



**Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych**  
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk

# **ROZPRAWA DOKTORSKA**

**Badanie kinetyki procesów relaksacyjnych  
w nanocząstkach siarczku indowo-srebrowego**

Adam Olejniczak

Promotor

dr hab. inż. Bartłomiej Cichy

WROCLAW 16.03.2022

## Streszczenie

Właściwości optyczne nanocząstek półprzewodnikowych – kropek kwantowych (KK) – mogą być przestrajane wraz z ich rozmiarem. Własność ta jest określana mianem kwantowego efektu rozmiarowego. Poza domieszkowaniem jest to jedyny sposób intencjonalnej zmiany właściwości optycznych dla szerokiej gamy KK związków binarnych tj. CdSe, InP, ZnS itd. W przypadku półprzewodnikowych związków wieloskładnikowych lub stopów efekt rozmiarowy stowarzyszony jest często z jednoczesną kontrolą stechiometrii, gdzie wprowadza się dodatkowy stopień swobody w „strojeniu” charakterystyk spektralnych. Odstępstwa od stechiometrii niosą ze sobą szereg komplikacji wynikających z aktywności poziomów defektowych formowanych na skutek niestałości składu chemicznego. Przekłada się to najczęściej na skomplikowaną kinetykę procesów relaksacji stanów wzbudzonych, czego wyraźnym odzwierciedleniem są znaczące odstępstwa od pierwszorzędowego prawa zaniku luminescencji. Efekty te są bardzo dobrze eksponowane w związkach półprzewodnikowych należących do grupy I-III-VI jak  $\text{AgInS}_2$  (AIS) oraz  $\text{CuInS}_2$  (CIS). Ze względu na wysoką tolerancję KK grupy I-III-VI na obecność defektów strukturalnych ich właściwości optyczne są silnie uzależnione zarówno od szerokiej klasy defektów punktowych, jak i od sparowanych defektów. Zależnie od charakteru i aktywności tych defektów można oczekiwać bardzo silnego tłumienia przejść ekscytonowych i dominującego udziału przejść na jasnych defektach. W literaturze zostały zaproponowane różne modele emisji z udziałem stanów defektowych, jednak dokładna natura i kinetyka depopulacji stanów wzbudzonych w KK związków trójskładnikowych z grupy I-III-VI pozostaje wciąż otwartą kwestią. Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było głębsze poznanie możliwych mechanizmów i kinetyki relaksacji w KK AIS. Przeprowadzone badania miały charakter eksperymentalno-teoretyczny i obejmują syntezę koloidalnych, półprzewodnikowych układów zero-wymiarowych, ich pomiary spektroskopowe oraz obliczenia numeryczne. Właściwości optyczne KK grupy I-III-VI analizowano w oparciu o pomiary układów koloidalnych oraz pojedynczych KK. Zaobserwowano dużą zmienność intensywności i czasów życia fotoluminescencji wyznaczanych dla poszczególnych przedziałów zliczeń, co nie zostało dotąd opisane w literaturze. Na podstawie obliczeń numerycznych przeprowadzonych w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT) określono możliwy mechanizm powstawania powierzchniowych stanów pułapkowych na skutek reorganizacji powierzchniowych atomów siarki dążących do minimalizacji swojego stanu ładunkowego. Dalsze obliczenia numeryczne dotyczące oddziaływania ligandów z jonami metali srebra i indu pozwoliły dostrzec istotną rolę jonów srebra w mechanizmie powstawania powierzchniowych stanów defektowych. W wyniku uzyskanych przesłanek obliczeniowych podjęto próbę kontroli właściwości spektroskopowych KK AIS poprzez intencjonalne wprowadzanie defektów srebrowych do struktury nanocząstki na skutek syntezy układów o zaburzonej stechiometrii. Wraz ze zwiększeniem zawartości srebra uzyskano przestrajalność widm absorpcji oraz emisji w szerokim zakresie, a także ok. sześciokrotne zwiększenie wydajności kwantowej emisji oraz znaczne wydłużenie czasu zaniku fotoluminescencji. Obliczenia DFT klastrów AIS pozwoliły powiązać obserwowane zmiany spektralne z obecnością nadmiarowych atomów srebra w strukturze. Uzyskane wyniki eksperymentalne oraz obliczeniowe pozwoliły zaproponować modele kinetyczne relaksacji stanu wzbudzonego z udziałem przejść defektowych, w których przejścia optyczne z udziałem stanów defektowych mogą być odpowiedzialne jednocześnie za emisję oraz formowanie stanu ciemnego. Zaproponowane modele symulowano w ramach metody kinetycznego Monte Carlo. Uzyskane wyniki pozostawały w dużej zgodności z wynikami eksperymentalnymi pomiarów z pojedynczych KK AIS oraz CIS. Wykonano również analizę porównawczą stosowalności funkcjonałów korelacyjno-wymiennych oraz zlokalizowanych baz funkcyjnych wykorzystywanych w obliczeniach klastrów półprzewodników trójskładnikowych z rodziny I-III-VI w ramach teorii funkcjonału gęstości. Wybór odpowiednich metod numerycznych był kluczowy do uzyskania możliwie dokładnych wyników, które posłużą w przyszłości jako pomoc w zrozumieniu wyników eksperymentalnych.