke vzniku PL se dvěma píky. Tento předpoklad je podpořen sledováním PL se dvěma spektrálními složkami na vhodných vlnových délkách.

Celková luminiscence je ale velice slabá v porovnání s píkem Rayleighova rozptylu záření laseru. Po znormování na maximální hodnotu rovnou 1 (toto normování se v anglické literatuře označuje jako 0 to 1 normování) bylo spektrum PLE nutno vynásobit faktorem 20, aby byla pozorovatelná PL.



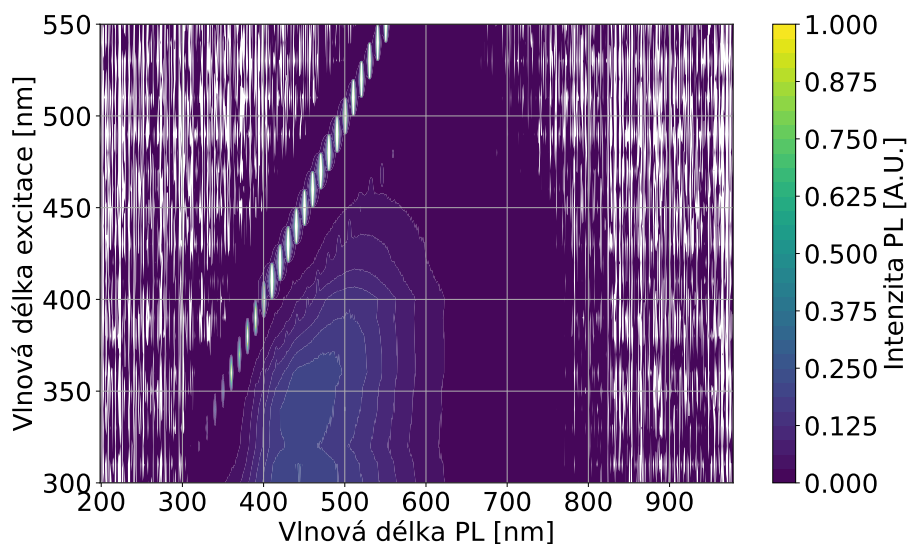
Obrázek 41

PL spektra nanoteček MoS₂(vzorku A v kyvetě v NMP) excitovaných laserem s vlnovou délkou v blízké UV a ve viditelné oblasti, v rozmezí 300 nm-550 nm. Jednotlivá spektra jsou pro lepší čitelnost rozposunuta a označena vlnovou délkou excitačního záření. Ostré píky ve spektrech jsou artefakty vzniklé nedostatečným odstíněním laserového světla.

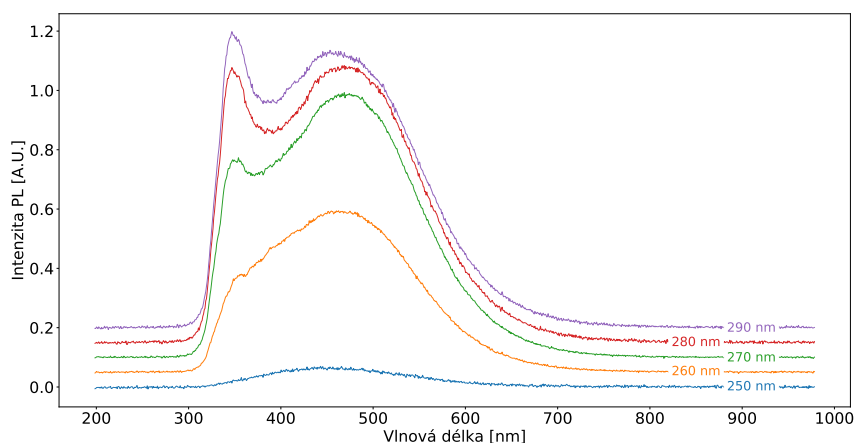
V PLE spektru vidíme jeden pík Ramanova rozptylu. Ten je nejlépe pozorovatelný ve spektrech bez PL, ale je pozorovatelný již od excitace 320 nm. Že se jedná o Ramanův rozptyl, jsme poznali, protože vidíme posuv píku se zvětšující se vlnovou délkou excitace. Převodem na cm⁻¹ jsme určili, že pík se nachází na 2934 cm⁻¹ a protože pík vidíme i v PL spektru čistého NMP (rozpouštědla vzorku), usuzujeme, že se jedná o pík příslušející právě rozpouštědлу a odpovídá píku protahování H-C-H vazby [75].

Protože jsme viděli náznak PL píku při excitaci zářením o vlnové délce 300 nm, provedli jsme měření PL i v blízké UV oblasti na několika nižších vlnových délkách, 260 nm-290 nm. Vidíme pík na 348 nm s FWHM 34 nm, jedná se o pík, který je užší, než předcházející dva píky, viz obr. 45. Wang et al. [76] pozorovali PL na 363 nm vlnové délky, na nanotečkách vyrůstajících v pórech menších než 2.2 nm. Tuto PL přisuzovali sírovým defektům. Také pozorujeme že při poklesu excitační vlnové délky na 250 nm dochází k velkému poklesu intenzity PL.

Pozorujeme, že pík intrinsické PL neprojevuje v oblasti 280 nm-360 nm závislost na excitační vlnové délce, což poukazuje na homogenitu vzorku. Z DLS měření, viz příloha 1, vidíme, že velikost nanoteček je v rozmezí 8 nm-40 nm.

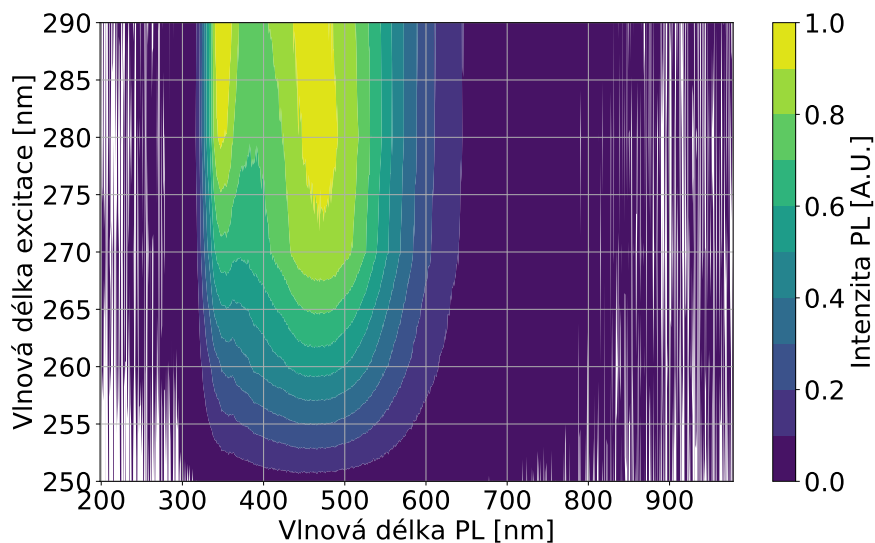


Obrázek 42 PLE mapa nanoteček MoS₂ (vzorku A v kyvetě v NMP) s excitačním zářením v blízké UV a ve viditelné oblasti světelného spektra. Mapa je alternativním záznamem dat z obr. 41.

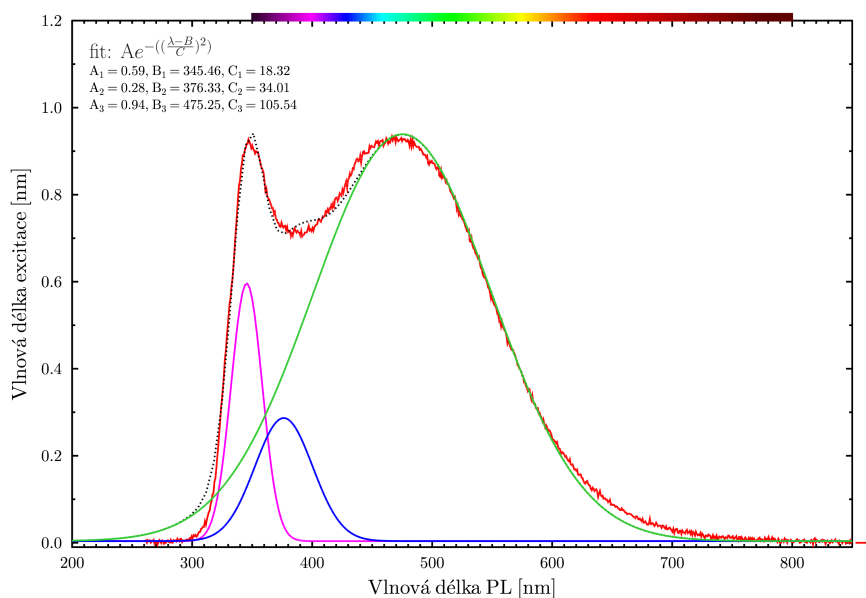


Obrázek 43 PL spektra nanoteček MoS₂ (vzorek A v kyvetě v NMP) excitovaných laserem o vlnové délce 250 nm-290 nm, tedy v blízké UV oblasti. Ostré píky jsou artefaktem vzniklým nedostatečným odstíněním laserového záření. Spektra jsou mírně rozposunuta pro lepší čitelnost.

Nižší intenzita PL může být vlivem většího počtu vrstev materiálu než jedné. To by potvrdilo měření AFM na vysušeném vzorku. Druhou možností je přechod z polovodičové 2H fáze do kovové 1T fáze. Tato možnost by se dala ověřit měřením XPS.



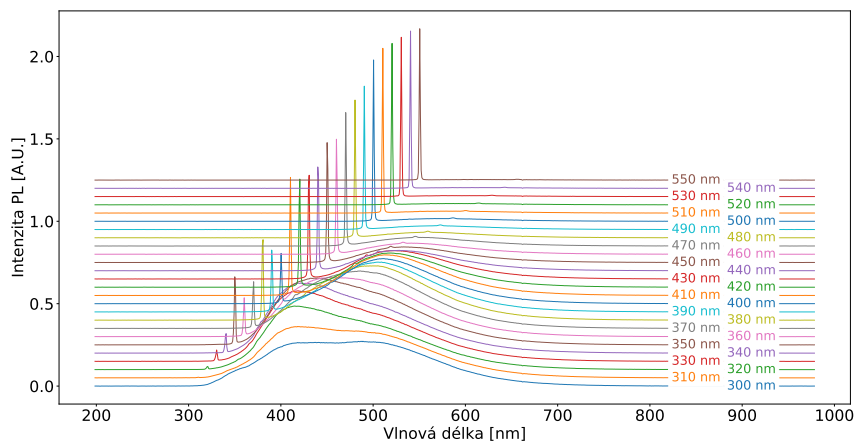
Obrázek 44 | PLE mapa nanoteček MoS₂ (vzorku A v kyvetě v NMP) s excitačním zářením v blízké UV oblasti. Mapa je alternativním záznamem dat z obr. 43.



Obrázek 45 | PL spektrum nanoteček MoS₂ (vzorku A v kyvetě v NMP) s excitačním zářením na vlnové délce 280 nm. Ve spektru jsou fitovány tři gaussovské křivky, které reprezentují spektrální komponenty spektra.

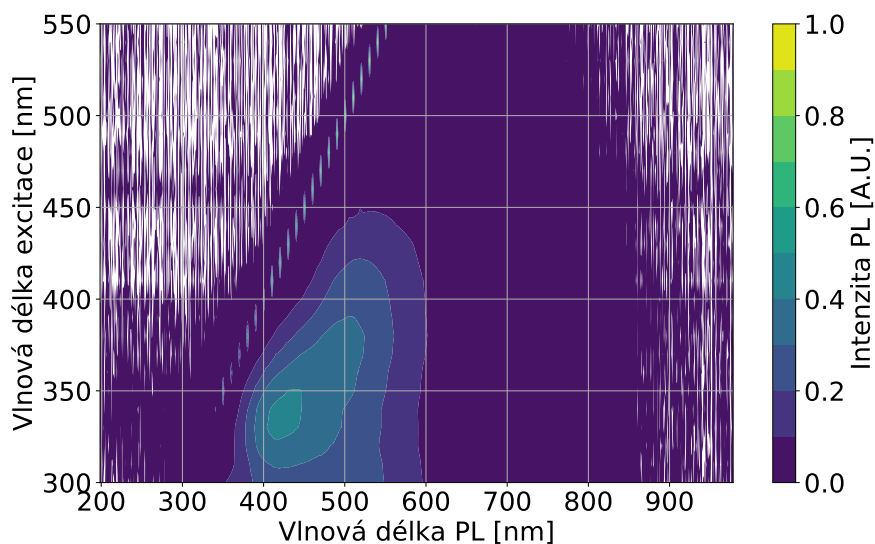
Protože vzorek A MoS_2 nevykazoval dostatečnou PL, byl vyroben další vzorek stejného materiálu. Z PLE spekter, obr. 46 a obr. 47 vidíme, že poměr PL a píku Rayleighova rozptylu je pro pozorování PL lepší než v případě předchozího vzorku.

Na vlnové délce 412 nm s FWHM 73 nm je pík intrinsické PL nanotečky MoS_2 z podpásu s větší šířkou. Pozorujeme také pík intrinsické PL na 518 nm s FWHM 144 nm, který má svůj původ v rekombinaci v podpásu s menší šířkou. Dělení zakázaného pásu v K bodě hexagonální Brillouinovy zony je typické pro TMDC materiály.



Obrázek 46

PL spektra nanoteček MoS_2 (vzorku B v kyvetě v NMP) excitovaných laserem s vlnovou délkou v blízké UV a ve viditelné oblasti, v rozmezí 300 nm-550 nm. Jednotlivá spektra jsou pro lepší čitelnost rozposunuta a označena vlnovou délkou excitačního záření. Ostré píky ve spektrech jsou artefakty vzniklé nedostatečným odstíněním laserového světla.

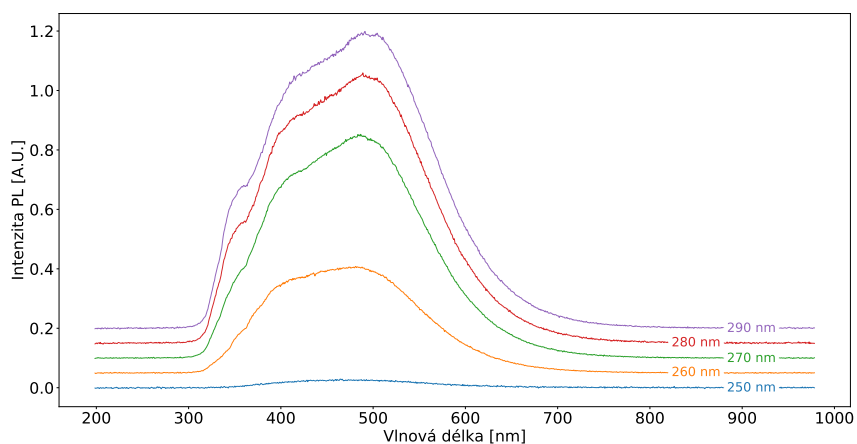


Obrázek 47

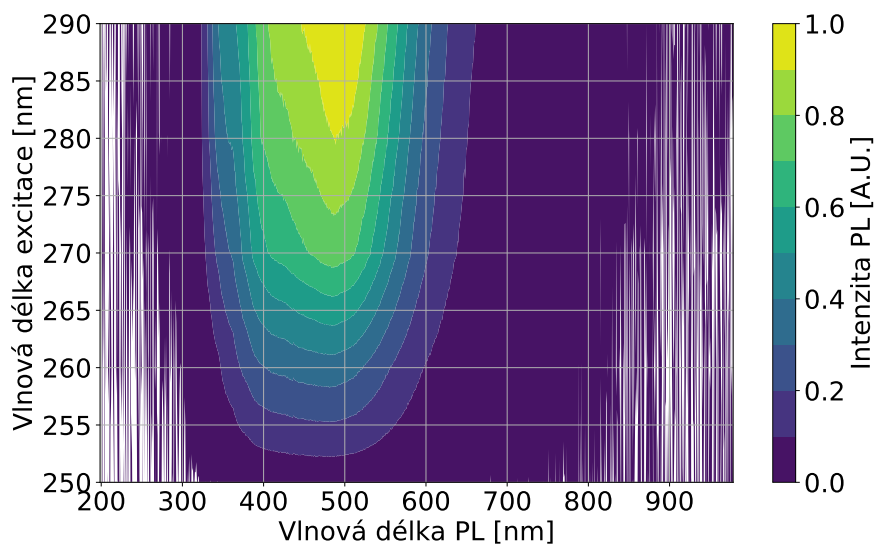
PLE mapa nanoteček MoS_2 (vzorku B v kyvetě v NMP) s excitačním zářením v blízké UV a ve viditelné oblasti světelného spektra. Mapa je alternativním záznamem dat z obr. 46.

Na tomto vzorku, ještě lépe než na předchozím, je vidět náznak PL píku na 348 nm s FWHM 26 nm, který potvrdilo i měření v NUV oblasti 250 nm-290 nm. Vidíme, že v případě vzorku B je PL tohoto píku méně výrazná než u vzorku A. Původ tohoto PL píku se nepodařilo objasnit. Menší šířka tohoto píku nasvědčuje, že by se mohlo jednat o poruchu v mřížce nanoteček. Další možnosti

je, že by se jednalo o prach, menší než 2 nm, což je mez, kde přestává být DLS měření spolehlivé.



Obrázek 48 | PL spektra nanoteček MoS₂ (vzorek B v kyvetě v NMP) excitovaných laserem o vlnové délce 250 nm-290 nm, tedy v blízké UV oblasti. Ostré píky jsou artefaktem vzniklým nedostatečným odstíněním laserového záření. Spektra jsou mírně rozposunuta pro lepší čitelnost.



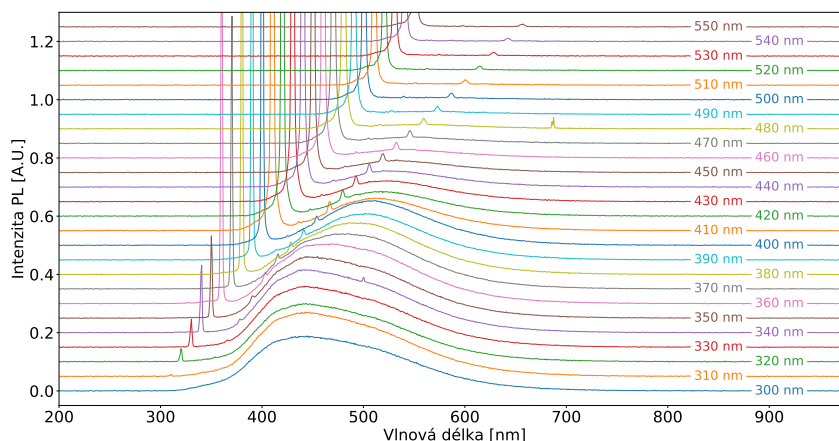
Obrázek 49 | PLE mapa nanoteček MoS₂ (vzorku B v kyvetě v NMP) s excitačním zářením v blízké UV oblasti. Mapa je alternativním záznamem dat z obr. 48.

Haldar et al. [66], kteří také vyráběli nanotečky tekutou exfoliací, pozorovali PL v NIR oblasti s píkem na vlnové délce v rozmezí 700 nm-800 nm. Tu přisuzují S vakanci, v našich spektrech tento projev nevidíme. Proto můžeme říct, že u obou vzorků nedošlo ke vzniku zářivě rekombinujících sírových defektů.

3.3.2. MoSe₂ nanotečky

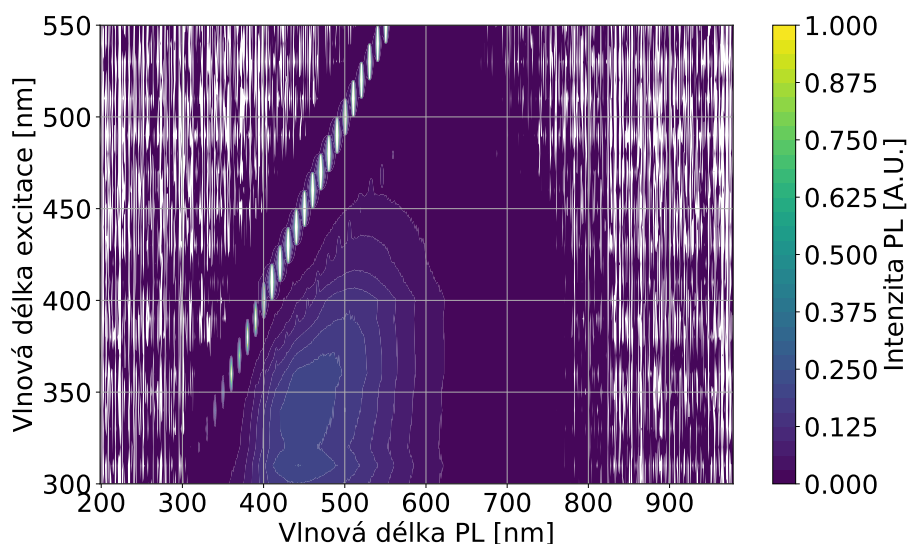
Vzorek MoSe₂ jsme měli k dispozici pouze jeden. V PLE spektru, obr. 50, obr. 51, pozorujeme dva píky PL na vlnových délkách 430 nm s FWHM 77 nm a 509 nm s FWHM 138

PLE spektrum tohoto vzorku bylo po normalizaci potřeba 20krát zvětšit, aby PL byla ve spektru viditelná. To je způsobeno velkou intenzitou píku Rayleighova rozptylu laseru v poměru k intenzitě PL, podobně jako u 1. vzorku MoS₂.



Obrázek 50

PL spektra nanoteček MoSe₂ (v kyvetě v NMP) excitovaných laserem s vlnovou délkou v blízké UV a ve viditelné oblasti, v rozmezí 300 nm-550 nm. Jednotlivá spektra jsou pro lepší čitelnost rozposunuta a označena vlnovou délkou excitačního záření. Ostré píky ve spektrech jsou artefakty vzniklé nedostatečným odstíněním laserového světla.



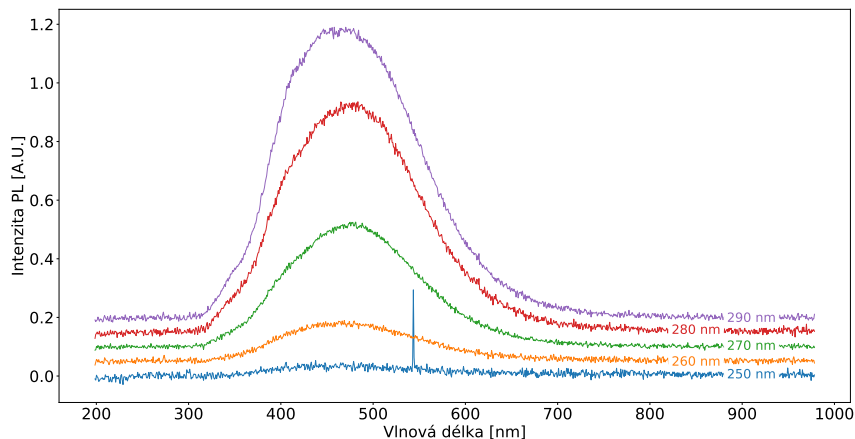
Obrázek 51

PLE mapa nanoteček MoSe₂ (v kyvetě v NMP) s excitačním zářením v blízké UV a ve viditelné oblasti světelného spektra. Mapa je alternativním záznamem dat z obr. 50.

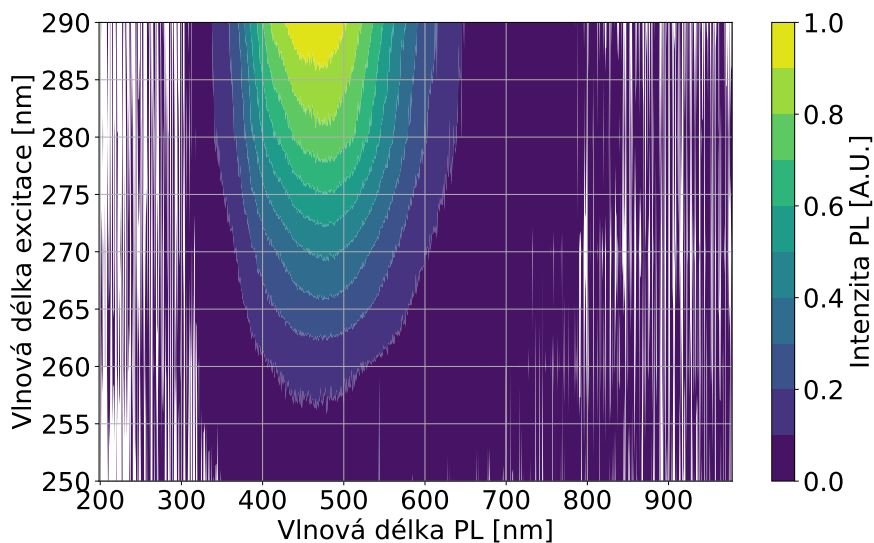
Stejně jako v případě vzorku A MoS₂ pozorujeme pík Ramanova rozptylu. Ten se nachází 2934 cm⁻¹, což odpovídá píku, který jsme pozorovali v předchozích měřeních a přisuzujeme, že má svůj původ v rozpouštědle.

Abychom byli konzistentní s předchozími měřeními na MoS₂ vzorcích, provedli jsme i měření v NUV oblasti 250 nm-290 nm. Na obr. 52 a obr. 53 jsme si potvrdili, že v případě MoSe₂ se měře-

ním v této oblasti nezjistila přítomnost dalšího píku PL. Pozorujeme pouze pík na 350 nm, který s poklesem vlnové délky excitačního záření klesá na intenzitě. Protože u vzorku MoSe₂ byl využit stejný postup výroby jako u vzorku MoS₂, je divné, že nedochází ke vzniku podobného defektu.



Obrázek 52 | PL spektra nanoteček MoSe₂ (v kyvetě v NMP) excitovaných laserem o vlnové délce 250 nm-290 nm, tedy v blízké UV oblasti. Ostré píky jsou artefaktem vzniklým nedostatečným odstíněním laserového záření. Spektra jsou mírně rozposunuta pro lepší čitelnost.



Obrázek 53 | PLE mapa nanoteček MoSe₂ (v kyvetě v NMP) s excitačním zářením v blízké UV oblasti. Mapa je alternativním záznamem dat z obr. 52.

Stejně jako v případě vzorku A z MoS₂ je intenzita PL slabší a předpokládáme, že k tomuto došlo buď větším množstvím vrstev nanotečky, nebo přechodem z polovodičové fáze do kovové. V případě vzorku MoSe₂ vzorku se díky výsledkům měření DLS z přílohy 1 přikláníme k variantě fázového přechodu.

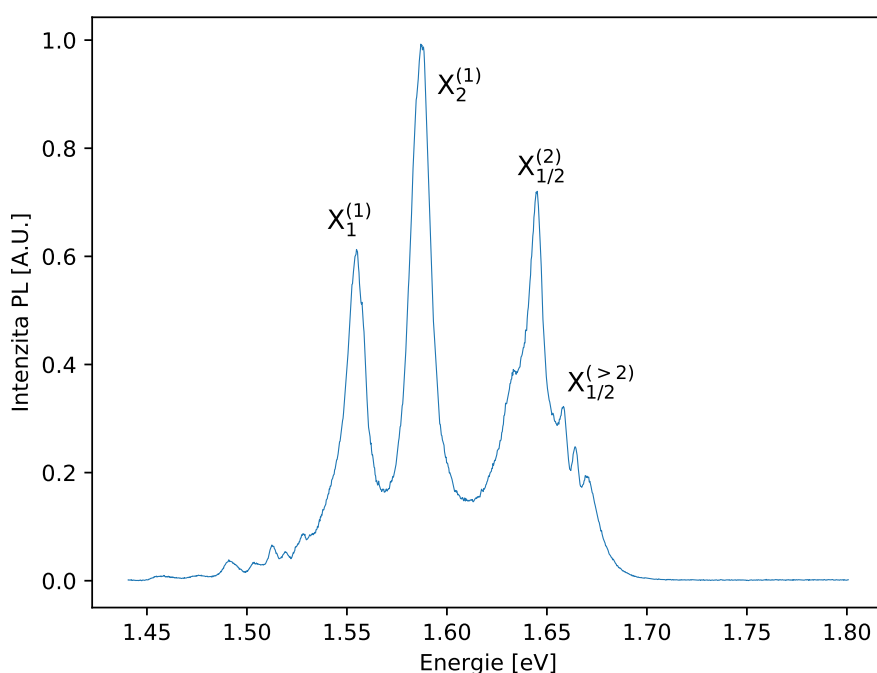
3.4. Luminiscence ReS₂

Po sérii vzorků nanoteček se v poslední podkapitole experimentální sekce věnujeme PL objemového krystalu ReS₂. Měření uvedená v této sekci probíhala v CNRS v Grenoblu v rámci laboratorní stáže, pod vedením Dr. Marka Potemského a Piotra Kapuscínského.

ReS₂ je řazen mezi TMDC materiály. Narozdíl od tradičních TMDC materiálů (MoS₂, MoSe₂, WS₂ a WSe₂) se jedná o kombinaci prvků VII. B a VI. A skupiny. Díky rozdílným vlastnostem Re a S dochází k tvorbě deformované 1T' struktury. Tato deformovaná struktura má dvě hlavní krystalické osy, které svírají úhel 106° [72].

Objemový krystal ReS₂ je velice často složen z různě orientovaných krystalových zrn, mezi nimiž dochází ke vzniku defektů. Pro přípravu vzorku je potřeba vybrat část, kde je krystal nejpravdělelnější. Na vzorku pomocí mikroPL sestavy najdeme místo, které vykazuje nejméně deformované spektrum PL.

Na PL spektru takového místa vidíme několik píků luminiscence, viz obr. 54. Ty odpovídají základním stavům dvou excitonů a jejich vyšším excitačním stavům.



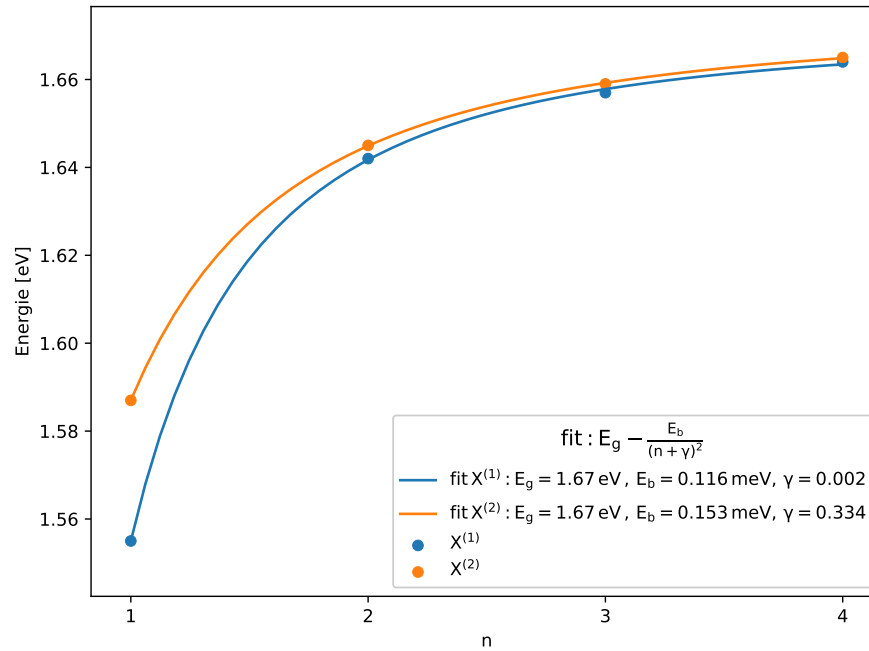
Obrázek 54 | PL spektrum ReS₂ excitované laserem o vlnové délce 514 nm a výkonu 1 mW. Vzorek byl vychlazen na teplotu 5 K. Ve spektru jsou vyznačeny excitonové píky, kde dolní index představuje označení excitonové řady a horní index představuje řád energetického stavu excitonu.

Energie píků PL excitonu jsme fitovali abychom dokázali, že se jedná o excitony s jejich vyššími energetickými stavy, viz obr. 55. Protože z literatury vyplývá, že by se mohlo jednat o 2D nebo 3D excitony, zavádíme parametr γ , který představuje rozměr. Pokud se bude γ rovnat 0.5 jedná se o 2D exciton, pokud bude tento parametr nulový jedná se o 3D exciton. Fit má tvar:

$$E_n = E_g - \frac{E_b}{(n + \gamma)^2}, \quad (2)$$

kde E_n představuje energii n -tého řádu energetického stavu excitonu, E_g energii zakázaného pásu, E_b vazebnou energii excitonu a n představuje řád energetického stavu excitonu.

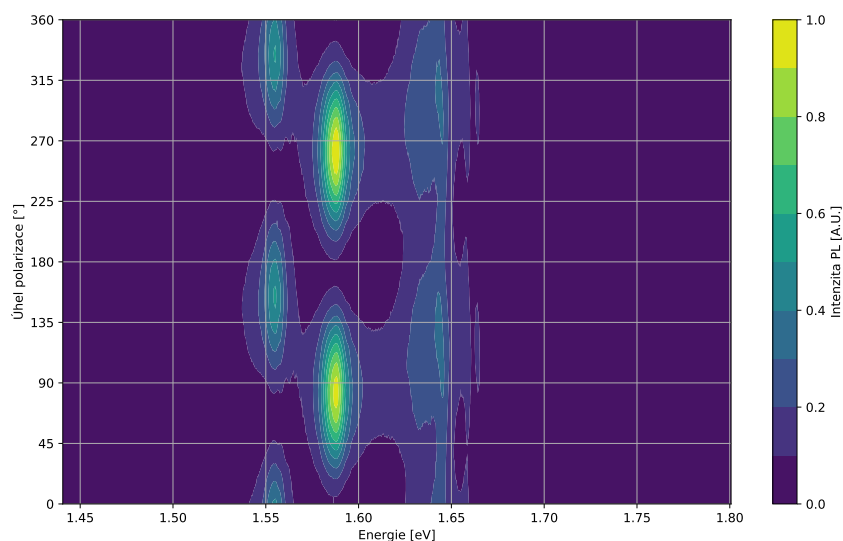
Z fitu vidíme, že jeden z excitonů odpovídá energetické závislosti 3D excitonu, zatímco druhá excitonická série se hýbe na pomezí 3D a 2D excitonické energetické závislosti. Protože je hodnota bližší 0.5, bez dalších technik k určení můžeme pouze předpokládat, že se jedná o 2D exciton, který je v jedné dimenzi kvantově omezen. V našem vzorku může kvantové omezení vyplynout pouze



Obrázek 55 Graf energií excitonových píků v závislosti na řádu energetického stavu proložený fitem. Energie píků jsou vyčteny z PL spektra ReS₂, viz obr. 54. Fit je vytvořen na základě rovnice 2, kde jsou volnými parametry vazebná energie excitonu E_b a rozměrový parametr γ .

z vrstevnatosti struktury. Dá se proto říci, že tento exciton je pravděpodobně omezen v pohybu mimo atomární vrstvu.

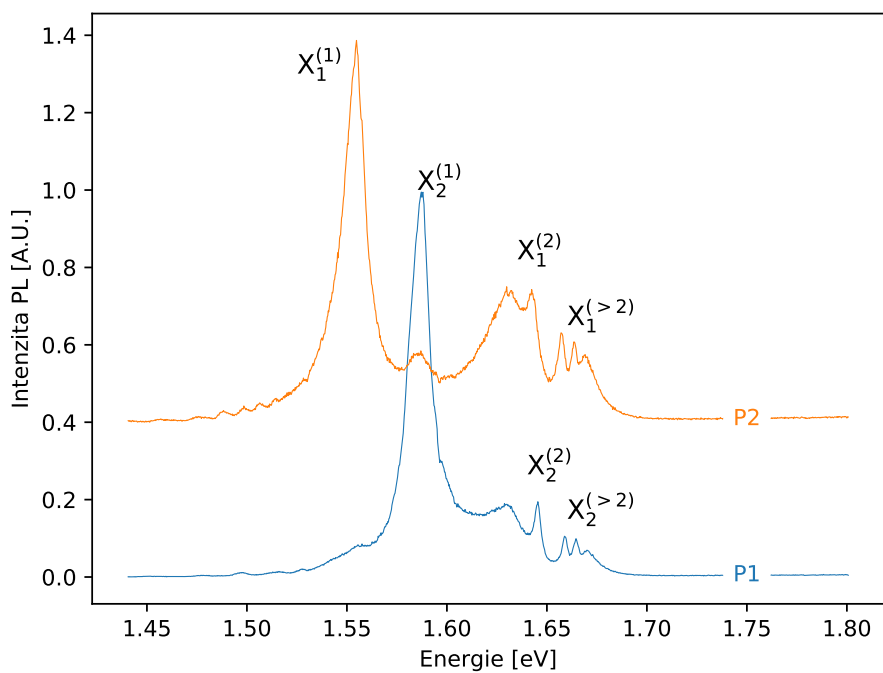
Polarizační závislost PL PL ReS_2 je polarizačně závislé, jak vyplývá z literatury. Proto je setup doplněn o lineární polarizátor a $\lambda/2$ destičku, což nám umožní manipulovat s natočením lineární polarizace excitačního záření. Na obr. 56 jsou zaznamenána spektra v závislosti na lišícím se úhlu excitování lineárně polarizovaným světlem. Polarizace je natáčena po 5° krocích.



Obrázek 56 | PL spektra ReS_2 v závislosti na úhlu natočení kolmo dopadajícího lineárně excitovaného excitačního záření. Spektra jsou měřena při postupném otáčení polarizace po 5° krocích.

Z polarizačního skenu vidíme, že obě excitonové série nabývají maxim intenzity při jiné polarizaci. Na obr. 57 ukazujeme dvě PL spektra. Ty odpovídají spektrům při excitaci zářením o takové polarizaci, kdy nabývá maximální intenzity PL první, resp. druhé, série excitonu. Rozdíl mezi polarizací těchto spekter je 74° , což je doplňkový úhel k úhlu 106° . Je zajímavé, že rozdíl polarizačních úhlů mezi oběma maximy PL odpovídá úhlu, který svírají dvě hlavní krystalické osy.

Dá se proto říci, že ve vzorku se nachází dvojice excitonů, z nichž je jeden 3D, druhý 2D, a oba jsou selektivně excitovány lineárně polarizovaným světlem.



Obrázek 57

PL spektra ReS_2 excitovaná na dvou různých lineárních polarizacích, při kterých pozorujeme maximální intenzitu PL vznikající rekombinací druhého, resp. prvního excitonu. Pozorujeme, že nedochází k úplnému utlumení PL vznikající rekombinací prvního, resp. druhého excitonu. Ve spektru jsou vyznačeny excitonové píky, kde dolní index představuje označení excitonové řady a horní index představuje řád energetického stavu excitonu.

Závěr

Fotoluminiscenční (PL) spektra dávají informace o energiích přechodů mezi energetickými hladinami vzorku. U polovodičových vzorků se jedná o přechod v zakázaném pásu, kde pomocí měření PL určíme šířku zakázaného pásu nebo energetické přechody v blízkosti energie zakázaného pásu. U organických vzorků jde o rozdíl mezi energetickými molekulárními hladinami. Při dobré znalosti spekter PL můžeme určit složení vzorku a jeho krystalinitu. Z rozdílů mezi spektry podobných vzorků můžeme určit přítomnost, typ a koncentraci defektů a nečistot.

Se změnou vlnové délky excitačního záření měníme to, které energetické hladiny budou zářením excitovány a tím sondujeme, zda-li nedochází k zářivým přechodům i z dalších energetických hladin. V tomto ohledu je měření excitačních spekter luminiscence (PLE) podobné měření absorbce. Dále také může dojít ke změně kvantové účinnosti PL, což je způsobeno efektivitou zářivých přechodů. V případě roztoků polydisperzních nanoteček obvykle dochází k posuvu lokálního maxima, což vede k rozšíření spektrálního pásu luminiscence. To je způsobeno například tím, že nanotečky jiných velikostí vyzařují PL na jiných vlnových délkách.

Cílem diplomové práce bylo získat kompletní charakteristiku PL moderních vzorků nanomateriálů. Námi vybrané vzorky nanomateriálů byly: 1) uhlíkové nanotečky ve dvou různých vyhotoveních ve vodném roztoku; 2) core-shell nanotečky (CdSe/ZnS a ZnCdSe/ZnS) v roztoku toluenu; 3) nanotečky dichalkogenidů přechodných kovů (TMDC - konkrétně dva vzorky MoS₂, jeden vzorek MoSe₂) v roztoku N-methylpyrrolidonu (NMP) a 4) objemový krystal ReS₂. PLE spektra těchto vzorků jsme získali měřením jednotlivých spekter fotoluminiscence při změně vlnové délky excitačního laseru. K tomu jsme využili experimentální setup pro měření PL kapalných vzorků. K měření PL vzorku ReS₂ jsme využili sestavu pro měření mikrofotoluminiscence.

První z proměřovaných vzorků byly uhlíkové nanotečky, konkrétně dva vzorky, označené jako KH a KHA. Jako první jsme proměřovali fotoluminiscenční spektra. PL uhlíkových nanoteček je široká, obvykle ve stovkách nanometrů. Toto spektrum se dá rozložit na několik spektrálních složek, které se liší luminiscenčním centrem, tedy místem i způsobem vzniku PL. V blízké UV oblasti na vlnové délce 360 nm se nachází PL vznikající rekombinací excitonů v krystalickém jádru nanoteček. Ve spektru PL dále vidíme zářivé rekombinace na povrchových defektech kolem 450 nm, zářivé přechody mezi molekulárními energetickými hladinami na 530 nm a zářivé přechody mezi energetickými hladinami molekulárních zbytků navázaných na povrchu nanoteček na 590 nm. V obou našich vzorcích není pozorovatelná PL v blízké UV, která by nasvědčovala krystalickému uhlíkovému jádru nanotečky. Z toho soudíme, že vzorky uhlíkových nanočástic jsou převážně amorfni.

Další měření bylo měření excitačních spekter luminiscence. Při srovnání PLE spekter obou vzorků vidíme, že uhlíkové nanotečky mají některé spektrální pásy PL, které závisí na vlnové délce excitačního záření, a jiné, které na vlnové délce excitačního záření nezávisí. Vzorek KH vykazuje závislost intenzity PL v celém rozsahu PLE měření, tj. od 250 nm do 640 nm, zatímco vzorek KHA nevykazuje v oblasti 400 nm-580 nm závislost na excitační vlnové délce. Tato vlastnost nesouvisí s velikostí nanoteček, protože DLS měření nezjistila velký rozdíl v distribuci velikostí nanoteček, usuzujeme, že musí jít o vlastnost spojenou s chemickým složením nanoteček. Studium vlivu excitační vlnové délky na PL uhlíkových nanoteček je zajímavé zejména pro přípravu dalších vzorků a porozumění tomuto jevu je důležité pro jejich případné aplikace.

Posledním měřením na těchto vzorcích bylo sledování závislosti PL spektra na koncentraci roztoku vzorku. Při změně koncentrace roztoků nanoteček pozorujeme odlišné chování obou vzorků nanoteček. Vzorek KH si zachovává tvar spektra (a tedy i poměr jednotlivých spektrálních komponent) bez velkého vlivu koncentrace, u vzorku KHA se mění tvar spektra, s rostoucí koncentrací dochází k velkému poklesu píku na 530 nm. To je způsobeno reabsorpcí PL, která se u obou vzorků chová odlišně.

Druhým typem vzorku byly core-shell CdSe/ZnS a ZnCdSe/ZnS nanotečky. Core-shell polovodičové nanotečky jsou nanotečky složené ze dvou různých materiálů, přičemž každý z nich plní jinou funkci. U těchto vzorků jsme měřili pouze fotoluminiscenční spektra. Z hlediska PL je důležitý hlavně materiál jádra. Pokud srovnáme šířky PL různých vzorků, můžeme rychle porovnat velikosti jader nanoteček. To je patrné zejména na třetím vzorku, kde výrobce udává velikost jádra 3.0 nm a centrální vlnovou délku 560 nm. Kombinací měření PL a doplňkového DLS měření jsme vyhodnotili, že zde došlo k shlukování nanoteček, které mělo za vliv nárůst průměrné velikosti

nanoteček a rozšíření PL spektra zhruba o 60 %. Core-shell nanotečky, které jsme měli k dispozici jsou součástí komerčně dostupné sady a protože je oblast jejich využití podobná jako cílená oblast použití experimentálních nanoteček z dichalkogenidů přechodných kovů, využili jsme je také ke srovnání.

Třetí sadou vzorků byly nanotečky dichalkogenidů z MoS_2 a MoSe_2 , jejichž vlastnosti jsou významně ovlivněny hexagonální krystalickou strukturou. První měření na těchto vzorcích bylo měření PL spekter, následované PLE spektry. Nanotečky z polovodičových TMDC materiálů vykazují odlišná spektra PL než tenké vrstvy TMDC. Vidíme široké PL spektrum (více než 100 nm), které můžeme rozložit na několik spektrálních komponent. Dva píky odpovídají přechodům v obou podpásech zakázaného pásu v K bodě hexagonální Brillouinovy zóny. Energie těchto přechodů je oproti objemovému materiálu větší, vlivem kvantového omezení. Excitace těchto podpásů najednou je možná díky tomu, že nanotečky se nachází v kapalném roztoku a jejich natočení vůči excitačnímu laserovému svazku je náhodné. Pozorujeme také třetí pík v blízké UV, jehož identifikace není jednoznačná. V porovnání s předchozími dvěma píky je užší a je ve spektru dobře rozlišitelný. Protože byl vzorek vyroben top-down metodou, předpokládáme, že tato PL vychází buď z defektu mřížky v nanotečce, nebo z drobných nanoteček, které se při přípravě nepodařilo odfiltrout a pro dynamic light scattering (DLS) měření byly těžko zachytitelné. Jednalo by se tedy o nanočástice, které jsou menší než 2 nm.

Luminiscence prvního vzorku MoS_2 (A) a vzorku MoSe_2 má nízkou intenzitu, zejména v porovnání s druhým vzorkem MoS_2 (B). Malý kvantový výtěžek může být zapříčiněn buď větším počtem vrstev TMDC materiálu než jedna, nebo fázovým přechodem z polovodičové nanotečky na kovovou nanotečku. Dá se říci, že u vzorku MoS_2 (B) došlo k mikroskopickému uspořádání, které je pro generaci luminiscence výhodnější. Protože se velikost nanoteček příliš nezměnila, předpokládáme, že u předchozích vzorků došlo k fázovému přechodu. To mohlo být zapříčiněno špatnou pasivací. Tento fázový přechod se dá v průběhu přípravy zvrátit další sonikací při zvýšené teplotě.

Pokud srovnáme vzorky TMDC nanoteček a core-shell nanoteček vidíme veliký rozdíl zejména v šířce spektra. Z tohoto ohledu můžeme říct, že se bude lehce lišit rozdíl v jejich použití, kdy v případě potřeby užšího spektra PL zvolíme core-shell nanotečky z CdSe/ZnS nebo ZnCdSe/ZnS . Tyto nanotečky mají také vyřešenou případnou funkcionalizaci povrchové struktury, která je u TMDC nanoteček teprve ve fázi studia. Některé vědecké články ale předpokládají nižší cytotoxicitu TMDC nanoteček, což by je mohlo upřednostnit u některých nových aplikací.

Posledním vzorkem byl krystal ReS_2 , který sice není typicky nanomateriál, jedná se ale o vrstevnatou strukturu s atomárními vrstvami drženými pohromadě van der Waalsovými silami a i v objemovém krystalu se projevují vlastnosti nanomateriálu. Zároveň se jedná o nový materiál, který je zatím podrobován základnímu výzkumu. Jako první jsme měřili fotoluminiscenční spektra tohoto vzorku. ReS_2 vykazuje luminiscenci na nízkých energiích (a tedy velkých vlnových délkách). Ve spektru PL je možné pozorovat sérii píků. Ty přisuzujeme dvěma různým excitonům a jejich vyšším energetickým stavům. Celkem je možné pozorovat až 5. energetický řád obou excitonů. Z fitování těchto řad usuzujeme, že jeden z excitonů je v jednom prostorovém rozměru kvantově omezen, jedná se tedy o tzv. 2D exciton.

Další měření bylo pozorování závislosti PL spektra na natočení lineární polarizace excitačního záření. Zde se projevuje anizotropie ReS_2 krystalu. Z polarizačního skenu vidíme, že každá z excitonických sérií má maximum intenzity při jiném natočení polarizace. Zároveň pozorujeme, že úhel, který svírají obě tato natočení, odpovídá úhlu, který svírají dvě hlavní krystalické osy, které leží v rovině vrstvy materiálu.

Diplomová práce začala konstrukcí vlastního setupu pro měření PL v tekutých vzorcích, který jsme měli možnost sestavit v laboratorních prostorech SLO. Poté jsme tento setup chtěli otestovat na různých vzorcích a zhodnotit jeho funkčnost. Zprovozněním tohoto setupu se otevřely možnosti hlubšího studia materiálů a díky velkému množství zajímavých materiálů jsme se rozhodli využít této příležitosti pro náplň experimentální části diplomové práce. V rámci měření PL jsme otestovali více vzorků, než je v práci uvedeno, například TiO_2 nanotrubičky a jiné struktury z oxidu titaničitého. Tato měření v práci neuvádíme, protože jejich interpretace je nad rámec této práce.

Náplň této práce byla velmi široká a jednou z možností, jak na ni navázat, je využít poznatků této práce a věnovat se dále některému z materiálů podrobněji, s případným využitím dalších experimentálních metod. Další možnost navázání na tuto práci je vytvořit setup umožňující sledování PL tekutých vzorků v časově rozlišeném režimu, například s využitím streak-kamery. To by

umožnilo navazující výzkum v aktuálně atraktivním poli výzkumu. V rámci této práce byl ve SLO zprovozněn setup pro měření PLE kapalných vzorků, který může být využit také jako doplňkové měření k charakterizaci materiálů.

Seznam použitých zdrojů

- [1] DZIAN, Jan. Stavba a charakterizace aparatury pro měření spekter luminiscence. Olomouc, 2018. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Vedoucí práce Doc. Jan Soubusta, Ph.D.
- [2] PELANT, Ivan a Jan VALENTA. Luminiscence doma, v přírodě a v laboratoři. Praha: Academia, 2014. Průhledy (Academia). ISBN 978-80-200-2394-0.
- [3] BAER, D.R. a S. THEVUTHASAN. Characterization of Thin Films and Coatings. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings [online]. Elsevier, 2010, 2010, s. 749-864 [cit. 2020-02-04]. DOI: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00016-8. ISBN 9780815520313. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815520313000168>
- [4] PELANT, Ivan a Jan VALENTA. Luminescence spectroscopy of semiconductors. New York: Oxford University Press, 2012. ISBN isbn978-0-19-958833-6.
- [5] KITAI, Adrian. Luminescent materials and applications. Hoboken, NJ: John Wiley, c2008. ISBN isbn978-0-470-05818-3.
- [6] KLINGSHIRN, C. F. Semiconductor optics. Springer study ed. New York: Springer, c1997. ISBN isbn3-540-61687-x.
- [7] ZOLLNER, Stefan, Optical Properties of Solids: Photoluminescence, Einstein coefficients, quantum confinement, quantum wells, wires, and dots. [přednáška] Institute of Physics, CAS, Prague, CZR (Room 335), 21. 6. 2019
- [8] NIMESH, Surendra. Tools and techniques for physico-chemical characterization of nanoparticles. Gene Therapy [online]. Elsevier, 2013, 2013, s. 43-63 [cit. 2021-01-21]. ISBN 9781907568404. Dostupné z: [doi:10.1533/9781908818645.43](https://doi.org/10.1533/9781908818645.43)
- [9] FERRANDO, Riccardo. Synthesis and experimental characterization of nanoalloy structures. Structure and Properties of Nanoalloys [online]. Elsevier, 2016, 2016, s. 47-74 [cit. 2021-01-21]. Frontiers of Nanoscience. ISBN 9780081002124. Dostupné z: [doi:10.1016/B978-0-08-100212-4.00003-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100212-4.00003-1)
- [10] PERKOWITZ, Sidney. Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy. University Printing House, Cambridge: Academic Press, 1993. ISBN 0-12-550770-4.
- [11] KALYTCHUK, Sergii, Kateřina POLÁKOVÁ, Yu WANG, Jens P. FRONING, Klara CEPE, Andrey L. ROGACH a Radek ZBOŘIL. Carbon Dot Nanothermometry: Intracellular Photoluminescence Lifetime Thermal Sensing. ACS Nano [online]. 2017, 11(2), 1432-1442 [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.1021/acs.nano.6b06670. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nano.6b06670>
- [12] Guide to streak cameras [online]. Hamamatsu, Japonsko: Hamamatsu, 2008 [cit. 2021-02-23]. Dostupné z: https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/sys/SHSS0006E_STREAK.pdf
- [13] Molybdenum Disulfide Powders and Solutions. Ossila [online]. Attercliffe, Sheffield: Ossila, c2020 [cit. 2020-01-08]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/molybdenum-disulfide-powders-and-solutions?variant=30651324225>
- [14] KOPERSKI, Maciej, Maciej R. MOLAS, Ashish ARORA, Karol NOGAJEWSKI, Artur O. SLOBODENIUK, Clement FAUGERAS a Marek POTEMSKI. Optical properties of atomically thin transition metal dichalcogenides: observations and puzzles. Nanophotonics [online]. 2017, 6(6) [cit. 2020-01-08]. DOI: 10.1515/nanoph-2016-0165. ISSN 2192-8614. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/nanoph.2017.6.issue-6/nanoph-2016-0165/nanoph-2016-0165.xml>
- [15] FRINDT, R. F. Single Crystals of MoS₂ Several Molecular Layers Thick. Journal of Applied Physics [online]. 1966, 37(4), 1928-1929 [cit. 2020-01-08]. DOI: 10.1063/1.1708627. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1708627>

- [16] BROMLEY, R A, R B MURRAY a A D YOFFE. The band structures of some transition metal dichalcogenides. III. Group VIA: trigonal prism materials. *Journal of Physics C: Solid State Physics* [online]. 1972, 5(7), 759-778 [cit. 2020-01-08]. DOI: 10.1088/0022-3719/5/7/007. ISSN 0022-3719. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3719/5/i=7/a=007?key=crossref.ff302f7a055cea8c557599ddd073b0ec>
- [17] YE, Yu, Ziliang YE, Majid GHARGHI, Hanyu ZHU, Mervin ZHAO, Yuan WANG, Xiaobo YIN a Xiang ZHANG. Exciton-dominant electroluminescence from a diode of monolayer MoS₂. *Applied Physics Letters* [online]. 2014, 104(19) [cit. 2020-01-08]. DOI: 10.1063/1.4875959. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4875959>
- [18] ZENG, Hualing, Gui-Bin LIU, Junfeng DAI, et al. Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides. *Scientific Reports* [online]. 2013, 3(1) [cit. 2020-01-08]. DOI: 10.1038/srep01608. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/srep01608>
- [19] SLOBODENIUK, A O, Ł BALA, M KOPERSKI, et al. Fine structure of K-excitons in multilayers of transition metal dichalcogenides. *2D Materials* [online]. 2019, 6(2) [cit. 2020-01-08]. DOI: 10.1088/2053-1583/ab0776. ISSN 2053-1583. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/2053-1583/6/i=2/a=025026?key=crossref.a3c4d6639733ba96fe57adb483701392>
- [20] KUMAR, Nardeep, Sina NAJMAEI, Qiannan CUI, Frank CEBALLOS, Pulickel M. AJAYAN, Jun LOU a Hui ZHAO. Second harmonic microscopy of monolayer MoS₂. *Physical Review B* [online]. 2013, 87(16) [cit. 2020-01-08]. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.161403. ISSN 1098-0121. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.161403>
- [21] WALSH, Lee A. a Christopher L. HINKLE. Van der Waals epitaxy: 2D materials and topological insulators. *Applied Materials Today* [online]. 2017, 9, 504-515 [cit. 2020-01-08]. DOI: 10.1016/j.apmt.2017.09.010. ISSN 23529407. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352940717302822>
- [22] GAO, Enlai, Shao-Zhen LIN, Zhao QIN, Markus J. BUEHLER, Xi-Qiao FENG a Zhiping XU. Mechanical exfoliation of two-dimensional materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* [online]. 2018, 115, 248-262 [cit. 2020-01-08]. DOI: 10.1016/j.jmps.2018.03.014. ISSN 00225096. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022509618300280>
- [23] ZHU, Z. Y., Y. C. CHENG a U. SCHWINGENSCHLÖGL. Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors. *Physical Review B* [online]. 2011, 84(15) [cit. 2020-01-09]. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.153402. ISSN 1098-0121. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.153402>
- [24] WANG, Gang, Alexey CHERNIKOV, Mikhail M. GLAZOV, Tony F. HEINZ, Xavier MARIE, Thierry AMAND a Bernhard URBASZEK. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2018, 90(2) [cit. 2020-01-09]. DOI: 10.1103/RevModPhys.90.021001. ISSN 0034-6861. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.90.021001>
- [25] KOŚMIDER, K., J. W. GONZÁLEZ a J. FERNÁNDEZ-ROSSIER. Large spin splitting in the conduction band of transition metal dichalcogenide monolayers. *Physical Review B* [online]. 2013, 88(24) [cit. 2020-01-09]. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.245436. ISSN 1098-0121. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.245436>
- [26] CHEIWCHANCHAMNANGIJ, Tawinan a Walter R. L. LAMBRECHT. Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS₂. *Physical Review B* [online]. 2012, 85(20) [cit. 2020-01-09]. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.205302. ISSN 1098-0121. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.205302>
- [27] PELEKANOS, N. T., J. DING, M. HAGEROTT, A. V. NURMIKKO, H. LUO, N. SAMARTH a J. K. FURDYNA. Quasi-two-dimensional excitons in (Zn,Cd)Se/ZnSe quantum wells: Reduced exciton-LO-phonon coupling due to confinement effects. *Physical Review B* [online]. 1992, 45(11), 6037-6042 [cit. 2020-01-09]. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.6037. ISSN 0163-1829. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.6037>

- [28] YE, Ziliang, Ting CAO, Kevin O'BRIEN, Hanyu ZHU, Xiaobo YIN, Yuan WANG, Steven G. LOUIE a Xiang ZHANG. Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide. *Nature* [online]. 2014, 513(7517), 214-218 [cit. 2020-01-09]. DOI: 10.1038/nature13734. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nature13734>
- [29] KRASNOK, Alex, Sergey LEPESHOV a Andrea ALÚ. Nanophotonics with 2D transition metal dichalcogenides [Invited]. *Optics Express* [online]. 2018, 26(12) [cit. 2020-01-09]. DOI: 10.1364/OE.26.015972. ISSN 1094-4087. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=oe-26-12-15972>
- [30] JADCZAK, J., J. KUTROWSKA-GIRZYCKA, T. SMOLEŃSKI, P. KOSSACKI, Y. S. HUANG a L. BRYJA. Exciton binding energy and hydrogenic Rydberg series in layered ReS₂. *Scientific Reports* [online]. 2019, 9(1) [cit. 2020-01-20]. DOI: 10.1038/s41598-018-37655-8. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41598-018-37655-8>
- [31] TONGAY, Sefaattin, Hasan SAHIN, Changhyun KO, et al. Monolayer behaviour in bulk ReS₂ due to electronic and vibrational decoupling. *Nature Communications* [online]. 2014, 5(1) [cit. 2020-01-20]. DOI: 10.1038/ncomms4252. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/ncomms4252>
- [32] ASLAN, Ozgur Burak, Daniel A. CHENET, Arend M. VAN DER ZANDE, James C. HONE a Tony F. HEINZ. Linearly Polarized Excitons in Single- and Few-Layer ReS₂ Crystals. *ACS Photonics* [online]. 2015, 3(1), 96-101 [cit. 2021-04-04]. ISSN 2330-4022. Dostupné z: doi:10.1021/acsp Photonics.5b00486
- [33] Nanotechnology Introduction - new materials. *Nanotechnology and Emerging Technologies News from Nanowerk* [online]. Honolulu: Nanowerk, c2020 [cit. 2020-04-16]. Dostupné z: https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_2.php
- [34] YAN, Qi-Long, Michael GOZIN, Feng-Qi ZHAO, Adva COHEN a Si-Ping PANG. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials. *Nanoscale* [online]. 2016, 8(9), 4799-4851 [cit. 2021-01-07]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/C5NR07855E
- [35] DONG, Yongqiang, Hongchang PANG, Hong Bin YANG, Chunxian GUO, Jingwei SHAO, Yuwu CHI, Chang Ming LI a Ting YU. Carbon-Based Dots Co-doped with Nitrogen and Sulfur for High Quantum Yield and Excitation-Independent Emission. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2013, 52(30), 7800-7804 [cit. 2020-08-10]. DOI: 10.1002/anie.201301114. ISSN 14337851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201301114>
- [36] GUO, Liang, Jiechao GE, Weimin LIU, Guangle NIU, Qingyan JIA, Hui WANG a Pengfei WANG. Tunable multicolor carbon dots prepared from well-defined polythiophene derivatives and their emission mechanism. *Nanoscale* [online]. 2016, 8(2), 729-734 [cit. 2021-5-25]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/C5NR07153D
- [37] MOLKENOVA, Anara a Timur Sh. ATABAEV. Phosphorus-doped carbon dots (P-CDs) from dextrose for low-concentration ferric ions sensing in water. *Optik* [online]. 2019, 187, 70-73 [cit. 2020-08-10]. DOI: 10.1016/j.ijleo.2019.05.013. ISSN 00304026. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003040261930628X>
- [38] MEILING, Till T., Robin SCHÜRMAN, Stefanie VOGEL, Kenny EBEL, Christophe NICOLAS, Aleksandar R. MILOSAVLJEVIĆ a Ilko BALD. Photophysics and Chemistry of Nitrogen-Doped Carbon Nanodots with High Photoluminescence Quantum Yield. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2018, 122(18), 10217-10230 [cit. 2020-09-13]. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00748. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.8b00748>
- [39] *Synthesis of Inorganic Nanomaterials* [online]. Elsevier, 2018 [cit. 2020-09-13]. DOI: 10.1016/C2016-0-01718-7. ISBN 9780081019757.
- [40] HOLA, Katerina, Yu ZHANG, Yu WANG, Emmanuel P. GIANNELIS, Radek ZBORIL a Andrey L. ROGACH. Carbon dots—Emerging light emitters for bioimaging, cancer therapy and optoelectronics. *Nano Today* [online]. 2014, 9(5), 590-603 [cit. 2020-09-13]. DOI:

- 10.1016/j.nantod.2014.09.004. ISSN 17480132. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1748013214001297>
- [41] BAKER, Sheila N. a Gary A. BAKER. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2010, 49(38), 6726-6744 [cit. 2020-09-13]. DOI: 10.1002/anie.200906623. ISSN 14337851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200906623>
- [42] YANG, Sheng-Tao, Xin WANG, Haifang WANG, et al. Carbon Dots as Nontoxic and High-Performance Fluorescence Imaging Agents. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2009, 113(42), 18110-18114 [cit. 2020-09-13]. DOI: 10.1021/jp9085969. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp9085969>
- [43] LI, Haitao, Zhenhui KANG, Yang LIU a Shuit-Tong LEE. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2012, 22(46) [cit. 2020-08-10]. DOI: 10.1039/c2jm34690g. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm34690g>
- [44] BHUNIA, Susanta Kumar, Arindam SAHA, Amit Ranjan MAITY, Sekhar C. RAY a Nihil R. JANA. Carbon Nanoparticle-based Fluorescent Bioimaging Probes. *Scientific Reports* [online]. 2013, 3(1) [cit. 2020-08-10]. DOI: 10.1038/srep01473. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/srep01473> <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5NR07153D>
- [45] DAS, Rashmita, Rajib BANDYOPADHYAY a Panchanan PRAMANIK. Carbon quantum dots from natural resource: A review. *Materials Today Chemistry* [online]. 2018, 8, 96-109 [cit. 2020-08-10]. DOI: 10.1016/j.mtchem.2018.03.003. ISSN 24685194. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468519417302525>
- [46] ZHAO, Qiao-Ling, Zhi-Ling ZHANG, Bi-Hai HUANG, Jun PENG, Min ZHANG a Dai-Wen PANG. Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite. *Chemical Communications* [online]. 2008, (41) [cit. 2020-09-13]. DOI: 10.1039/b812420e. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b812420e>
- [47] SUN, Ya-Ping, Bing ZHOU, Yi LIN, et al. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2006, 128(24), 7756-7757 [cit. 2020-09-13]. DOI: 10.1021/ja062677d. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja062677d>
- [48] ZHU, Panpan, Kejun TAN, Qian CHEN, Jie XIONG a Lixia GAO. Origins of Efficient Multiemission Luminescence in Carbon Dots. *Chemistry of Materials* [online]. 2019, 31(13), 4732-4742 [cit. 2020-08-11]. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00870. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.9b00870>
- [49] WANG, Lei, Shou-Jun ZHU, Hai-Yu WANG, et al. Common Origin of Green Luminescence in Carbon Nanodots and Graphene Quantum Dots. *ACS Nano* [online]. 2014, 8(3), 2541-2547 [cit. 2020-09-13]. DOI: 10.1021/nn500368m. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn500368m>
- [50] SU, Yuanyuan, Xiaoyuan JI a Yao HE. Water-Dispersible Fluorescent Silicon Nanoparticles and their Optical Applications. *Advanced Materials* [online]. 2016, 28(47), 10567-10574 [cit. 2021-03-17]. ISSN 09359648. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201601173>
- [51] DABBOUSI, B. O., J. RODRIGUEZ-VIEJO, F. V. MIKULEC, J. R. HEINE, H. MATTOUSSI, R. OBER, K. F. JENSEN a M. G. BAWENDI. (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 1997, 101(46), 9463-9475 [cit. 2021-03-20]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp971091y>
- [52] HAO, Junjie, Haochen LIU, Jun MIAO, et al. A facile route to synthesize CdSe/ZnS thick-shell quantum dots with precisely controlled green emission properties: towards QDs based LED applications. *Scientific Reports* [online]. 2019, 9(1) [cit. 2021-03-20]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/s41598-019-48469-7>

- [53] CdSe/ZnS (core/shell) Quantum Dots, powder, hydrophobic. PlasmaChem GmbH [online]. PrestaShop, c2007-2014 [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: <http://www.plasmachem.com/shop/en/63--cdse-zns-core-shell-quantum-dots-powder-hydrophobic>
- [54] YIN, Wenxu, Xin LIU, Xiaoyu ZHANG, Xupeng GAO, Vicki L. COLVIN, Yu ZHANG a William W. YU. Synthesis of Tungsten Disulfide and Molybdenum Disulfide Quantum Dots and Their Applications. *Chemistry of Materials* [online]. 2020, 32(11), 4409-4424 [cit. 2021-03-24]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemmater.0c01441>
- [55] GOPALAKRISHNAN, Deepesh, Dijo DAMIEN a Manikoth M. SHAIJUMON. MoS₂ Quantum Dot-Interspersed Exfoliated MoS₂ Nanosheets. *ACS Nano* [online]. 2014, 8(5), 5297-5303 [cit. 2021-03-24]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn501479e>
- [56] ŠTENGL, Václav a Jiří HENYCH. Strongly luminescent monolayered MoS₂ prepared by effective ultrasound exfoliation. *Nanoscale* [online]. 2013, 5(8) [cit. 2021-03-24]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23467444/>
- [57] PHUC, Dang Huu a Ha Thanh TUNG. Quantum dot sensitized solar cell based on the different photoelectrodes for the enhanced performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2019, 196, 78-83 [cit. 2021-03-21]. ISSN 09270248. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024819301576>
- [58] ALI, Junaid, Ghayas Uddin SIDDIQUI, Kyung Hyun CHOI, Yunseok JANG a Kangtaek LEE. Fabrication of blue luminescent MoS₂ quantum dots by wet grinding assisted co-solvent sonication. *Journal of Luminescence* [online]. 2016, 169, 342-347 [cit. 2020-08-09]. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.09.028. ISSN 00222313. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231315005414>
- [59] QIAO, Wen, Shiming YAN, Xueyin SONG, Xing ZHANG, Xueming HE, Wei ZHONG a Youwei DU. Luminescent monolayer MoS₂ quantum dots produced by multi-exfoliation based on lithium intercalation. *Applied Surface Science* [online]. 2015, 359, 130-136 [cit. 2020-08-11]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.10.089. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433215025088>
- [60] ARUL, N. Sabari a V. D. NITHYA. Molybdenum disulfide quantum dots: synthesis and applications. *RSC Advances* [online]. 2016, 6(70), 65670-65682 [cit. 2020-08-11]. DOI: 10.1039/C6RA09060E. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA09060E>
- [61] WANG, Yong a Yongnian NI. Molybdenum Disulfide Quantum Dots as a Photoluminescence Sensing Platform for 2,4,6-Trinitrophenol Detection. *Analytical Chemistry* [online]. 2014, 86(15), 7463-7470 [cit. 2020-08-11]. DOI: 10.1021/ac5012014. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac5012014>
- [62] ANH VUONG, Vy a Chu MANH HUNG. Direct Synthesis of Multi-layer MoS₂ Nanodots by Chemical Vapor Deposition. *Communications in Physics* [online]. 2018, 28(4) [cit. 2020-08-11]. DOI: 10.15625/0868-3166/28/4/12650. ISSN 0868-3166. Dostupné z: <http://vjs.ac.vn/index.php/cip/article/view/12650>
- [63] EKIMOV, A.I., A.I.L. EFROS a A.A. ONUSHCHENKO. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Communications* [online]. 1985, 56(11), 921-924 [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.1016/S0038-1098(85)80025-9. ISSN 00381098. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109885800259>
- [64] LITVIN, A. P., I. V. MARTYNYENKO, F. PURCELL-MILTON, A. V. BARANOV, A. V. FEDOROV a Y. K. GUN'KO. Colloidal quantum dots for optoelectronics. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2017, 5(26), 13252-13275 [cit. 2021-03-24]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ta/c7ta02076g>
- [65] YIN, Wenxu, Xue BAI, Ping CHEN, et al. Rational Control of Size and Photoluminescence of WS₂ Quantum Dots for White Light-Emitting Diodes. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2018, 10(50), 43824-43830 [cit. 2021-03-24]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.8b17966>

- [66] HALDAR, Dhruvaa, Arnab GHOSH, Saptasree BOSE, Supriya MONDAL, Uttam Kumar GHORAI a Shyamal K. SAHA. Defect induced photoluminescence in MoS₂ quantum dots and effect of Eu³⁺/Tb³⁺ co-doping towards efficient white light emission. *Optical Materials* [online]. 2018, 79, 12-20 [cit. 2021-03-24]. ISSN 09253467. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346718301393>
- [67] DAI, Wenhao, Haifeng DONG, Bunshi FUGETSU, Yu CAO, Huiting LU, Xinlei MA a Xu-
 eji ZHANG. Tunable Fabrication of Molybdenum Disulfide Quantum Dots for Intracellular
 MicroRNA Detection and Multiphoton Bioimaging. *Small* [online]. 2015, 11(33), 4158-4164
 [cit. 2021-03-24]. ISSN 16136810. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.201500208>
- [68] Macro cells 111-10-40. Hellma [online]. Müllheim Germany: Hellma, 2019 [cit. 2020-08-09]. Dostupné z: https://www.hellma.com/en/laboratory-supplies/cuvettes/cuvette-finder/cuvette/?tx_rlhellma_cuvetteplugin%5Bcuvette%5D=100&tx_rlhellma_cuvetteplugin%5Baction%5D=show&tx_rlhellma_cuvetteplugin%5Bcontroller%5D=Cuvette&Hash=045de0c394749267cb8bba2f4c9d87bf
- [69] QE65 Pro Scientific-grade Spectrometer Installation and Operation Manual. Applied Spectral Knowledge | Spectrometers | Ocean Insight [online]. USA: Ocean Insight, 1989 - 2021 [cit. 2021-5-4]. Dostupné z: <https://www.oceaninsight.com/globalassets/catalog-blocks-and-images/manuals--instruction-old-log/spectrometer/qa65pro.pdf>
- [70] PyLoN. Teledyne Princeton Instruments [online]. New Jersey: Teledyne Princeton Instruments, c2021 [cit. 2021-5-4]. Dostupné z: <https://www.princetoninstruments.com/products/pylon-family/pylon>
- [71] Figure 90, bottom. In: Vik Dhillon [online]. 2013, 10th December 2013 [cit. 2020-08-09]. Dostupné z: http://www.vikdhillon.staff.shef.ac.uk/teaching/phy217/instruments/phy217_inst_basicspect.html
- [72] ReS₂ - Rhenium Disulfide. HQ graphene [online]. The Netherlands: HQ graphene, c2016-2020 [cit. 2020-08-09]. Dostupné z: <http://www.hqgraphene.com/ReS2.php>
- [73] WEN, Xiaoming, Pyng YU, Yon-Rui TOH, Xiaotao HAO a Jau TANG. Intrinsic and Extrinsic Fluorescence in Carbon Nanodots: Ultrafast Time-Resolved Fluorescence and Carrier Dynamics. *Advanced Optical Materials* [online]. 2013, 1(2), 173-178 [cit. 2021-04-05]. ISSN 21951071. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adom.201200046>
- [74] HUANG, Hao, Cuicui DU, Hongyan SHI, Xun FENG, Jin LI, Yanlei TAN a Wenbo SONG. Water-Soluble Monolayer Molybdenum Disulfide Quantum Dots with Upconversion Fluorescence. *Particle & Particle Systems Characterization* [online]. 2015, 32(1), 72-79 [cit. 2021-4-26]. ISSN 09340866. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ppsc.201400101>
- [75] XU, Wenwen, Huigang WANG, Yinsong TAO a Xuming ZHENG. The structural organization of N-methyl-2-pyrrolidinone in binary mixtures probed by Raman spectroscopy: Experimental and quantum chemical results. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2018, 49(2), 362-371 [cit. 2021-04-13]. ISSN 03770486. Dostupné z: doi:10.1002/jrs.5291
- [76] WANG, Yi, Shanshan WANG, Chengyi LI, Min QIAN, Juan BU, Jianxin WANG a Rongqin HUANG. Facile growth of well-dispersed and ultra-small MoS₂ nanodots in ordered mesoporous silica nanoparticles. *Chemical Communications* [online]. 2016, 52(67), 10217-10220 [cit. 2021-5-10]. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/cc/c6cc04076d#!divAbstract>

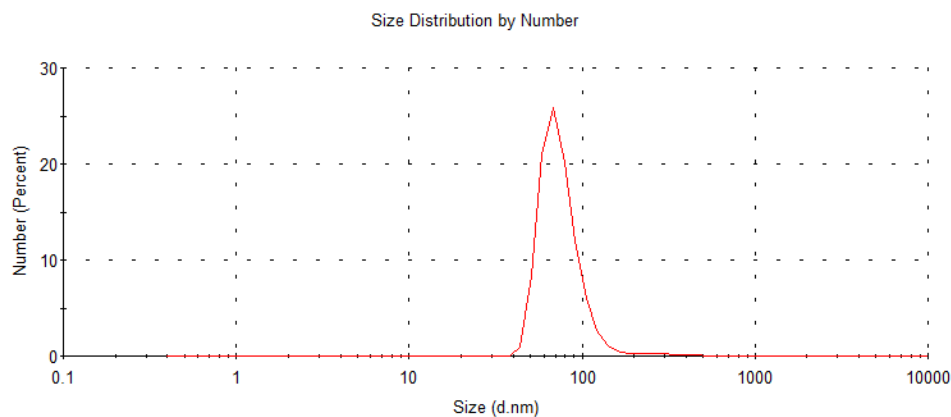
Seznam použitých symbolů a zkratek

PL	fotoluminiscence
PLE	excitační spektra fotoluminiscence
DLS	dynamický rozptyl světla
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
nm	nanometr
CND	uhlíková nanotečka
TMDCs	dichalkogenidy přechodných kovů
τ	čas doznívání luminiscence
τ_r	délka zářivého relaxačního procesu
τ_{nr}	délka nezářivého relaxačního procesu
LED	elektroluminiscenční dioda
IR	infračervené záření
RS	Ramanův rozptyl
CCD	charge-coupled device - maticový fotodetektor
CVD	chemická depozice plynu
VDWE	van der Waalsovská epitaxe
Δ_{SOC}	rozštěpení energetické hladiny valenčního pásu vlivem spin-orbitální interakce
Δ^c_{SOC}	rozštěpení energetické hladiny vodivostního pásu vlivem spin-orbitální interakce
E_g	šířka zakázaného pásu
v_1, v_2	podpásky rozštěpeného valenčního pásu
σ_+, σ_-	orientace kruhové polarizace záření
E_X	rezonanční energie excitonu
E_b	vazebná energie excitonu
sp^2, sp^3	hybridizace orbitalů
GND	grafenové nanotečky
FTIR	infračervená spektroskopie s využitím Fourierovy transformace
eV	elektronvolt
TOP	trioctylphosphine
TOPO	trioctylphosphine oxide
HOMO	highest occupied molecular orbital - nejvyšší obsazený molekulární orbital
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital - nejnižší neobsazený molekulární orbital
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon
SILAR	successive ionic layer adsorption and reaction
PLQY	photoluminescence quantum yield - kvantová účinnost fotoluminiscence
FWHM	full-width at half maximum - pološířka
NIR	záření blízké infračervené oblasti
Nd:YAG	yttrito-hlinitý granát, dopovaný neodymem
Hz	hertz
ns	nanosekunda
μ l	mikrolitr
mm	milimetr
$^{\circ}$ C	stupně Celsia
μ PL	mikrofotoluminiscence
λ	vlnová délka
$\lambda/2$	půlvlnná (destička)
NUV	záření blízké ultrafialové oblasti
VIS	záření viditelné oblasti
UV	záření ultrafialové oblasti
R^2	koeficient determinace
mW	miliwatt
A.U.	arbitrary unit - relativní jednotka
cm^{-1}	převrácený centimetr
2H, 1T	struktury krystalových mřížek
E_n	energie n-tého řádu energetického stavu excitonu

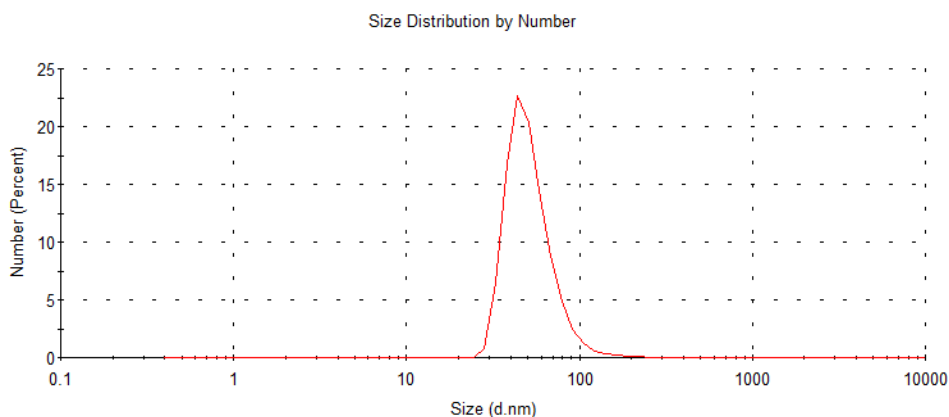
Příloha 1. DLS měření

DLS (dynamic light scattering) je metoda měření, která využívá snímání rozptylu laserového světla na částicích v roztoku. Rozptyl světla je díky pohybu částic v roztoku časově proměnný a sledováním změn intenzity, které takto vznikají, ve velice krátkých časových úsecích je možné zjistit distribuci velikosti částic.

Velikosti nanoteček ve vzorcích byly proměřovány pomocí DLS v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů na přístroji Malvern NanoZS. DLS měření je přepočítáno z velikostní distribuce podle intenzity rozptylu na velikostní distribuci podle počtu částic. Přepočet probíhá softwarově a vychází z předpokladu, že větší částice rozptylují intenzivněji než menší částice.



Obrázek 58 | DLS měření vzorku KH uhlíkových nanoteček.

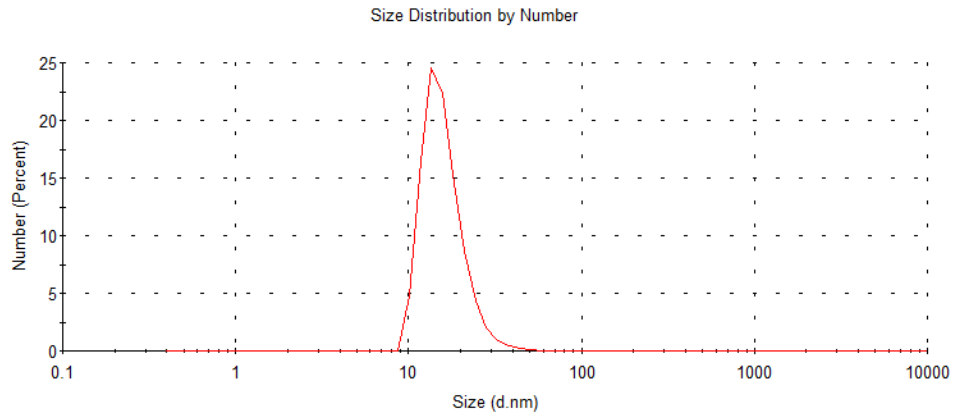


Obrázek 59 | DLS měření vzorku KHA uhlíkových nanoteček.

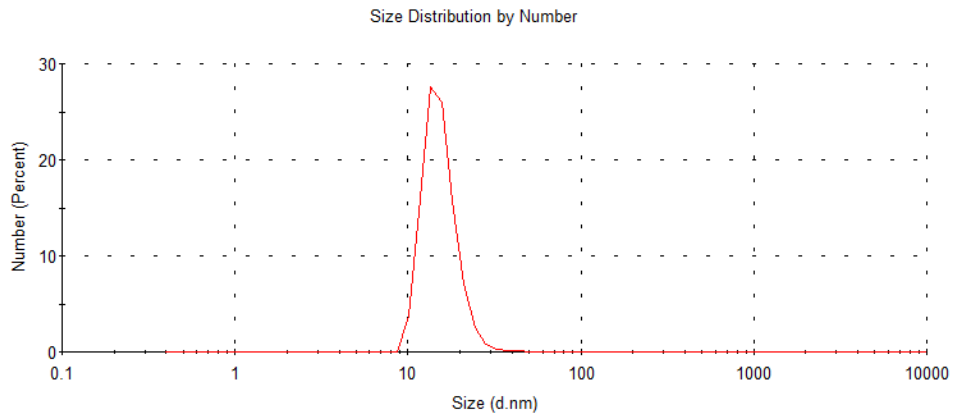
Dále jsme změřili velikost core-shell polovodičových nanoteček, protože dodavatel udává pouze velikost jádra nanotečky.

Velikost jádra udávaná dodavatelem	6.0 nm	2.5 nm	3.0 nm	4.0 nm	5.4 nm
Naměřená velikost nanotečky	11.96 nm	4.42 nm	10.47 nm	6.33 nm	-

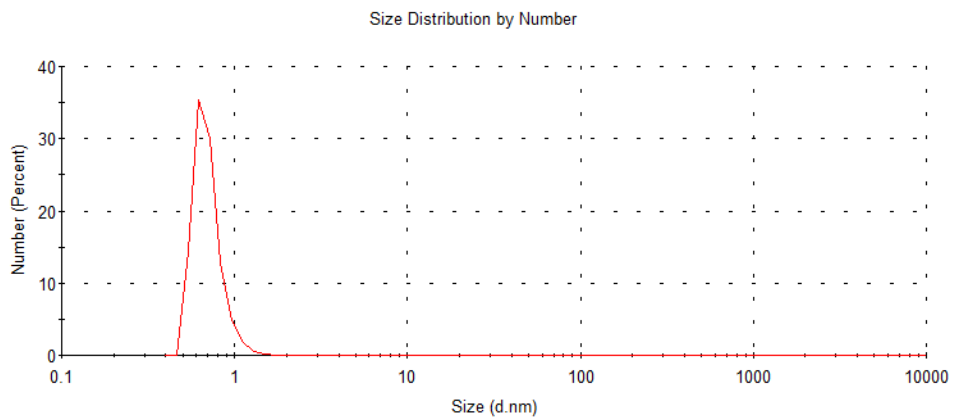
Výrobce dále udává, že shell struktura nanoteček se velikostí pohybuje v rozmezí 0.5 nm-0.7 nm. Dále jsou nanotečky pokryty vrstvou TOPO (trioctylphosphine oxide), která slouží jako další pasivace. Předpokládáme, že velikost této vrstvy je shodná u všech nanoteček. DLS měření posledního vzorku nanoteček bylo neúspěšné, kvůli velké PL.



Obrázek 60 | DLS měření vzorku MoS₂ (A) TMDC nanoteček.



Obrázek 61 | DLS měření vzorku MoS₂ (B) TMDC nanoteček.



Obrázek 62 | DLS měření vzorku MoSe₂ TMDC nanoteček.