

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Katedra obecné a anorganické chemie

Syntéza a charakterizace nanodispergovaného $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$

Bakalářská práce

Autor: Patrik Plaček

Vedoucí práce: prof. Ing. Miroslav Vlček CSc.

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Patrik Plaček**
Osobní číslo: **C15056**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Syntéza a charakterizace nanodispergovaného $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Nastudujte metody přípravy nanodispergovaných chalkogenidů kovů.
2. Proveďte vlastní syntézy nanodispergovaného $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ při různých teplotách.
3. Naučte se měřit a vyhodnocovat absorpční a luminiscenční spektra.
4. Studujte vliv teploty na strukturu a optické vlastnosti připraveného $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$.
5. Proveďte diskusi získaných výsledků.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.

Centrum materiálů a nanotechnologií

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne: 26. 06. 2018

Patrik Plaček

Rád bych poděkoval panu prof. Ing. Miroslavu Vlčkovi CSc. a Liudmile Loghině, PhD. za velice zajímavé téma a obzvláště za jejich čas, ochotu, trpělivost a podnětné rady, které mi poskytovali v průběhu bakalářské práce. Děkuji též za možnost provedení měření na STEM, EDS a XRD v Centru materiálů a nanotechnologií za finanční podpory MŠMT prostřednictvím projektů ED4.100/11.0251 a CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001829.

Také bych tímto rád poděkoval rodině, přátelům i kolegům za veškerou podporu, kterou mi poskytli.

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá syntézou a charakterizací nanodispergovaného $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$. Byl studován vliv teploty syntézy při tvorbě nanočástic $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ metodou Hot Injection na jejich velikost, tvar a optické vlastnosti. Charakterizace byla provedena pomocí absorpční a fotoluminiscenční analýzy, měření STEM, EDS a rentgenové difrakční analýzy. Bylo zjištěno, že při zvolených teplotách lze dosáhnout úspěšné přípravy nanočástic $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$. Připravené kvantové tečky měly hexagonální strukturu, kromě kvantových teček, připravených při 220 °C, které měly kubickou strukturu. Kvantové tečky měly průměrnou velikost v rozmezí od 2,13 nm do 7,08 nm a při expozici UV světlem emitovaly zelené až žluté záření. Nezávisle na teplotě syntézy vykazují QDs nejvyšší intenzitu luminiscence v roztocích CHCl_3 o koncentraci 0,014 %. S rostoucí teplotou syntézy QDs klesá intenzita vlastní luminiscence, ale výrazně se zvyšuje hodnota Stokesova posunu.

Klíčová slova: nanotechnologie, kvantové tečky, fotoluminiscence, nanočástice, nanokrystaly

Annotation

This bachelor thesis deals with synthesis and characterization of nanodispersed $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$. The effect of the synthesis temperature on the size, shape and optical properties of $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ nanoparticles prepared by the Hot Injection method was studied. Characterization was performed by absorption and photoluminescence analysis, STEM measurements, EDS and X-ray diffraction analysis. It was found that at applied temperatures the successful preparation of the nanoparticles $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ was achieved. Quantum dots had average size between 2,13 nm and 7,08 nm and being exposed by UV beam they emitted from green to yellow light. Independently of the synthesis temperature, quantum dots emitted the highest luminescence in 0,014 % CHCl_3 solutions. With increasing synthesis temperature, the intensity of their luminescence decreased, but the Stokes shift significantly increased.

Key words: nanotechnology, quantum dots, photoluminescence, nanoparticles, nanocrystals

Obsah

Úvod.....	10
1. Teoretická část.....	11
1.1. Historie a definice nanomateriálů	11
1.2. Odlišnost nanomateriálů od objemových materiálů.....	13
1.3. Typy nanomateriálových struktur	14
1.3.1. 3D nanostruktury	14
1.3.2. 2D nanostruktury	14
1.3.3. 1D nanostruktury	14
1.3.4. 0D nanostruktury	15
1.4. Metody příprav nanomateriálů	16
1.4.1. Top-down.....	16
1.4.2. Bottom-up	17
1.5. Možné syntézy kvantových teček	20
1.6. Měřicí techniky	22
1.6.1. Absorpční spektroskopie.....	22
1.6.2. Fotoluminescenční spektroskopie.....	22
1.6.3. EDS.....	22
1.6.4. Rentgenová difrakce (XRD).....	23
1.7. Možné aplikace nanočástic	25
2. Experimentální část	27
2.1. Použité chemikálie	27
2.2. Příprava prekurzorů.....	28
2.3. Použité analytické metody	29
3. Výsledky.....	30
3.1. Vlastní syntéza kvantových teček	30
3.2. Čistění syntetizovaných kvantových teček	30
3.3. Složení, struktura a vlastností syntetizovaných QDs	31
4. Závěr.....	33
5. Seznam použité literatury	35
6. Přílohy	37

Seznam obrázků

Obr. 1 Evoluce vědy a technologie během posledních let ^[3]	12
Obr. 2 Cluster model, rozdíl mezi nanomateriály a klasickým objemovým materiálem ^[21]	13
Obr. 3 Typy nanomateriálových struktur; a) 0D nanostruktury - kvantové tečky; b) 1D nanostruktury – Uhlíkové nanotrubičky; c) 2D nanostruktury – nanopovlaky; d) 3D nanostruktury ^[3]	15
Obr. 4 Schéma přípravy kvantových teček a nanofilmů pomocí metody CVD ^[3]	18
Obr. 5 Schéma výroby kvantových teček pomocí Sol – Gel procesu ^[3]	19
Obr. 6 Grafický průběh reakce a schéma aparatury potřebné pro syntézu kvantových teček metodou Hot – injection. ^[22]	21
Obr. 7 Znázornění difrakce rentgenového záření na rovinách krystalu. ^[23]	23
Obr. 8 Zobrazení možného využití nanočástic v medicíně a bioaplikacích. ^[24]	26
Obr. 9 Spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T= 220 °C; šířka štěrbin 1nm.	37
Obr. 10 Normalizovaná spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T= 240 °C; šířka štěrbin 1nm.	38
Obr. 11 Spektrální závislost absorpance kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T= 220 °C.	38
Obr. 12 Spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T= 240 °C; šířka štěrbin 2nm.	39
Obr. 13 Normalizovaná spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T= 240 °C; šířka štěrbin 2nm.	39
Obr. 14 Spektrální závislost absorpance kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T= 240 °C.	40
Obr. 15 Spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T= 260 °C; šířka štěrbin 2nm.	40
Obr. 16 Normalizovaná spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T= 260 °C; šířka štěrbin 2nm.	41
Obr. 17 Spektrální závislost absorpance kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T= 260 °C.	41
Obr. 18 Spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T= 280 °C; šířka štěrbin 2nm.	42
Obr. 19 Normalizovaná spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T= 280 °C; šířka štěrbin 2nm.	42
Obr. 20 Spektrální závislost absorpance kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T= 280 °C.	43
Obr. 21 Spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T= 300 °C; šířka štěrbin 2nm.	43
Obr. 22 Normalizovaná spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T= 300 °C; šířka štěrbin 2nm.	44
Obr. 23 Spektrální závislost absorpance kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T= 300 °C.	44
Obr. 24 Souhrn a porovnání všech pěti grafů z měření kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} pomocí XRD.	45
Obr. 25 Výsledný graf z XRD s uvedenou průměrnou velikostí kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T = 240 °C.	46

Obr. 26 Teplotní závislost průměrné velikosti kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} získaných pomocí XRD.	46
Obr. 27 Fotografie z měření STEM pro kvantové tečky CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T = 220 °C.	47
Obr. 28 Fotografie z měření STEM pro kvantové tečky CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T = 240 °C.	47
Obr. 29 Fotografie z měření STEM pro kvantové tečky CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T = 260 °C.	48
Obr. 30 Fotografie z měření STEM pro kvantové tečky CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T = 280 °C.	48
Obr. 31 Fotografie z měření STEM pro kvantové tečky CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T = 300 °C.	49
Obr. 32 Spektrální závislost fotoluminiscence různě koncentrovaných roztoků kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při T = 220 °C, rozpouštědlo – CHCl ₃ , šířka štěrbin 1nm.	49
Obr. 33 Teplotní závislost maximální fotoluminiscence 0,014 % roztoků syntetizovaných kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2}	50
Obr. 34 Teplotní závislost Stokesova posunu kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} syntetizovaných při různých teplotách.	50
Obr. 35 Spektrální závislost Stokesova posunu syntetizovaných kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2}	51
Obr. 36 Vzájemné porovnání emisního záření kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} v roztoku CHCl ₃ odebíraných z reakční směsi v různých časech; horní fotografie – QDs syntetizované při T = 220 °C, dolní fotografie – QDs syntetizované při T = 240 °C. Časy odběrů vzorků: 1 – 10 s, 2 – 20 s, 3 – 60 s, 4 – 120 s, 5 – 300 s, 6 – 600 s, 7 – 1200 s, 8 – 2400 s, 9 – 3600 s.	52
Obr. 37 Vzájemné porovnání emisního záření koncentrační řady kvantových teček CdS _{0,8} Se _{0,2} v roztoku CHCl ₃ ; horní fotografie – QDs syntetizované při T = 220 °C, dolní fotografie – QDs syntetizované při T = 240 °C. Koncentrace roztoků QDs v CHCl ₃ : 1 – 0,28 %, 2 – 0,14 %, 3 – 0,07 %, 4 – 0,042 %, 5 – 0,028 %, 6 – 0,014 %, 7 – 0,007 %, 8 – 0,0042 %	53

Seznam tabulek

Tabulka 1 Naměřené hodnoty z analýzy EDS a hodnoty Stokesova posunu.	45
---------------------------------------------------------------------------	----

Úvod

Kvantové tečky (QDs) získaly svůj název díky tomu, že dané množství hmoty je tak malé, že je koncentrované do jednoho bodu (jinými slovy je to tzv. „nulová“ dimenze). Výsledkem je to, že částice, které jsou schopné přenášet elektrickou energii (elektrony a díry) jsou zachyceny (omezeny) a mají dobře definované energetické hladiny dle zákonů kvantové teorie, trochu podobně jako jednotlivé atomy. QDs jsou krystaly o průměru několika nanometrů. Ačkoliv se jedná o krystalické materiály, jejich chování připomíná spíše jednotlivé atomy používá se pro ně i označení „umělé atomy“.^[1]

QDs mají také kvantované úrovně energie, ale tečky vyrobené ze stejného materiálu jako je např. Si poskytují různé frekvence světla v závislosti na jejich velikosti. Obecně platí, že QDs s velkým průměrem emitují fotony s delší vlnovou délkou (a nejnižší frekvencí). Naopak menší QDs emitují fotony s kratší vlnovou délkou (a vyšší frekvencí). Jinými slovy platí, že volbou velikosti QDs lze měnit barvu emisního záření, mnohdy v celém rozsahu viditelného spektra od červeného světla (velký průměr) po světlo modré (malý průměr). Změna vlnové délky emise souvisí se změnou šířky zakázaného pásu materiálu QDs. Ta se obecně s rostoucím průměrem QDs snižuje.^[1]

1. Teoretická část

1.1. Historie a definice nanomateriálů

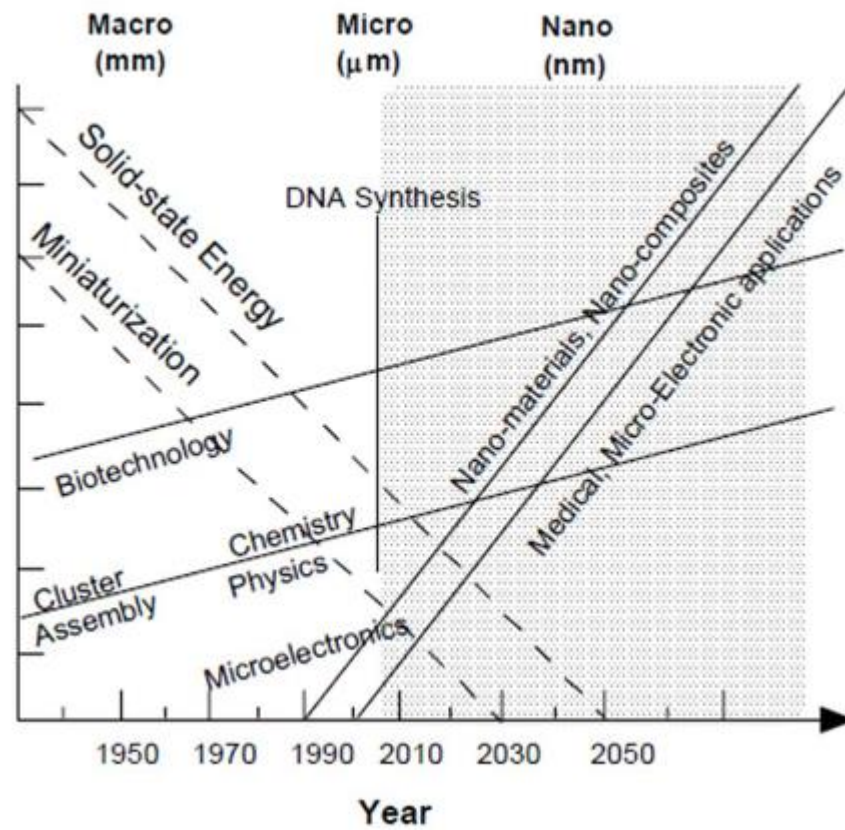
Nanočásticové materiály jsou definovány jako soubor látek, které mají minimálně jeden rozměr menší než 100 nanometrů. Jeden nanometr je přibližně 100 000krát menší, než je průměr lidského vlasu. Nanomateriály jsou velice zajímavé z hlediska toho, že v tomto měřítku se u nich objevují jedinečné optické, elektrické, magnetické a jiné vlastnosti. Tyto vlastnosti nalézají velké uplatnění například v medicíně, elektronice a dalších vědeckých odvětvích. ^[3]

Dávno předtím, nežli začala éra nanomateriálů a jejich syntéz a výrob, se lidé setkávali s různými nanočásticemi, aniž by o tom měli tušení. Nicméně, intuitivní využívání nanotechnologií bylo prováděno navzdory tomu, že nebyla pochopena povaha těchto objektů a procesů. První zmínky o nanočásticích pocházejí z Číny a Egypta ze 4. či 5. století před naším letopočtem. V té době bylo objeveno tzv. „rozpuštné zlato“, které se používalo jak pro estetické účely (barvení keramiky, rubínové sklo), tak pro lékařské účely (úplavice, epilepsie, sexuální a srdeční potíže). V následujících staletích se tajemství „neúmyslné“ výroby nanomateriálů předávalo převážně z generace na generaci. ^[2]

První zmínka o úmyslně vytvořených a aplikovaných prostředcích a technologických procesech, které později dostali název „nanotechnologie“, pochází od profesora Kalifornského technologického institutu Richarda Feynmana. V přednášce „There is a lot of space down there“ se poprvé začalo uvažovat o atomech jakožto stavebních materiálech. Tato přednáška dnes nese označení „Původce nanotechnologického paradigmatu“. Slovo „nanotechnologie“ bylo poprvé uvedeno do vědeckého éteru během mezinárodní konference v Tokiu roku 1974 za účelem popisu zpracování materiálů o velikosti nanometrů a mechanismů vytvoření těchto nanomateriálů. ^[2]

V dnešní době se nanotechnologie rozšířily do výroby velkého množství strukturálních a funkčních materiálů anorganického i organického původu, což umožňuje operovat s jejich magnetickými, elektrickými, optickými, elektronickými, katalytickými a mechanickými vlastnostmi. Nanomateriálová výroba je obvykle založena na vytvoření malých shluků, které jsou poté sloučeny do „objemového“ materiálu nebo na jejich zakotvení do kompaktních kapalných či pevných matricových materiálů např. nanodispergovaný křemík, který se liší od

klasického křemíku ve fyzikálních a elektrických vlastnostech a lze využít na aplikace pro polovodiče za účelem vytvoření nových zařízení. Příkladem může být dotované sklo, které se díky vloženým polovodičovým koloidům (např. Ag, Au) stává vysoce výkonným optickým médiem s možným využitím v optické počítačové technice. ^[3]



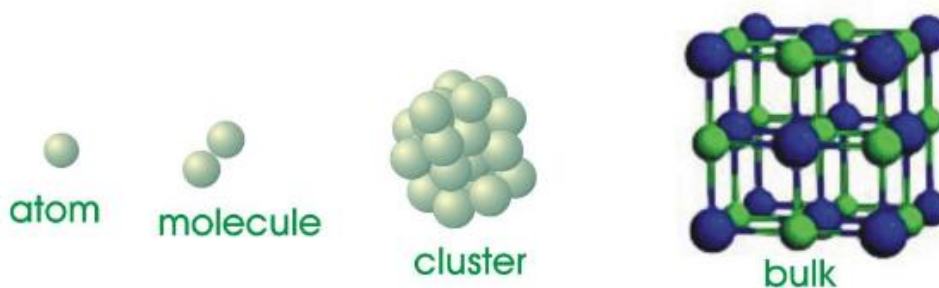
Obr. 1 Evoluce vědy a technologie během posledních let ^[3]

1.2. Odlišnost nanomateriálů od objemových materiálů

Nanočástice se dají klasifikovat jako přechod mezi objemovými materiály a atomy. Zatímco většina mikrostrukturovaných materiálů má podobné vlastnosti jako odpovídající objemové materiály, vlastnosti materiálů, s rozměry spadajícími do skupiny „nano“, se výrazně liší od vlastností atomů či objemových materiálů. Vlastnosti materiálů se mění tak, jak se jejich velikost blíží nanometrům a procento povrchových atomů se stává významným faktorem. ^[12]

Dva významné faktory způsobující odlišné chování nanomateriálů jsou jednak jejich povrchové účinky a také kvantové účinky (vykazují nespojitě chování díky účinkům kvantového omezení v materiálech s delokalizovanými atomy, to připouští, aby se do potenciálové jámy umístil jen celočíselný počet půlvln (quantum confinement = kvantové „uvěznění“)). Tyto faktory ovlivňují jejich chemickou reaktivitu, jakož i jejich mechanické, magnetické, elektrické i optické vlastnosti. Ve srovnání s mikročásticemi mají nanočástice velmi velký povrch a velké množství částic na jednotku hmotnosti. Vysoký poměr povrchu k objemu nanočástic poskytuje obrovskou hnací sílu pro difúzi, zejména při zvýšených teplotách. Sintrování se může provádět při nižších teplotách a v kratších časech než u větších částic. Teoreticky to neovlivňuje hustotu konečného proudu, ale potíží se nachází v tendenci nanočástic aglomerovat. ^[3]

Například teplota tání částic zlata o velikosti přibližně 2,5 nm je o více než 300 °C nižší než u zlatých destiček (1064 °C). Jako další příklad lze uvést zjištění, že nanočástice dodávají různým každodenním produktům další užitečné vlastnosti. Důkazem je přítomnost TiO₂ v nátěrových povlacích, která způsobuje tzv. „samočistící“ účinek, ale jelikož je nanodispergován, jeho částice nemohou být pozorovány pouhým okem. ZnO₂ je fotostabilní a má vynikající vlastnosti ochrany proti UV záření, tudíž je využíván např. pro přípravu krémů na ochranu proti slunečnímu záření. ^[12]



Obr. 2 Cluster model, rozdíl mezi nanomateriály a klasickým objemovým materiálem ^[21]

1.3. Typy nanomateriálových struktur

V nanokrystalických materiálech jsou elektrony omezeny na oblasti v jednom, dvou či třech směrech, ale relativní rozměr těchto délek musí být srovnatelný s De Broglieho vlnovou délkou. Struktury, které ve všech rozměrech přesahují tuto kritickou hodnotu se označují jako 3D (D = dimension neboli rozměr) a nelze o nich uvažovat jako o nanomateriálech jako takových, ačkoliv disponují vlastnostmi nanomateriálů, ze kterých jsou složeny. Struktury s označením 2D mají jeden rozměr pod kritickou hodnotu, pokud je dimenze ve dvou rozměrech pod touto kritickou hodnotou nesou tyto struktury označení 1D a pokud mají struktury všechny 3 rozměry pod kritickou hodnotu označují se jako 0D.^{[4][5]}

1.3.1. 3D nanostruktury

Jako 3D lze označovat objekty, které nemají celkovou velikost v nanometrickém měřítku, ale vykazují jejich vlastnosti nebo jejich uspořádání sestává ze stavebních prvků z nanokomponentních materiálů. Tyto typy vykazují různé molekulární a objemové vlastnosti. Základní stavební bloky pro 3D nanostruktury jsou: 0D koule, 1D tyče, 2D desky apod.^[4]

1.3.2. 2D nanostruktury

Tyto nanostruktury se vyznačují tím, že dva z jejich rozměrů přesahují třetí rozměr, který nepřesahuje hodnotu 100 nm. 2D nanostruktury se vykazují deskovitými tvary, což zahrnuje: nanofilmy, nanovrstvy a nanopovlaky. Jejich struktura je krystalická či amorfní, vyrábí se z různých chemických kompozic a lze je použít jako jednovrstvé nebo vícevrstvé. Jsou nanášeny na substrát a mohou být jak kovového, tak také keramického nebo polymerního charakteru.^[5]

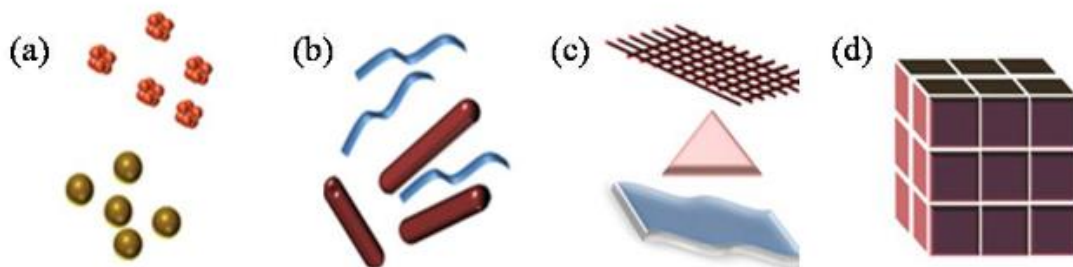
1.3.3. 1D nanostruktury

Do tohoto typu nanostruktur spadají nanotrubičky, nanotyče nebo nanovlákná. Vykazují se tím, že jeden rozměr, ve většině případů délka, několikanásobně přesahuje další dva rozměry, které mají rozměry menší, nežli je 100 nm. Jejich jedinečné vlastnosti spočívají ve schopnosti propagovat prstencové a válcové typy akustických a elektromagnetických vln, což z nich činí jedinečné pro výzkum kvantově rezonančních jevů. To se týká nanočástic a nanotrubic bez

obsahu uhlíku založených na chalcogenidech, dichalkogenidech, sloučenin III – V a II – VI skupiny, oxidů a nitridu boru, které mají nejrozličnější fyzikálně – chemické vlastnosti.^[5]

1.3.4. 0D nanostruktury

Fullereny a atomové shluky jsou nejmenší (0D) nanostruktury nazývané též kvantové tečky, které spíše mají vlastnosti nanomateriálu nežli samotných atomů. Je nutno zmínit, že za fullereny se nepovažují jen sloučeniny C_{60} , ale i velké množství sloučenin C_n . Také sem patří shluky bez přítomnosti atomů uhlíku či sloučenin $Me - C_n$. Díky tomu se na této bázi vyvinuly řady experimentální nanokompozitů, např. diody, tranzistory, zesilovače, solární články aj.^[5]



Obr. 3 Typy nanomateriálových struktur; a) 0D nanostruktury - kvantové tečky; b) 1D nanostruktury – Uhlíkové nanotrubičky; c) 2D nanostruktury – nanopovlaky; d) 3D nanostruktury ^[3]

1.4. Metody příprav nanomateriálů

K přípravě nanostruktur je možné použít mnoho různých způsobů. Nanočástice či nanotrubičky mohou být syntetizovány uměle pro různé specifické materiály. Mohou být také uspořádány do určitých seskupení pomocí určitých metod založených na rovnovážné nebo téměř rovnovážné termodynamice, tím pádem konečný materiál může být použit na specifickou aplikaci. V základním principu se rozdělují na Top-down a Bottom-up metody.

1.4.1. Top-down

Top-down technika dosahuje nanorozměrů převážně fyzikální cestou. Z technického hlediska znamená metoda Top-down zmenšování tvaru a velikosti ze sypkého materiálu, aby se vytvořily menší struktury dle potřeby.

Mechanické mletí

Mechanické mletí je nejvíce typickým příkladem aplikace metody Top-Down pro syntézu nanomateriálů. Materiál není připraven shlukováním částic nýbrž rozkladem hrubších zrnitých struktur důsledkem silné plastické deformace. Velikou výhodou je možnost snadného zvyšování objemových množství materiálu. Bohužel jsou tu i jisté významné nevýhody, jako možná kontaminace opotřebovaným materiálem z mlecích zařízení nebo atmosféry, velká energetická náročnost nebo to, že tímto způsobem se docílí vzniku pouze amorfních nanočástic.^[3]

Litografie

Litografie je další z běžných technik. Využívá se u ní elektronového svazku vychylovaného soustavou čoček, což je tzv. elektronová litografie či fotolitografie u níž je zdroj světla, které svítí přes předem připravenou masku. Elektronová litografie je velice nákladná a její doba k vytvoření struktury je velice dlouhá, tudíž se využívá převážně pro tvorbu masek. U litografie se vrstva např. křemíku pokryje vrstvou tzv. rezistu, který je následně ozářen pomocí UV záření či elektronovým svazkem a díky tomu dojde ke změně ve struktuře. Následně se rezist odstraní pomocí pozitivního (ozářená část se rozpouští rychleji) či negativního (neozářená část ...) leptání. Nechráněný materiál se následně odleptá, čímž se docílí vzniku daného elektrického obvodu.^{[8] [9]}

Laserová ablace

Princip této metody je založen na expozici materiálu (ponořeného v rozpouštědle) silným laserovým paprskem (o vlnové délce VIS až IR) v rámci femtosekund až nanosekund. Při vystavení působení laseru dojde k odpaření malého množství materiálu, který následně kondenzuje v přítomném rozpouštědle jako nanočástice. Výhodou této metody je možnost přípravy nanočástic o určité velikosti pomocí regulace vlnové délky, doby osvitů či intenzity záření. Tímto způsobem se připravují zejména nanočástice slitin kovů či kovů samotných.^[3]

1.4.2. Bottom-up

Metoda Bottom-up pracuje se sestavou jednotek základní hmoty k vytvoření větších jednotek o dobré kvalitě. Zaměřuje se výhradně na vývoj materiálů ve formě částic, molekul, krystalů filmů apod.

CVD

Metoda CVD je využívána pro výrobu 2D a 1D nanostruktur. Jako 2D struktury jsou vyráběny materiály ve formě nanofilmů a 1D struktury vyráběné touto metodou jsou převážně uhlíkové nanotrubičky. Proces CVD využívá uhlovodíky jako zdroje uhlíku, včetně methanu, oxidu uhelnatého a acetyleny. Uhlovodíky proudí skrz křemennou trubku v peci při vysoké teplotě okolo 720 °C. Při vysokých teplotách se uhlovodíky rozkládají, čímž se získávají molekuly čistého uhlíku. Následně se získaný uhlík rozptýlí směrem k substrátu, který se zahřeje a pokryje katalyzátorem (obvykle přechodným kovem jako Ni, Fe nebo Co), kde se naváže. Výhodou je nižší teplotní rozsah, vysoká teplota a možnost rozšíření procesu.^[7]

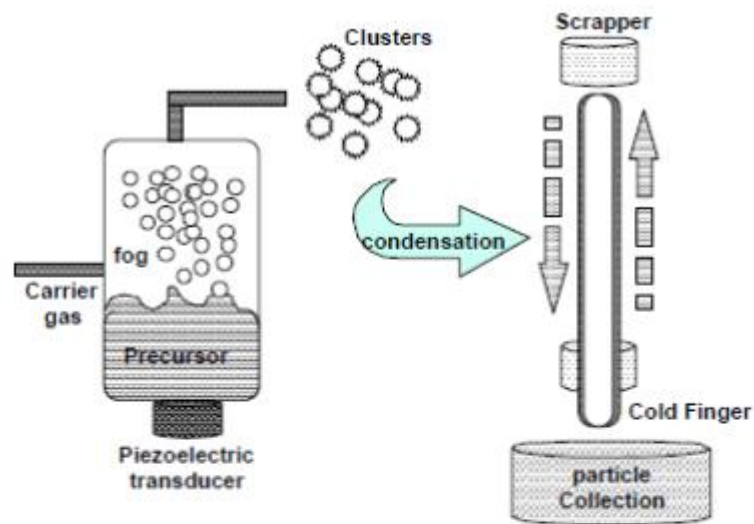
Sol – gel proces

Proces sol-gel zahrnuje vývoj anorganických sítí prostřednictvím koloidní suspenze (sol) a gelování solu za vzniku sítě v nekontinuální kapalně fázi (gelu). Prekurzory pro syntézu těchto koloidů jsou obvykle skládány z kovového nebo metaloidního prvku obklopeného různými ligandy. Výchozí materiál se zpracovává za vzniku dispergovaného oxidu a tvoří sol v kontaktu s vodou či zředěnou kyselinou. Odstranění kapaliny ze solu vede ke gelu a přechod sol/gel zajišťuje velikost a tvar částic.^[3]

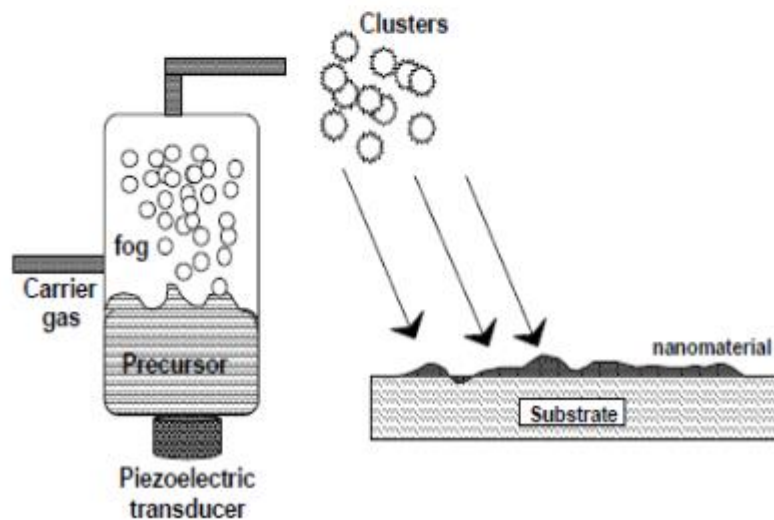
Atomová nebo molekulová kondenzace

Tato metoda se používá hlavně pro nanočástice obsahující kov. Materiál je zahřát ve vakuu za vzniku proudu odpařeného a rozprašovaného materiálu, který je směřován do komory

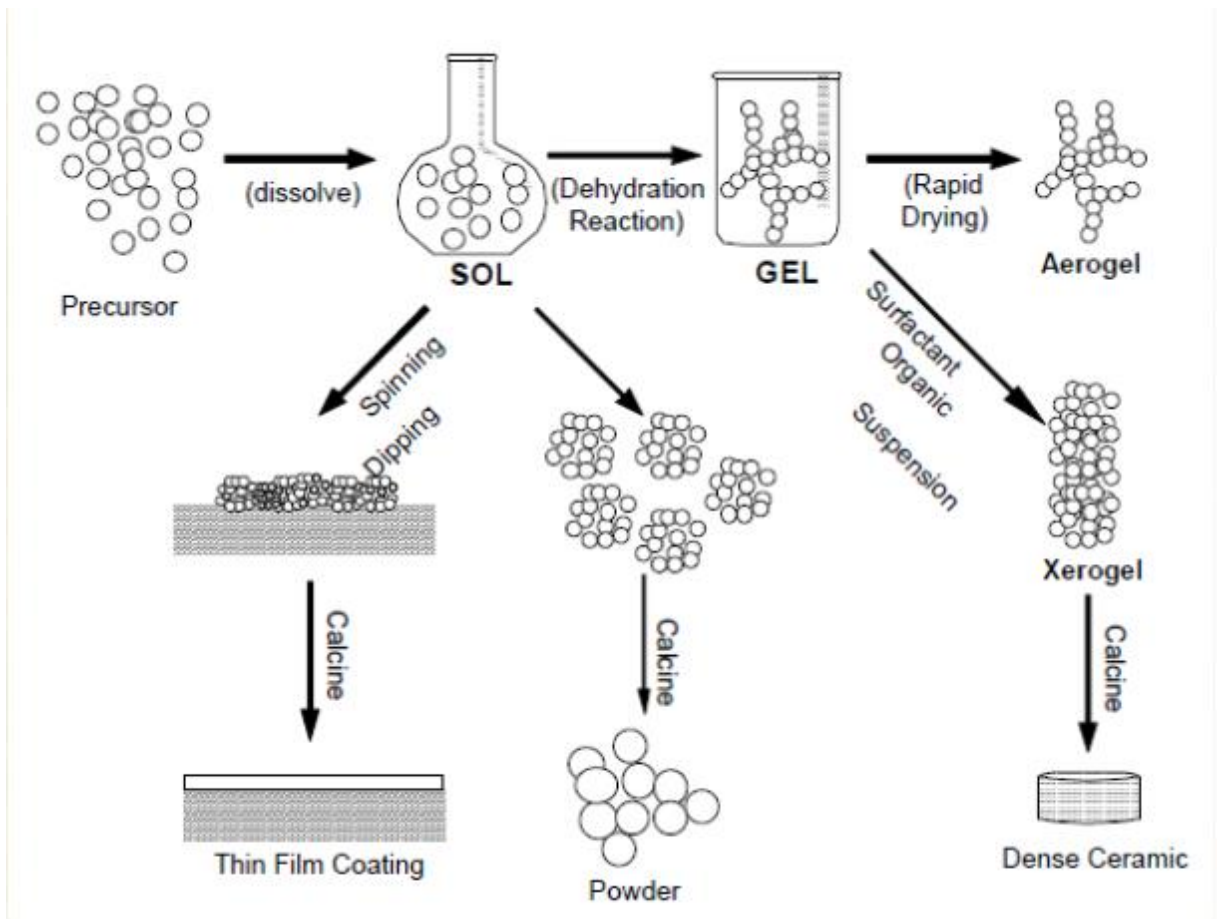
obsahující atmosféru reaktivního či inertního plynu. Rychlé chlazení atomů v důsledku jejich kolize s molekulami plynu vede ke kondenzaci a tvorbě nanočástic. Jestliže se používá kyslík jakožto reaktivní plyn, produkují se nanočástice oxidů kovů.^[6]



(1)



Obr. 4 Schéma přípravy kvantových teček a nanofilmů pomocí metody CVD ^[3]



Obr. 5 Schéma výroby kvantových teček pomocí Sol – Gel procesu^[3]

1.5. Možné syntézy kvantových teček

Mikrovlnný ohřev (Microwave assisted heating)

Mikrovlnný ohřev je znám už od čtyřicátých let minulého století a je široce používán v potravinářské chemii. Mikrovlny jsou elektromagnetické vlny obsahující komponenty elektrického a magnetického pole. Je známo, že interakce dielektrických materiálu, kapalin nebo pevných látek vede k tzv. dielektrickému ohřevu. Elektrické dipóly přítomné v těchto materiálech reagují na aplikované elektrické pole. Požadované účinky mikrovlnného záření zahrnují termální i netermální účinky. Mikrovlnná syntéza je poměrně, jednoduchá a účinná v oblastech energií, je hojně využívána v oblastech přípravy anorganických komplexů a oxidů, radiofarmak, plazmové chemie a analytické chemie.^[14]

Poměrně nedávno došlo k používání ozařování pomocí mikrovln k syntéze nanočástic. Ve srovnání s běžnými metodami ohřevu poskytuje mikrovlnný ohřev rychlejší a stálejší prostředí a homogenní ohřev. Proces mikrovlnného ohřívání má výhodu v krátkém reakčním čase, vyšší účinnosti a schopnosti indukovat tvorbu nanočástic s malými velikostmi, úzkým rozmezím velikostí a vysokou čistotou. Využívá se v chemické syntéze různých kovových chalkogenidů.^[14]

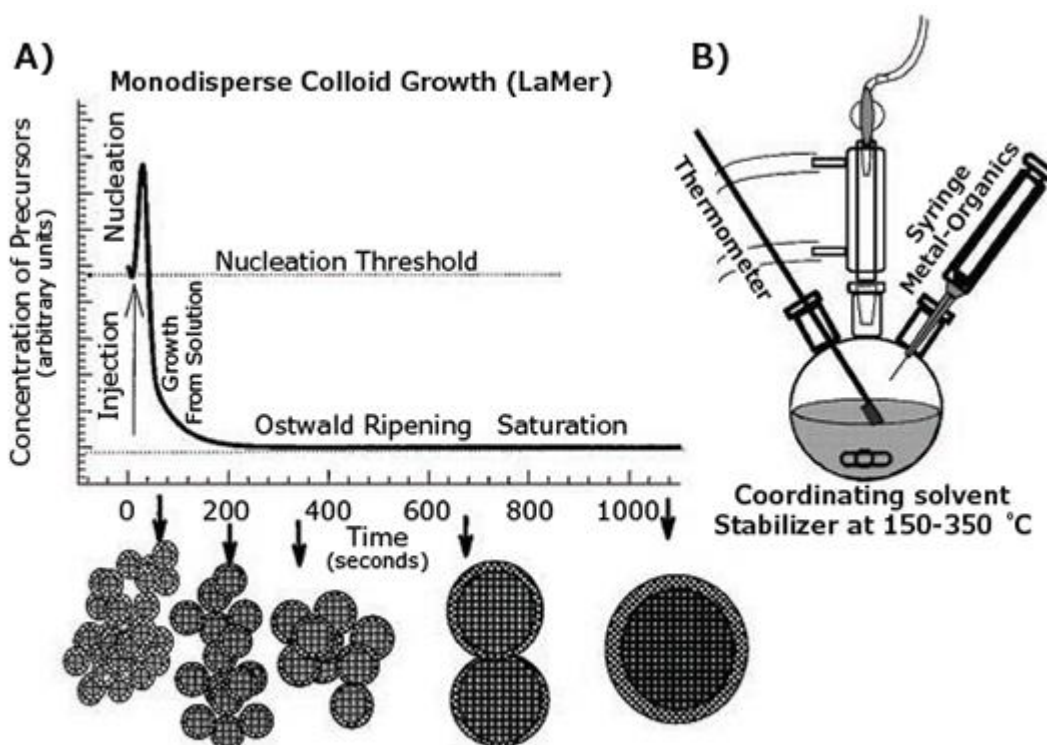
Sonoelektrochemická syntéza

Sonochemická metoda je již delší dobu využívána v chemické oblasti. Už v roce 1934 bylo zjištěno, že pomocí ultrazvukového ozařování se může zvýšit rychlost elektrolytického štěpení vody. Účinky ozáření ultrazvukovými vlnami na chemické reakce jsou způsobeny velmi vysokými teplotami a tlaky, které se vyvíjejí uvnitř a okolo kolabujících bublin. Mezitím bylo prokázáno, že elektrodopozice je jednoduchá a levná metoda s mnoha výhodami při přípravě různých materiálů se speciálními vlastnostmi. Proces elektrodopozice lze jednodušeji řídit a příslušné reakce jsou blíže k rovnováze než u mnoha metod plynové fáze. Pouze nedávno však byly zjištěny potenciální přínosy kombinace při přípravě nanomateriálů. Výhody sonoelektrochemické metody zahrnují zrychlení přenosu hmoty, odplynění povrchu elektrody, čištění a zvýšené reakční rychlost. Obecně řečeno, sonoelektrochemická metoda tvorby nanočásticových prášků se provádí aplikováním pulzu elektrického proudu k nukleaci elektrodopozice následované výbojem ultrazvukových vibrací, které odeberou nově vzniklé nanočástice z povrchu sonické sondy neboli katody. Nastavením různých parametrů

elektrodepozice a ultrazvuku lze snadno realizovat výslednou velikost a morfologii nanočástic.^[13]

Hot Injection metoda

Přestože existují způsoby, jak syntetizovat QDs při laboratorní teplotě a ve vodném roztoku, hot – injection metoda zahrnuje přidání studeného prekurzoru (cca 25 °C) k organickému prekurzoru horkého kovu (typická teplota je > 200 °C), což umožňuje separaci procesů nukleace a shlukování. Díky tomu jsou získány téměř monodisperzní produkty s vysokou krystalinitou. Nicméně, zejména během první minuty, je růst částic velice rychlý a velice rychle se mění optické vlastnosti daných nanočástic. To je problém, zejména pokud jde o čas odběru vzorků a vzorkovací frekvenci, obzvlášť pokud jde o získání několika velikostí částic s různými mezery zakázaného pásma. Proto tato metoda vyžaduje vysoce kvalifikované experimentální pracovníky v důsledku vysokých teplot, výrazných teplotních gradientů, citlivosti syntézy na nejmenší změny v koncentracích reaktantů, rychlá kinetika, vysoká čistota a dodatečná potřeba vyloučení kyslíku a vlhkosti.^[15]



Obr. 6 Grafický průběh reakce a schéma aparatury potřebné pro syntézu kvantových teček metodou Hot Injection.^[22]

1.6. Měřicí techniky

1.6.1. Absorpční spektroskopie

Absorpční spektroskopie je spektroskopická technika, která měří absorpci záření jako funkci frekvence nebo vlnové délky v důsledku interakce se vzorkem. Vzorek absorbuje energii (fotony) z radiačního pole. Intenzita absorpce kolísá v závislosti na frekvenci a tato odchylka je absorpční spektrum. Absorpční spektroskopie se provádí přes elektromagnetické spektrum.^[20]

Absorpční spektroskopie se používá jako analytický chemický nástroj k určení přítomnosti určité látky ve vzorku a v mnoha případech kvantifikuje množství této látky. Infračervené a ultrafialově viditelné spektroskopy jsou obzvláště běžné v analytických aplikacích. Absorpční spektroskopie se také používá ve studiích molekulární a atomové fyziky, astronomické spektroskopie a dálkového snímání.^[20]

1.6.2. Fotoluminescenční spektroskopie

Fotoluminescenční spektroskopie je bezkontaktní, nedestruktivní metoda pro zkoumání elektronové struktury materiálů. Intenzita a spektrální obsah emitované fotoluminiscence je přímým měřítkem různých důležitých vlastností materiálu, včetně stanovení velikosti zakázaného pásma, úrovní nečistot, detekce defektů a mechanismů rekombinace.^[19]

Světlo je nasměrováno na vzorek, kde je absorbováno a přenáší přebytečnou energii do materiálu v procesu foto-excitace. Foto-excitace způsobuje, že se elektrony v materiálu přesunou do excitovaných stavů. Tyto elektrony se vrací do rovnovážných stavů radiačním procesem (emise světla) nebo neradiačním procesem.^[19]

1.6.3. EDS

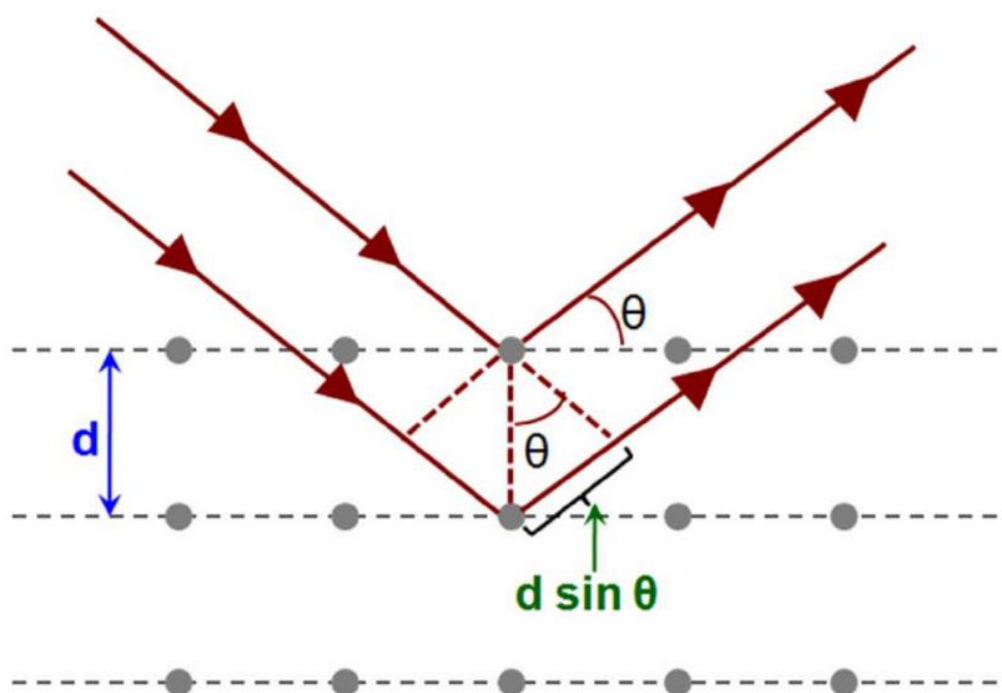
Energetická disperzní rentgenová spektroskopie (EDS) je povrchová chemická mikroanalýza používaná ve spojení se snímací elektronovou mikroskopií (SEM). Technika EDS detekuje rentgenové záření emitované ze vzorku během jeho bombardování svazkem elektronů. Z hodnot energií emitovaného záření lze usuzovat na elementární složení analyzovaného vzorku. Každý prvek má své charakteristické vlnové délky emise, což je dáno

specifickými hodnotami rozdílu energetických hladin, mezi kterými dochází k přeskokům elektronů z vyšších hladin na nižší. Z těch byl vyražen vlastní elektron daného atomu dopadajícím intenzivním svazkem elektronů zdroje.^[18]

1.6.4. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

K charakterizaci látek se v případě XRD využívá rentgenové záření. Jedná se o elektromagnetické záření, jehož vlnová délka se nachází mezi gama a UV zářením a jeho vlnová délka je srovnatelná s rozměry atomů. Obecně se elektromagnetické záření vyznačuje dualistickým charakterem, což znamená, že disponuje vlnovými i korpuskulárními vlastnostmi. Projevem vlnového charakteru rentgenového záření je difrakce na krystalických rovinách.^[11]

Pokud dojde k vzájemné interakci rentgenového záření s krystalickou strukturou daného vzorku, získá se difrakční obrazec. Rozmístění daných atomů v krystalu není náhodné, ale seskupují se do pravidelné prostorové sítě neboli krystalové mřížky. Krystalové mřížky jsou seskládány z paralelně orientovaných rovin, jejichž vzdálenost a rozložení atomů je specifické pro daný typ krystalu.^[25]



Obr. 7 Znázornění difrakce rentgenového záření na rovinách krystalu.^[23]

Atomy lze považovat za bodové zdroje rozptýleného záření, které se šíří všemi směry v kulových vlnoplochách. Interferencí se záření zesiluje pouze v některých směrech. Pro monochromatické záření o vlnové délce λ dopadajícím pod úhlem θ , nastane konstruktivní

interference tehdy, pokud se uražená vzdálenost paprsků odražených od následujících rovin, liší o celý násobek vlnové délky použitého záření. Tuto skutečnost popisuje Braggova rovnice^[25]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

kde n je vždy celá číslovka, λ je vlnová délka udávána v angströmech, d je vzdálenost mezi rovinami a θ je difrakční úhel ve stupních. Výsledný difraktogram se získá vynesemím intenzity difrakce (píky) proti úhlové pozici. Pomocí rentgenové difrakce je možné získat fyzikální a strukturní informace o daném vzorku. Difrakce se využívá převážně v oblasti identifikace krystalického materiálu a jeho fázového složení.

1.7. Možné aplikace nanočástic

V posledních letech začala výroba nanomateriálů tvořit významnou část výrobního průmyslu z důvodu toho, že jejich vlastnosti jsou zcela odlišné od vlastností klasických objemových materiálů téhož složení. Jako jedny z nejdůležitějších a průmyslově nejvíce produkovaných jsou nekovové anorganické materiály, do kterých spadá např. oxid titaničitý, oxid hlinitý či oxid křemičitý, kovové nanočástice, z nichž lze uvést např. nanozlato či nanostříbro, nebo uhlíkové nanomateriály jako jsou uhlíkové nanotrubičky, fullereny nebo uhlíková čerň.^[17]

Kovové nanočástice

Díky svým jedinečným chemickým a fyzikálním vlastnostem jsou různé druhy kovových nanočástic využívány v širokém spektru aplikací jako příklad uveďme zpracování zemního plynu a ropy, a to od průzkumu jejich ložisek až po jejich zpracování. Používají se přitom jak neušlechtilé, tak ušlechtilé kovové nanočástice a to např. jako katalyzátory v procesech související se zpracováním ropy (hydrokrakování, aquathermolýza, hydrosulfurizace, katalytické reformování...). Je to způsobeno zejména tím, že tyto nanočástice mají velký poměr povrchu k objemu ve srovnání s klasickými objemnými kovy, což významně zlepšuje jejich selektivitu a katalytickou aktivitu. V závislosti na typu kovu, oxidačních stavech, tvaru, funkcích a jiných vlastnostech mohou být syntetizovány fyzikálními či chemickými postupy.^[16]

Obecně existují 4 nejběžnější metody syntézy kovových nanočástic: Redukce prekurzorů kovových solí, chemická depozice kovových par, elektrochemická syntéza a redukce organických ligandů v organokovových prekurzorech. Z těchto metod je nejjednodušší metoda redukce kovových solí a je zároveň i jedna z nejběžnějších metod pro výrobu kovových nanočástic.^[16]

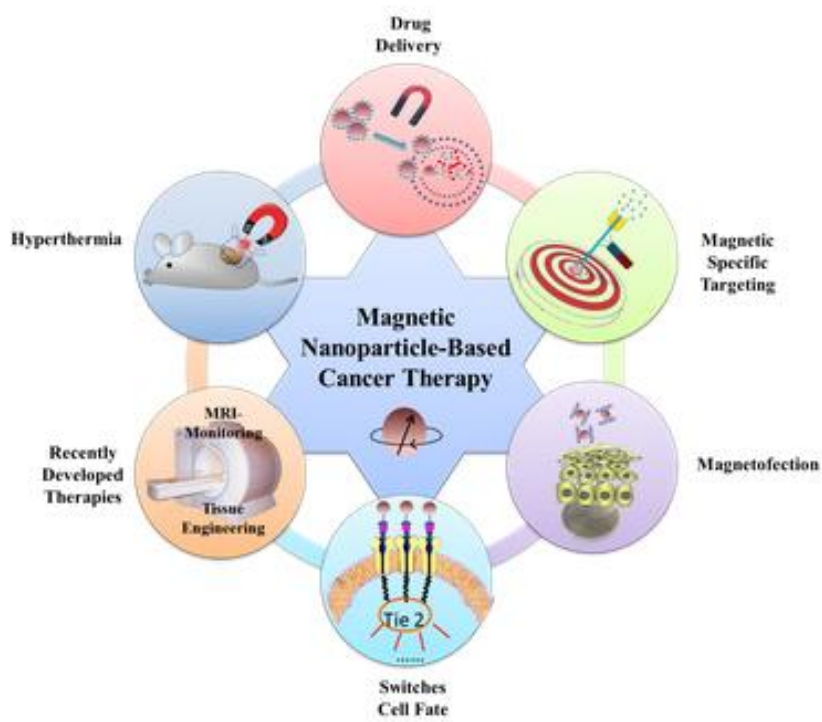
Magnetické nanočástice

Jedny z dalších nanočástic s unikátními vlastnostmi jsou magnetické nanočástice. Obecně platí, že magnetické nanočástice jsou obvykle syntetizovány z magnetických prvků, jako je Co, Fe či Ni a, nebo z jejich oxidů jako je kobaltový ferit (Fe_2CoO_4), magnetit (Fe_3O_4) a oxid chromitý (Cr_2O_3). V současné době je pro tuto třídu nanočástic uváděno široké spektrum aplikací jako jsou magnetické vektory a sondy pro bioseparaci, biosenzory, chemické katalyzátory, magnetické zobrazování rakoviny či Alzheimerovy nemoci a využívá se i v široké škále procesů zpracování ropy. Jedním z nejzajímavějších rysů těchto materiálů je závislost

jejich magnetických vlastností na jejich velikosti. K tomu dochází díky srovnatelné velikosti nanočástic a jejich magnetických domén, která umožňuje existenci dvou důležitých typů magnetických vlastností (ferromagnetismus a superparamagnetismus) v jedné částici.^[16]

Biomolekulová konjugace

Povrchová modifikace nanomateriálů pomocí biomolekuly se velmi často provádí za účelem získání specifických vlastností a aplikací v oblasti biomedicíny, jako je např. umožnění jejich použití jako biosenzorů, snížení toxicity, intracelulární aplikace a diagnostika onemocnění. Připojení biomolekulových ligandů může být dosaženo pomocí kovalentních vazeb nebo nekovalentní interakcí (Van der Waalsovi síly nebo elektrostatická interakce). Jako modifikátory nanočástic jsou využívány různé typy biomolekul, jako jsou bílkoviny, vitamíny (B, C, D a K), aminokyseliny a lipidy. Nedávné studie též ukázaly, že sekundární metabolity, extrahované z přírodních produktů, mohou být také použity pro povrchovou modifikaci nanočástic.^[16]



Obr. 8 Zobrazení možného využití nanočástic v medicíně a bioaplikacích. ^[24]

2. Experimentální část

2.1. Použité chemikálie

Oxid kadmennatý	CdO	99,99 %	Sigma-Aldrich
Síra (prášek)	S	99,99 %	Sigma-Aldrich
Selen (prášek)	Se	99,99 %	Sigma-Aldrich
Triocetylfosfin	TOP	97 %	Sigma-Aldrich
1 - oktadecen	ODE	90 %	Sigma-Aldrich
Kyselina olejová	OA	90 %	Sigma-Aldrich
Chloroform	CHCl ₃	čistý	Fischer Scientific
Methanol	CH ₃ OH	čistý	Fischer Scientific
Aceton	C ₃ H ₆ O	čistý	Fischer Scientific

2.2. Příprava prekurzorů

Příprava prekurzoru S – TOP/ODE

Pro přípravu prekurzoru S – TOP/ODE bylo použito 0,642 g práškové síry, dále 10 ml TOP a 10 ml ODE. Síra, TOP a ODE byly vloženy do 100 ml baňky a míchány při 50 – 60 °C do té doby, nežli došlo k rozpuštění veškeré síry. Po dokončení reakce byl roztok prekurzoru S – TOP/ODE přelit do zásobní lahvičky.

Příprava prekurzoru Se – TOP/ODE

Pro přípravu prekurzoru Se – TOP/ODE bylo použito 1,582 g práškového selenu, 10 ml TOP a 10 ml ODE. Práškový selen, TOP a ODE byly vloženy do 100 ml baňky a míchány při 100 °C do té doby, nežli došlo k veškerému rozpuštění selenu. Po celkovém rozpuštění selenu a dokončení reakce byl roztok prekurzoru Se – TOP/ODE přelit do zásobní lahvičky.

2.3. Použité analytické metody

Měření UV-VIS spekter

Měření absorbance bylo provedeno pomocí UV-VIS-NIR spektrometru UV3600 (firma Shimadzu) ve spektrální oblasti od 200 nm do 700 nm. Před vlastním měřením bylo nutno provést korekci tzv. „základní čáry“ (Base line). Tato korekce se opakovala po každém pátém měření.

Měření fotoluminescence

Spektrofotometrické měření probíhalo na spektrofluorometru QuantaMaster (firma Photon Technology International). Vlnová délka excitačního paprsku byla nastavena na 375 nm. Detekce emisního záření byla zaznamenávána v oblasti od 390 nm do 690 nm. Standardní nastavení štěrbin bylo 2 nm. Pro velmi silnou fotoluminiscenci bylo nutno použít nastavení 1 nm štěrbin, a naopak pro velmi slabou fotoluminiscenci byla použita až 5 nm štěrbina.

Rentgenová difrakce

Struktura vzorků byla měřena pomocí práškového rentgenového difraktometru PANalytical EMPYREAN (ALMELO, Nizozemsko) s Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Data byla získána v rozmezí 2θ při $20 - 70^\circ$ s posunem o $0,05^\circ$.

EDS a STEM analýzy

Složení syntetizovaných QDs bylo zjištěno pomocí rentgenové mikroanalýzy energetické disperze na skenovacím elektronovém mikroskopu LYRA 3 (TESCAN, Česká Republika) vybavené analyzátozem EDS Aztec X-max 20 (Oxford Instruments) při akceleračním napětí 20 kV.

Měření STEM připravených nanokrystalů bylo provedeno na stejném zařízení při akceleračním napětí 30 kV a vzorek byl nanesen na Cu mřížku 3 nm uhlíkových membrán.

3. Výsledky

Bylo provedeno celkem 5 syntéz kvantových teček o složení $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ při různých teplotách, a to v teplotním rozmezí $220\text{ }^{\circ}\text{C} - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ s posuvem teploty vždy o $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Struktura, velikost připravených QD a jejich optické vlastnosti byly studovány metodami UV-VIS, EDS, XRD, STEM a luminiscenční spektroskopie.

3.1. Vlastní syntéza kvantových teček

Pro syntézu QDs $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ byla použita metoda Hot Injection a bylo použito $0,257\text{g}$ CdO, $1,91\text{ ml}$ OA, 5 ml ODE, $1,6\text{ ml}$ prekurzoru S – TOP/ODE a $0,4\text{ ml}$ prekurzoru Se – TOP/ODE. Daná množství CdO, OA a ODE byla vložena do Schlenkovy baňky a směs zahřata na požadovanou teplotu reakce $220 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na začátku procesu zahřívání na zvolenou teplotu byla na aparaturu připojena vakuová pumpa. Po odstranění veškerého vzduchu a vzdušné vlhkosti byla pumpa odpojena od nádoby a zároveň s tím byla baňka napojena na přívod Ar a celý další proces probíhal pod ochrannou atmosférou. Po dosažení zvolené teploty a rozpuštění veškerého CdO byly do horkého roztoku vstříknuty prekurzory S – TOP/ODE a Se – TOP/ODE v časovém rozmezí maximálně 5 vteřin. Okamžik vstříknutí prekurzorů byl brán jako počáteční čas pro odběr vzorků v daných časových intervalech. Při teplotách $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla celková doba syntézy 3600 sekund , u syntézy při $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla reakční doba 2400 sekund , při $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla reakční doba 1200 sekund a reakční doba syntézy při $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla 600 sekund . Uvedené doby syntéz byly dostatečné k dosažení konečné formy kvantových teček $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ při daných teplotách. Z reakční směsi byly vzorky odebírány v časech $10, 20, 60, 120, 300, 600$, (případně u nižších teplot i v časech $1200, 2400$ a 3600) vteřin v množství $35\text{ }\mu\text{l}$ do vialky a rozpuštěny v CHCl_3 . Takto připravené vzorky byly následně použity pro měření absorbance a fotoluminiscence.

Takto syntetizované QDs při teplotách v rozmezí $220 - 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ byly získány rovnou v práškové formě. QD syntetizované při teplotě $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ byly v podobě gelu a prášková forma byla získána teprve po následném vystavení vzorku působení ultrazvukového vlnění.

3.2. Čistění syntetizovaných kvantových teček

Po dokončení reakcí při jednotlivých teplotách byly syntetizované $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ QDs rozpuštěny v CHCl_3 a převedeny ze Schlenkovy baňky do kádinky, kde k nim bylo přidáno

přiměřené množství methanolu s acetonem v takovém poměru, aby došlo k viditelnému vyloučení koloidní práškovité formy. Následně byly produkty zbaveny kapaliny pomocí odstředování. Roztoky i s koloidní formou produktu byly odpipetovány do vialek a odstředovány po dobu 6 minut při rychlosti 10 000 otáček za minutu. Po odstředění tuhé fáze od kapaliny byly produkty podrobeny čistící metodě. Čištění se provádělo tak, že odstředěné produkty byly rozpuštěny v CHCl_3 a následně zredukovány do 4 vialek. Do vialek s rozpuštěnými produkty byla nalita směs methanolu s acetonem, čímž došlo k opětovnému vyloučení koloidní práškovité formy produktů. Ty byly následně odstředěny na odstředivce při stejných podmínkách jako při separaci. Tento proces byl třikrát opakován, aby se dosáhlo vysoké čistoty produktů. Po dokončení čistícího procesu byly vialky s produkty vloženy do exsikátoru, ke kterému byla připojena vakuová pumpa, a zde byly ponechány až do jejich úplného vysušení. Jakmile byly produkty suché, byly převedeny do jediné vialky a náležitě označen včetně teploty vlastní syntézy.

3.3. Složení, struktura a vlastností syntetizovaných QDs

Průběh syntéz byl sledován pomocí absorpční a fotoluminiscenční analýzy, výsledky jsou shrnuty na Obr. 9 až Obr. 23. Absorpční analýza potvrdila existenci pozorovatelného maxima u všech syntéz již 10 s po přidání prekurzorů S – TOP/ODE a Se – TOP/ODE, tj. již po takto krátké době byly v reakční směsi přítomné nanokrystaly $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$. Z absorpčních i fotoluminiscenčních spekter pořízených během syntéz je rovněž patrné, že prudký nárůst nanokrystalů nastává zejména v prvních 300 sekundách syntézy projevující se výrazným posunem absorpční hrany k delším vlnovým délkám (Obr. 11, Obr. 14, Obr. 17, Obr. 20, Obr. 23) spojeným s posunem maxima luminiscence rovněž k delším vlnovým délkám (Obr. 10, Obr. 13, Obr. 16, Obr. 19, Obr. 22). U kvantových teček $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ syntetizovaných při 280 °C a 300 °C byla měřením fotoluminiscence během syntézy pozorována „anomálie“, která spočívá v existenci 2 maxim na spektrální závislosti fotoluminiscence kvantových teček s měnící se dobou syntézy. Konkrétně v našem případě bylo pozorováno maximum fotoluminiscence u vzorků odebraných po 10 s a 120 s od započetí syntézy (Obr. 18 a Obr. 21, křivky 1 a 4). Tato „anomálie“ je způsobena jevem zvaným „Ostwaldovo zrání“ (Ostwald ripening). Tento jev způsobuje prvotně tvorbu malých nanokrystalů, které se následně znovu rozkládají a zároveň dochází k opětovnému vzniku tentokrát již větších nanokrystalů, což má za následek posun maxima vlnové délky luminiscence.

Po ukončení syntéz bylo provedeno čištění vzniklých nanokrystalů. EDS analýza (Tabulka 1) potvrdila, že syntetizované QDs při různých teplotách mají velice blízká složení odpovídající teoretickému, tj. $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$. Z XRD měření vyplývá, že QDs syntetizované při teplotě 220 °C krystalizovaly v kubické soustavě, ostatní v hexagonální s malým obsahem QDs s kubickou strukturou (Obr. 24). XRD analýza dále prokázala, že QDs s kubickou strukturou (syntetizované při 220 °C) měly výrazně menší průměr, střední hodnota byla 2,13 nm. Hexagonální QDs syntetizované při teplotě 240 °C měly střední hodnotu průměru 6,20 nm, QD syntetizované při vyšších teplotách měly střední hodnotu velikosti kolem 7 nm (Obr. 26). Průměry byly vypočteny na základě odečtu pološířky jednotlivých piků v XRD spektru. Na Obr. 25 jsou jako příklad uvedeny hodnoty průměrů QDs stanovených z pološířek jednotlivých piků a hodnota uvedená pro tuto teplotu v Obr. 25 (6,20 nm) byla získána jako aritmetický průměr těchto hodnot. Průměry QDs syntetizovaných při různých teplotách byly nezávisle potvrzeny i měření STEM. Tyto výsledky jsou v dobré shodě s měření STEM (Obr. 27 až Obr. 31). Toto měření prokázalo, že s rostoucí teplotou syntézy roste stupeň aglomerace QDs do vyšších celků.

QDs v práškové podobě byly následně použity pro přípravu různě koncentrovaných roztoků v CHCl_3 a byl studován vliv koncentrace roztoku na jeho intenzitu luminiscence a hodnotu Stokesova posunu v koncentračním rozmezí 0 - 0,28 %. Z výsledků vyplývá, že nezávisle na teplotě syntézy vykazují QDs nejvyšší intenzitu luminiscence v roztocích o koncentraci 0,014 % (Obr. 32). Při vyšších koncentracích pak intenzita luminiscence prudce klesá (viz Obr. 32). Z porovnání hodnot maximální intenzity luminiscence 0,014 % ních roztoků (Obr. 33) vyplývá, že se zvyšující se teplotou syntézy se snižuje tato hodnota. U vzorku syntetizovaného při 220 °C (vyznačující se výrazně vyšší luminiscencí) je vedle teploty syntézy významným faktorem i jiná strukturní modifikace. S rostoucí teplotou syntézy QDs klesá sice intenzita vlastní luminiscence, ale výrazně se zvyšuje hodnota Stokesova posunu (Obr. 34, Obr. 35, Tabulka 1). Nejvyšší hodnotou disponovaly QDs syntetizované při teplotě 280 °C, kde posun činil 92 nm. Mírně nižší hodnota Stokesova posunu u vzorku syntetizovaného při 300 °C ($\Delta\lambda = 77$ nm) může být působena tím, že pro přípravu různě koncentrovaných roztoků tohoto vzorku byla použita gelovitá forma QDs. Prášková forma získaná působením ultrazvuku byla použita pouze pro XRD analýzu.

Z uvedeného vyplývá, že použitý postup Hot Injection syntézy je vhodný pro přípravu $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ QDs emitujících luminiscenční záření v oblasti od 540 nm do 580 nm, tj. emitující zelené, resp. žluté záření. Příklady jsou uvedeny na Obr. 36 a Obr. 37.

4. Závěr

V rámci bakalářské práce byly syntetizovány QDs o složení $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ při teplotách 220, 240, 260, 280 a 300 °C. Byl studován vliv teploty syntézy na strukturu a optické vlastnosti připraveného $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$. Pro syntézy byla použita metoda Hot Injection. Do reakční směsi CdO, kyselina olejová a 1-oktadecen byly za horka nastříknuty prekurzory S (Trioctylfosfin/1-oktadecen) a Se (Trioctylfosfin/1-oktadecen). V předem zvolených časech byly z reakční směsi odebírány vzorky, které byly následně použity pro měření absorpance a fotoluminiscence a z jejich průběhu usuzováno na průběh tvorby QDs. Získané QDs byly čištěny třikrát opakovaným postupem rozpuštění QDs v CHCl_3 - přídavek směsi aceton-metanol – odstředění a závěrečné vysušení. Takto vyčištěné QDs byly získány ve formě stabilního prášku.

Měření luminiscenčních spekter prokázalo, že všechny použité teploty jsou v zásadě vhodné pro syntézu $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ QDs, neboť všechny vykazovaly luminiscenci lišící se hodnotou polohy luminiscenčního maxima. XRD prokázalo, že QDs syntetizované při 220 °C měly kubickou strukturu a jejich střední hodnota průměru byla 2,13 nm. QDs syntetizované při vyšších teplotách měly hexagonální strukturu s malým obsahem QDs s kubickou strukturou. Vyšší teplota syntézy zapříčinila nárůst střední hodnoty velikosti QDs, konkrétně 6,20 nm pro syntézu při 240 °C a cca 7 nm pro syntézy při vyšších teplotách. Nárůst průměru QDs byl též prokázán metodou STEM.

V dalším kroku byl studován vliv koncentrace QDs v roztoku CHCl_3 na jeho intenzitu luminiscence a hodnotu Stokesova posunu v koncentračním rozmezí 0 - 0,28 %. Nezávisle na teplotě syntézy vykazují QDs nejvyšší intenzitu luminiscence v roztocích o koncentraci 0,014 %. V případě kubické formy QDs $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ (syntéza při 220 °C) dosahovala luminiscence hodnoty až cca $3,4 \cdot 10^7$. S rostoucí teplotou syntézy QDs klesá intenzita vlastní luminiscence, ale výrazně se zvyšuje hodnota Stokesova posunu. QDs syntetizované při teplotě 280 °C vykazovaly Stokesův posun 92 nm.

Na závěr lze říci, že všechny námi zvolené teploty lze použít pro syntézu kvantových teček o složení $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$. Změnou teploty při syntéze v námi zvoleném rozsahu teplot 220 – 300 °C, lze změnit krystalovou strukturu QDs, jejich velikost a tím i polohu maxima luminiscence, která se s rostoucí teplotou posouvá k vyšším vlnovým délkám. Lze tak získat QDs emitující luminiscenční záření v oblasti od 540 nm do 580 nm (zelená a žlutá emise) s vysokou intenzitou, a to jak v podobě prášků, tak roztoků v CHCl_3 . Nejvyšší intenzitu

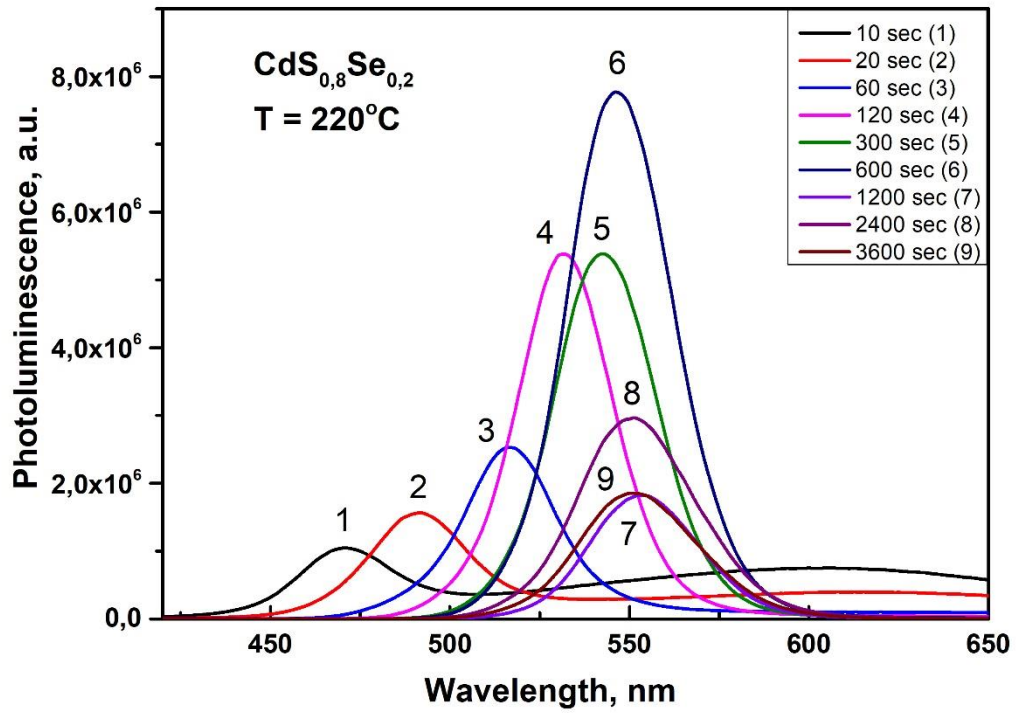
fotoluminiscence mají QDs v roztocích o koncentraci 0,014 % a to nezávisle na použité teplotě při jejich syntéze.

5. Seznam použité literatury

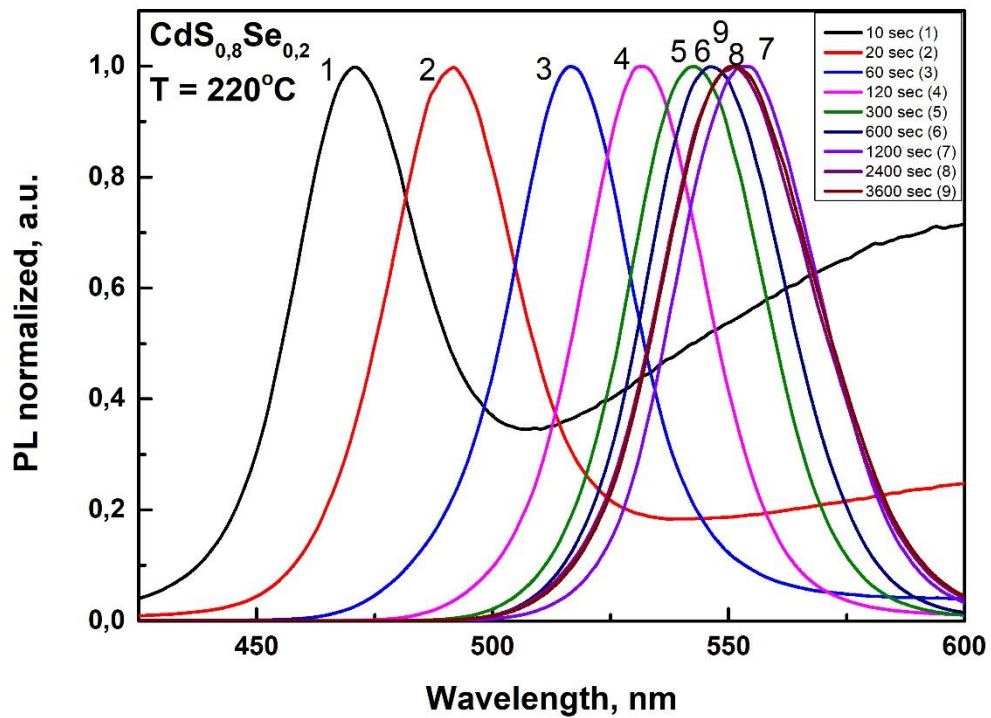
- [1] WOODFORD, Chris. What are quantum dots?. *EXPLAINTHATSTUFF* [online]. 2012, 2012 [cit. 2018-06-22]. Dostupné z: <https://www.explainthatstuff.com/quantum-dots.html>
- [2] Tolochko Nikolay. *HISTORY OF NANOTECHNOLOGY* [online]. Belarus State Agrarian Technical University, Belarus [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: <https://www.eolss.net/sample-chapters/C05/E6-152-01.pdf>
- [3] ALAGARASI. *INTRODUCTION TO NANOMATERIALS* [online]. [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: <https://nccr.iitm.ac.in/2011.pdf>
- [4] *Fundamentals of nanomaterials*. Dostupné také z: https://www.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika_instituut/MTX9100/Lecture5_NanomatFundamentals.pdf
- [5] SURESH. *Semiconductor Nanomaterials, Methods and Applications: A Review* [online]. Department of Physics, Sree Sastha Institute of Engineering and Technology, Chembarambakkam, Chennai, 600123, 2012 [cit. 2018-05-03]. DOI: 10.5923/j.nn.20130303.06. ISSN 2163-257X. Dostupné z: <http://article.sapub.org/10.5923.j.nn.20130303.06.html#Sec4>
- [6] LUTHER. Bottom-up Methods for Making Nanotechnology Products. *Azonano* [online]. 2004 [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1079#_Atomic_or_Molecular_Condensation
- [7] *Chemical Vapor Deposition* [online]. [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: <https://sites.google.com/site/nanomodern/Home/CNT/syncnt/cvd>
- [8] Gemma Rius. *Electron beam lithography for Nanofabrication* [online]. Departament de Física, Facultat de Ciències Universitat Autònoma de Barcelona, 2008 [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/3404/grs1de2.pdf>
- [9] *Techniques for synthesis of nanomaterials* [online]. [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: https://www.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika_instituut/MTX9100/Lecture11_Synthesis.pdf
- [10] NELSON, Stephen A. X-Ray Crystallography. *Tulane University* [online]. 2014, 12-Sep-2014 [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: <https://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/x-ray.htm>
- [11] Röntgen, W. C. 1896. Science 3 (59). American Association for the Advancement of Science: 227–31
- [12] *UNIT V NANOCHEMISTRY* [online]. [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: <https://www.svce.ac.in/departments/chemistry/CITM/CY6151%20Notes%20PDF/Unit%20V%20-%20Nanotechnology.pdf>
- [13] MEYERS, Kenneth, ed. *Encyclopedia of physical science and technology* [online]. 3rd ed. San Diego, Calif.: Academic press, c2002 [cit. 2018-05-05]. ISBN 01-222-7410-5. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/e555/0f7f1bd57fd81627f77169b53b89dceffcba.pdf>

- [14] ZHU, Jun-Jie a Hui WANG. *Synthesis of Metal Chalcogenide Nanoparticles* [online]. Department of Chemistry, Laboratory of Mesoscopic Materials Science, Nanjing University, Nanjing 210093, Peoples Republic of China [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: <http://hysz.nju.edu.cn/jjzhu/userfiles/files/fblw/2003-22-Synthesis%20of.pdf>
- [15] SALAHELDIN, Ahmed M., Johannes WALTER, Patrick HERRE, et al. Automated synthesis of quantum dot nanocrystals by hot injection: Mixing induced self-focusing. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017, **320**, 232-243 [cit. 2018-05-05]. DOI: 10.1016/j.cej.2017.02.154. ISSN 13858947. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894717303340>
- [16] KHALIL, Munawar, Badrul Mohamed JAN, Chong Wen TONG a Mohammed Ali BERAWI. Advanced nanomaterials in oil and gas industry: Design, application and challenges. *Applied Energy*. 2017, **191**, 287-310. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.01.074. ISSN 03062619. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261917300867>
- [17] PROF. RNDR. PAVEL DANIHELKA. Nanomateriály, jejich použití a přínosy. *ENVI profi* [online]. [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: https://www.enviprofi.cz/33/nanomaterialy-jejich-pouziti-a-prinosy-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4EpBD1fgKtdWTOtYiXp_UDT4/
- [18] Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). *MEE* [online]. [cit. 2018-06-15]. Dostupné z: <https://www.mee-inc.com/hamm/energy-dispersive-x-ray-spectroscopyeds/>
- [19] *CHARACTERIZATION TECHNIQUES* [online]. s. 22-36 [cit. 2018-06-15]. Dostupné z: http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/10478/10/11_chapter2.pdf
- [20] Analytical Aspects of Absorption Spectroscopy, (UV and Visible Spectroscopy). *PHARMATUTOR* [online]. [cit. 2018-06-15]. Dostupné z: <https://www.pharmatutor.org/pharma-analysis/analytical-aspects-of-uv-visible-spectroscopy>
- [21] KRESIN, Vitaly. *Nanocluster physics laboratory* [online]. In: . [cit. 2018-06-19]. Dostupné z: <https://physics.usc.edu/~kresin/>
- [22] CLANCY, Paulette. Computational Study of Charge conducting Spacer molecules in Lead Chalcogenide Quantum dots. In: SemanticScholar [online]. 2015 [cit. 2018-06-19]. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/Computational-Study-of-Charge-conducting-Spacer-in-Clancy/cc4f8c919f6013bf15044c322ad03b4ff46bc8c0>
- [23] BASKARAN, Sulochanadevi. *Structure and Regulation of Yeast Glycogen Synthase* [online]. 2010, , 136 [cit. 2018-06-25]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/47418334_Structure_and_Regulation_of_Yeast_Glycogen_Synthase?_sg=2DYjbU4tb2bpeKyLJrzdV4PJtPa0KdIWgaMecKtHwr1Sv3C1zz2zvcOK2gHfWWdc71J6RTMnf0Q_8RgSNcdfE7dDguOnkFi-dQ
- [24] J. Yu, D. Y. Huang, Z. Yousaf Muhammad, Y. Hou*, and S. Gao, Magnetic Nanoparticle-based Cancer Therapy, *Chin. Phys.B* (IF=1.603), 2013, 22, 027506.
- [25] Bragg, W. L. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1914, 89(613), str468-489

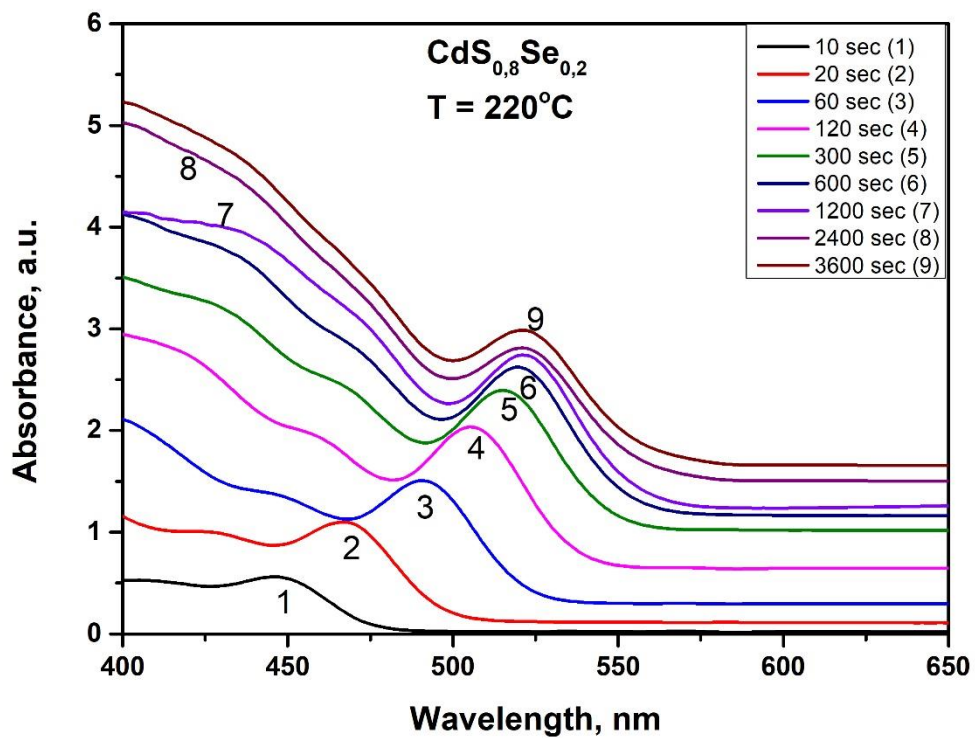
6. Přílohy



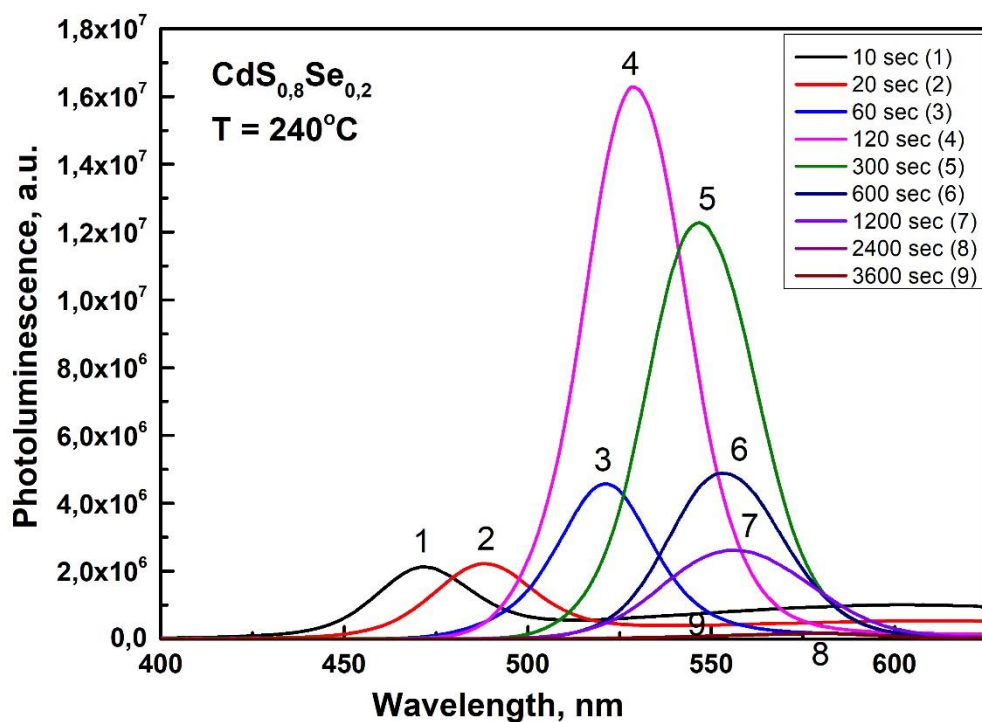
Obr. 9 Spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS_{0,8}Se_{0,2} syntetizovaných při T= 220 °C; šířka štěrbin 1nm.



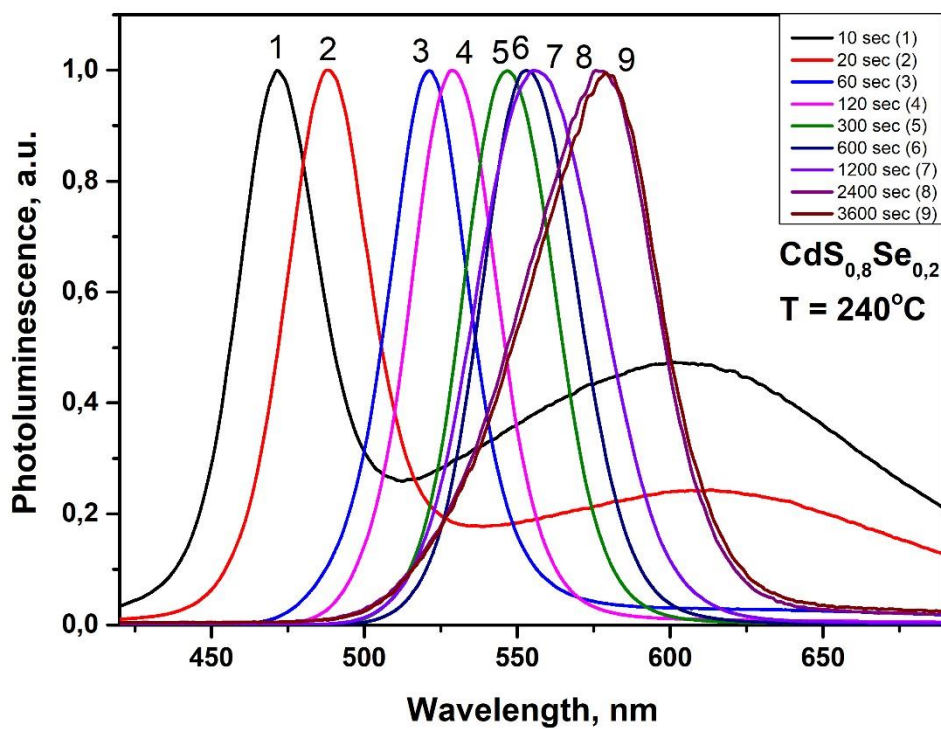
Obr. 10 Normalizovaná spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS_{0.8}Se_{0.2} syntetizovaných při T= 240 °C; šířka štěrbinu 1nm.



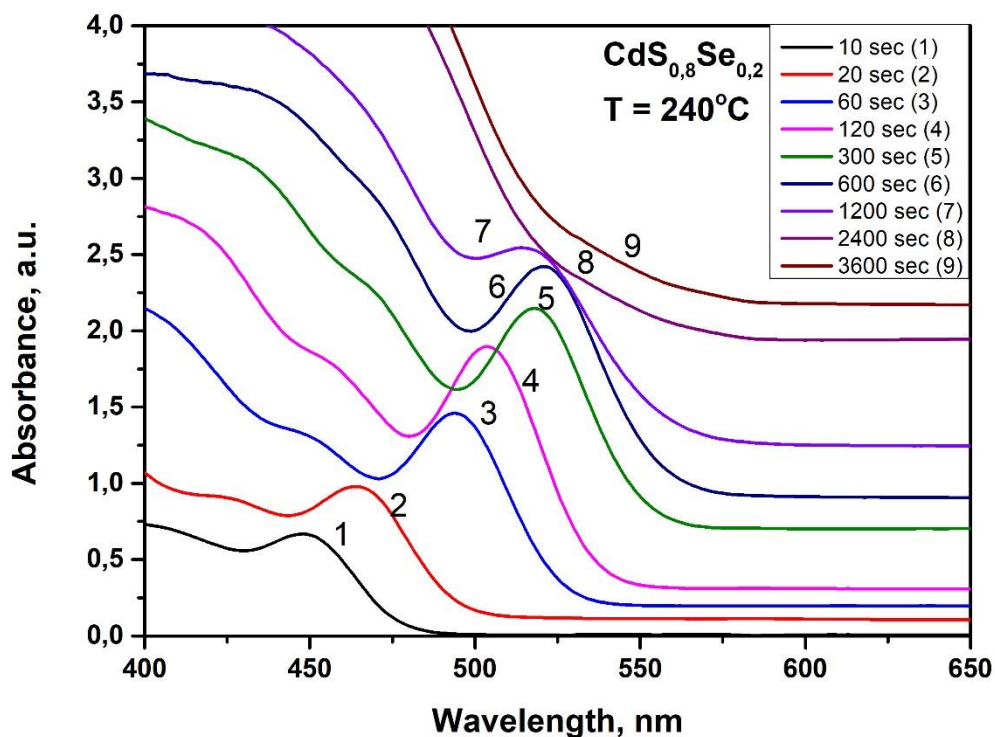
Obr. 11 Spektrální závislost absorpance kvantových teček CdS_{0.8}Se_{0.2} syntetizovaných při T= 220 °C.



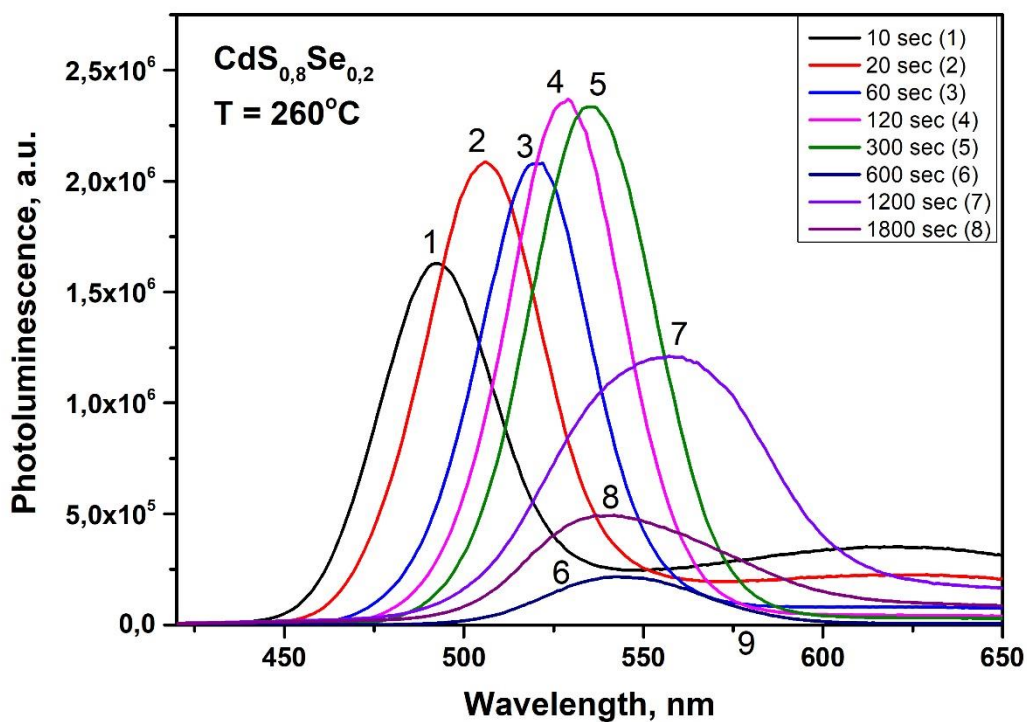
Obr. 12 Spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS_{0,8}Se_{0,2} syntetizovaných při T= 240 °C; šířka štěrbinu 2nm.



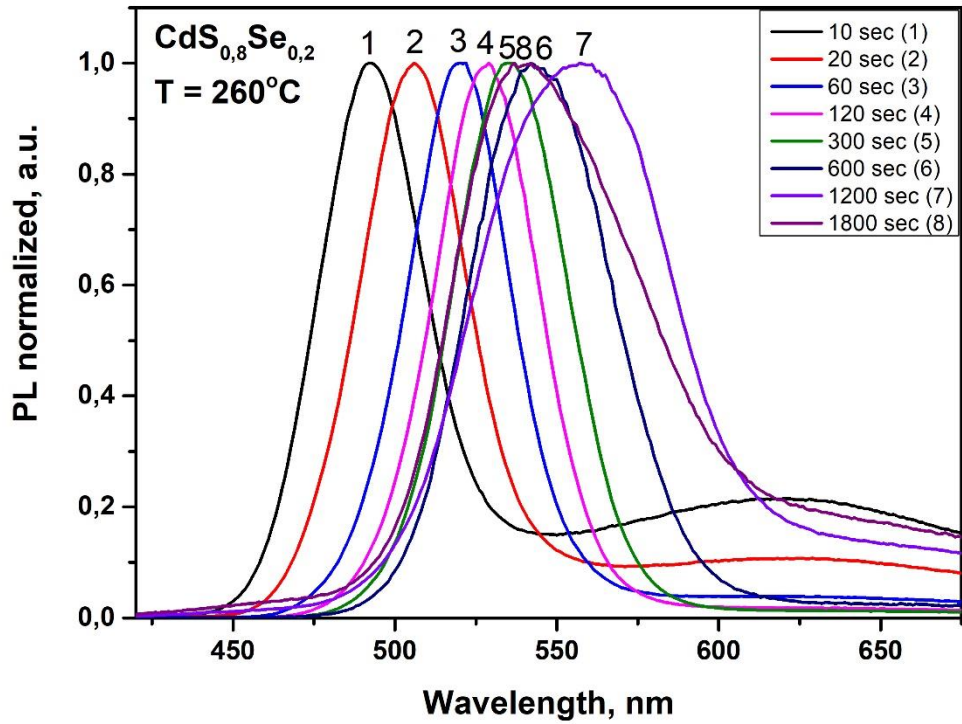
Obr. 13 Normalizovaná spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS_{0,8}Se_{0,2} syntetizovaných při T= 240 °C; šířka štěrbinu 2nm.



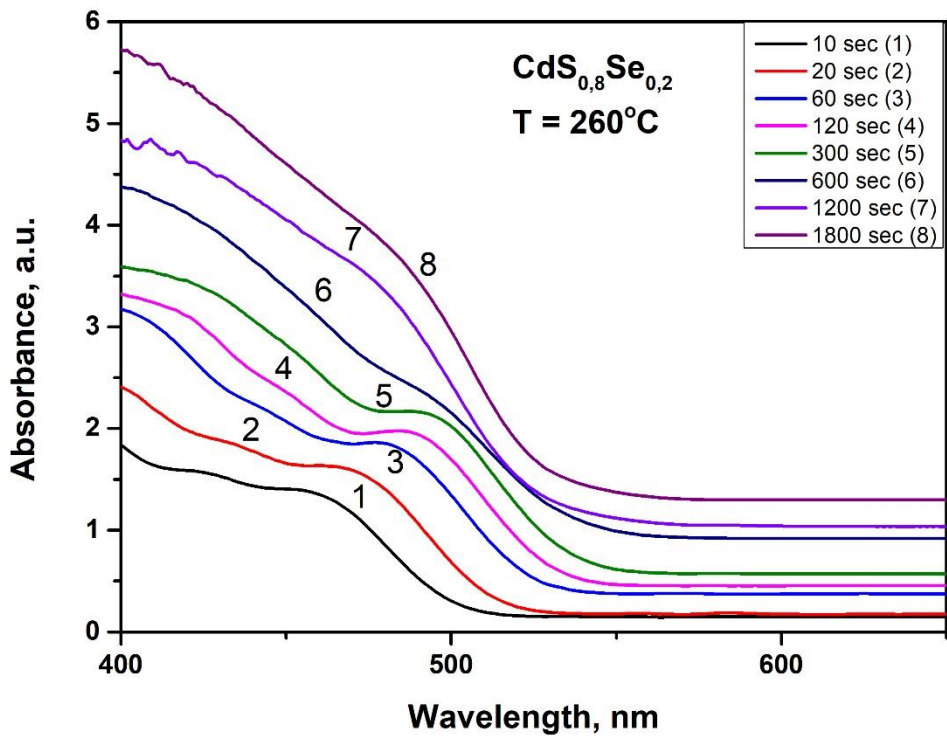
Obr. 14 Spektrální závislost absorpance kvantových teček CdS_{0,8}Se_{0,2} syntetizovaných při T= 240 °C.



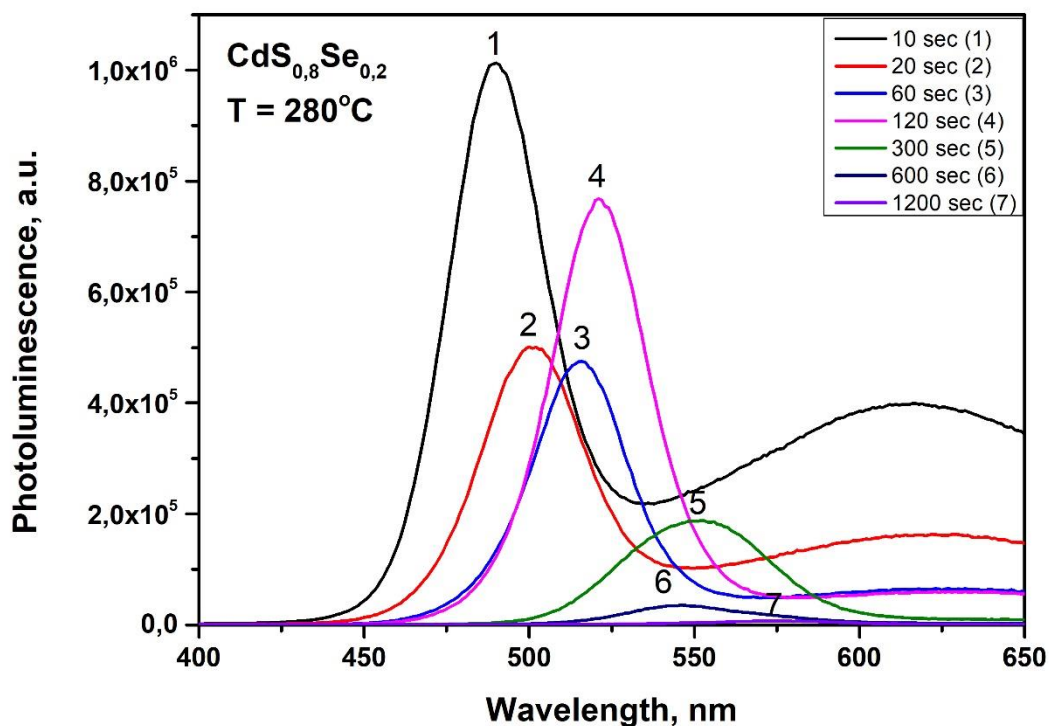
Obr. 15 Spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS_{0,8}Se_{0,2} syntetizovaných při T= 260 °C; šířka štěrbin 2nm.



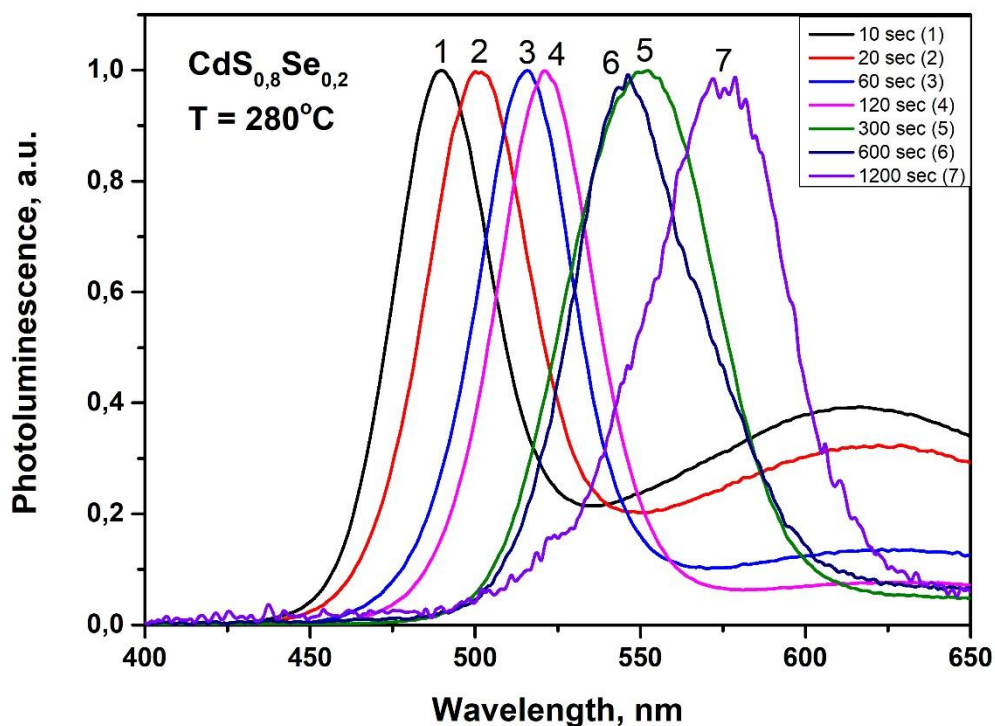
Obr. 16 Normalizovaná spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS_{0,8}Se_{0,2} syntetizovaných při T= 260 °C; šířka štěrbinu 2nm.



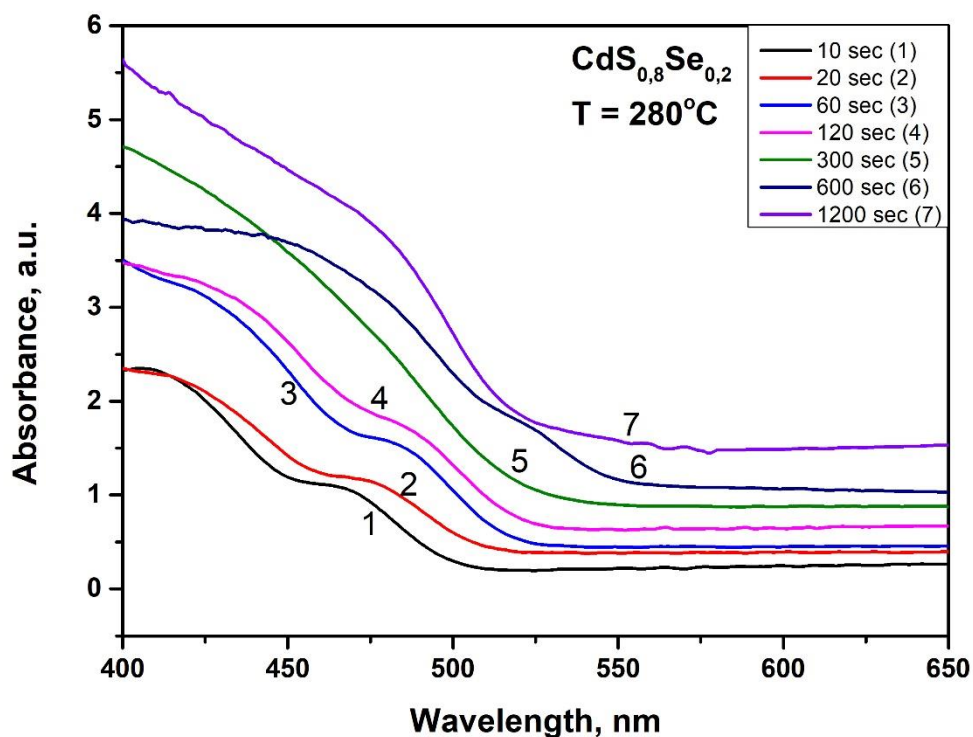
Obr. 17 Spektrální závislost absorpance kvantových teček CdS_{0,8}Se_{0,2} syntetizovaných při T= 260 °C.



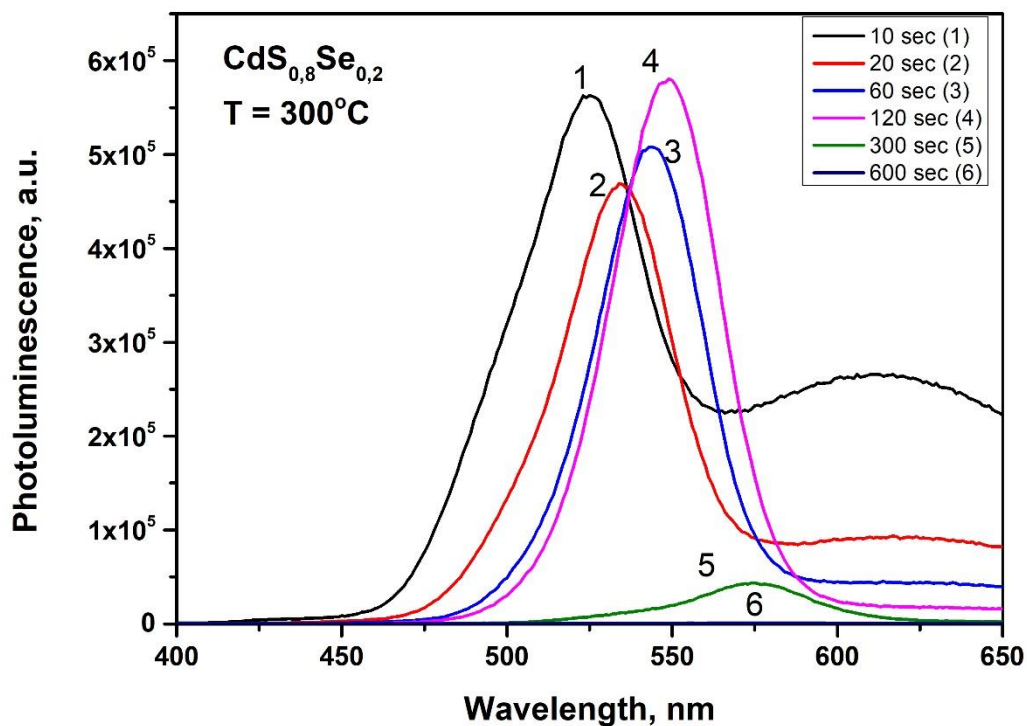
Obr. 18 Spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS_{0,8}Se_{0,2} syntetizovaných při T= 280 °C; šířka štěrbinu 2nm.



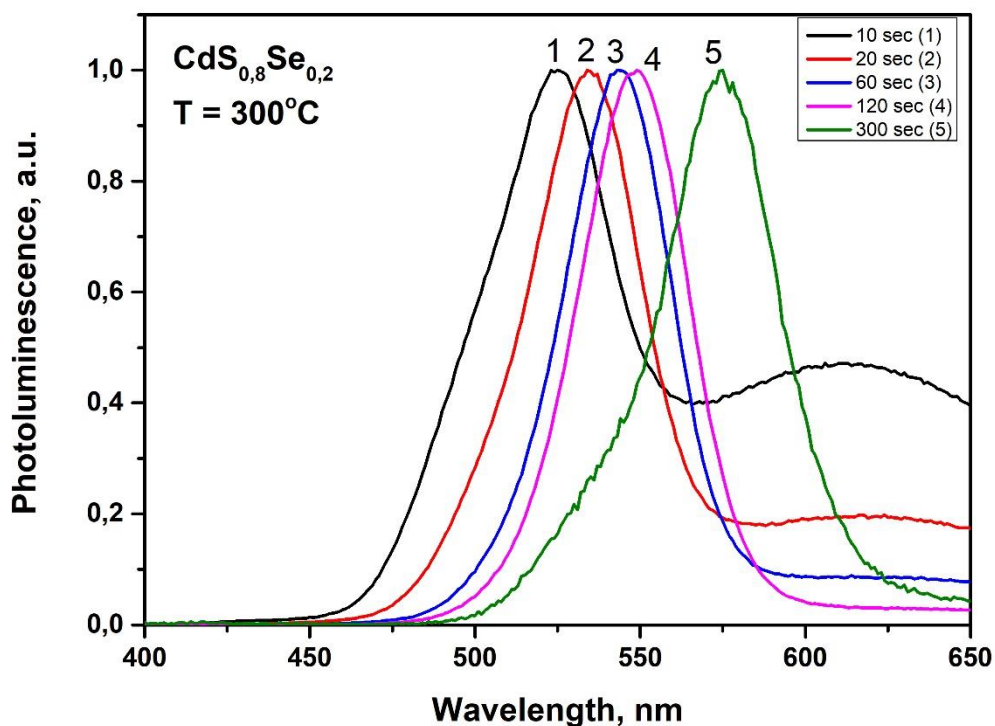
Obr. 19 Normalizovaná spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS_{0,8}Se_{0,2} syntetizovaných při T= 280 °C; šířka štěrbinu 2nm.



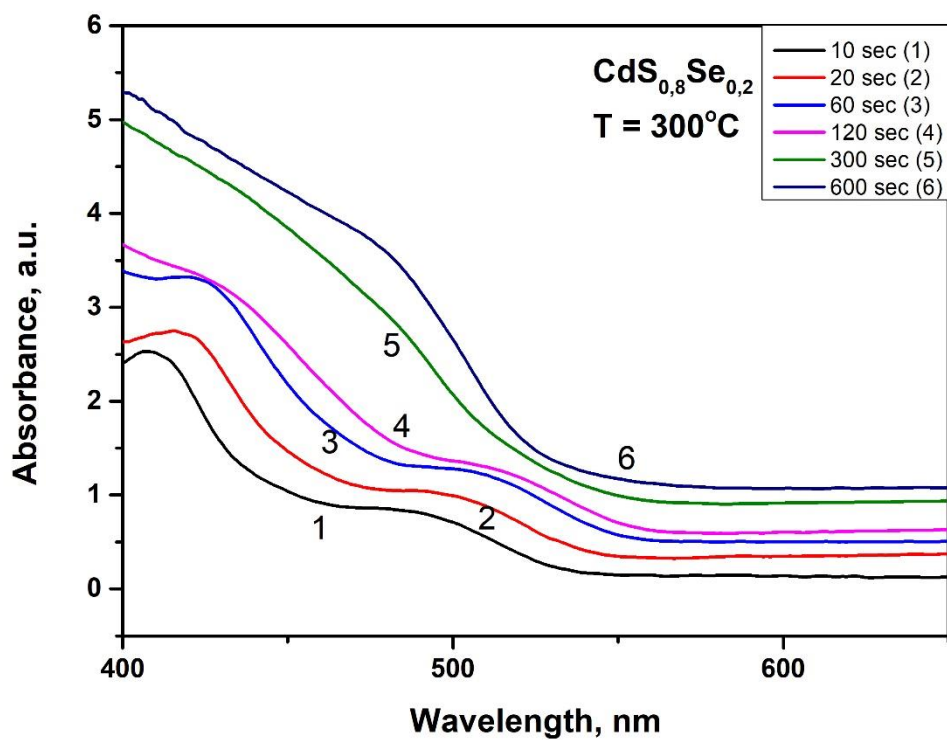
Obr. 20 Spektrální závislost absorpce kvantových teček CdS_{0,8}Se_{0,2} syntetizovaných při T= 280 °C.



Obr. 21 Spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS_{0,8}Se_{0,2} syntetizovaných při T= 300 °C; šířka štěrbinu 2nm.



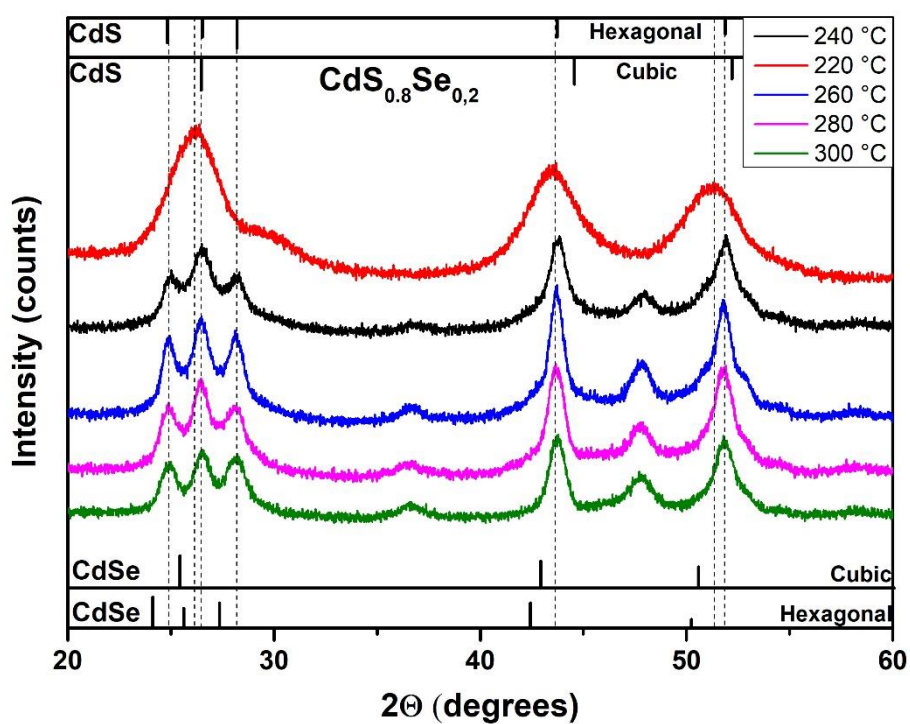
Obr. 22 Normalizovaná spektrální závislost fotoluminiscence kvantových teček CdS_{0,8}Se_{0,2} syntetizovaných při T= 300 °C; šířka štěrbinu 2nm.



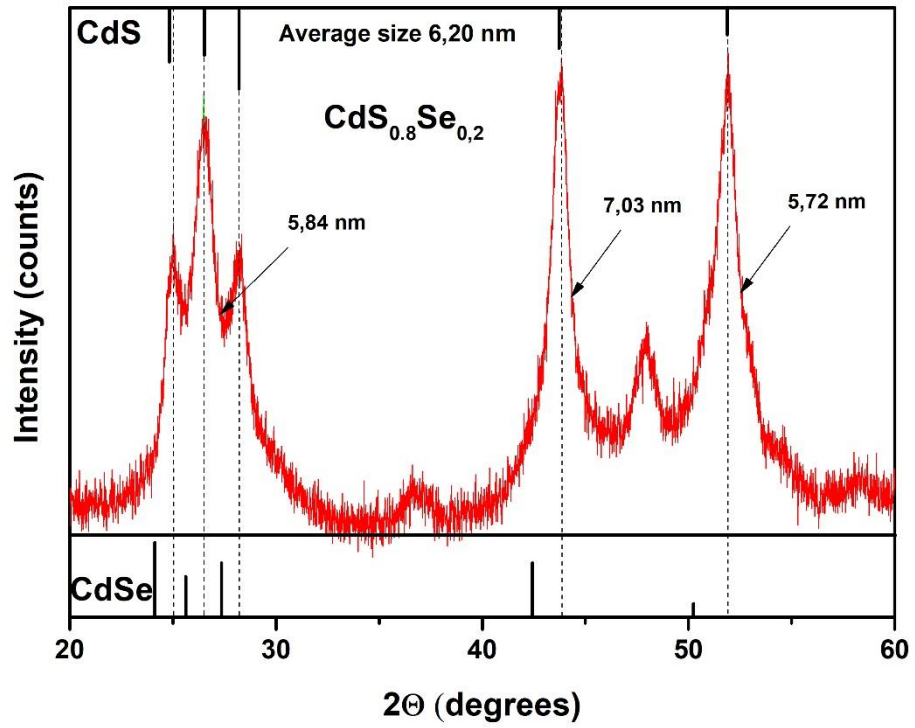
Obr. 23 Spektrální závislost absorbance kvantových teček CdS_{0,8}Se_{0,2} syntetizovaných při T= 300 °C.

	220 °C [%]	240 °C [%]	260 °C [%]	280 °C [%]	300 °C [%]
Cd	56,51	55,64	52,14	53,91	51,64
Se	10,34	9,86	10,31	9,64	10,85
S	33,15	34,50	37,55	36,45	37,51
Total	100	100	100	100	100
Stokesův posun [nm]	22	57	74	92	77

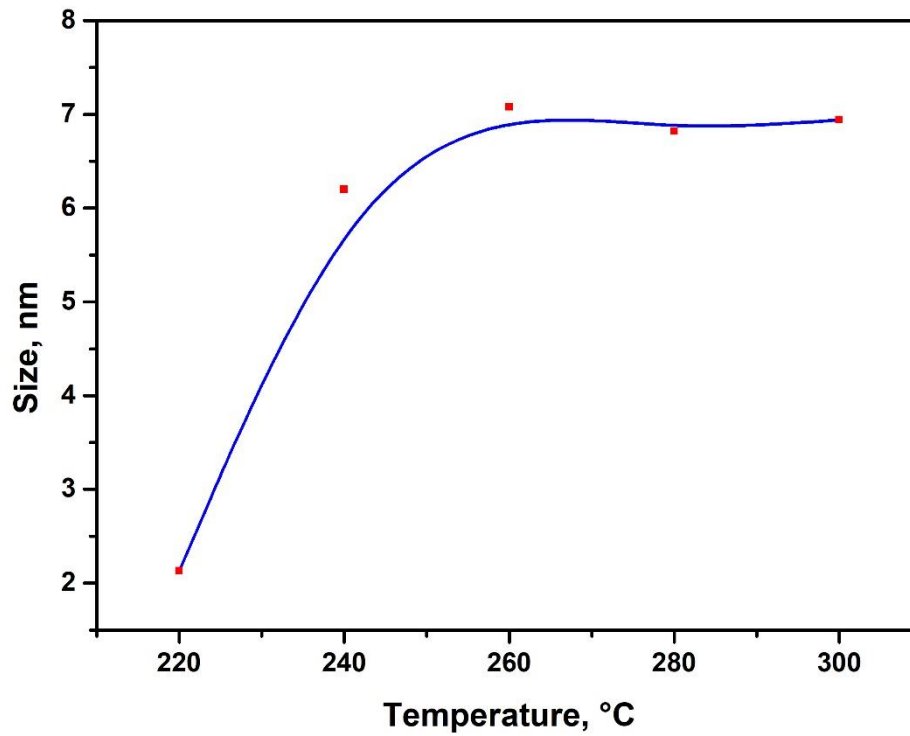
Tabulka 1 Naměřené hodnoty z analýzy EDS a hodnoty Stokesova posunu.



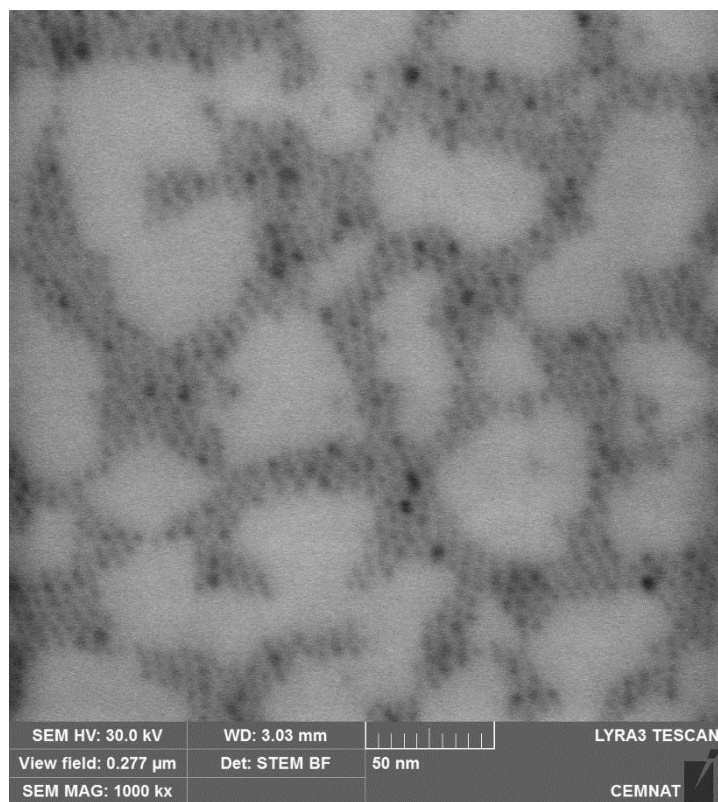
Obr. 24 Souhrn a porovnání všech pěti grafů z měření kvantových teček $\text{CdS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ pomocí XRD.



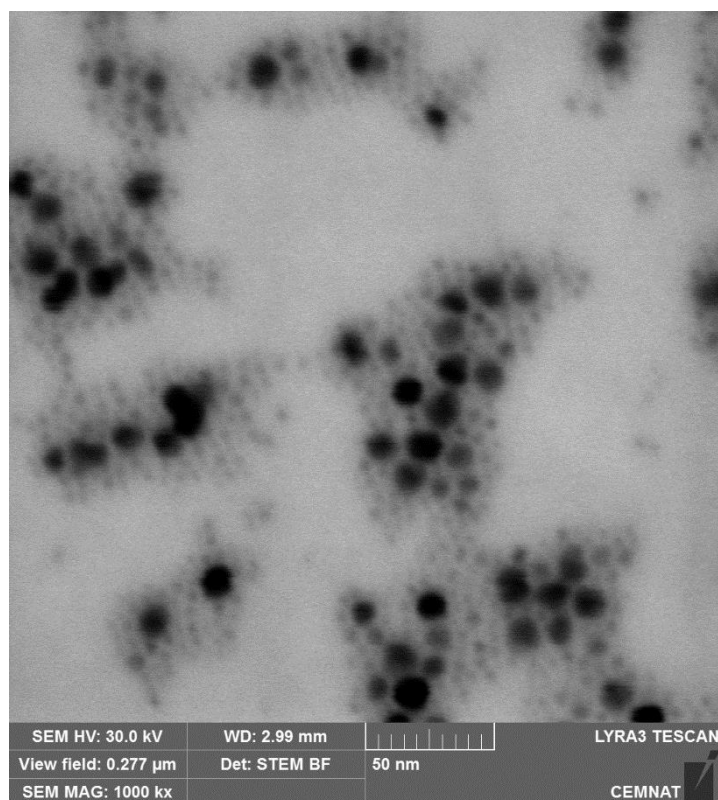
Obr. 25 Výsledný graf z XRD s uvedenou průměrnou velikostí kvantových teček $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ syntetizovaných při $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$.



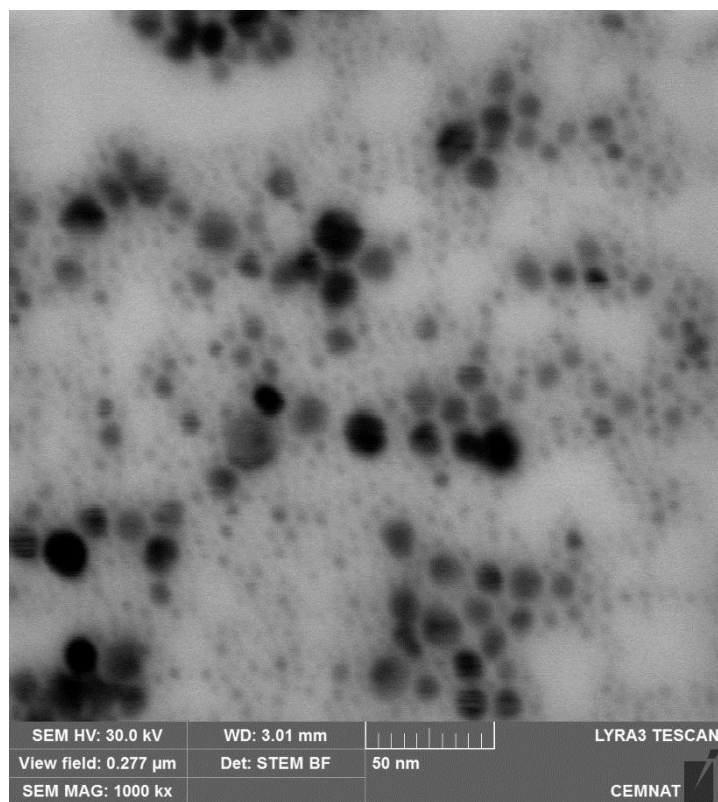
Obr. 26 Teplotní závislost průměrné velikosti kvantových teček $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ získaných pomocí XRD.



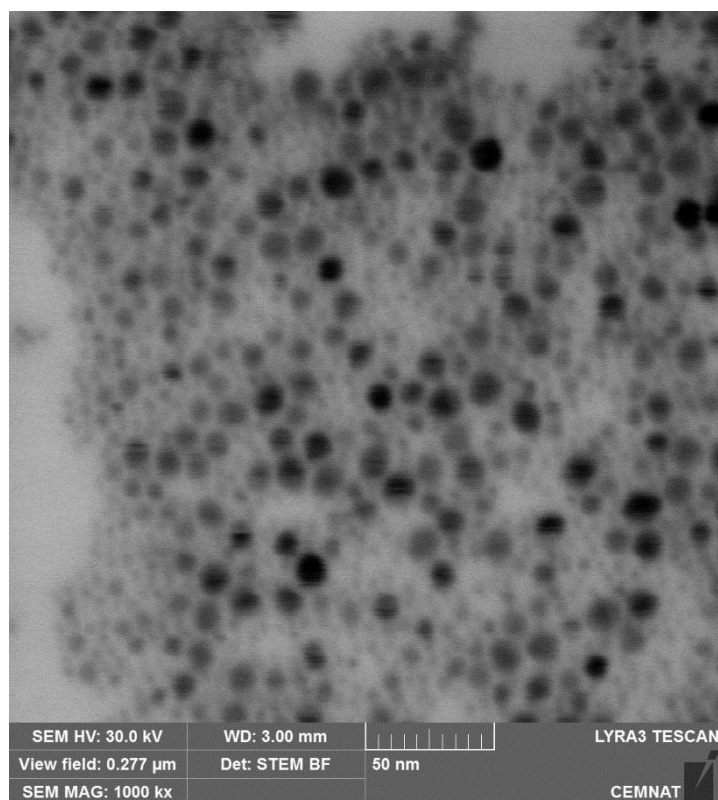
Obr. 27 Fotografie z měření STEM pro kvantové tečky $CdS_{0,8}Se_{0,2}$ syntetizovaných při $T = 220$ °C.



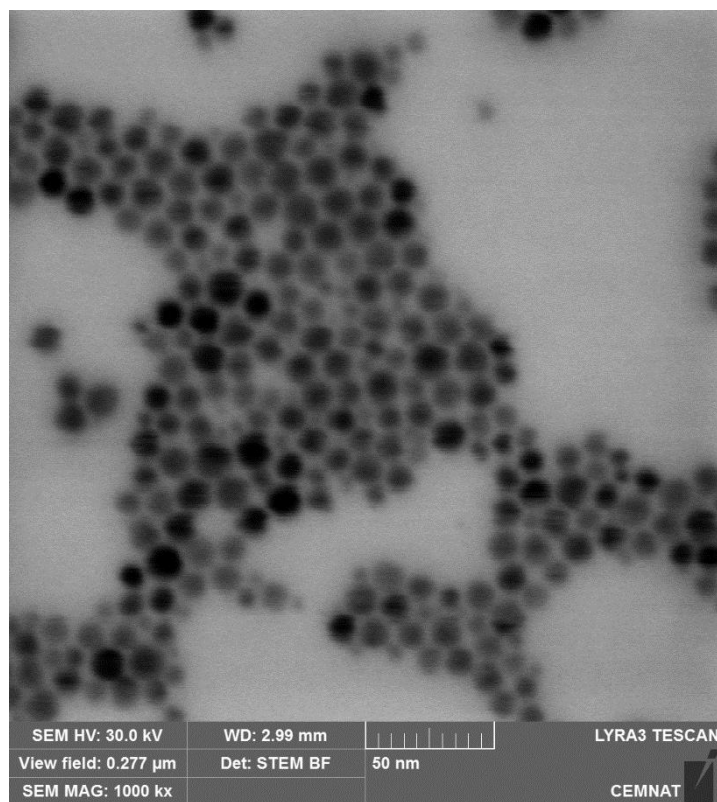
Obr. 28 Fotografie z měření STEM pro kvantové tečky $CdS_{0,8}Se_{0,2}$ syntetizovaných při $T = 240$ °C.



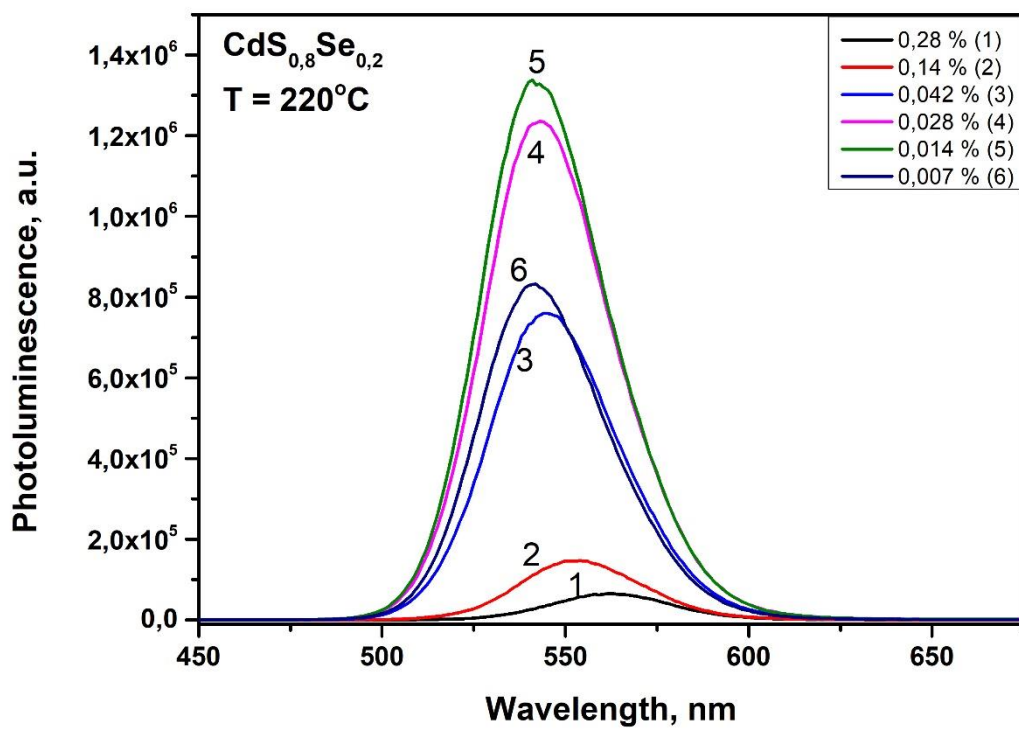
Obr. 29 Fotografie z měření STEM pro kvantové tečky $CdS_{0,8}Se_{0,2}$ syntetizovaných při $T = 260$ °C.



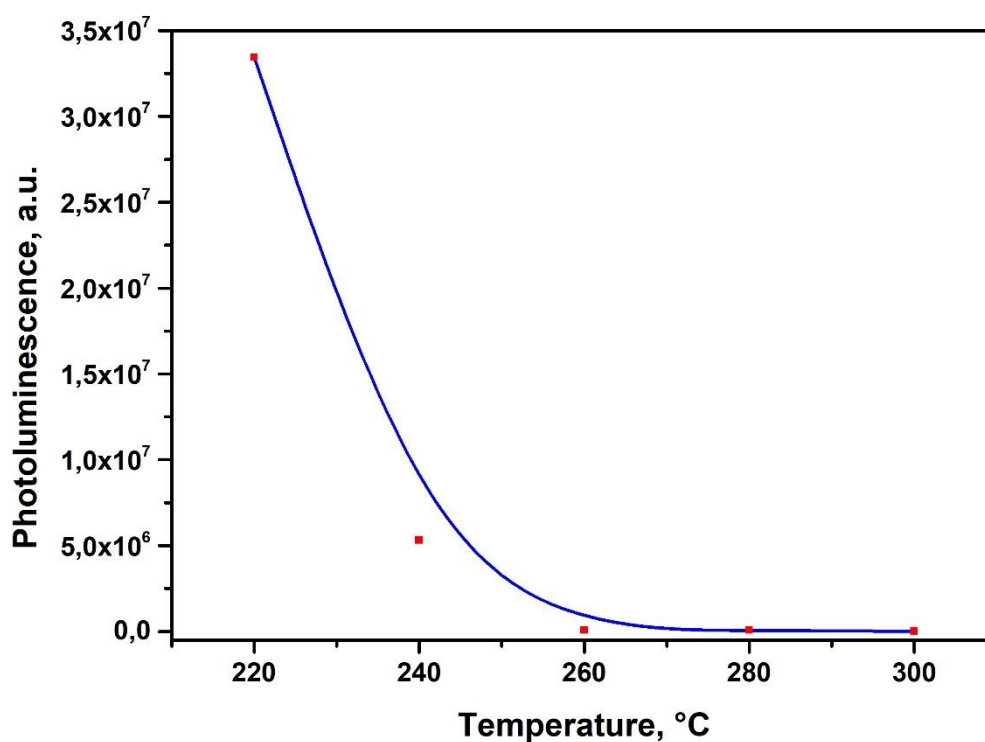
Obr. 30 Fotografie z měření STEM pro kvantové tečky $CdS_{0,8}Se_{0,2}$ syntetizovaných při $T = 280$ °C.



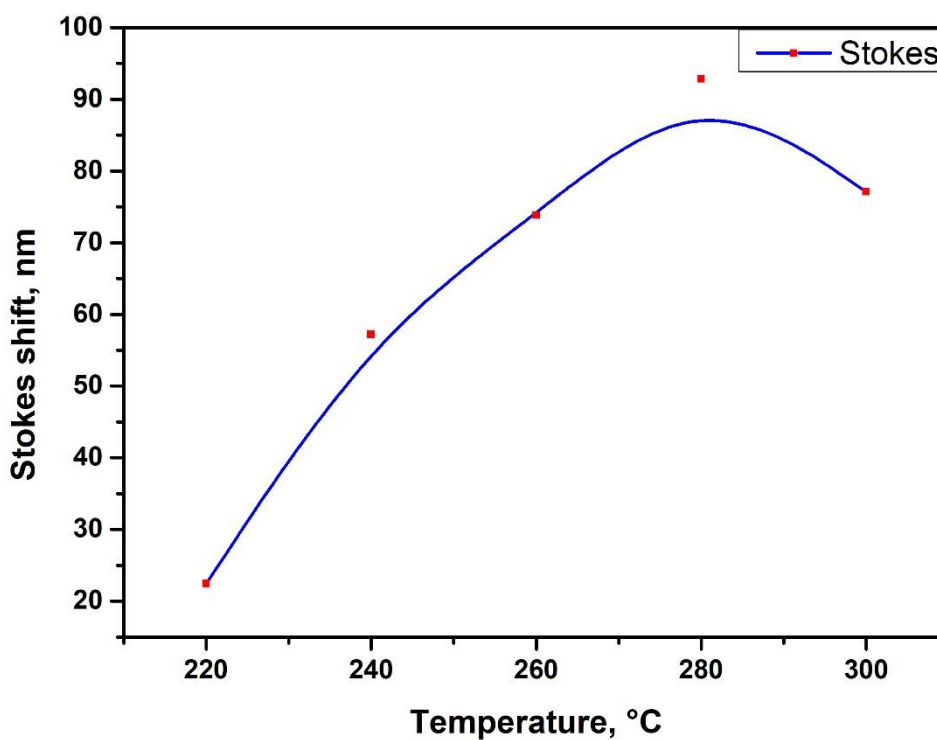
Obr. 31 Fotografie z měření STEM pro kvantové tečky $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ syntetizovaných při $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$.



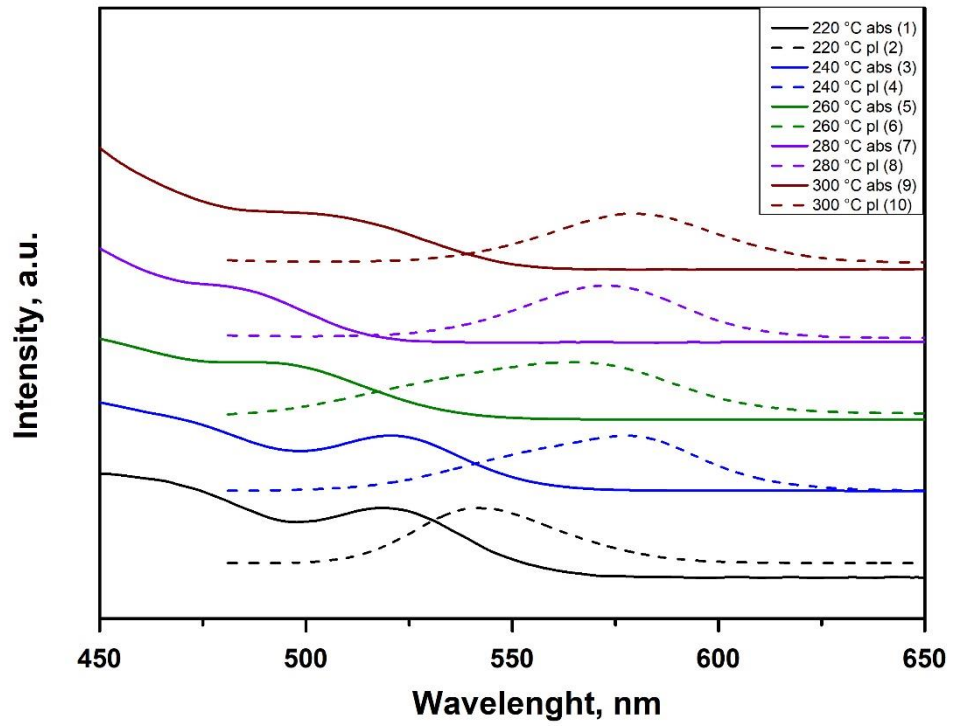
Obr. 32 Spektrální závislost fotoluminiscence různě koncentrovaných roztoků kvantových teček $\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ syntetizovaných při $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$, rozpouštědlo – CHCl_3 , šířka štěrbinu 1nm.



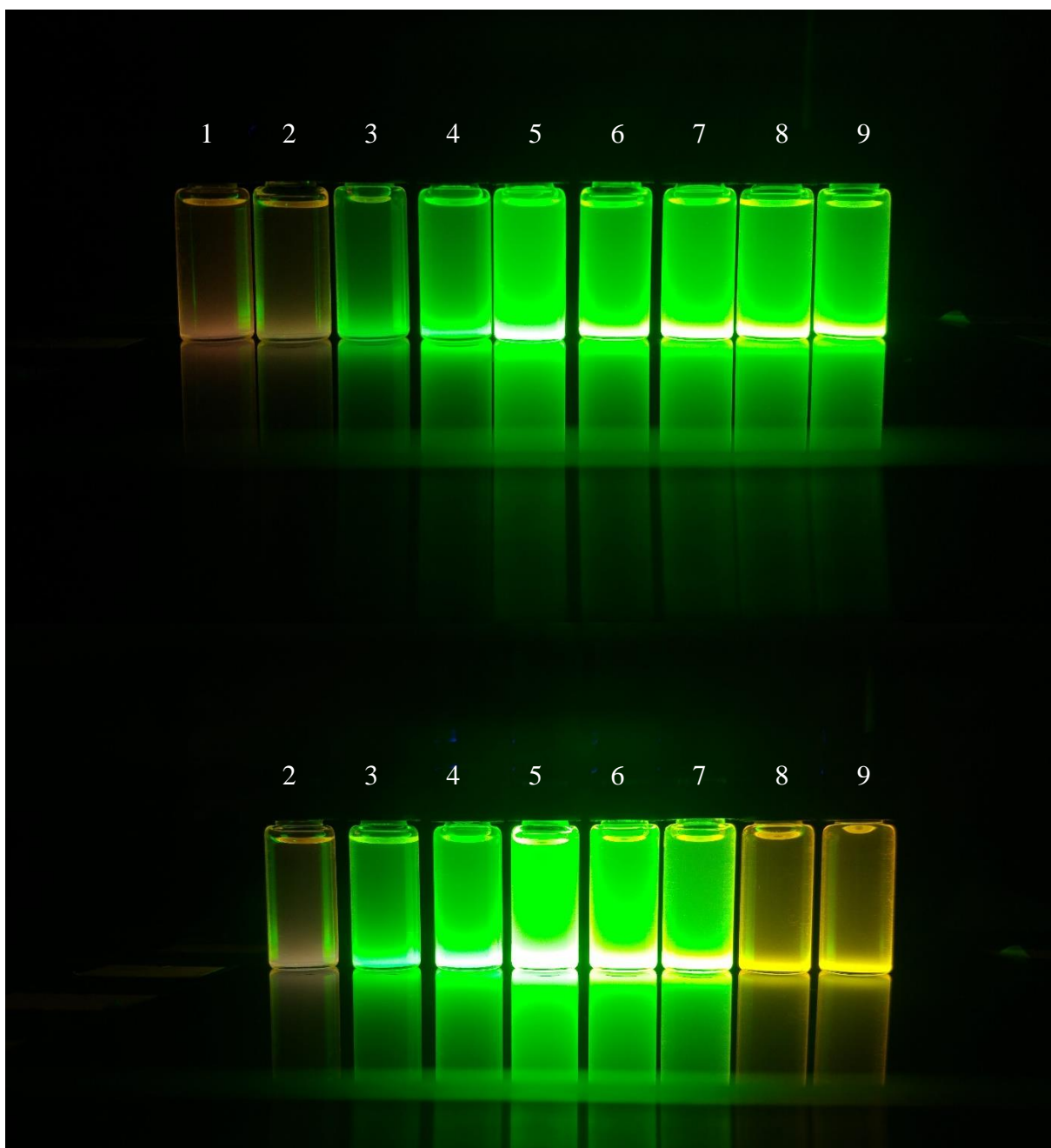
Obr. 33 Teplotní závislost maximální fotoluminescence 0,014 % roztoků syntetizovaných kvantových teček CdS_{0,8}Se_{0,2}.



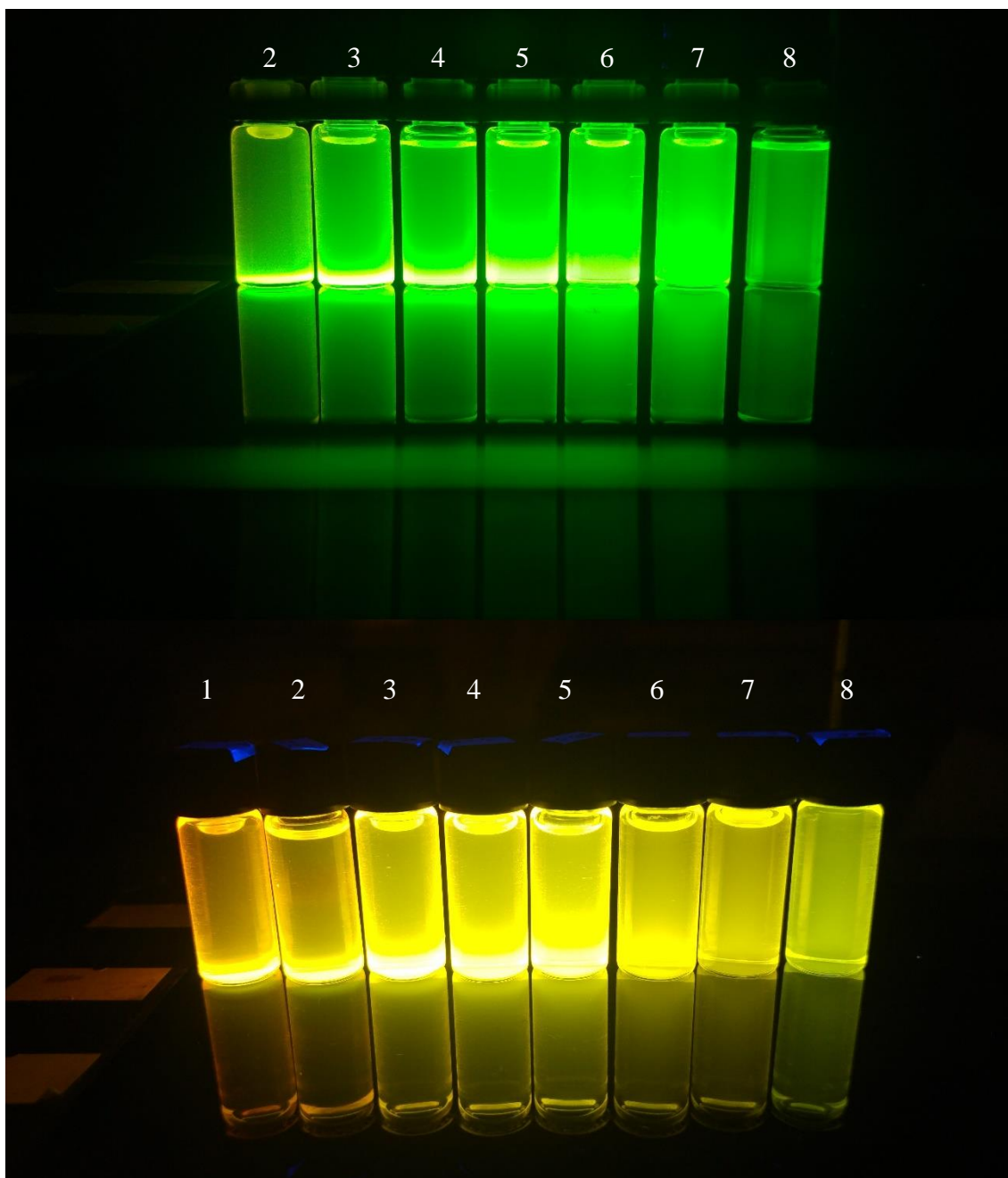
Obr. 34 Teplotní závislost Stokesova posunu kvantových teček CdS_{0,8}Se_{0,2} syntetizovaných při různých teplotách.



Obr. 35 Spektrální závislost Stokesova posunu syntetizovaných kvantových teček $CdSo_{0.8}Se_{0.2}$



Obr. 36 Vzájemné porovnání emisního záření kvantových teček $\text{CdS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ v roztoku CHCl_3 odebíraných z reakční směsi v různých časech; horní fotografie – QDs syntetizované při $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$, dolní fotografie – QDs syntetizované při $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$. Časy odběrů vzorků: 1 – 10 s, 2 – 20 s, 3 – 60 s, 4 – 120 s, 5 – 300 s, 6 – 600 s, 7 – 1200 s, 8 – 2400 s, 9 – 3600 s



Obr. 37 Vzájemné porovnání emisního záření koncentrační řady kvantových teček $\text{CdSe}_{0,8}\text{S}_{0,2}$ v roztoku CHCl_3 ; horní fotografie – QDs syntetizované při $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$, dolní fotografie – QDs syntetizované při $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$. Koncentrace roztoků QDs v CHCl_3 : 1 – 0,28 %, 2 – 0,14 %, 3 – 0,07 %, 4 – 0,042 %, 5 – 0,028 %, 6 – 0,014 %, 7 – 0,007 %, 8 – 0,0042 %