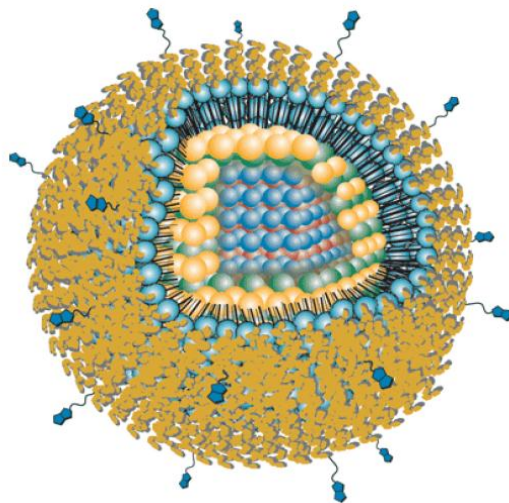


AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA im. STANISŁAWA  
STASZICA w KRAKOWIE

WYDZIAŁ ENERGETYKI i PALIW

Inżynieria Materiałowa w Energetyce - Laboratorium

# Nanomateriały



Kraków, 2012 r.

## **Instrukcja zawiera:**

1. Cel ćwiczenia
2. Wprowadzenie teoretyczne
  - 2.1. Wstęp
  - 2.2. Podział nanostruktur
  - 2.3. Metody otrzymywania nanostruktur
  - 2.4. Efekt rozmiaru
  - 2.5. Oddziaływanie światła z materią
  - 2.6. Kropki kwantowe - zastosowania
3. Opis wykonania ćwiczenia
4. Sposób przygotowania sprawozdania
5. Zagadnienia do kolokwium

### **1. Cel ćwiczenia**

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z podstawowymi zjawiskami związanymi z nanotechnologią i nanomateriałami na przykładzie badania zależności wielkości przerwy energetycznej półprzewodnika od średnicy cząstek metodą spektrofotometryczną.

### **2. Wprowadzenie teoretyczne**

#### **2.1. Wstęp**

Sformułowania: „nanomateriały”, nanotechnologia, czy po prostu „nano” stały się dzisiaj, stosowane bez umiaru, chwytliwymi zwrotami marketingowymi mającymi oznaczać coś nowoczesnego, niezwykle zaawansowanego technologicznie, wręcz wyprzedzającego obecną technikę. Tymczasem nanotechnologia to dziedzina inżynierii próbująca sterować (kontrolować) jednostkami strukturalnymi wielkości rzędu nanometrów ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ), czyli zbliżonej do rozmiarów atomów i cząsteczek chemicznych.

Jako początek nanotechnologii często przyjmuje się wykład Richarda P. Feynmana wygłoszony 29 grudnia 1959 r. na zjeździe American Physical Society pod tytułem „*There's Plenty of Room at the Bottom. An Invitation to Enter a New Field of Physics*”. Feynman rozważał w swoim wykładzie wielkość powierzchni, jaka byłaby potrzebna do zapisania wszystkich książek zgromadzonych na świecie, gdyby użyć do tego celu liter wielkości 1 nm, czyli zaledwie kilku atomów. Wynik rozważań był zaskakujący i pokazał, że cały tekst zająłby około 3 m<sup>2</sup>, co odpowiada zaledwie kilku kartkom papieru. Zatem nasuwa się stąd wniosek zawarty w tytule wykładu: „tam na dole jest mnóstwo miejsca”. Ta ciągle jeszcze słabo przebadana przestrzeń można skrywać wiele zadziwiających właściwości, które odkryte i opanowane przyniosą korzyści całej ludzkości. Niektóre cechy nanomateriałów np. ogromne rozwinięcie powierzchni są znane i wykorzystywane od dawna, inne, jak zmiany struktury elektronowej nanocząstek próbuje się wykorzystywać dopiero od niedawna, a wiele kolejnych z całą pewnością jeszcze czeka na odkrycie.

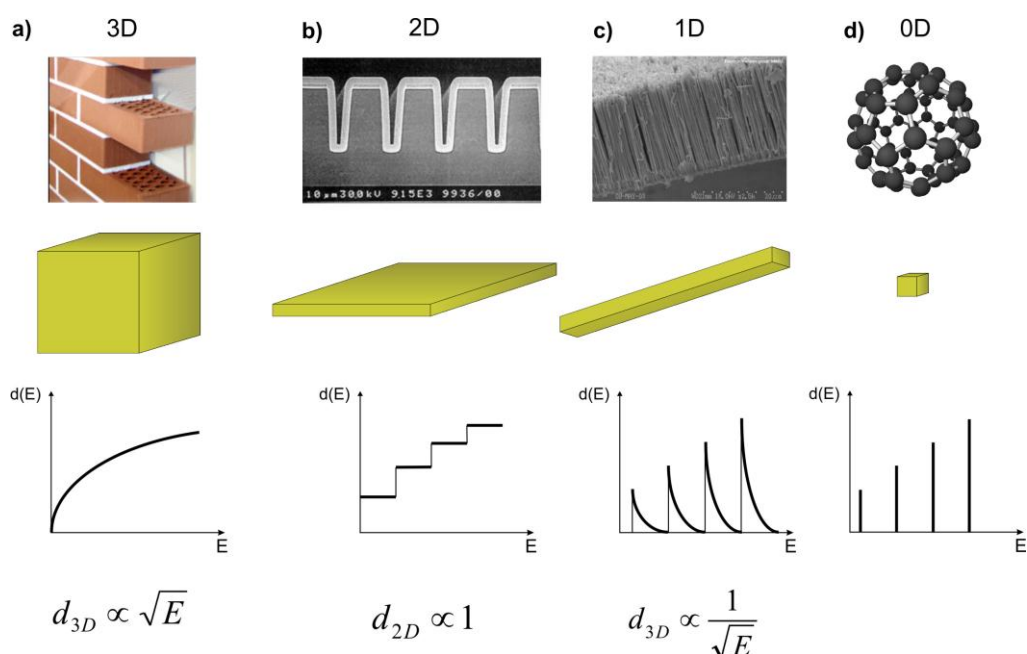
Aby określić ramy nanotechnologii sformułowano definicję nanomateriałów: Nanomateriał jest materiałem, którego przynajmniej jeden z wymiarów jest rzędu nm (<100 nm). Istotna jest przy tym jego hierarchiczna budowa, w której jesteśmy w stanie projektować i kontrolować właściwości począwszy od rozmiaru atomów i cząsteczek, poprzez kontrolę właściwości struktur o rozmiarach 1 – 100 nm, aż do skali mikrometrów i centymetrów. [J.H. Fendler, Chem. Mater., 1996]. O ile atomami i cząsteczkami chemicy zajmują się od wielu wieków, inżynierowie eksplorują skalę mikronów i centymetrów od tysiącleci, o tyle przedział wielkości pomiędzy cząsteczkami a drobinami piasku (1 nm – 1 μm) pozostawał przez długi czas niezbadany. Szerszą definicję stanowi sformułowanie mówiące, że nanomateriał to materiał o kontrolowanych właściwościach, na które w sposób istotny wpływają efekty związane z rozmiarem i wymiarem.

## **2.2. Podział nanostruktur**

Układy nanostrukturalne mogą być podzielone ze względu na wzajemny stosunek ich wymiarów (rys. 1). Makroskopowe obiekty (rys. 1a) (np. kostka sześcienna o długości krawędzi 1 cm wykonana z metalicznego sodu), których wszystkie trzy wymiary są „duże”, posiadają strukturę elektronową dobrze opisywaną przez model gazu swobodnych

elektronów. Zależność gęstości stanów od energii w takim materiale opisuje ciągła funkcja pierwiastkowa.

Jeżeli jeden z wymiarów opisanej kostki skurczy się do kilku nm powstały obiekt nazwiemy nanostrukturą dwuwymiarową – 2D (rys. 1b). Rzeczywistym odpowiednikiem takiego układu jest cienka, kilkuatomowa warstwa naniesiona na lite podłoże. Właściwości elektronowe nanowarstwy znacznie odbiegają od właściwości znanych obiektów makroskopowych. Elektrony w nanowarstwie zachowują się jakby były w tzw. „pudle potencjału”, którego jeden z boków ma długość znacznie mniejszą niż dwa pozostałe. Skutkuje to tym, że gęstość stanów dla każdej wartości liczby kwantowej numerującej dozwolone energie ruchu wzdłuż osi prostopadłej do warstwy ( $n_z$ ) jest stała.



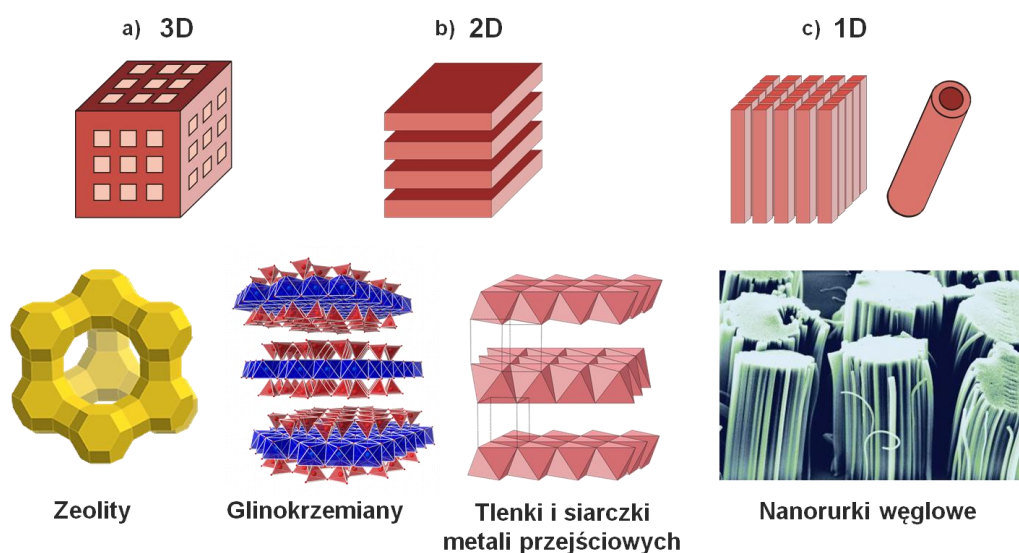
**Rys. 1.** Podział nanomateriałów ze względu na stosunek wymiarów. a) struktura trójwymiarowa, b) struktura dwuwymiarowa, c) struktura jednowymiarowa, d) struktura zerowymiarowa.

Zmniejszenie długości kolejnego boku rozważanego sześcianu daje w efekcie nanopręt (rys. 1c). Tego typu jednowymiarowe układy np. odpowiadają nanowłóknom  $\text{TiO}_2$  lub nanorurkom węglowym. Gęstość stanów zależy w tym przypadku od energii jak  $E^{-1/2}$ .

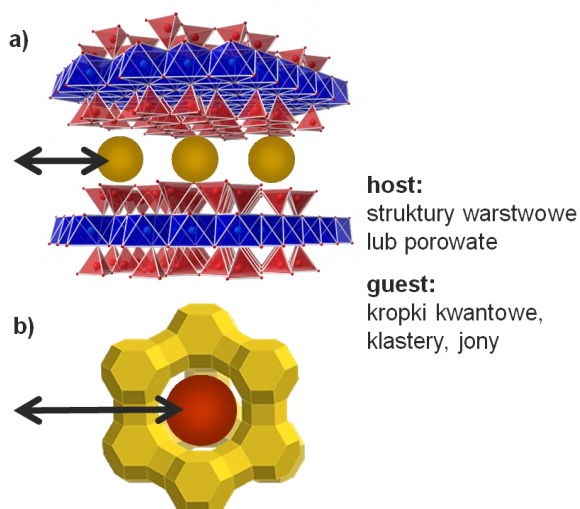
Jeżeli wszystkie trzy boki sześcianu będą miały długość kilku nm otrzymany układ staje się układem zerowymiarowym (0D) (rys. 1d), często nazywanym „kropką kwantową”. Rozkład gęstości stanów przestaje być ciągły i składa się z szeregu poziomów

energetycznych (jak to ma miejsce w atomach lub cząsteczkach) odpowiadających kolejnym liczbom kwantowym i coraz wyższym energiom. Ze względu na swoje specyficzne właściwości kropki kwantowe znajdują coraz więcej zastosowań komercyjnych, o czym będzie mowa w dalszej części opracowania.

Oprócz wymienionych materiałów litych do tworzyw nanostrukturalnych zalicza się materiały o rozmiarach makroskopowych, które jednak zawierają w swojej strukturze pustki o rozmiarach nanometrycznych. Należy tutaj wymienić zeolity posiadające w strukturze krystalograficznej układ luk i kanałów o rozmiarach od kilku do kilkunastu nm (rys. 2a), materiały warstwowe (rys. 2b) jak np. niektóre glinokrzemiany, niektóre tlenki i siarczki metali przejściowych oraz nanorurki (rys. 2c) posiadające jednowymiarowe kanały. Puste przestrzenie nanomateriałów mogą być wypełniane przez obce atomy, cząsteczki, czy klastry. Powstają w ten sposób nanoukłady złożone typu „host – guest” (rys. 3).



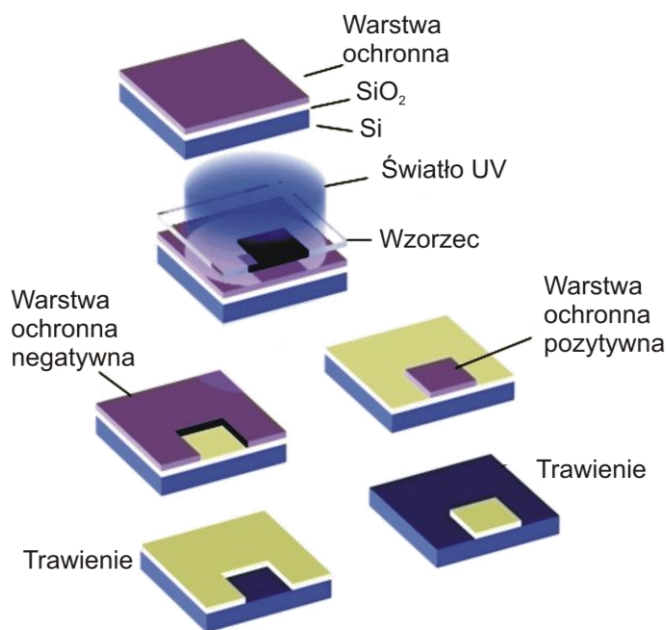
**Rys. 2.** Struktury zawierające nanometryczne puste przestrzenie.



**Rys. 3.** Nanostruktury złożone typu host-guest, a) struktura warstwowa b) struktura zawierająca trójwymiarową sieć tuneli i komór.

### 2.3. Metody otrzymywania nanostruktur

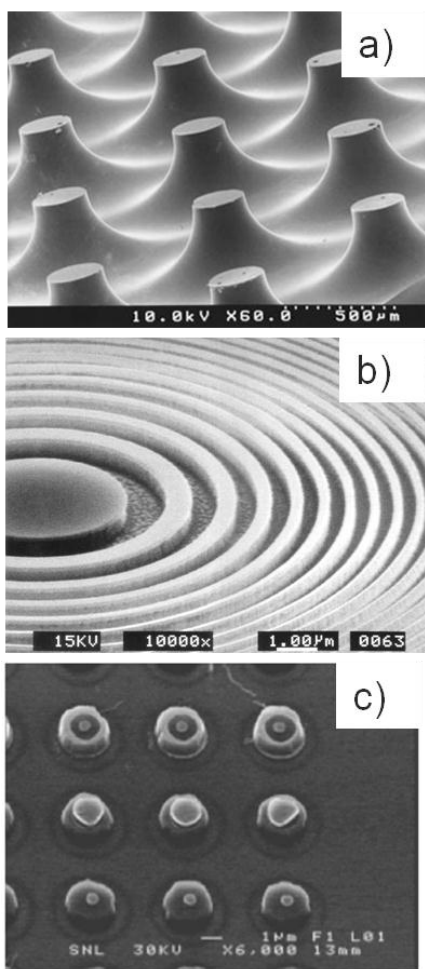
Materiały nanostrukturalne mogą być otrzymywane poprzez rozdrabnianie, podział lub rozpad materiałów makroskopowych (metoda od góry w dół, „*top-down*”) lub poprzez budowanie nanocząstek z pojedynczych atomów (metoda z dołu w górę, „*bottom-up*”). W tej części zostanie opisanych kilka najważniejszych technik otrzymywania materiałów nanostrukturalnych.



**Rys. 4.** Schemat otrzymywania warstw i kształtów złożonych techniką fotolitograficzną [Britney's Guide to Semiconductor Physics: [www.britneyspears.ac](http://www.britneyspears.ac)].

#### Otrzymywanie struktur 2D/0D – litografia

Rys. 4 przedstawia schemat otrzymywania warstw i ich kształtowania metodą fotolitograficzną. Technika ta jest często stosowana w przemyśle elektronicznym do wytwarzania obwodów scalonych i tranzystorów na podłożach krzemowych, dlatego jako przykład posłuży metoda nanoszenia i kształtowania warstwy SiO<sub>2</sub> na podłożu krzemowe. Pierwszym etapem produkcji jest naniesienie ciągłych warstw tlenku krzemu i ochronnej warstwy światłoczułej. Warstwę tlenku otrzymuje się najczęściej przez krótkie, kontrolowane utlenianie powierzchni podłoża. Możliwe jest stosowanie warstw ochronnych dwóch rodzajów: warstwy światłodegradowalnej i światłoutrwalnej. Na warstwę ochronną nanosi się wzorec – szablony o kształcie negatywu lub pozytywu projektowanej struktury. Następnie całość poddawana jest działaniu światła lub innego czynnika trawiącego. W zależności od typu warstwy ochronnej po naświetlaniu pozostaje ona jedynie w miejscach osłoniętych wzorcem od światła lub przeciwnie. Kolejnym etapem jest trawienie warstwy tlenkowej. Czynniki trawiące działają na miejsca nie osłonięte warstwą ochronną. W ten sposób uzyskuje się pożądaną strukturę warstwy tlenkowej.



**Rys. 5.** Przykłady materiałów otrzymanych metodami litograficznymi. a) fotolitografia - kolumny wytrawione w monokryształe krzemu [www.ipr-nec.com], b) litografia wiązką elektronów - Soczewki Bragga-Fresnela dla promieni rentgenowskich wytrawione w krzemie [Paul Scherrer Institut Laboratory for Micro- and Nanotechnology, www.lmn.web.psi.ch], c) klaster platyny umieszczone na nanodyskach CeO<sub>2</sub> [S. Johansson, K. Wong, V.P. Zhdanov, B. Kasemo, J. Vac. Sci. Tech. A 17 (1999) 297].

Oprócz fotolitografii stosowane są obecnie bardziej zaawansowane odmiany technik litograficznych. Należą do nich litografia wiązką elektronów oraz litografia wiązką molekularną. Do głównych zalet nowych metod należy wyższa rozdzielczość, sięga ona 0,1  $\mu\text{m}$  w przypadku litografii wiązką elektronów i 0,05  $\mu\text{m}$  dla wiązki molekularnej. Dla porównania rozdzielczość tradycyjnej fotolitografii jest rzędu 1  $\mu\text{m}$ . Tak ogromna poprawa rozdzielczości związana jest z mniejszą długością fali związaną z wiązką elektronów czy cząsteczek niż długość fali światła. Na rys. 5

przedstawiono przykłady układów kształtowanych technikami litograficznymi.

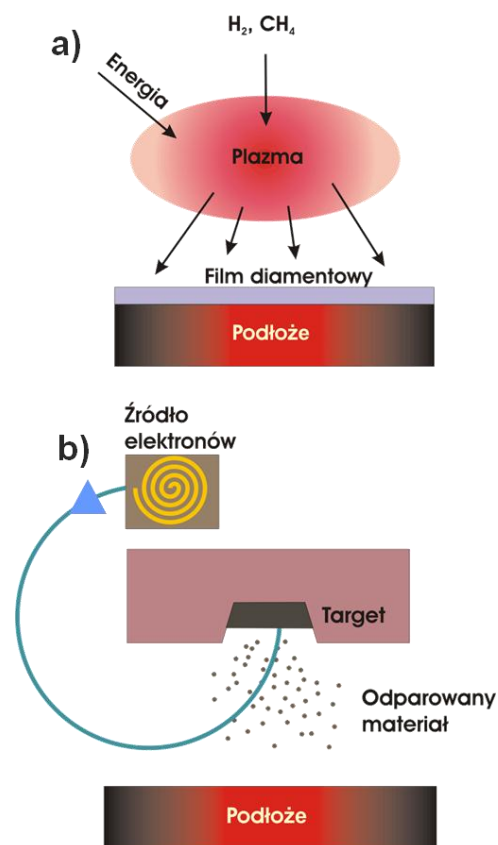
#### *Otrzymywanie struktur 2D – techniki CVD i PVD*

Techniki fizycznego osadzania z fazy gazowej – PVD (*Physical Vapour Deposition*) oraz chemicznego osadzania z fazy gazowej – CVD (*Chemical Vapour Deposition*) mogą służyć do otrzymywania cienkich, kilkuatomowych lub grubszych warstw.

Technika PVD wykorzystuje rozpylenie stałych materiałów (tzw. target), z których ma być wykonana warstwa np. przy pomocy wiązki elektronów. W pobliżu rozpylanego materiału umieszcza się odpowiednio przygotowane podłoże (tzw. substrat) o ściśle kontrolowanej temperaturze. Rozpylany materiał jest powoli osadzany na podłożu. Grubość uzyskanej warstwy oraz jej struktura zależą od czasu osadzania, szybkości rozpylania oraz od temperatury podłoża, a także od składu rozrzedzonej atmosfery gazowej. Zasadniczą różnicą pomiędzy metodami CVD i PVD jest zachodzenie lub brak reakcji chemicznej podczas osadzania warstw. Podczas gdy w metodzie PVD następuje



rozpylenie materiału targetu, a następnie jego kondensacja, w metodzie CVD reagenty, z których ma powstać warstwa są dostarczane w formie chemicznej różnej od końcowego produktu. Zwykle stosuje się gazowe reagenty takie jak chlorki metali, tlen, metan, wodór oraz gazy obojętne: azot lub argon. Do zmieszanych reagentów dostarczana jest energia najczęściej w postaci promieniowania o częstotliwości radiowej lub mikrofalowej. Pod wpływem promieniowania gazy ulegają jonizacji tworząc plazmę. Z plazmy stopniowo osadzają się na podłożu produkty reakcji. Podobnie jak w metodzie PVD uzyskana struktura i grubość warstwy zależą od wielu czynników m. in. od stężeń reagentów, temperatury plazmy (mocy promieniowania), temperatury podłoża oraz czasu osadzania. Schematycznie osadzanie warstw tymi metodami przedstawiono na rys. 6.

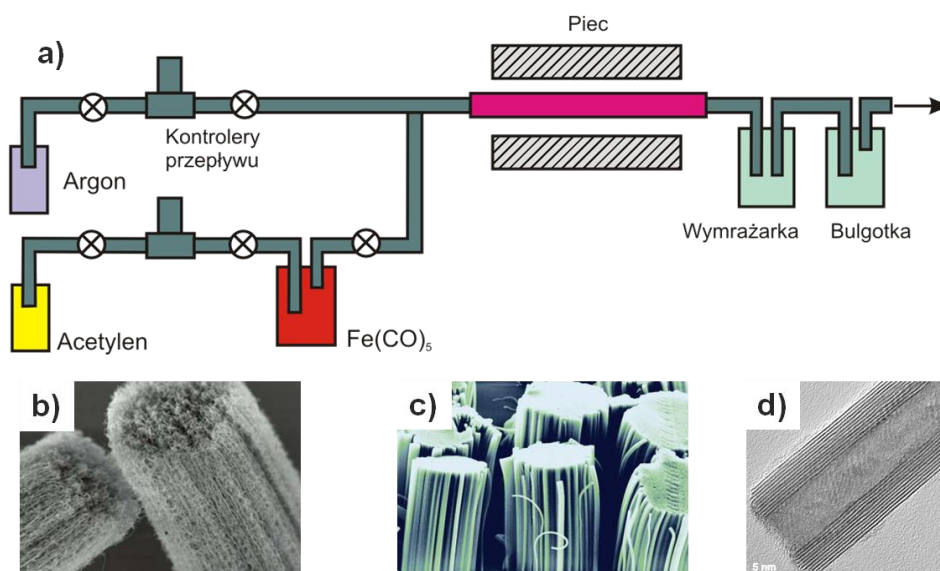


**Rys. 6.** Schemat osadzania nanowarstw technikami a) Chemical Vapour Deposition (CVD) oraz b) Physical Vapour Deposition (PVD).

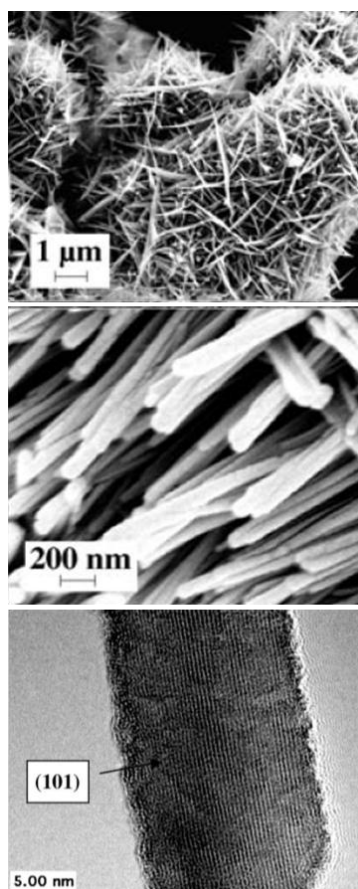
#### *Otrzymywanie struktur 1D – metoda pirolityczna*

Wśród struktur jednowymiarowych ze względu na swoje właściwości bardzo duże zainteresowanie przyciągają nanorurki węglowe. Ich otrzymywanie nie jest trudne i można je przeprowadzić różnymi technikami m.in. techniką pirolityczną. Jako substraty do syntezy mogą posłużyć związki metallocenowe i acetylen zmieszany z wodorem lub karbonylki żelaza i acetylen. Schemat stosowanej aparatury przedstawiono na rys. 7. Do innych popularnych metod syntezy nanorurek węglowych należy metoda łukowa, w której wytwarza się łuk pomiędzy grafitowymi elektrodami w atmosferze helu pod ciśnieniem 0,7 atm. Przy prądzie 60 – 100A i spadku napięcia 25V otrzymuje się nanorurki z dużą wydajnością. [A. Govindaraj, N.R. Rao: *Nanotubes and Nanowires* w *The Chemistry of Nanomaterials*, red. N.R. Rao, A. Muller, A.K. Cheetham, Wiley-Vch 2004 Weinheim]. Zdjęcia mikroskopowe nanorurek węglowych uzyskanych różnymi metodami przedstawiono na rys. 7.





**Rys. 7.** a) Schemat aparatury do pirolitycznego otrzymywania nanorurek węglowych z mieszaniny Fe(CO)<sub>5</sub> i acetyleny [Nanotubes and Nanowires, A. Govindaraj, N.R. Rao w The Chemistry of Nanomaterials red. N.R. Rao, A. Muller, A.K. Cheetham, Wiley-Vch 2004 Weinheim]. b), c), d) obrazy otrzymane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego nanorurek węglowych.

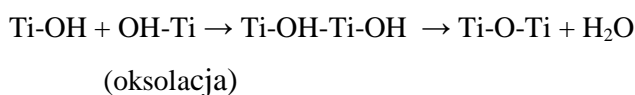
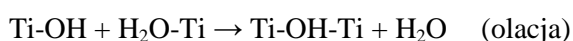
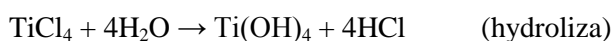


#### Otrzymywanie struktur 1D – metoda hydrotermalna

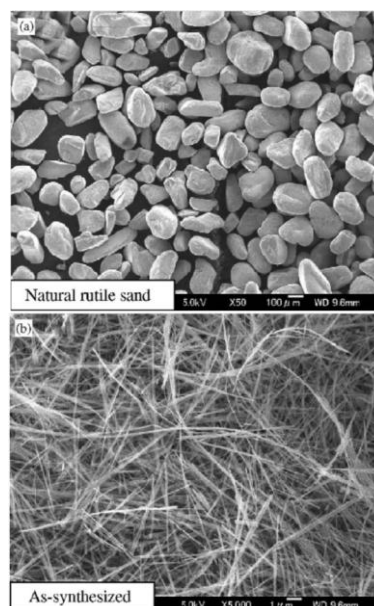
Kolejnym przykładem związku który może tworzyć nanostruktury jednowymiarowe jest ditlenek tytanu (TiO<sub>2</sub>). Xiong wraz ze współpracownikami otrzymali nanowłókna TiO<sub>2</sub> podczas syntezy wykorzystującej hydrolizę TiCl<sub>4</sub> w warunkach hydrotermalnych, czyli w roztworze wodnym o wysokiej temperaturze, przy wysokim ciśnieniu pary wodnej. Procesy hydrotermalne prowadzone są najczęściej w autoklawach – szczelnych, najczęściej stalowych, naczyniach wykonanych tak, aby mogły wytrzymać ciśnienie pary wodnej nagrzanej do kilkuset stopni Celsjusza. [Ch. Xiong, M.J. Kim, K.J. Balkus Jr.: *TiO<sub>2</sub> Nanofibers and Core-Shell Structures Prepared Using Mesoporous Molecular Sieves as Templates*, Small 2 (2006) 52].

**Rys. 8.** Zdjęcia mikroskopowe nanowłókien TiO<sub>2</sub> uzyskanych z hydrolizy TiCl<sub>4</sub> w warunkach hydrotermalnych na podłożu z zeolitu [Ch. Xiong, M.J. Kim, K.J. Balkus Jr.: *TiO<sub>2</sub> Nanofibers and Core-Shell Structures Prepared Using Mesoporous Molecular Sieves as Templates*, Small 2006, 2, No. 1, 52].

Proces otrzymywania materiałów tlenkowych na drodze hydrolizy soli jest często wykorzystywany podczas syntezy tego typu materiałów. Wśród zachodzących wtedy reakcji można wyróżnić dwa główne etapy: hydrolizę soli do wodorotlenku w postaci bezpostaciowego żelu oraz polikondensację, która biegnie poprzez olację (utworzenie mostków hydroksylowych) i oksolację (utworzenie mostków tlenkowych):



Nanowłókna z  $\text{TiO}_2$ , a konkretnie z jednej z jego odmian polimorficznych – rutylu można również otrzymać inną drogą. Piasek rutylu, który jest naturalnym minerałem można przekształcić w nanowłókna w procesie hydrotermalnym przebiegającym w temperaturze  $150^\circ\text{C}$  przez 72 godziny w środowisku silnie alkalicznym (10M NaOH). Materiał wyjęty z autoklawu po kalcynacji w temperaturze  $120 - 1000^\circ\text{C}$  przez 4h ma strukturę nanowłókien (rys. 9) [S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, R. Kawahata, J. Sol. St. Chem. 178(2005)3110].



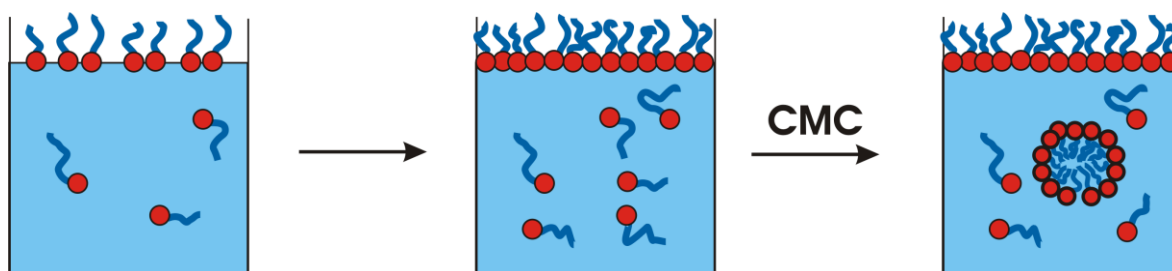
**Rys. 9.** Zdjęcia mikroskopowe a) grubokrystalicznego rutylu ( $\text{TiO}_2$ ) oraz b) nanowłókien uzyskanych z niego metodą hydrotermalną [S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, R. Kawahata, J.

#### *Otrzymywanie struktur OD – koloidalne kropki kwantowe*

Kropki kwantowe mogą być uzyskiwane w dwojaki sposób: przez utworzenie odpowiedniej struktury na podłożu metodami litograficznymi lub też na drodze syntezy wewnątrzmicelarnej. Ta część poświęcona zostanie metodom syntezy i funkcjonalizacji kropek kwantowych w roztworach koloidalnych.

W wodnych roztworach środków powierzchniowo czynnych, tzw. surfaktantów, po przekroczeniu pewnego krytycznego stężenia tworzą się micelle. Są to twory stanowiące zgrupowania cząsteczek surfaktanta o różnym kształcie (najczęściej kulistym, ale możliwe są również micelle rurkowate lub płaskie) zależnym od rodzaju surfaktanta, rodzaju fazy

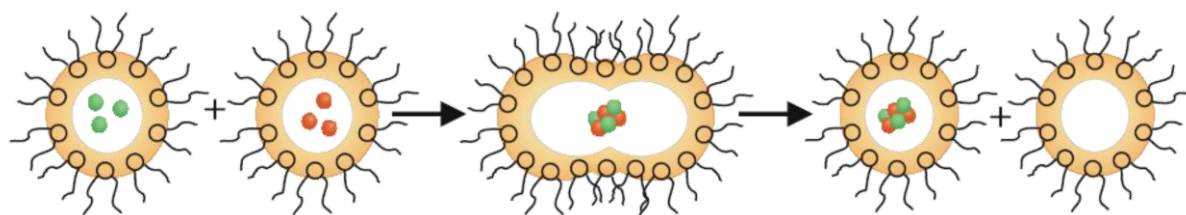
dyspergującej oraz od innych czynników jak np. pH, czy intensywność mieszania. Przyczyną tworzenia micel są oddziaływania hydrofobowo – hydrofilowe pomiędzy rozpuszczalnikiem, a surfaktantem. Cząsteczki wszystkich surfaktantów posiadają część hydrofobową – najczęściej stanowi ją łańcuch węglowodorowy oraz część hydrofilową – grupę jonową lub polarną. Przy większych stężeniach (powyżej krytycznego stężenia micelizacji – CMC) w roztworach wodnych części hydrofobowe skupiają się razem a tym samym oddzielają się od wody grupami jonowymi (rys. 10).



**Rys. 10.** Schemat tworzenia się miceli surfaktantów w roztworach wodnych.

W rozpuszczalnikach niepolarnych występuje sytuacja odwrotna. Tworzą się micidele, których wnętrze stanowi ośrodek polarny. Jeżeli w takim roztworze znajdzie się niewielka ilość wody lub roztworów soli to będą one miały tendencję do skupiania się wewnątrz miceli. Takie micidele mogą stanowić swoiste reaktory chemiczne, których rozmiary można regulować przez kontrolę ilości roztworu wodnego oraz intensywność mieszania. Wnętrze miceli może mieć rozmiary nanometryczne, możliwe również sterowanie ich kształtem tak aby uzyskiwać sfery, stożki, czy pręty. Sprawia to, że są one wykorzystywane do syntez materiałów nanostrukturalnych. Schematycznie przebieg reakcji wewnątrzmicelarniej przedstawia rys. 11. Materiał może wymieniać się pomiędzy micelami podczas zderzeń, a ilość substratów dostępnych podczas reakcji jest ściśle limitowana nie pozwalając na nadmierny rozrost krystalitów.

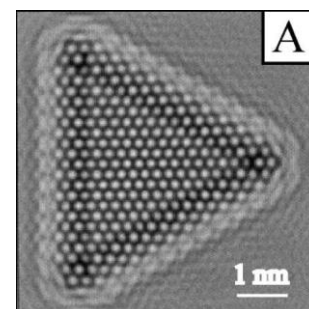
Faza micelarna może stanowić coś więcej niż tylko ścianki reaktora. Przez wprowadzenie odpowiednich grup funkcyjnych do cząsteczek surfaktantów udaje się stworzyć kropki kwantowe o zmienionych właściwościach np. ścianki miceli mogą naśladować właściwości błony komórkowej, co prowadzi do efektu biogodności.



**Rys. 11.** Schematyczne przedstawienie przebiegu reakcji wewnątrzmicelarnej [*Nanoparticle Synthesis in Reverse Micelles*, N. Pinna].

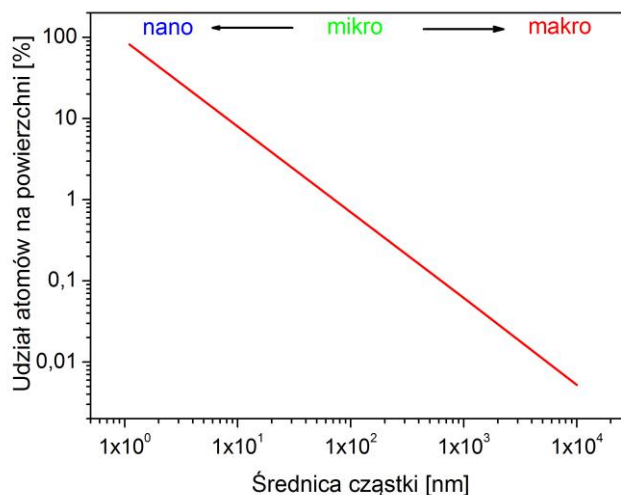
Produktem takich reakcji mogą być nanocząstki, odseparowane jedna od drugiej warstwą cząsteczek tworzących micelę [*Nanoparticle Synthesis in Reverse Micelles*, N. Pinna]. Przykładowe zdjęcie mikroskopowe tak uzyskanej nanocząstki przedstawiono na rys. 12.

**Rys. 12.** Nanocząstka CdS uzyskana metodą syntezy w odwróconych micelach [*Nanoparticle Synthesis in Reverse Micelles*, N. Pinna].



## 2.4. Efekt rozmiaru

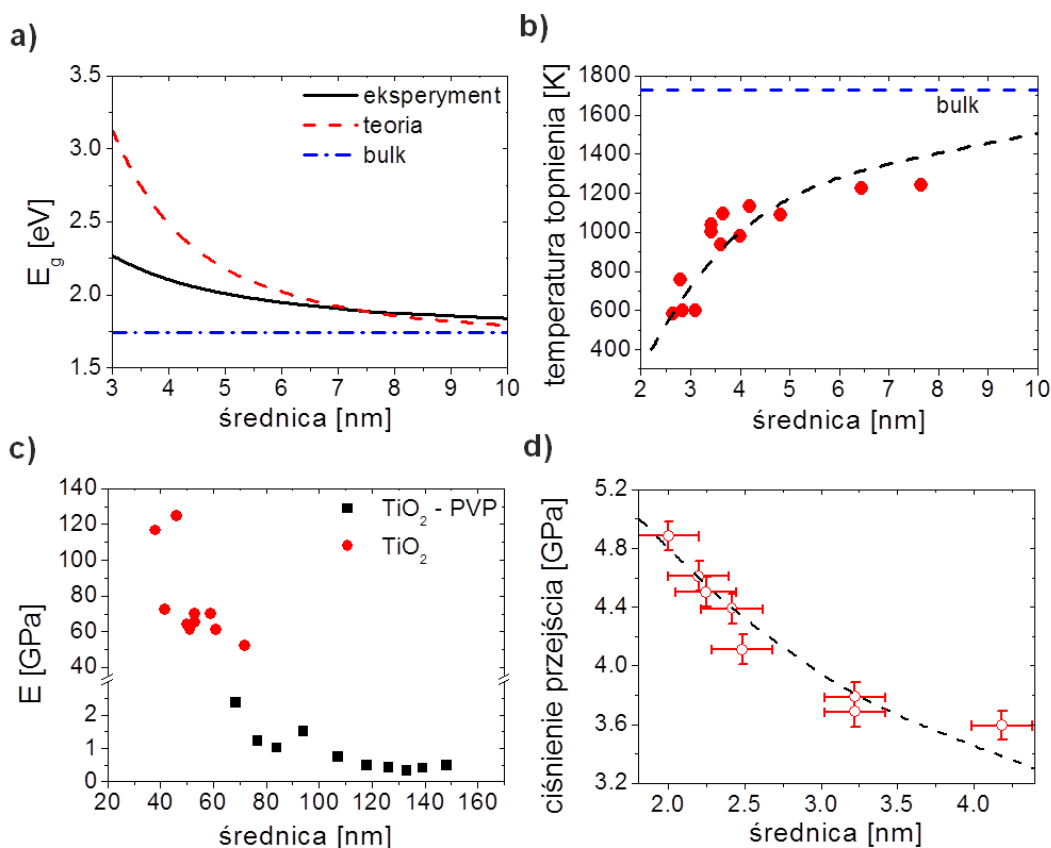
O dziedzinach, w których mogą być zastosowane materiały nanostrukturalne decydują ich specyficzne właściwości częściowo omówione już w poprzednich rozdziałach tej pracy. Najłatwiejszym do spostrzeżenia efektem związanym ze zmniejszaniem rozmiaru cząstek jest ogromny wzrost ich powierzchni właściwej. Na przykład cząstki o kształcie idealnych kul o średnicy 10  $\mu\text{m}$  mają powierzchnię właściwą 0,2  $\text{m}^2/\text{g}$ , dla porównania powierzchnia takich samych kul o średnicy 10 nm wynosi 200  $\text{m}^2/\text{g}$  (dla materiału o gęstości 3  $\text{g}/\text{cm}^3$ ). Z rozwinięciem powierzchni wiąże się bezpośrednio ułamek atomów znajdujących się na powierzchni, co przedstawia zależność na rys. 13. Parametr



**Rys. 13.** Udział atomów powierzchniowych cząstek w zależności od ich średnicy.

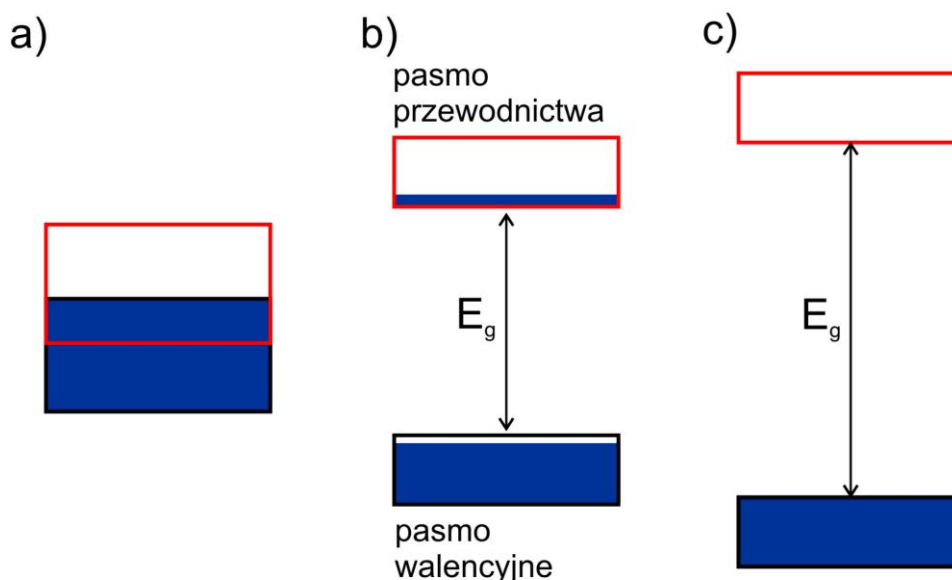
ten jest szczególnie istotny w zagadnieniach katalizy heterogenicznej, która zachodzi na centrach aktywnych na powierzchni katalizatora znajdującego się w innej fazie niż pozostałe reagenty, a zatem może z nimi oddziaływać jedynie poprzez swoją powierzchnię.

Efekt wzrostu rozwinięcia powierzchni jest tylko jedną ze zmian zachodzących przy zmniejszaniu rozmiarów cząstek. Co najmniej równie istotne są zmiany zachodzące w strukturze atomowej i elektronowej tych materiałów. Zmiany te odbijają się na właściwościach makroskopowych nanomateriałów. Szczególnie wyraźnie widoczne są zmiany wielkości przerwy energetycznej półprzewodników, temperatury topnienia, wielkości innych krytycznych parametrów takich jak np. ciśnienie, przy którym zachodzą przejścia pomiędzy odmianami polimorficznymi, czy też własności mechaniczne jak np. moduł Younga (rys. 14).



**Rys. 14.** Zależność wybranych parametrów materiałowych od rozmiarów cząstek: a) przerwa energetyczna CdSe b) temperatura topnienia CdSe, c) moduł Younga nanowłókien  $\text{TiO}_2$  oraz kompozytów  $\text{TiO}_2$  – PVP (poliwinylpirolidyna), d) ciśnienie przejścia pomiędzy strukturami typu wurcytu i typu NaCl dla CdSe [C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham: *Nanomaterials – An Introduction* w: C.N.R Rao, A. Müller, A.K. Cheetham: *The Chemistry of Nanomaterials*. Wiley-Vch 2004, [S.-H. Lee, C. Tekmen, W.M. Sigmund, Mat. Sci. Eng. A 398 (2005) 77].

Ze względu na eksperymenty wykonywane w ramach tego ćwiczenia bardziej szczegółowo zostanie omówiona zależność przerwy energetycznej półprzewodników od wielkości cząstek. W przypadku makroskopowych ciał stałych model pasmowy przewiduje utworzenie pasm energetycznych o niemal ciągłym wypełnieniu stanami energetycznymi. Pasma te są rozdzielone strefami energii, dla których brak jest dozwolonych stanów energetycznych. W półprzewodniku w temperaturze 0 K najwyższe obsadzone stany elektronowe znajdują się w paśmie, które jest całkowicie wypełnione (tzw. pasmo walencyjne), a odległość do następnego, całkowicie pustego pasma (tzw. pasmo przewodnictwa) jest na tyle niewielka, że energia termiczna może wzbudzić wiele elektronów do tego pasma znacznie poniżej temperatury topnienia półprzewodnika. Rys. 15 przedstawia schemat zapelnienia pasm energetycznych w metalu, półprzewodniku i izolatorze.

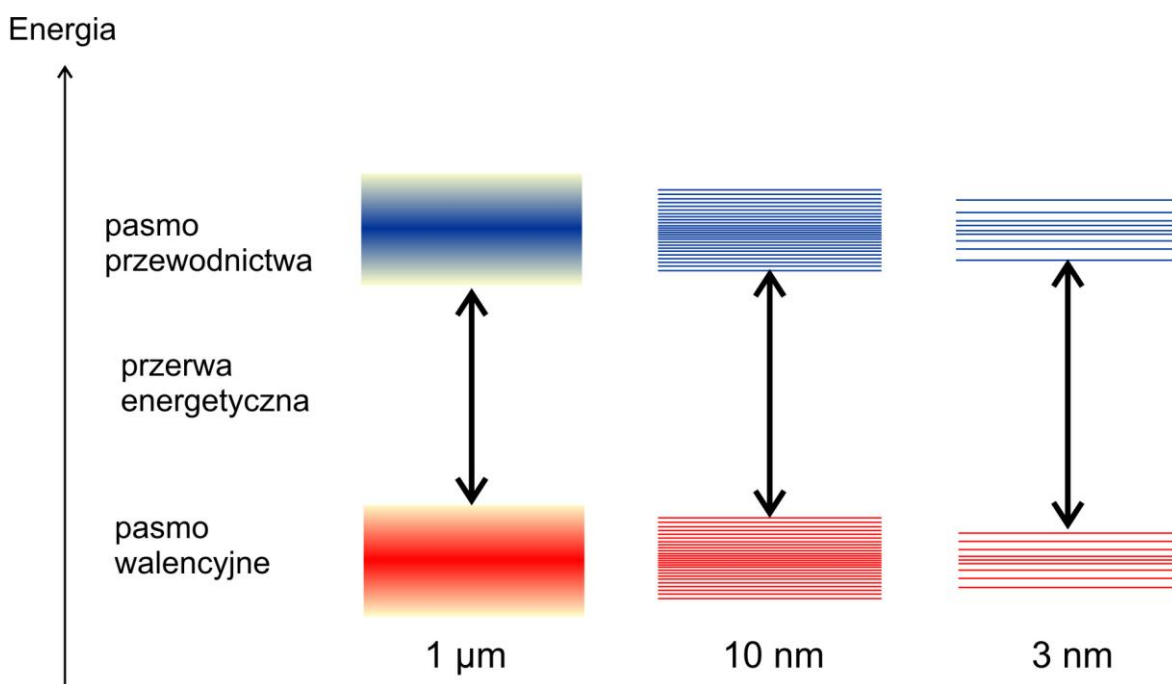


**Rys. 15.** Schemat zapelnienia pasm energetycznych w a) metalu, b) półprzewodniku, c) izolatorze.

Gęstość stanów w paśmie zależy od wielkości układu. Dla półprzewodnika o rozmiarach makroskopowych (w rzeczywistości  $> 100$  nm) gęstość stanów wewnątrz pasm energetycznych jest bardzo duża i ciągła, ze względu na znaczną liczbę atomów tworzących kryształ. W przypadku nanocząstek typowo składających się z  $10^2 - 10^4$  atomów przybliżenie nieskończonego kryształu przestaje dawać poprawne rezultaty. W nanocząstkach ciągle można wyróżnić pasma energetyczne, ale odstęp między pasmami



mogą się różnić w stosunku do większych kryształów, a odległości energetyczne między stanami wewnątrz pasm stają się zauważalne (rys. 16).



**Rys. 16.** Przerwa energetyczna i gęstość stanów półprzewodnika przedstawiona schematycznie jako intensywność koloru i odległość linii w zależności od rozmiarów kryształu.

Zgodnie z modelem zaproponowanym przez Brusa w 1985 roku [L.E. Brus, Phys. Chem. 90 (1986) 2555] przerwa energetyczna kropki kwantowej o promieniu  $r$  zależy od przerwy energetycznej makroskopowego półprzewodnika ( $E_{g \text{ bulk}}$ ), która jest powiększana przez oddziaływania elektronu z brzegami kropki (energia elektronu w studni potencjału o średnicy  $2r$ ) oraz zmniejszana przez oddziaływania kulombowskie pomiędzy elektronami i dziurami zamkniętymi wewnątrz kropki. Wzór opisujący zależność przerwy energetycznej kropki kwantowej przyjmuje postać:

$$E_g(r) = E_{g \text{ (bulk)}} + \frac{h^2}{8m_0r^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon\epsilon_0r} \quad (1)$$

gdzie:

$E_g(r)$  – przerwa energetyczna kropki kwantowej,  $r$  – promień kropki,  $E_{g \text{ (bulk)}}$  – oznacza wielkość przerwy energetycznej fazy objętościowej,  $h$  – stała Plancka ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s),  $m_0$  – masa swobodnego elektronu ( $9,110 \cdot 10^{-31}$  kg),  $m_e^*$  – masa efektywna elektronu w



półprzewodniku,  $m_h^*$  - masa efektywna dziury elektronowej w półprzewodniku,  $e$  – ładunek elektronu ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C),  $\epsilon$  – względna przenikalność elektryczna,  $\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni ( $8,854 \cdot 10^{-12}$  F m<sup>-1</sup>). Przy zwiększaniu rozmiarów kropki kwantowej dwa ostatnie człony wzoru stają się zaniedbywalnie małe a przerwa energetyczna półprzewodnika przestaje się różnić od wartości dla materiałów litych (rys. 14a).

## 2.5. Oddziaływanie światła z materią

Promieniowanie elektromagnetyczne ze względu na dualizm korpuskularno-falowy może być traktowane jako strumień cząstek - fotonów lub jako falę. Energia promieniowania elektromagnetycznego jest związana z częścią wzorem:

$$E = h \cdot \nu \quad (2)$$

gdzie  $E$  – energia promieniowania,  $h$  – stała Plancka ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s),  $\nu$  – częstość promieniowania. Częstość promieniowania jest związana z długością fali zależnością:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3)$$

gdzie:  $c$  – prędkość światła w próżni ( $3,00 \cdot 10^8$  m s<sup>-1</sup>),  $\lambda$  – długość fali. W przypadku światła widzialnego zakres długości fali wynosi od 380 nm (światło fioletowe) do 780 nm (światło czerwone). Odpowiada to częstości od  $7,89 \cdot 10^{14}$  Hz do  $3,85 \cdot 10^{14}$  Hz i energii od  $5,23 \cdot 10^{-19}$  J (3,26 eV) do  $2,52 \cdot 10^{-19}$  J (1,58 eV).

Fotony oddziałując z materią mogą ulec odbiciu, rozproszeniu lub absorpcji. Każde z tych zjawisk jest niezwykle istotne, posiada swój złożony mechanizm i każde z nich znalazło wiele zastosowań m in. przy badaniu właściwości materii (metody spektroskopowe). W tym ćwiczeniu wykorzystywana jest spektroskopia absorpcyjna w zakresie widzialnym (VIS). Metoda ta polega na oświetleniu próbki światłem monochromatycznym o znanej długości fali i intensywności i pomiarze intensywności promieniowania przechodzącego przez próbkę. Zależność intensywności promieniowania przechodzącego od długości fali nazywana jest widmem absorpcyjnym i może nieść wiele cennych informacji.

Stosunek natężenia promieniowania przechodzącego ( $I_1$ ) do intensywności promieniowania padającego ( $I_0$ ) nazywany jest transmitancją (T):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

Natężenie promieniowania przechodzącego przez próbkę zmienia się z długością próbki  $l$  oraz ze stężeniem molowym substancji absorbującej  $c$  zgodnie z prawem Lamberta-Beera:

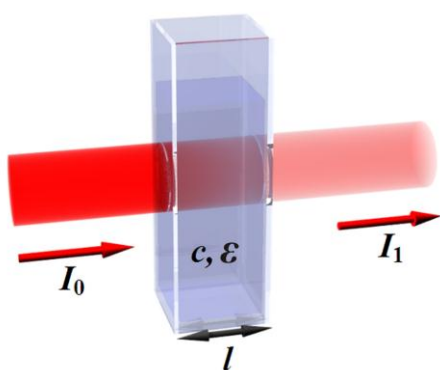
$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad (5)$$

Wielkość  $\varepsilon$  nazywana jest molowym współczynnikiem absorpcji. Molowy współczynnik absorpcji zależy od częstości promieniowania padającego i przyjmuje największe wartości dla tych częstotliwości, dla których absorpcja jest najbardziej intensywna. Zwykle wprowadza się jeszcze jedną bezwymiarową wielkość nazywaną absorbancją i oznaczaną symbolem  $A$ , która jest zdefiniowana jako:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (6)$$

Przy wprowadzeniu absorbancji prawo Lamberta-Beera przyjmuje szczególnie prostą postać:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (7)$$

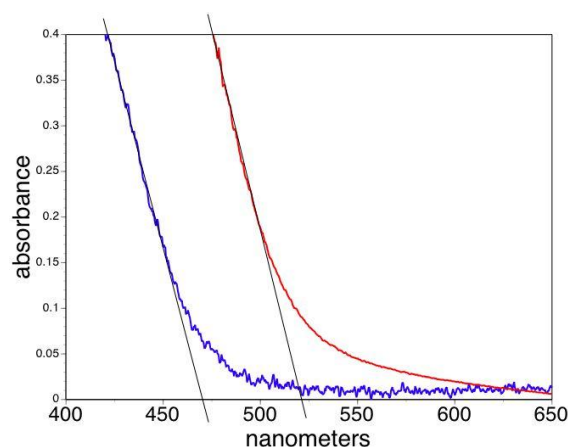


**Rys. 17.** Schemat pomiaru techniką spektroskopii absorpcyjnej  
[[http://pl.wikipedia.org/wiki/Prawo\\_Lamberta-Beera](http://pl.wikipedia.org/wiki/Prawo_Lamberta-Beera), grudzień 2011 r.].

Schemat pomiaru techniką spektroskopii absorpcyjnej przedstawia rys. 17. Aby mogła nastąpić absorpcja promieniowania muszą być spełnione tzw. reguły wyboru w ogólności wynikające z praw mechaniki kwantowej. Jedną z reguł wyboru jest zasada, mówiąca, że zaabsorbowane mogą być tylko kwanty światła (fotony) o energii równej różnicy energii dwóch poziomów energetycznych substancji absorbującej. W przypadku półprzewodnika reguła ta sprowadza się do stwierdzenia, że zaabsorbowane może być tylko promieniowanie o energii równej lub większej

od wielkości przerwy energetycznej.

Rys. 18 przedstawia fragmenty dwóch widm absorpcyjnych zawiesiny zawierającej kropki kwantowe CdSe o dwóch różnych wielkościach cząstek. Promieniowanie o dużej długości fali (małej energii) nie jest absorbowane przez próbkę ponieważ jego energia jest zbyt mała aby wzbudzić elektrony z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Dopiero poniżej pewnej długości fali, nazywanej krawędzią absorpcji, intensywność promieniowania przechodzącego przez próbkę gwałtownie spada, co jest równoważne wzrostowi absorbancji. Minimalna energia promieniowania potrzebna do wzbudzenia elektronów w półprzewodniku odpowiada wielkości przerwy energetycznej. Energię przerwy energetycznej można wyznaczyć na podstawie punktu przecięcia stycznej do liniowej części widma w obszarze krawędzi absorpcji (por. rys. 18). Ze względu na zależność przerwy energetycznej kropek kwantowych od ich rozmiaru (wzór 1), mierząc widma absorpcyjne można wyznaczyć średnią wielkość cząstek półprzewodnika.



**Rys. 18.** Fragment widma absorpcyjnego w zakresie widzialnym dwóch zawiesin nano CdSe o różnej wielkości cząstek [http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanolab/CdSe/index.html.].

## 2.6. Kropki kwantowe - zastosowania

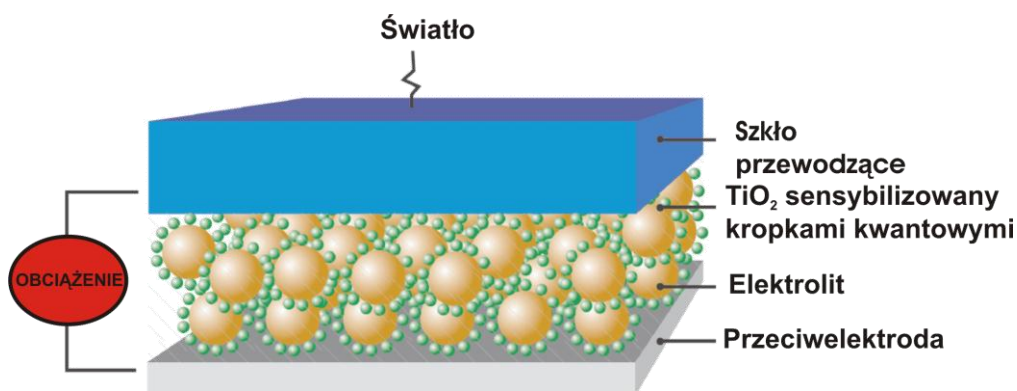
Łatwość regulacji wielkości przerwy energetycznej poprzez zmianę rozmiarów kropek kwantowych oraz możliwość wprowadzania zmian na ich powierzchni (tzw. derywatywacja) powodują, że istnieje wiele dziedzin, w których kropki kwantowe potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie. Niektóre z tych rozwiązań mogą być wykorzystane praktycznie od zaraz inne wymagają jeszcze badań i dopracowania. Wśród najważniejszych należy wymienić:

- Ogniwa słoneczne – kropki kwantowe jako sensybilizatory zaadsorbowane na fotoelektrodzie,
- Medycyna – terapia fotodynamiczna, obrazowanie żywych tkanek,
- Pigmenty i barwniki,

- Diody LED o łatwej do regulacji długości fali emitowanego światła,
- Termoelektryki – wysoki współczynnik Seebecka oraz niskie przewodnictwo cieplne umożliwiają budowę wydajnych złącz Peltiera.

### Fotoogniwa

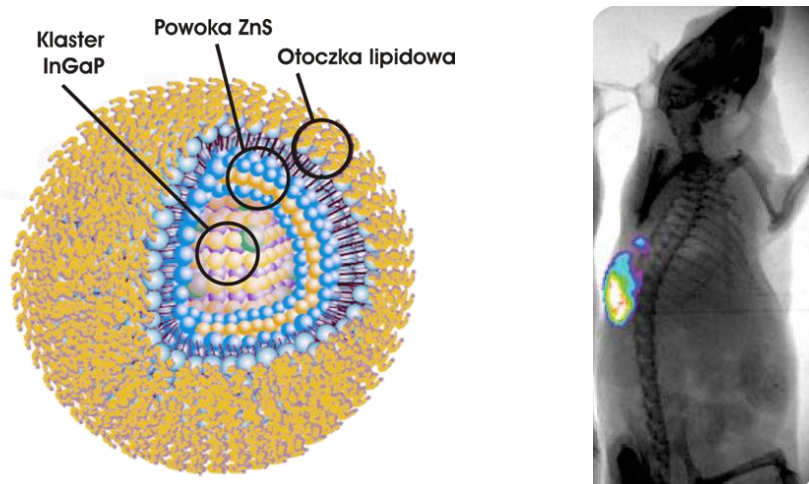
Ogniwa słoneczne pracujące dzisiaj są stosunkowo drogie i mało efektywne. Jedną z przyczyn niskiej efektywności jest niewielki stopień wykorzystania energii zawartej w świetle słonecznym. Wydajność pochłaniania światła może być podniesiona poprzez zastosowanie w ogniwach słonecznych fotoelektrod z ditlenku tytanu z zaadsorbowanymi na powierzchni kropkami kwantowymi o tak dobranej przerwie energetycznej, aby jak największa część energii światła słonecznego mogła zostać pochłonięta (rys. 19).



**Rys. 19.** Schemat ogniwa fotowoltaicznego złożonego z fotoelektrody z TiO<sub>2</sub> sensybilizowanej kropkami kwantowymi [www.evidenttech.com].

### Medycyna

Przy zastosowaniu micelarnej metody syntezy kropek kwantowych istnieje duża łatwość w pokrywaniu powierzchni różnego rodzaju cząsteczkami - możliwe jest m. in. uzyskanie otoczki lipidowej. Tego typu derywatywacja nadaje kropkom kwantowym cechy biogodności, a przez to umożliwia wprowadzanie ich do tkanek organizmów żywych bez wyrządzania szkody. Ze względu na wąskie i łatwe do regulacji linie emisyjne, silną absorpcję promieniowania oraz stabilność mogą one brać udział w terapii fotodynamicznej lub służyć jako kontrasty w obrazowaniu organizmu.



**Rys. 20.** Kropki kwantowe w otoczce lipidowej dającej efekt biozgodności i umożliwiającej łatwe wprowadzenie do tkanek organizmów żywych [www.evidenttech.com].

### *Pigmenty*

Kolejnym zastosowaniem mogą już wkrótce stać się dodatki jako pigmenty do różnego typu farb ze względu na ich intensywny kolor, trwałość oraz możliwość wprowadzania modyfikacji w warstwie zewnętrznej.

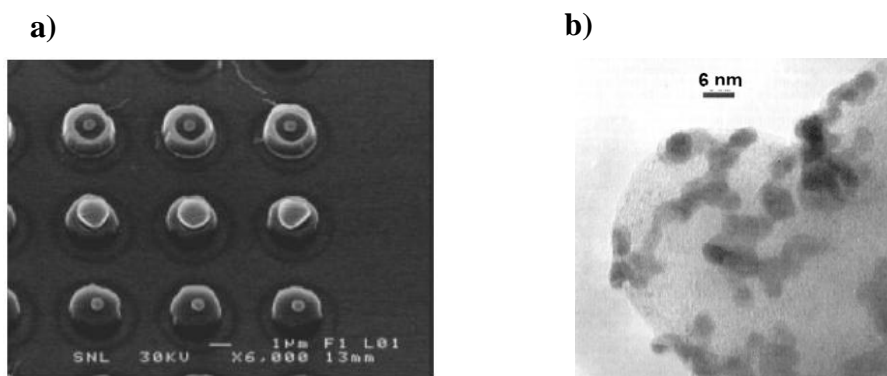


**Rys. 21.** Kropki kwantowe jako pigmenty, które po odpowiedniej derywatywacji mogą być stosowane w wielu branżach [www.evidenttech.com].

### *Katalizatory*

Kolejnym przykładem zastosowań nanomateriałów jest kataliza. Jest to dziedzina, która chyba najwcześniej odkryła korzyści płynące z właściwości nanomateriałów. Procesy katalityczne wykorzystują zarówno olbrzymie rozwinięcie powierzchni, owocujące wielką liczbą centrów aktywnych, jak i modyfikacje struktury elektronowej nanocząstek zmieniające ich właściwości redoks. Nanometryczne rozdyspergowanie cząstek

katalizatora pozwala na znaczne ograniczenie jego masy. Jest to szczególnie istotne w przypadku katalizatorów wykonanych z metali szlachetnych a produkowanych w masowych ilościach, jak to ma miejsce w przypadku trójfunkcyjnych katalizatorów samochodowych. Na rys. 22a. zamieszczono zdjęcia mikroskopowe układu klasterów platynowych umieszczonych na nanodyskach z  $\text{CeO}_2$  wykonanych metodą fotolitograficzną oraz nanocząstek platyny na nośniku węglowym służące m. in. jako elektroda niskotemperaturowego ogniwa paliwowego (rys. 22b).

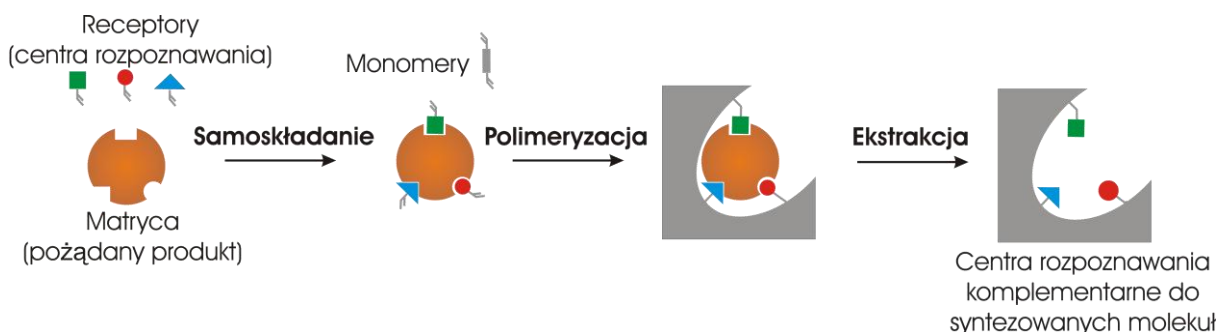


**Rys. 22.** Przykłady katalizatorów nanostrukturalnych: a) klasterzy Pt umieszczone na nanodyskach  $\text{CeO}_2$ , b) nanocząstki Pt na nośniku węglowym [S. Johansson, K. Wong, V.P. Zhdanov, B. Kasemo, J. Vac. Sci. Tech. A 17 (1999) 297].

### *Molecular imprinting*

Przykładem techniki stosującej kształtowanie materiału począwszy od rozmiaru cząsteczek, poprzez większe struktury nanometryczne aż do skali makro jest proces *molecular imprinting* – „wdrukowywania molekularnego”. Technika ta umożliwia otrzymywanie polimerów zawierających centra rozpoznawania komplementarne chemicznie i sterycznie do molekuł matrycowych, co z kolei pozwala na budowę sensorów o dużej selektywności oraz wydajnych katalizatorów do ich syntezy. Tego typu polimer można uzyskać, kiedy przed polimeryzacją do monomerów dodane zostaną cząsteczki – matryce oraz cząsteczki receptorowe mogące w sposób odwracalny wiązać się w określonych pozycjach do matrycy. Podczas polimeryzacji we wnętrzu polimeru zamykane są cząsteczki matrycowe wraz z przyłączonymi do nich receptorami. Receptory są tak dobrane, aby utworzyły jednocześnie trwałe wiązania ze szkieletem polimerowym. Po zastygnięciu całej struktury kolejnym etapem jest ekstrakcja cząsteczek matrycy, co pozostawia puste, nanometryczne wnęki w polimerze posiadające rozmieszczone na

ścianach cząsteczki receptorowe (rys. 23). Tak przygotowany polimer może stanowić katalizator do syntezy kolejnych cząsteczek matrycowych.

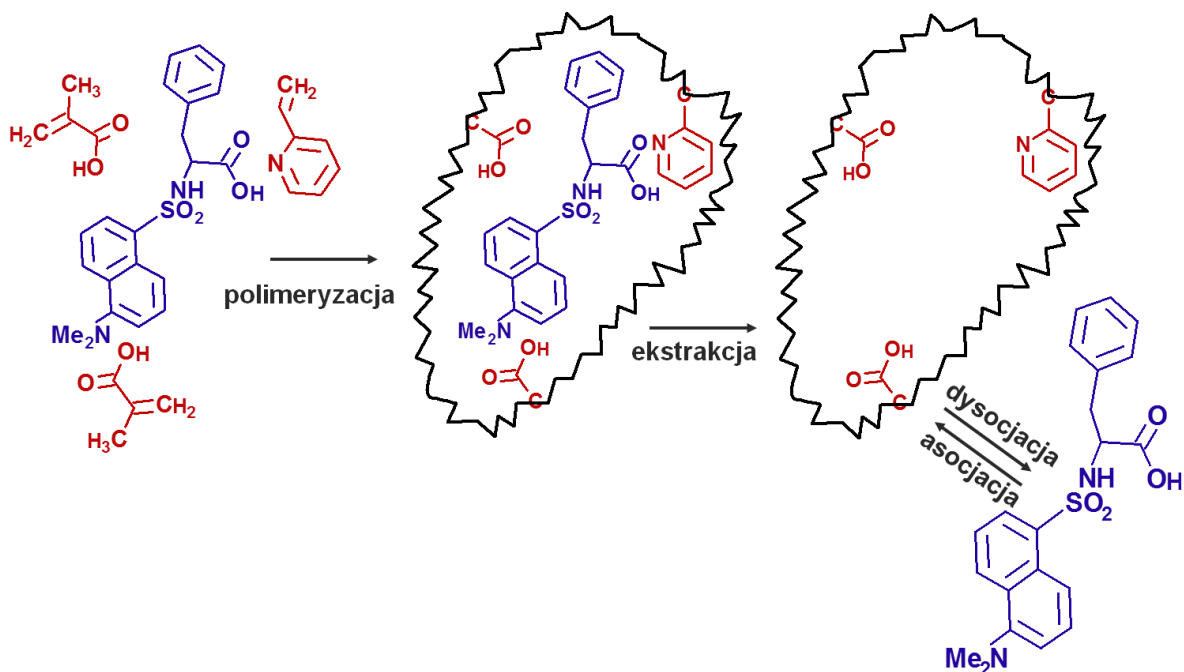


**Rys. 23.** Schematyczne przedstawienie zasady postępowania w metodzie *molecular imprinting* [www.klausmosbach.com].

Jeżeli w otoczeniu polimeru znajdują się substraty syntezy cząsteczek matrycowych to będą one selektywnie wiązane przez receptory w pozycjach dogodnych do zajścia reakcji. Zatem polimer działa stabilizująco na stany przejściowe a przez to wykazuje działanie katalityczne. Ta specyficzność wiązania bywa porównywana z zachowaniem przeciwciał oraz enzymów, jednak w odróżnieniu od przeciwciał oraz enzymów możliwe jest dobranie polimerów znacznie stabilniejszych i odporniejszych na zewnętrzne warunki.

Rys. 24 przedstawia przykład zastosowania procesu *molecular imprinting* do uzyskania katalizatora do syntezy pochodnej fenyloalaniny. Jako cząsteczki receptorowe wykorzystano kwas metakrylowy oraz winylopirydynę, polimerowy szkielet otrzymano z glikolu etylenowego [D. Kriz, O. Ramstrom, K. Mosbach. Anal. Chem. News & Features, 1 (1997) 345A].





**Rys. 24.** Przykład zastosowania metody *molecular imprinting* do syntezy/wykrywania pochodnej fenyloalaniny [D. Kriz, O. Ramstrom, K. Mosbach. Anal. Chem. News & Features, June 1, 1997, 345A].

### 3. Opis wykonania ćwiczenia

1. Widma absorpcyjne zmierzyć przy użyciu spektrofotometru Rayleigh VIS7220G. Przed pomiarem włączyć spektrofotometr i odczekać około 15 w celu rozgrzania źródła promieniowania.

2. Wyjąć z lodówki kuwety zawierające zawiesiny kropek kwantowych CdSe. Kuwet w czasie ćwiczenia nie należy otwierać. Posługując się kuwetą spektrofotometryczną zawsze należy dbać o czystość okienka. Nie należy dotykać palcami ścianek, które znajdują się na drodze promieni światła.

Ze względu na łatwość degradacji kropek kwantowych należy unikać długotrwałego wystawienia ich na działanie światła i temperatury. Zawiesiny, które nie są wykorzystywane aktualnie do pomiaru powinny być przechowywane w ciemnym naczyniu w lodówce.

3. Za pomocą pokrętki zmiany długości fali ustawić wartość 700 nm.

4. W spektrofotometrze w sąsiednich przedziałach dla próbek umieścić czarny blok (wzorzec transmisji 0%), kuwetę zawierającą czysty toluen (wzorzec transmisji 100%) i

kuwetę zawierającą badaną zawiesinę. W trakcie pomiaru pokrywa spektrofotometru powinna być cały czas zamknięta.

5. Przeprowadzić kalibrację transmisji spektrofotometru przy pomocy wzorców. W tym celu za pomocą ręcznej dźwigni umieścić na drodze optycznej kuwetę z toluenem i nacisnąć klawisz "100%" w celu ustawienia 100% transmisji. Na wyświetlaczu wartość T powinna wynosić 100%. Następnie na drodze optycznej umieścić czarny blok i nacisnąć klawisz "0%" w celu ustawienia 0% transmisji. Na wyświetlaczu wartość T powinna wynosić 0%. Ponownie sprawdzić stabilność wartości transmisji dla toluenu i czarnego bloku.

6. Zmierzyć zależność absorbancji od długości fali począwszy od długości fali o długości 700 nm aż do długości fali o 50 nm mniejszej od krawędzi absorpcji, co 2 nm.

7. Powtórzyć pomiary dla kolejnych próbek.

#### UWAGA!

Ze względu na łatwość z jaką kropki kwantowe CdSe ulegają procesowi fotoutleniania należy je przechowywać w zamkniętych kuwetach w ciemnym opakowaniu, w lodówce. Kropki kwantowe tworzą zawiesinę w toluenie. Pomimo niewielkich ilości substancji wykorzystywanych w ćwiczeniu, ze względu na toksyczność toluenu i selenku kadmu należy zachować szczególną ostrożność i unikać kontaktu zawiesiny ze skórą. Podczas wykonywania ćwiczenia nie należy otwierać kuwet spektrofotometrycznych.

#### KLASYFIKACJA ZAGROŻEŃ ZWIĄZANYCH Z SUBSTANCJAMI WYKORZYSTYWANymi W ĆWICZENIU:

Wysoce łatwopalne. Szkodliwe: może powodować uszkodzenia płuc po połknięciu. Możliwość poważnego zagrożenia zdrowia przy długotrwałym narażeniu na wdychanie oparów. Szkodliwe przy wdychaniu, kontakcie ze skórą oraz przy połknięciu. Możliwe ryzyko uszkodzenia płodu. Drażniące dla skóry. Szkodliwe działanie na organizmy wodne, może powodować niekorzystne skutki w środowisku wodnym.

Przechowywanie: Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty w suchym i dobrze wentylowanym pomieszczeniu. Po otwarciu pojemniki ponownie szczelnie zamknąć i

przechowywać w pozycji pionowej aby zapobiec wyciekom. Rekomendowana temperatura przechowywania 2 - 8°C. Wrażliwe na światło.

*Opracowane wg "Material Safety Data Sheet Lumidot™ CdSe-6, quantum dot nanoparticles kit" (dostępne na <http://www.sigmaaldrich.com>)*

#### **4. Opracowanie wyników**

1. Na wspólnym wykresie zamieścić widma absorpcyjne badanych kropek kwantowych CdSe
2. Dla każdej z próbek odczytać długość fali odpowiadającą krawędzi absorpcji metodą przedstawioną na rys. 18.
3. Na podstawie długości fali krawędzi absorpcji obliczyć wielkość przerwy energetycznej kropek kwantowych (wzory 2 i 3).
4. Wyznaczyć rozmiary kropek kwantowych w poszczególnych zawiesinach. W tym celu przekształcić wzór (1) do postaci opisującej równanie kwadratowe (względem  $r$ ) i znaleźć jego rozwiązanie. Przyjąć następujące wartości parametrów:  $E_{g \text{ bulk}} = 1,75 \text{ eV}$ ,  $\epsilon = 10,6$ ,  $m_e^* = 0,13$ ,  $m_h^* = 0,45$ .
5. Uzyskane wyniki zestawić w tabeli.

#### **5. Zagadnienia do kolokwium**

1. Co to są nanomateriały?
2. Podział nanostruktur ze względu na ich wymiar.
3. Opisać wybraną (przez prowadzącego) metodę otrzymywania nanomateriałów.
4. Opisać wpływ rozmiaru na właściwości półprzewodników.
5. Prawo Lamberta-Beera.
6. Opisać wybrane (przez prowadzącego) zastosowania kropek kwantowych.