

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Jana Preclíková

**Vliv povrchu polovodičových nanokrystalů na jejich vlastnosti:
studium metodami laserové spektroskopie**

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí diplomové práce: *Prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.*

Studijní program: *Optika a optoelektronika, Fyzika*

Ráda bych poděkovala panu Profesorovi RNDr. Petru Malému, DrSc. za trpělivé a obětavé vedení, za poskytnuté možnosti a volnost ve výběru zkoumaných materiálů a použitých experimentálních metod, za mnoho podnětných konzultací a konstruktivních připomínek.

Velice děkuji RNDr. Miroslavu Šimurdovi a Doc. RNDr. Františku Trojánkovi Ph.D. za nenahraditelnou pomoc v laboratořích a za morální podporu.

Děkuji též za příležitostnou výpomoc a nárazové podnětné diskuse všem ostatním členům oddělení Kvantové optiky a optoelektroniky, především RNDr. Danielu Sprinzlovi a RNDr. Petru Němcovi, Ph.D.. Za konzultaci překladu chemických termínů děkuji RNDr. Ivanu Němcovi, Ph.D. z Přírodovědecké fakulty UK.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne 21. 4. 2006

Jana Preclíková

Obsah

OBSAH	1
PŘEDMLUVA	4

1. Vliv povrchu polovodičových nanokrystalů na jejich vlastnosti

1.1 ÚVOD	6
1.1.1 OPTICKÉ VLASTNOSTI POLOVODIČOVÝCH NANOKRYSTALŮ	6
<i>Model aproximace efektivní hmotnosti</i>	<i>6</i>
<i>Kvantově chemické přístupy.....</i>	<i>9</i>
1.1.2 VLIV POVRCHU POLOVODIČOVÝCH NANOKRYSTALŮ NA JEJICH VLASTNOSTI.....	9
<i>Pasivace povrchových stavů</i>	<i>10</i>
<i>Spektroskopie s použitím elektronových, resp. děrových akceptorů</i>	<i>11</i>
<i>Vliv okolní atmosféry a vody.....</i>	<i>16</i>
<i>Další experimenty</i>	<i>16</i>
1.1.3 NANOKRYSTALICKÉ FILMY PŘIPRAVENÉ CHEMICKOU DEPOZICÍ Z ROZTOKU.....	18
<i>Chemická depozice.....</i>	<i>19</i>
1.1.4 VLASTNOSTI NANOKRYSTALŮ CdSe PŘIPRAVENÝCH CHEMICKOU DEPOZICÍ	21
1.2 EXPERIMENTÁLNÍ METODY	22
1.2.1 CHEMICKÁ MODIFIKACE VZORKŮ	22
1.2.2 MĚŘENÍ LUMINISCENCE A ABSORPCE	23
1.3 PŘEHLED A DISKUZE VÝSLEDKŮ.....	25
1.3.1 VODA – NANOKRYSTALY CdSe	25
1.3.2 VODA – NANOKRYSTALY CdS	31
1.3.3 TOLUEN – NANOKRYSTALY CdSe.....	33
1.3.4 BUTYLAMIN – NANOKRYSTALY CdSe	35
1.3.5 PYRIDIN – NANOKRYSTALY CdSe.....	38
1.3.6 PEROXID VODÍKU – NANOKRYSTALY CdSe	44
1.4 ZÁVĚR	46

2. Photochromic Silver Nanoparticles in a TiO₂ Matrix

2.1 INTRODUCTION	49
2.1.1 OPTICAL PROPERTIES OF METAL NANOPARTICLES.....	49
<i>Optical Extinction</i>	<i>49</i>
<i>Plasmon Bandwidth</i>	<i>51</i>
2.1.2 PHOTOCROMIC SILVER NANOPARTICLES IN A TiO ₂ MATRIX.....	53
<i>Photochromism</i>	<i>53</i>
<i>Photochromic Films with Silver Nanoparticles.....</i>	<i>53</i>
<i>Analogy to Hole Burning Spectroscopy.....</i>	<i>54</i>
<i>Model</i>	<i>55</i>
<i>Microscopic processes in silver nanoparticles in TiO₂.....</i>	<i>58</i>
2.2 EXPERIMENTS AND DISCUSSION.....	60
2.2.1 PREPARATION OF SAMPLES.....	60
2.2.2 GENERAL OPTICAL PROPERTIES OF SAMPLES	62
2.2.3 PHOTOCROMIC EXPERIMENTS	63
<i>Samples Reacting in Dependence on Colour of Incident Light</i>	<i>64</i>
<i>Samples with Very Similar Behaviour under Red and Green Irradiation</i>	<i>68</i>
<i>Reality versus Model.....</i>	<i>72</i>
2.2.4 VARIATIONS OF THICKNESS OF TiO ₂ LAYERS.....	80
2.2.5 BEHAVIOUR OF FILMS AFTER ANNEALING.....	83
2.2.6 IRRADIATION UNDER LOWERED PRESSURE.....	84
2.2.7 UV IRRADIATION AND REVERSIBILITY	89
2.3 SUMMARY AND OUTLOOK	91
APPENDIX – PUMP AND PROBE EXPERIMENTS	92
INTRODUCTION	92
EXPERIMENTAL SETUPS	93
RESULTS	95
<i>Degenerate pump and probe experiment (532 nm, 532 nm).....</i>	<i>95</i>
<i>Non - degenerate pump and probe experiment (355 nm, 1064 nm).....</i>	<i>96</i>
CONCLUSIONS	99
LITERATURA	101

Název práce: *Vliv povrchu polovodičových nanokrystalů na jejich vlastnosti: studium metodami laserové spektroskopie*

Autor: *Jana Preclíková*

Katedra (ústav): *Katedra chemické fyziky a optiky*

Vedoucí diplomové práce: *Prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.*

e-mail vedoucího: *pmaly@karlov.mff.cuni.cz*

Abstrakt: *V této práci jsme se věnovali chemické modifikaci povrchů polovodičových nanokrystalů CdS a CdSe ve formě nanokrystalických tenkých filmů připravených metodou chemické depozice z roztoku. Zkoumány byly změny luminiscenčních a absorpčních spekter v důsledku působení vody, toluenu, butylaminu, pyridinu a peroxidu vodíku. Nejvýraznější modifikace nanokrystalických filmů byla způsobena několikanásobným ponořením vzorků do vody, pyridinu a vodného roztoku pyridinu. Pozorované jevy byly vysvětleny částečným rozpuštěním nanokrystalů vodou a ovlivněním chování děr v důsledku přidání děrového akceptoru pyridinu.*

Druhá část diplomové práce se zabývá fotochromickými vlastnostmi stříbrných nanočástic v matici oxidu titaničitého. Důkladně bylo prozkoumáno fotochromické chování vzorků. V rámci analogie ke spektroskopii vypalování děr byl navržen fenomenologický model. Za účelem přesnějšího pochopení mikroskopických dějů v tomto kompozitním materiálu byly provedeny i další experimenty - např. UV osvětlení vzorků, laserové osvětlení při sníženém tlaku, metoda excitace a sondování. V důsledku laserového osvětlení došlo k potlačení extinkce vybraných stříbrných nanočástic. Zároveň byly pozorovány změny plasmonových rezonancí i u ostatních nanočástic ve vzorku, které mají plasmonovou rezonanci poměrně vzdálenou od frekvence dopadajícího laserového světla.

Klíčová slova: *nanokrystal CdS CdSe, povrch, luminiscence, absorpce, fotochromismus, stříbrné nanočástice*

Title: *Effect of surface of semiconductor nanocrystals on their properties: investigation by laser spectroscopy*

Author: *Jana Preclíková*

Department: *Department of Chemical Physics and Optics*

Supervisor: *Prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.*

Supervisor's e-mail address: *pmaly@karlov.mff.cuni.cz*

Abstract: *The topic of the diploma thesis is chemical treatment of the surfaces of semiconductor nanocrystals CdS and CdSe in the form of thin nanocrystalline films prepared by chemical bath deposition. The evolution of photoluminescence and absorption spectra was investigated under treatment by water, toluene, butylamine, pyridine and hydrogen peroxide. The strongest changes were observed by samples soaked in water, pyridine and aqueous solution of pyridine. The observed effects were explained by partly dissolving of nanocrystals by water and affecting behaviour of photoexcited holes in the presence of the strong hole acceptor pyridine.*

The second part of this diploma thesis deals with photochromic properties of silver nanoparticles in a titanium oxide matrix. The photochromic behaviour of the samples was examined in detail. A phenomenological model of photochromic changes was suggested in analogy with the hole burning spectroscopy. In order to better understand the microscopic processes in this composite material other experiments were realized – e.g. samples were UV irradiated, or laser illuminated under lowered air pressure, pump & probe experiment. Under laser irradiation optical extinction of some nanoparticles was decreased. Simultaneously, changes of plasmon resonances of the rest of nanoparticles were observed, even though these nanoparticles had their plasmon resonance far from the incident light frequency.

Keywords: *CdS CdSe nanocrystals, surface, luminescence, absorption, photochromism, silver nanoparticles*

Předmluva

Tato diplomová práce shrnuje poznatky získané během mých posledních dvou let magisterského studia. Ježto mi byla nabídnuta možnost zahraniční stáže v pracovní skupině Prof. Dr. Gero von Plessena na oddělení Optiky nanostruktur při RWTH Aachen v Německu, k původnímu tématu povrchu polovodičových nanokrystalů přibylo téma nové – stříbrné nanočástice v matici TiO_2 , vykazující fotochromické chování. Toto téma je z důvodu nutnosti konzultace s německou stranou zpracováno v anglickém jazyce.

Problematika modifikace povrchů polovodičových nanokrystalů ve formě tenkého nanokrystalického filmu deponovaného z roztoku a problematika fotochromických materiálů založených na principu optické deaktivace kovových nanočástic jsou velmi mladá a velmi otevřená témata na poli nanotechnologií. V obou částech této diplomové práce je kladena podobná otázka, jaké děje probíhají na rozhraních stříbrných nanočástic, resp. povrchu polovodičových nanokrystalů? Další vlastnost, která oba typy vzorků spojuje, je nehomogenní rozšíření optického spektra v důsledku různých velikostí a tvarů částic ve vzorcích.

Na jedné straně bylo příjemné pracovat na dvou poměrně odlišných tématech, ale na straně druhé to bylo částečně na úkor hloubky propracování jednotlivých témat. Nicméně pokud mi to bude umožněno, ráda bych pokračovala ve studiu vlastností obou materiálů i v budoucnosti.

1. Vliv povrchu polovodičových nanokrystalů na jejich vlastnosti

1.1 Úvod

1.1.1 Optické vlastnosti polovodičových nanokrystalů

Polovodičové nanokrystalY a jejich vlastnosti jsou zkoumány již po několik desetiletí. Představují formu látky, která stojí na pomezí mezi objemovým krystalem a molekulami. Fascinují svými jedinečnými vlastnostmi a mají obrovský potenciál aplikačních možností – fluorescenční mikroskopie a biozobrazování, aktivní prostředí laserů, materiály pro výrobu diod, nacházejí využití v detekci různých látek... Polovodičové nanokrystalY se vyskytují ve formách koloidních roztoků, porézních filmů; bývají umístěny v různých maticích – sklo, sol-gel atd.

Rozměry polovodičových nanokrystalů se pohybují mezi jednotkami až desítkami nanometrů a jejich vlastnosti jsou dány především prostorovým omezením nosičů náboje, s čímž souvisí nezbytnost použití kvantové teorie při vysvětlování vlastností polovodičových nanokrystalů, proto také často bývají v literatuře označeny jako kvantové tečky.

Existují dva základní přístupy k pochopení optických vlastností kvantových teček. První je založen na modelu pohybu nosičů náboje v potenciálové jámě (model aproximace efektivní hmotnosti) a druhý vychází z kvantově chemického přístupu a popisu chování celého nanokrystalu v závislosti na uspořádání jednotlivých atomů (např. metoda lineárních kombinací atomových orbitalů). [1-3]

Model aproximace efektivní hmotnosti

Vychází z kdysi čistě akademického problému – určení vlnových funkcí a vlastních energií částice uzavřené v 3D potenciálové jámě. Hodnota potenciálové bariéry se v prvním přiblížení volí nekonečná, v reálnějším popisu se hodnota potenciálu určuje s ohledem na použité materiály (nanokrystal – okolní prostředí). Dále tento model používá stejné hodnoty efektivních hmotností elektronu a díry a Bohrova poloměru excitonu, jako platí v objemovém materiálu. V prvním přiblížení sférické potenciálové jámy se řeší Schrödingerova rovnice pro pohyb jedné částice o hmotnosti M ve sférickém potenciálu $V(r)$ určené hamiltoniánem

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V(r) . \quad (1.1)$$

Tuto rovnici řeší vlnové funkce

$$\Psi_{klm}(r) = k \sqrt{\frac{2}{\pi}} j_l(kr) Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (1.2)$$

kde j_l je Besselova funkce l -tého řádu, Y_{lm} je kulová funkce. Kvantová čísla nabývají hodnot $l=0,1,2,\dots$, $m=-l,-l+1,\dots,0,\dots,l-1,l$ a k je pro nekonečnou potenciálovou bariéru dáno vztahem

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}. \quad (1.3)$$

Vlastní hodnoty energie vyplývají z okrajové podmínky $\psi(r)=0$ pro případ nekonečné bariéry

$$E_{m,l} = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\chi_{ml}^2}{R^2}, \quad (1.4)$$

kde χ_{ml} je m -tý kořen Besselovy funkce l -tého řádu. [4]

V dalším kroku při modelování vlastností nanokrystalu metodou aproximace efektivní hmotnosti se přistupuje ke dvěma limitám. Prvním z nich je případ **slabého kvantového omezení**, tj. když poloměr nanokrystalu a je mnohem větší než Bohrov poloměr excitonu a_B příslušný danému materiálu (pro CdSe $a_B=4,9$ nm, [1]). V nanokrystalu elektron a díra mohou vytvořit stav podobný vodíkovému atomu - exciton. V důsledku kvantování pohybu excitonu, s ohledem na vztah (1.4) a skutečnost, že foton může vytvořit exciton pouze s nulovým momentem hybnosti jsou energie optických přechodů předpovězeny vztahem

$$E_{nm} = E_g - \frac{1}{n^2} \cdot \frac{e^2}{2\varepsilon a_B} + \frac{\hbar^2 \pi^2 m^2}{2(m_e + m_h) a^2}, \quad (1.5)$$

kde E_g je energie zakázaného pásu, n je kvantové číslo odpovídající kvantovému stavu excitonu, ε je dielektrická konstanta materiálu a m_e , m_h jsou efektivní hmotnosti elektronu a díry.

Druhým případem je limita **silného kvantového omezení**, tj. když rozměr nanokrystalu je menší než Bohrov poloměr excitonu. Pokud v tomto modelu zanedbáme coulombickou interakci mezi elektronem a dírou, dostaneme obdobný výsledek jako (1.5), bez prostředního členu charakterizujícího vazebnou energii excitonu a celková hmotnost excitonu je nahrazena redukovanou hmotností elektronu a díry μ . Toto zjednodušení je příliš silné, a tak v praxi je nutné započítat přitažlivou interakci elektronu a díry, čímž dochází k narušení sférické symetrie a problém je zapotřebí řešit numericky. Energie prvního optického přechodu je předpovězena vztahem

$$E_{1s_{1s}} = E_g + \frac{(m_e + m_h)\pi^2\hbar^2}{(m_e \cdot m_h)2a^2} - 1,876 \frac{e^2}{\epsilon a} = E_g + \frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2} - 1,876 \frac{e^2}{\epsilon a}. \quad (1.6)$$

Pro materiály CdS a CdSe je přehled užívaných hodnot materiálových konstant v tabulce č. 1.1. .

	μ/m_0	E_g [eV]	ϵ
CdS	0,12	2,49	8,8
CdSe	0,11	1,74	9,8

Tab. č.1.1.. Přehled materiálových konstant polovodičů CdS a CdSe, m_0 je hmotnost elektronu [2].

Přiblížení tohoto modelu blíže k realitě se docílí pomocí započtení konečné bariéry mezi nanokrystalem a okolím, uvážením dielektrických jevů, odstoupením od předpokladu parabolické aproximace disperzních křivek, míšením děrových stavů... [1,2]

První optický přechod v aproximaci silného omezení bývá označován ($1S_{3/2}$, $1s_e$), kde $1S_{3/2}$ označuje první děrový stav odpovídající kvantovým číslům $n=1$, $L=S=0$ (první kořen Besselovy funkce 0.-tého řádu), $F=L+J=3/2$ – kvantové číslo charakterizující celkový moment hybnosti, kde J přísluší momentu hybnosti části vlnové funkce splňující Blochovu rovnici a L je kvantové číslo momentu hybnosti odpovídající řešení Schrödingerovy rovnice pro sférický potenciál. [2]

V případě přibližně stejné velikosti nanokrystalu a excitonu a je-li efektivní hmotnost díry výrazně větší než efektivní hmotnost elektronu, tak je volena aproximace, ve které je vyšetřován pohyb díry ve vystředovaném potenciálu rychle se pohybujícího elektronu. Díra se nachází ve středu nanokrystalu. Někdy se o tomto případě uvažuje také jako o nanokrystalu s donorovým stavem ve svém středu. [7]

Ze získaných výsledků (1.5) a (1.6) je důležité si povšimnout několika závěrů. V důsledku prostorového omezení dochází ke vzniku diskrétních energetických hladin. Nástup absorpce světla se objevuje u vyšších energií než je tomu u objemového materiálu, a tento posuv, je tím větší, čím menší je nanokrystal. V literatuře bývá posuv nástupu absorpce ztotožňován s energií kvantového omezení ΔE

$$\Delta E = E_1 - E_g, \quad (1.7)$$

kde E_1 odpovídá pozici prvního absorpčního maxima.

Hlubší a detailnější teoretický popis vlastností polovodičových nanokrystalů lze nalézt např. v [1] a [2].

Kvantově chemické přístupy

Dalším způsobem jak teoreticky předpovídat vlastnosti polovodičových nanokrystalů je použití metod kvantové chemie – vyjít z vlastností jednotlivých atomů, z kterých se nanokrystal skládá. Tento přístup je vzhledem k časové náročnosti numerických výpočtů použitelný pouze u malých nanokrystalů (~100 atomů). Kvantově chemický přístup používá tyto metody: adiabatické aproximace (separace pohybu těžkých jader oproti pohybu elektronů), jednoelektronové aproximace (výsledná vlnová funkce je dána jako lineární kombinace jednoelektronových vlnových funkcí zúčastněných atomů, *MO-LCAO*), na výslednou vlnovou funkci se klade požadavek, aby vyhovovala Pauliho vylučovacímu principu (Hartreeho – Fockova metoda)... Podrobnosti viz [1].

Energie odpovídající prvnímu absorpčnímu maximu je dána

$$E_1 = E_{LUMO} - E_{HOMO}, \quad (1.8)$$

kde E_{LUMO} odpovídá energii nejnižšího volného molekulárního orbitalu (obdoba vodivostního pásu v objemovém polovodiči) a E_{HOMO} je energie nejvyššího obsazeného molekulárního orbitalu (obdoba valenčního pásu).

V polovodičových nanokrystalech CdSe se na orbitalu *LUMO* nejvíce podílejí orbitály *5s* od kovových kationtů kadmia, zatímco na orbitalu *HOMO* *4p* anionty selenu.

1.1.2 Vliv povrchu polovodičových nanokrystalů na jejich vlastnosti

Poměr povrchu ku objemu je u nanokrystalů mnohem větší než u objemového materiálu (nanokrystal s velikostí jednotek nanometrů má řádově desítky procent atomů na povrchu). Atomy blízké povrchu nemají všechny své vazby nasycené. Jiný druh energetických povrchových stavů může pocházet z povrchových defektů a z molekul adsorbovaných z okolního prostředí. Nesaturované vazby a jiné povrchové anomálie tvoří pastí pro nosiče nábojů, zpravidla energetické hladiny těchto pastí leží v zakázaném pásu. Nepříjemností těchto pastí je, že velmi často umožňují nezářivou rekombinaci nosičů a zapříčiňují tak *sníženou hodnotu luminiscence*.

Lokalizace nosičů náboje u povrchu může též vést ke snížení překryvu elektronových a děrových vlnových funkcí, důsledkem čehož může nastat *pomalejší průběh rekombinace* a prodloužení doby života nosičů v excitovaném stavu.

Povrchové stavy a defekty *ovlivňují relaxační procesy*, ježto nabízejí široké spektrum reálných energetických stavů, přes které mohou probíhat rekombinace. Pro studium jevů jako jsou Augerovy rekombinace nebo elektron-fononové a díra-fononové interakce, je žádoucí vliv povrchových stavů co nejvíce omezit, aby mohlo být dosaženo dobrého porovnání teoretických předpovědí s experimentem, neboť většinou nejsou k dispozici teoretické předpovědi energetických poloh a vlastností povrchových stavů.

V této kapitole bude podán přehled některých metod používaných ke studiu povrchových stavů v nanokrystalech a látek používaných k úpravě povrchu. Důraz bude kladen na látky silně modifikující optické vlastnosti nanokrystalů, nebudou zde zmíněny metody biochemické funkcionalizace nanokrystalů, které slouží např. k výrobě přenašečů léčiv, fluorescenčních značek, k detekci jedů, trhavin... [5,6]

Pasivace povrchových stavů

TOP, TOPO, TOPSe

Koloidní nanočástice připravované organometalickou syntézou bývají pasivovány TOP (trioktylfosfin), TOPO (trioktylfosfin oxid), TOPSe (trioktylfosfin selenid), nebo libovolnou kombinací těchto látek již v průběhu samotné přípravy nanokrystalů. Tyto látky nejen, že zvyšují kvantový výtěžek luminiscence, ale zároveň zabraňují shlukování koloidů a stabilizují povrchové poměry nanočástic [6-8]. Důvodem, proč jsou tyto sloučeniny používány, je jejich vysoká teplota bodu varu (organometalické syntézy bývají prováděny při teplotách několika set stupňů Celsia) a schopnost navázat se, jak na kovy, tak i na chalkogenidy [6]. Jsou propracovány i metody, které dokáží chemickou cestou využitím vlastností molekul TOP/TOPO, získat vzorky s velmi úzkou distribucí velikostí výsledných nanočástic ~5% [5].

TOPO bylo použito i k modifikaci polovodičových nanokrystalických filmů CdS. Zde se projev pasivace povrchových stavů projevil ve zvýšení míry rekombinací nosičů nábojů přes vlastní vnitřní stavy nanokrystalů [9].

Další chemické látky, které se používají ke zlepšení povrchových vlastností polovodičových nanokrystalů buď samostatně a nebo v kombinaci s výše zmíněnými jsou např. hexadecylamin a kyselina stearová [6].

Pasivace polovodičem se širokým zakázaným pásem

Jsou-li nanokrystaly pokryty vrstvou polovodiče se širším zakázaným pásem, než má materiál samotného nanokrystalu, dochází ke vzniku potenciálové bariéry, která nutí

fotogenerované e-h páry zůstat uvnitř jádra této kompozitní částice. Zároveň dochází k pasivaci povrchových stavů. Výtěžek luminiscence takto připravených nanokrystalů je až dvojnásobný oproti nanokrystalům upraveným TOP/TOPO.

Pro dokonalou pasivaci povrchových stavů je zapotřebí, aby mřížkové konstanty obou materiálů byly blízké, nicméně to může na druhé straně vést ke snadnějšímu pronikání vlnových funkcí excitonů z jádra do obalu a nechtěnému červenému posuvu absorpčního a emisního spektra. Příkladem může být pasivace nanokrystalů CdSe ($E_g=1,74eV$, $a=6,050\text{\AA}$, *sfalerit*) materiály CdS ($E_g=2,42eV$, $a=5,832\text{\AA}$, *sfalerit*) a ZnS ($E_g=3,68eV$, $a=5,42\text{\AA}$, *sfalerit*). Zatímco nanokrystalové pokryté CdS vykazovaly vyšší luminiscenční zisk (oproti ZnS-CdSe), výhodou nanokrystalů pokrytých ZnS byla možnost ladění vlnové délky emise světla přes celé viditelné spektrum [5,10].

Spektroskopie s použitím elektronových, resp. děrových akceptorů

Dynamiky děr a elektronů lze ovlivňovat použitím silných děrových akceptorů (např. pyridin, 4-aminothiofenol, thiokresol [7, 10]) a elektronových akceptorů (např. benzochinon, metyl viologen, benzyl viologen [7, 11]). Použití těchto látek v kombinaci s pump and probe experimenty využívajícími IR pulsy (ke studiu relaxací uvnitř jednoho pásu) představují silný nástroj ke zkoumání relaxačních cest nosičů náboje uvnitř nanokrystalu.

Akceptory nosičů se používají k odlišení signálů náležejících elektronům a díram v měřeních časově rozlišené absorpce. Jedním z důležitých parametrů používaných látek je rychlost, s jakou jsou schopny nosiče navázat (např. pyridin zachytí díry během 400-500 fs od jejich vygenerování [8]). Dalším parametrem je doba života takto vytvořeného nabitého komplexu (např. doba života záporně nabitě molekuly benzochinonu je 2,7 ps [7]). Bohužel ne vždy jsou tyto doby u experimentů uvedeny.

V této kapitole budou zmíněny dva zajímavé experimenty provedené na koloidních nanočásticích CdSe. Jeden srovnávací vliv elektronového a děrového akceptoru provedený skupinou M. El-Sayed [7] a druhý s tří pulsním pump and probe experimentem srovnávací různé děrové akceptory uskutečněný V.I Klimovem [8].

Benzochinon, 4-aminothiofenol

Byl proveden pump and probe experiment na třech skupinách koloidních nanočástic CdSe (první dovolený absorpční přechod na 560 nm, distribuce velikostí 10%). K jedné skupině byl přidán elektronový akceptor *benzochinon (BQ)*, ke druhé skupině děrový akceptor *4-aminothiofenol (TP)*, třetí skupina zůstala nemodifikována. Femtosekundový excitační puls

měl střední vlnovou délku 400 nm a energii pulsu 0,8 μ J. Byly použity tři sondovací vlnové délky – 570 nm, 1960 nm a 4800 nm.

Po excitaci došlo k poklesu absorpce na vlnové délce 570 nm a k nárůstu absorpce na zbylých dvou vlnových délkách spadajících do IR spektrální oblasti, viz obr.č.1.1a-c. **Benzochinon (BQ)** dokáže rychle odebrat elektrony z vodivostního pásu a utvoří krátko žijící (2,7 ps) záporně nabitý komplex molekula – nanočástice, elektron se po rozpadnutí komplexu vrací do základního stavu. **4-aminothiofenol (TP)** má nízký ionizační potenciál a funguje jako děrový akceptor, zároveň dokáže saturovat mělké elektronové pasti.

Z měření nemodifikovaných vzorků byly pozorovány stejné časové průběhy změny poklesu absorpce na 570 nm a změny nárůstu absorpce na 4800 nm – s dvěma časovými konstantami 2 ps a 30 ps, z čehož lze usuzovat, že oba procesy souvisejí s rozpadem totožné populace. Při sondování na vlnové délce 1960 nm byl pozorován rychlý pokles nárůstu absorpce s časovou složkou 1,2 ps.

Při sondování na 570 nm dochází k maximálnímu poklesu absorpce po 200 fs. Jsou-li nanočástice v kontaktu s BQ, dochází k velmi rychlému monoexponenciálnímu (2,7 ps) návratu absorpce skoro k původní hodnotě, což souvisí s dobou života komplexu nanočástice – BQ. Absorpce však zůstává mírně snížena, což může být způsobeno tím, že ne u všech nanočástic dojde k přenesení elektronu z vodivostního pásu do valenčního pásu prostřednictvím molekuly BQ. Při použití děrového akceptoru (TP) došlo k výraznému nárůstu doby života excitovaného stavu ($\gg 1$ ns). Díry ve valenčním pásu jsou rychle neutralizovány, resp. kladný náboj se přesouvá k okraji nanočástice. Nárůst doby života excitovaného stavu je spojován se snížením prostorového překryvu vlnových funkcí elektronu a díry a s redukcí množství elektronových pastí díky naplnění elektrony uvolněnými molekulami TP. Pokles absorpce na této vlnové délce je spojován hlavně s obsazením elektronových stavů ve vodivostním pásu.

Bylo zjištěno, že signál na 1960 nm sleduje dynamiku děr. Přidání elektronového akceptoru BQ neovlivnilo časovou konstantu poklesu nárůstu absorpce – 1,2 ps, došlo k poklesu intenzity změny na 40%. Děrový akceptor TP zkrátil relaxační proces na této vlnové délce na 850 fs a intenzitu snížil na 20%, z čehož byla odhadnuta doba života díry ve valenčním pásu při přítomnosti TP na > 3 ps. Časová konstanta 1,2 ps je spojována s relaxací děr ve valenčním pásu.

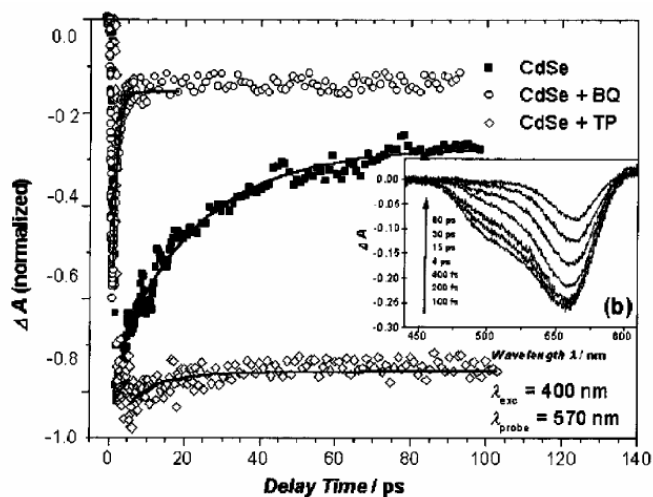
Nárůst absorpce na 4800 nm má stejné časové konstanty (u nemodifikovaných nanokrystalů 3 ps a 30 ps) jako pokles na 570 nm, a tedy je též spojován s dynamikou elektronů. U nanokrystalů v přítomnosti elektronového akceptoru BQ dojde ke zkrácení obou dob života na 2,6 ps a na 12 ps. Při modifikaci děrovým akceptorem naopak dochází

k prodloužení doby života na 100 ps, ježto díry jsou efektivně neutralizovány molekulami TP a elektrony zůstávají déle ve vodivostním pásu.

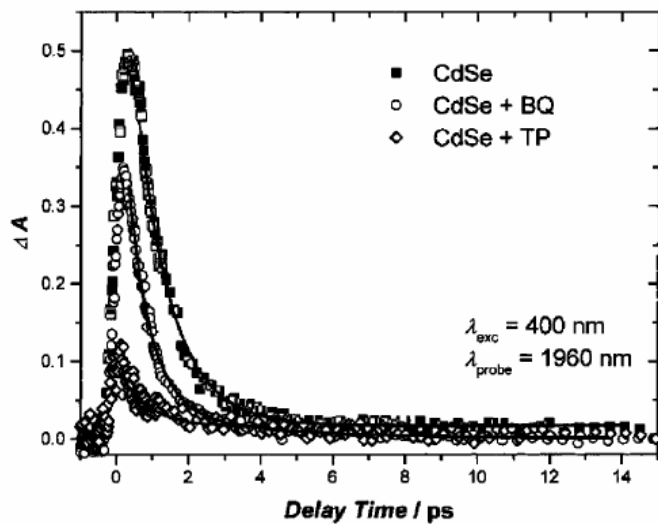
Shrneme-li pozorované jevy, tak použitím děrového akceptoru TP dochází k výraznému prodloužení doby života excitovaného stavu (z 30 ps na řádově ns). Díry jsou zachyceny u povrchu nanokrystalu, a tak dochází k redukci překryvu vlnových funkcí. Zároveň dochází k obsazení mělkých elektronových pastí elektrony uvolněnými z děrového akceptoru.

Přítomnost elektronového akceptoru BQ urychluje přechod excitovaných elektronů z vodivostního pásu do valenčního pásu. Existence záporně nabitě molekuly BQ je v experimentech pozorována v období 200 fs - 2,7 ps. Nicméně i uvolněním elektronu do valenčního pásu nedochází k úplnému návratu absorpce na 570 nm na původní hodnotu. Existují dvě vysvětlení tohoto jevu. Jedno předpokládá, že nebyl přenesen elektron z vodivostního do valenčního pásu u všech pozorovaných nanočástic. Druhé předpokládá, že pro dokonalý návrat absorpce ze základního stavu, je zapotřebí, aby byl vodivostní pás prostý od elektronů a zároveň valenční pás prostý od děr.

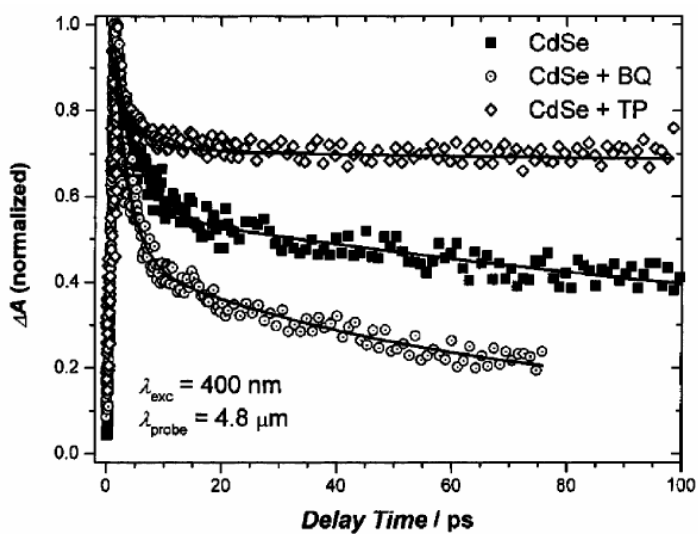
V luminiscenčních měřeních bylo zjištěno takřka úplné pohasnutí signálu v IR oblasti v případě kontaktu nanočástic s benzochinonem a 4-aminothiofenolem. Z tohoto pozorování byl vyvozen závěr, že vzorky v této spektrální oblasti emitují světlo elektron – děrovou rekombinací a ne relaxací jednoho nosiče v rámci pásu. Z časově rozlišených měření luminiscence bylo zjištěno, že luminiscence ve VIS oblasti (580 nm) relaxuje s konstantou 43 ns, v NIR (2000nm) s konstantou 130 ns a v IR (5000 nm) na škále 1 μ s. Dochází k výraznému červenému posuvu luminiscence v závislosti na době od excitace. Tento jev je vysvětlen postupným přecházením nosičů do hlubších a hlubších pastí [7, 12].



Obr.1.1a – Změna absorpce vzorků po excitaci (400 nm, 0,8 μ J) na vlnové délce 570 nm, vložen graf se závislostí poklesu absorpce na vln. délce (max. pokles po 200 fs). Převzato z [7].



Obr.1.1b – Změna absorpce vzorků po excitaci (400 nm, 0,8 μ J) na vlnové délce 1960 nm. Převzato z [7].



Obr.1.1c – Změna absorpce vzorků po excitaci (400 nm, 0,8 μ J) na vlnové délce 4800 nm. Převzato z [7].

Tří pulsní experiment – pyridin, ZnS

Studium vlivu stavu vlnové funkce díry na relaxaci elektronu bylo zkoumáno u koloidních nanokrystalů CdSe (s poloměrem 1,15 nm a distribucí velikostí menší než 9%), jejichž povrchy byly pasivovány TOPO/TOPSe, ZnS a pyridinem. Excitace byla prováděna dvěma pulsy – první (3,1eV (400nm), 100 fs) vygeneroval elektron - děrové páry (1S(e)-2S_{3/2}(h)) a druhý laditelný v rozmezí 0,49-1,1eV (1100-2500nm), délky 250 fs excitoval elektrony ve vodivostním pásu, byl laděn na 1S(e)-1P(e) rezonanci. Byly měřeny změny relaxace absorpcí v závislosti na době mezi excitačními pulsy Δt_{IR} .

Díry vyexcitované do stavu 2S_{3/2}(h) rychle přecházely na nižší energetické hladiny nebo k děrovému akceptoru. Elektrony v 1S(e) stavu setrvaly, dokud nebyly vyexcitovány do 1P(e) stavu IR pulsem. Variací zpoždění mezi excitačními pulsy lze zjistit relaxační dobu elektronů ve vodivostním pásu mezi 1P a 1S stavem. Měněním zpoždění Δt_{IR} bylo možné zkoumat vliv vlnové funkce díry na relaxaci elektronu v rámci vodivostního pásu.

Relaxace 1P(e)-1S(e) u nanočástic pokrytých **ZnS** nevykazovala závislost na zpoždění mezi excitačními pulsy Δt_{IR} v rozmezí 100 fs – 1 ps, rychlost relaxace byla zjištěna jako 320 fs. Naopak u nanočástic pasivovaných **pyridinem** (děrový akceptor) při $\Delta t_{IR} = 70 fs$ proces relaxoval s časovou konstantou 250 fs a pro $\Delta t_{IR} \geq 430 fs$ došlo ke zpomalení mezipásové relaxace elektronů na 3 ps. Pozorování bylo vysvětleno tak, že po excitaci dochází k rychlému elektron – děrovému párování, tento jev byl zpomalen tím, že díry byly odňaty nanokrystalu molekulami pyridinu. Zatímco u nanokrystalů pokrytých ZnS díry zůstávají uvnitř nanokrystalu po excitaci dlouhou dobu (stovky fs).

Zpomalení relaxace elektronů uvnitř vodivostního pásu odčerpáním fotogenerovaných děr je vysvětleno snížením překryvu vlnových funkcí. Nicméně relaxace je rychlejší, než je teoreticky předpovězeno pro relaxace za účasti fononů, a tak se usuzuje, že coulombická interakce silně ovlivňuje relaxaci, i když jsou elektrony a díry velmi prostorově vzdáleny. [8]

Vliv **pyridinu** na povrch nanokrystalů je letmo zmíněn i v [2]. Kde je uvedeno, že je-li při depozici nanokrystalů CdSe použit pyridin, dochází při vystavení vzorku vzduchu k oxidaci obou prvků.

Vliv okolní atmosféry a vody

Optické vlastnosti nanokrystalů mohou být ovlivněny složením okolní atmosféry, zejména je-li jejich povrch jejímu vlivu přímo vystaven – nanokrystalické filmy na skleněných substrátech, vrstvy a materiály připravené z nanočástic obsažených v koloidních roztocích.

Z experimentů srovnávajících luminiscenci vzorků ve vakuu a na vzduchu bylo pozorováno, že vzorky na vzduchu mají vyšší intenzitu luminiscence (až 20x) než vzorky ve vakuu, vzorky na vzduchu mají výrazně lepší poměr signálu mezipásové luminiscence ku signálu luminiscenci pasťové a dochází k mírnému modrému posuvu mezipásového luminiscenčního maxima [3,13,14].

Z experimentu provedeného při různých atmosférách vyplynulo, že největší vliv na změny luminiscence mají molekuly vody. Jev často musí být aktivován světlem. Nárůst intenzity mezipásové luminiscence bývá vysvětlován schopností molekul vody pasivovat povrchové stavy. Proces je reverzibilní a luminiscence může být opětovně snížena odčerpáním okolního vzduchu.

U filmů vytvořených z koloidních nanočástic CdSe byl nejprve pozorován intenzivní nárůst luminiscenčního signálu odpovídajícího mezipásové rekombinaci v důsledku osvětlení vzorku na vzduchu, při pokračujícím osvětlení začal tento signál klesat. Pokles byl vysvětlen oxidací povrchu a vzniku nových pasťových stavů. [14]

Nanokrystalické filmy připravené chemickou depozicí z roztoku na křemíkové substráty projevovaly též zvýšení luminiscence, které s narůstající dobou osvětlení neklesalo. Křemíkový substrát byl nutnou podmínkou pro světlem aktivované zvýšení luminiscence vzorku na vzduchu. U vzorků připravených na skle luminiscence s dobou osvětlení klesala. [13]

Další experimenty

Amoniak a aminy

Aminy jsou zásadité sloučeniny odvozené od amoniaku substitucí atomu vodíku organickou skupinou. Tyto sloučeniny se chovají díky volnému elektronovému páru u atomu dusíku jako děrové akceptory. K modifikaci povrchů polovodičových nanokrystalů byly použity tyto látky – amoniak [15], hexadecylamin [14], butylamin [16-18], izopropylamin, benzylamin, butylamin...[16]

Pozoruhodná je schopnost *butylaminu* přidaného do roztoku koloidních nanočástic CdSe s průměrem 1,6 nm pasivovaných TOP/TOPO vyvolat velkou kvalitativní změnu absorpčního

spektra. Byl pozorován modrý posuv prvního absorpčního maxima z 445 nm na 414 nm, zároveň se výrazně zvýšila intenzita tohoto maxima a došlo k jeho zúžení. Jev je vysvětlován možnou transformací krystalické struktury CdSe (z hexagonální (wurtzit) na kubickou (sfalerit)) nebo snížením počtu atomů nanokrystalu, přičemž oba jevy mohou být indukovány teplem uvolněným navázáním molekul butylaminu k povrchu nanočástic. Jev byl závislý i na použitém rozpouštědle – mnohem výrazněji probíhal v toluenu než v hexanu. Další chemikálie, které ve slabší míře podnítily transformaci, byly izobutylamin a benzylamin. U větších nanočástic (3,2 nm) nedošlo k žádné změně v absorpčním spektru.

Byl zkoumán též vliv butylaminu na intenzitu a časový průběh luminiscence koloidních nanočástic velikosti 1,6 nm a 3,2 nm. V luminiscenčním spektru nemoifikovaných nanočástic o průměru 1,6 nm dominovala past'ová složka (s maximem okolo 570 nm), zatímco u větších nanočástic mezipásová složka (s maximem okolo 550 nm). Přidáním butylaminu došlo v obou případech k poklesu intenzity luminiscence. Přičemž rychlost dohasínání luminiscence zůstala u nanočástic o velikosti 3,2 nm stejná. U menších nanočástic došlo ke zkrácení doby luminiscence. Chování bylo vysvětleno takto - v případě větších nanočástic (3,2 nm) luminiscence pochází z přechodů nosičů náboje v objemových stavech nanokrystalu, jejichž energetická poloha není přidáním butylaminu ovlivněna. Avšak adsorbované molekuly butylaminu poskytují nosičům náboje možnost nezářivé rekombinace. Zatímco u malých nanočástic (1,6 nm) dochází adsorbci butylaminu k přímému ovlivnění energetických stavů, mezi kterými probíhá zářivá rekombinace [16-19].

Amoniak ovlivňuje též povrchové stavy a luminiscenci polovodičových nanokrystalů, díky volnému elektronovému páru dokáže vysytit elektronové pasti pocházející z povrchových atomů kadmia u nanokrystalů CdSe. V experimentech časově rozlišené spektroskopie došlo namočením nanokrystalických filmů CdSe do vodného roztoku amoniaku k potlačení spektrální závislosti rychlosti relaxace luminiscence a přechodné absorpce. Vysvětlení tohoto chování je, že při absorpčních měřeních nenamočených vzorků jsou sondovacím pulsem v důsledku nehomogenního rozšíření velikostí nanokrystalů monitorovány zároveň přechody mezi objemovými stavy nanokrystalů a zároveň přechody do past'ových stavů. Jsou-li amoniakem past'ové stavy nasyceny, jsou na všech vlnových délkách sledovány pouze přechody mezi objemovými stavy, které mají takřka stejnou dobu života pro nanokrystalové různé velikosti.

Z absorpčních měření je též patrné, že namočení do amoniaku způsobilo potlačení absorpce na nižších energiích než je energie zakázaného pásu, což též odpovídá pasivaci elektronových pastí. Nedošlo ke změně spektrální polohy prvního absorpčního maxima.

V luminiscenčním spektru namočených vzorků byl patrný pokles paťové luminiscence (na 30%) a došlo k modrému posuvu mezipásového luminiscenčního maxima o 70 meV [15].

Kyanid draselný

Vodný roztok kyanidu draselného (KCN) byl použit k modifikaci nanokrystalických filmů CdS a CdSe. Vlivem adsorpce molekul KCN došlo k modrému posuvu absorpční hrany o 0,25-0,05 eV. Velikost posuvu byla závislá na velikosti původních nanočástic - větší posuv pro menší nanočástice. Proces je opláchnutím vodou reversibilní. Autoři vysvětlují jev zvýšením potenciálové bariéry na povrchu nanokrystalu, důsledkem čehož dochází k omezení pronikání vlnové funkce elektronu mimo nanokrystal a modrým posuvem v absorpčním spektru. Důsledkem adsorpce kyanidu dochází též k pasivaci povrchových stavů [20].

1.1.3 Nanokrystalické filmy připravené chemickou depozicí z roztoku

Vzorky, které byly zkoumány v rámci této diplomové práce, byly připraveny metodou chemické depozice z roztoku. Jde o levnou metodu, již lze pokrývat i velké plochy.

Pro naše účely nejdůležitější vlastností chemicky deponovaných filmů CdSe a CdS je skutečnost, že jsou tvořeny nanokrystalami a mohou sloužit ke studiu obecných vlastností materiálů s prostorově omezenými nosiči. Nevýhodou však zůstává široká distribuce velikostí nanokrystalů ve filmu, a s tím spojené široké nehomogenní rozšíření absorpčních a luminiscenčních čar. Další otázkou zůstává, jestli mohou nosiče náboje mezi jednotlivými nanokrystalami přecházet, čemuž by napovídala kompaktnost filmu a vysoká vodivost. Výroba vzorků chemickou depozicí je často zatížena problémy s reprodukovatelností vzhledem k náročnosti přípravy některých výchozích chemikálií.

Velkou výhodou představuje možnost ladění velikosti zakázaného pásu mezi vodivostním a valenčním pásem. Velikost nanokrystalů filmu lze ovlivňovat prostřednictvím nastavení depozičních parametrů - délka depozice, pH roztoku, osvětlení při depozici, teplota, následné žihání...

V následující podkapitole budou stručně uvedena témata týkající se obecně chemické depozice – historie, průběh chemického procesu, úskalí... a další podkapitola bude věnována shrnutí vlastností nanokrystalických filmů připravených naší skupinou.

Chemická depozice

První, kdo roku 1835 využil chemické depozice z roztoku, byl německý chemik Justus von Liebig. Vytvářel zrcadla nanesením stříbrného filmu. První chemicky deponované polovodičové filmy (PbS, CuS, SbS) našly uplatnění v zábavním průmyslu jako třpytivé povrchy, které vznikají díky interferenci světla na různě tlustých vrstvách filmu. Během 2. světové války byl vyvinut infračervený detektor, který využívá fotovodivosti v IR oblasti filmu PbSe naneseného z roztoku. Detektory IR záření používající tenké chemicky deponované polovodičové filmy se používají dodnes. V 80. letech 20. století se rozvinulo používání tenkých filmů rostlých z roztoku (CdS, CdSe, CdTe) ve fotovoltaice.

Materiály, jež mohou být chemicky deponovány, musí splňovat několik požadavků. Musí se snadno srážet, měly by být takřka nerozpustitelné v roztoku (s velmi nízkou hodnotou konstanty produktu rozpustnosti K_{sp} , např. pro CdSe $K_{sp}=[Cd^{2+}].[Se^{2-}]=10^{-33}$, hranaté závorky značí koncentraci), materiál musí být v roztoku chemicky stabilní a uvolňování aniontů musí probíhat velmi pomalu.

Samotný růst filmů může probíhat různými způsoby (*růst iont po iontu*, *růst z clusterů hydroxidů*) a má několik fází (*tvoření zárodků*, *adheze*, *růst*). Často se při růstu filmu zároveň uplatňuje více mechanismů a jednotlivé fáze se mohou prolínat.

K **tvoření zárodků** dochází, když součin koncentrací aniontů a kationtů dosáhne hodnoty konstanty produktu rozpustnosti K_{sp} , k tomu dochází, když je energie nové fáze nižší než energie původní fáze. Zárodky se mohou tvořit buď v roztoku (*homogenní nukleace*) a nebo se ionty uchytí na substrátu, kde následně rostou (*heterogenní nukleace*). Často k zahájení homogenní nukleace dochází až v přesyceném roztoku, zatímco k heterogenní nukleaci může docházet již v těsné blízkosti saturační rovnováhy, z tohoto důvodu je zapotřebí vše udržovat v čistotě, aby se nanokrystaly nezačaly vytvářet na cizích pevných látkách (např. zrcích prachu) v roztoku.

Při homogenní nukleaci vznikají krystalická embrya v důsledku lokálních fluktuací teploty, koncentrací a následných kolizí mezi ionty a molekulami. Tato krystalická embrya jsou vnitřně nestabilní a může docházet k jejich opětovnému rozpuštění. Kritický poloměr embrya, je takový poloměr, při kterém je pravděpodobnost rozpuštění zárodku 50%. Je dán rovností mezi povrchovou energií vzniklého embrya a energií uvolněnou v důsledku vzniku pevné fáze. Zárodky s kritickou velikostí obsahují přibližně 100 molekul (~1-2 nm).

Existují tři základní formy **růstu krystalu** využívající vzniklá embrya. Jednak se zárodky mohou zvětšovat další adsorpcí iontů z roztoku, tento proces ustává, pokud v roztoku chybí

ionty nebo adsorbuje-li se na povrch cizí látka. Druhou formou růstu je *Ostwaldův růst*, při kterém dochází k rozpouštění malých zárodků na úkor růstu většího krystalu. Třetím způsobem růstu může být shlukování a srůstání vzniklých krystalků, ke srůstání dochází zejména při vyšších teplotách.

Pro dobrou **adhezi** nanokrystalického filmu je nutné, aby mezi samotnými částicemi v roztoku a částicemi a substrátem byla výsledná síla přitažlivá. Nejdominantnější roli při vzniku filmů má přitažlivá van der Waalsova síla. Jde o univerzální sílu mezi částicemi a jejím původem jsou náhodné fluktuace elektronové hustoty, dochází k interakci mezi indukovanými dipóly. Van der Waalsova síla existuje i v nepolárních látkách. Van der Waalsova síla je úměrná $1/d^2$ až $1/d^7$, kde d je vzdálenost mezi částicemi. Mocnina závisí na tvaru a vzájemné velikosti částic. Při snižování vzdálenosti d zhruba na velikost 0,1nm začíná proti van der Waalsově síle působit odpuzování překrývajících se orbitalů. Další odpudivou sílu, kterou je nutno uvážit je elektrostatická síla mezi nabitými částicemi. Elektrostatickou odpudivou sílu lze potlačit přidáním silného elektrolytu do roztoku. Kolem nabitých nanočástic se vytvoří vrstva z opačně nabitých iontů elektrolytu a dochází ke stínění coulombické interakce, takže se částice mohou snadněji přiblížit na vzdálenost, kde začíná převládat přitažlivá van der Waalsova síla. Podrobněji se teorií sil působících v koloidních roztocích zabývá DLVO teorie (*Derjaguin, Landau, Vewey, Overbeek*).

Distribuci velikostí vzniklých nanokrystalů lze ovlivnit kontrolou průběhu růstu. Úzkého rozdělení velikostí částic je dosaženo, pokud se podaří oddělit proces tvoření zárodků od samotného růstu. K homogenní nukleaci dochází zpravidla v přesyceném roztoku. Pokud se po vytvoření zárodků přidávají reagující složky v nízké koncentraci, dochází již pouze k růstu krystalu na vzniklých embryích a výsledné rozdělení velikosti částic je úzké. Naopak v případě pomalých chemických reakcí a heterogenní nukleace, kde dochází ke vzniku zárodků a zároveň k růstu již vzniklých krystalů, je výsledná distribuce velikostí široká. Zároveň i v pozdějších fázích depozice, kdy koncentrace iontů je nízká, může docházet ke kompetitivnímu růstu (*Ostwaldův růst*), kdy velké nanokrystalové zárodky začínají růst na úkor menších, následkem čehož se distribuce velikostí rozšiřuje.

Další podrobnosti k problematice metody chemické depozice lze nalézt v [3].

1.1.4 Vlastnosti nanokrystalů CdSe připravených chemickou depozicí

Přesný postup výroby filmů použitých v rámci této diplomové práce je detailně popsán pro filmy CdSe v [13,21], pro filmy CdS v [22], včetně návodu na přípravu depozičních roztoků. Vzorky byly připraveny na substrátech z křemenného skla, jehož intenzita luminiscence je prakticky nulová (ve srovnání s luminiscencí samotných vzorků a např. běžných mikroskopických sklíček) při excitaci He-Cd laserem (325 nm, 442 nm).

V případě filmů CdSe se podařilo ovlivňováním depozičních parametrů (osvětlením, dobou růstu) a příp. žíháním vypěstovat vzorky s poloměry 1,9-5 nm; příslušné polohy prvního optického přechodu ($1S_{3/2}$, $1s_e$) se pohybovaly mezi 500-710 nm (resp. 1,75-2,48 eV), přičemž hodnota zakázaného pásu objemového CdSe je $E_g=1,74$ eV. Filmy měly tloušťku 100-300 nm a disperze velikostí byla odhadnuta na $\frac{\Delta R}{R} \leq 10\%$ [21].

Luminiscenční spektra připravených vzorků mají dva výrazné pásy – mezipásovou luminiscenci (příp. luminiscence z rekombinací na mělkých pastích) a luminiscenci z hlubokých past'ových stavů. Pasti nosičů náboje jsou v polovodičových nanokrystalech tvořeny především povrchovými stavy – nenasyčené vazby atomů na okraji nanokrystalu, molekuly adsorbované z okolí. Z předešlých experimentů plyne, že v nanokrystalických filmech CdSe jsou hluboké pasti pro díry ($\sim 0,5$ eV nad *HOMO* stavem (obdoba valenčního pásu)), jejichž existence pravděpodobně plyne z nesaturovaných vazeb selenu. Přítomné jsou i pasti pro elektrony, tyto pasti jsou přibližně o řád mělkší ($\sim 0,07$ eV pod *LUMO* stavem (obdoba vodivostního pásu)) než děrové pasti a jejich původ je spojován s nenasyčenými vazbami iontů kadmia. Tedy intenzivní luminiscenční pás na nižších energiích odpovídá zářivé rekombinaci elektronu z vlastního stavu nanokrystalu, nebo na mělké elektronové pasti a hluboko uvězněné díry. [15,21,23]

Filmy použité v rámci této diplomové práce byly připraveny z depozičního roztoku obsahujícího 120 mM K_3NTA , 80 mM $CdSO_4$ a 56 mM Na_2SeSO_4 , pH bylo nastaveno na 9,5. Depozice probíhala při pokojové teplotě a při osvětlení halogenovou lampou – 2 mW/cm². Střední poloměr nanokrystalů se pohyboval okolo 2,7 nm s disperzí velikostí $\sim 15\%$, což bylo určeno jednak z optických měření (energie kvantového omezení - $\Delta E = E_1 - E_g \doteq 0,34 eV$), tak i z TEM a RTG difrakce. Z HRTEM snímků je patrné, že nanokrystaly tvoří zhruba 100 nm velké shluky, z nichž je vybudován porézní film.

1.2 Experimentální metody

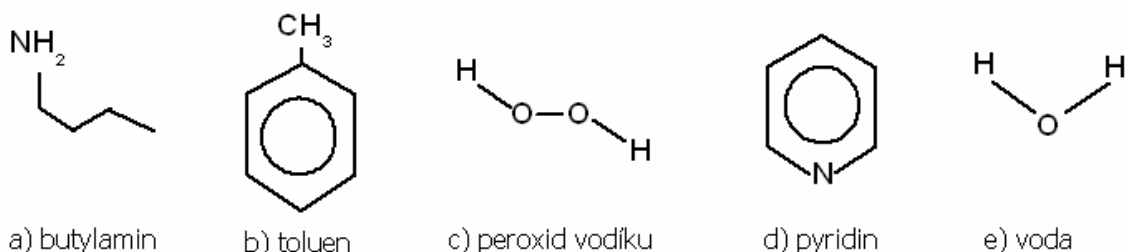
V rámci této práce byly zkoumány změny absorpčních a luminiscenčních spekter porézních nanokrystalických filmů CdSe vystavených působení různých látek. V této kapitole jsou popsány experimentální postupy a uspořádání.

1.2.1 Chemická modifikace vzorků

Vzorky byly namáčeny do předem připravených roztoků. Každý vzorek byl umístěn v samostatné kádince obsahující přibližně 30 ml roztoku, odpařování roztoku po dobu chemické modifikace nanokrystalů bylo zabráněno uzavřením kádinky plastovou membránou. Není-li uvedeno jinak, namáčení vzorků probíhalo v temné místnosti, kde bylo rozsvíceno pouze po dobu manipulace se vzorky.

Zkoumala-li se závislost změn optických vlastností nanokrystalů na délce působení roztoku, byl vzorek vyndán na nezbytně nutnou dobu – přibližně 1 hodinu, během níž se vyčkalo až se z povrchu vzorku odpaří okem patrné kapky a změřila se absorpční a luminiscenční spektra.

V následujících odstavcích budou stručně shrnuty chemické vlastnosti použitých látek – butylaminu, toluenu, pyridinu, peroxidu vodíku a vody. Chemické vzorce viz obr. č. 1.2.



Obr.1.2 - Přehled chemických látek použitých k modifikaci povrchu polovodičových nanokrystalů v rámci této práce.

Butylamin (C₄H₁₁N) je čirá tekutina ředitelná vodou a běžnými organickými rozpouštědly. Díky volnému elektronovému páru u atomu dusíku se chová zásaditě, tj. jde o děrový akceptor. K modifikaci polovodičových nanokrystalů jsme použili jednak vodný roztok s koncentracemi 0,05M, 0,1M, 0,3M a 0,6M a roztok butylaminu v toluenu – 0,05M, 0,1M, 0,3M a 0,6M. Prozkoumali jsme i působení samotného **toluenu** (C₇H₈), vodou neředitelného organického rozpouštědla.

Pyridin (C₅H₅N) je bezbarvá tekutina rozpustná ve vodě a organických rozpouštědlech. Jde o benzenové jádro jehož jeden atom uhlíku a jeden atomu vodíku jsou nahrazeny atomem

dusíku. Volný elektronový pár atomu dusíku se nepodílí na aromatické π -vazbě. Vodný roztok pyridinu se chová zásaditě, jde též jako v případě butylaminu o děrový akceptor. Tekutý pyridin se velmi snadno vypařuje. Vzorke jsme modifikovali čistým neředěným pyridinem a roztokem pyridinu ve vodě (poměr objemů 1:1).

Peroxid vodíku (H_2O_2) je čirá tekutina se silnými oxidačními vlastnostmi. Avšak v chemických reakcích se může vyskytovat jako oxidační (např. $\text{PbS} + 4 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$) tak i redukční činidlo (např. $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). Bylo prozkoumáno působení 3% a 30% vodného roztoku peroxidu vodíku na nanokrystalické polovodičové filmy.

Voda (H_2O) je velmi dobré rozpouštědlo polárních látek. Tato vlastnost pramení především z dipólového náboje molekul vody a jejich malé velikosti. Malá velikost molekul umožňuje snadný průnik rozpouštědla k rozpouštěné látce. [24]

1.2.2 Měření luminiscence a absorpce

K excitaci luminiscence byl používán He-Cd laser. Tento laser má dvě výstupní vlnové délky světla – 442 nm (3,81 eV) s výstupním výkonem 32 mW a 325 nm (2,82 eV) o výkonu 14 mW. Nanokrystalické vzorky CdSe byly excitovány 442 nm, zatímco vzorky CdS 325 nm.

Luminiscenční a transmisní spektra byla zaznamenávána diodovým spektrometrem Oriol Instaspec II. U každého vzorku byla vždy luminiscence a transmise změřena na čtyřech různých místech, aby mohla být vyloučena chybná měření (vzniklá např. v důsledku nečistoty na vzorku nebo silné lokální nehomogenity vzorku). V následujících grafech je z důvodu přehlednosti uvedeno vždy jedno charakteristické spektrum.

Luminiscenční spektra byla sbírána po dobu 10 s ihned po osvitě vzorku, jsou korigována spektrální citlivostí použitého spektrometru. Intenzita luminiscence je normována na intenzitu luminiscence referenčního vzorku (hranový filtr 1754), která vypovídá o přesnosti nastavení aparatury v jednotlivých dnech měření (signál se měnil v rozmezí 30%).

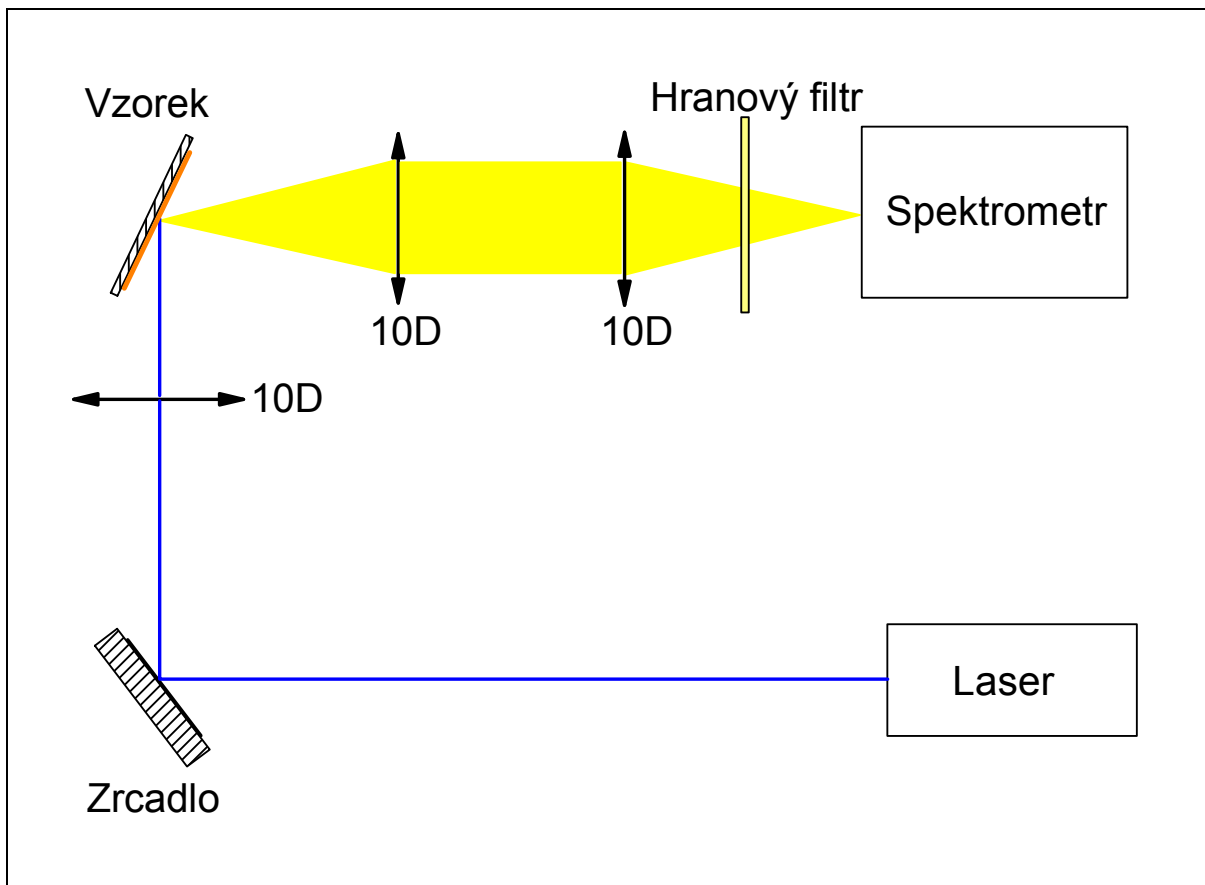
Schéma experimentálního uspořádání pro měření luminiscence viz obr. č.1.3., pro měření transmise viz obr. č.1.4. V následujících grafech je vynesena absorbance A , která je s propustností T spojena vztahem

$$A = -\ln(T). \quad (1.9)$$

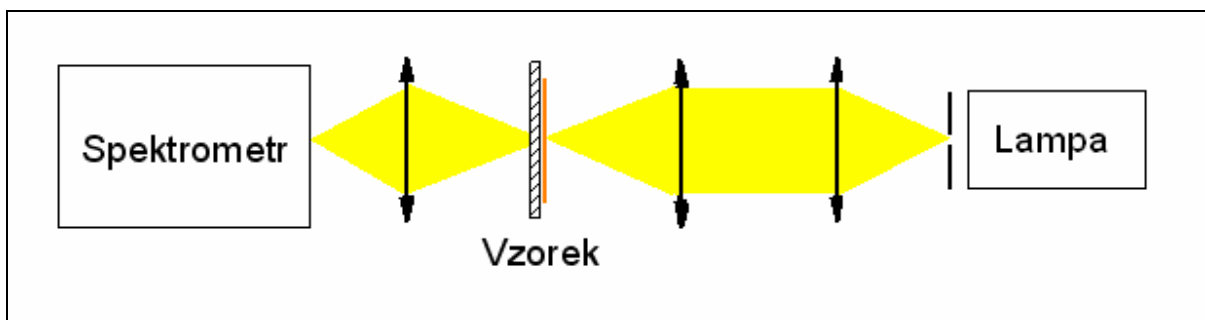
V absorpčních spektrech je dobře patrný schod odpovídající přechodu mezi základní elektronovou a děrovou hladinou. Tento přechod je částečně zahlazen nehomogenním rozšířením prvního absorpčního maxima nanokrystalů v důsledku jejich různých velikostí, tvarů a odlišného obklopujícího prostředí. K odhadu průměrné energie prvního absorpčního

maxima byla použita metoda druhé derivace absorpčního spektra dle vlnové délky. Prvnímu absorpčnímu přechodu odpovídá poloha lokálního minima druhé derivace. Před derivováním byla spektra vyhlazena.[4] U některých vzorků došlo dlouhodobým působením roztoku k silnému zahlazení shodu v absorpci a minimum druhé derivace je těžko určitelné.

Naměřená absorpční spektra v oblasti malé absorpce mohou být ovlivněna interferencí světla na tenkém filmu. V červené oblasti spekter není jasné, zda patrná absorpční vlna (např. graf č.1.1a) je způsobena absorpcí do past'ových stavů nebo interferencí.



Obr.č.1.3 - Použité uspořádání pro luminiscenční měření. Hranový filtr pohltí rozptýlené excitační světlo.



Obr.č.1.4 - Použité uspořádání pro transmisní měření.

1.3 Přehled a diskuze výsledků

V této kapitole je uveden přehled nejzajímavějších získaných experimentálních výsledků a pozorovaná spektra jsou diskutována v souvislosti s možnými mikroskopickými ději v polovodičových nanokrystalech v důsledku chemické modifikace jejich povrchu.

1.3.1 Voda – nanokrystaly CdSe

Zkoumali jsme působení vody na nanokrystalické filmy CdSe. Sledovali jsme závislost změn absorpčních a fotoluminiscenčních spekter v závislosti na délce namočení vzorku, osvětlení vzorku během chemické modifikace (tma, denní světlo, halogenová lampa) a na délce vysychání vzorku. Experiment byl proveden opakovaně s nanokrystalickými filmy vypěstovanými v rámci různých depozičních sérií. Výsledky experimentů se vzorky připravenými během jiných depozičních sérií se mírně lišily, ale většina pozorovaných jevů byla dobře reprodukovatelná.

Vyhodnocení změn absorpčních spekter je komplikováno nehomogenní tloušťkou deponovaného filmu, jež se projevuje vertikálním posuvem spekter získaných z různých míst vzorku. Pro odhadnutí energetické polohy prvního absorpčního maxima byly provedeny druhé derivace absorpčních spekter.

V důsledku ponoření nanokrystalického filmu CdSe do vody na několik dní došlo ve většině případů k nárůstu absorbance ve spektrální oblasti 1,8 -2,3 eV a k posunutí minima druhé derivace k vyšším hodnotám (viz grafy č.1.1a, 1.2a, 1.3a). Tento modrý posuv (průměrně z 2,1 eV na 2,2 eV) energie prvního absorpčního maxima pravděpodobně souvisí se zmenšením nanokrystalů v důsledku jejich částečného rozpuštění vodou. Vztah (1.6), předpovídá poloměr nanokrystalů 2,7 nm pro energii prvního přechodu 2,1 eV, energie 2,2 eV odpovídá nanokrystalům s poloměrem 2,5 nm. U vzorků připravených v rámci druhé depoziční série (např. vzorek z grafu č.1.4a) došlo v důsledku namočení do vody k poklesu absorpce a zahlazení absorpčního schodu. Poloha minima druhé derivace byla pro tyto vzorky těžko určitelná.

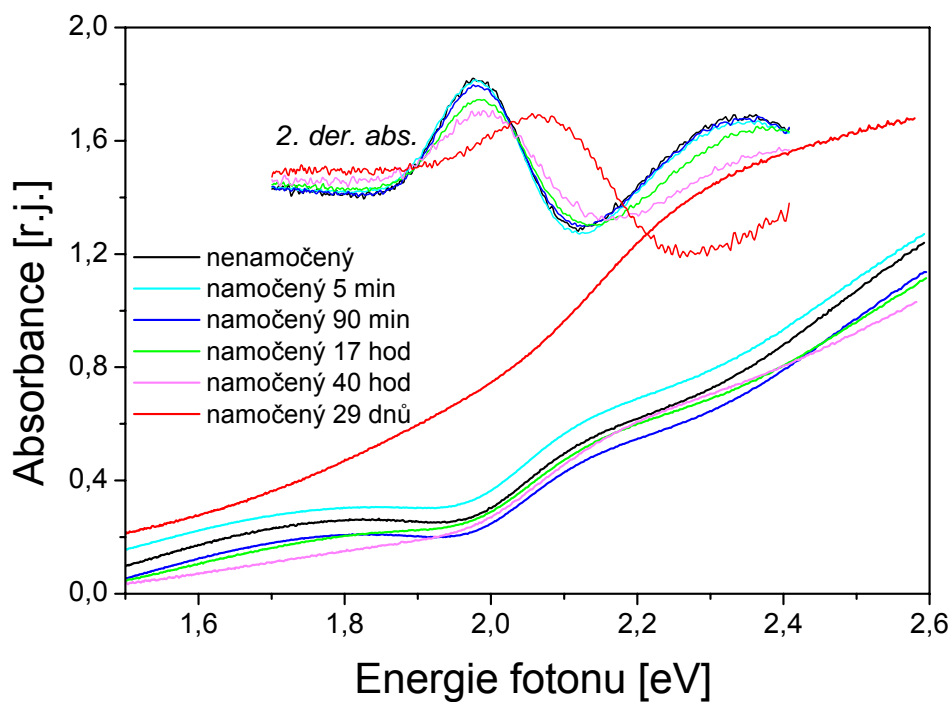
U vzorků namočených na denním světle (graf č. 1.2b a 1.4a) a na světle halogenové lampy došlo k nevratnému takřka úplnému poklesu fotoluminiscence (pozorováno v rámci všech provedených experimentů). Nanokrystalické filmy namočené ve tmě (graf č.1.1b a 1.3b) vykazují slabou luminiscenci i po velmi dlouhé době ponoření do vody. Nechá-li se vzorek namočený v temnu do vody vyschnout, dochází k opětovnému nárůstu intenzity luminiscence

(graf č.1.3b). Zřejmě molekuly vody přítomné v pórech vzorku usnadňují nezářivou rekombinaci nosičů náboje. Pás luminiscence spojovaný s rekombinacemi nosičů z vnitřních kvantových stavů (příp. mělkých pastí) vykazoval dokonce vyšší hodnotu intenzity luminiscence než tomu bylo u nemodifikovaného vzorku. Zároveň došlo k výraznému modrému posuvu jeho maxima (z 1,9 eV na 2,2 eV). Intenzita luminiscenčního pásu souvisejícího s rekombinacemi elektronů s dírami v hlubokých pastech poklesla. Toto chování bylo pozorováno v rámci všech provedených experimentů, i u vzorků jejichž absorbance s dlouhodobějším ponořením do vody klesla.

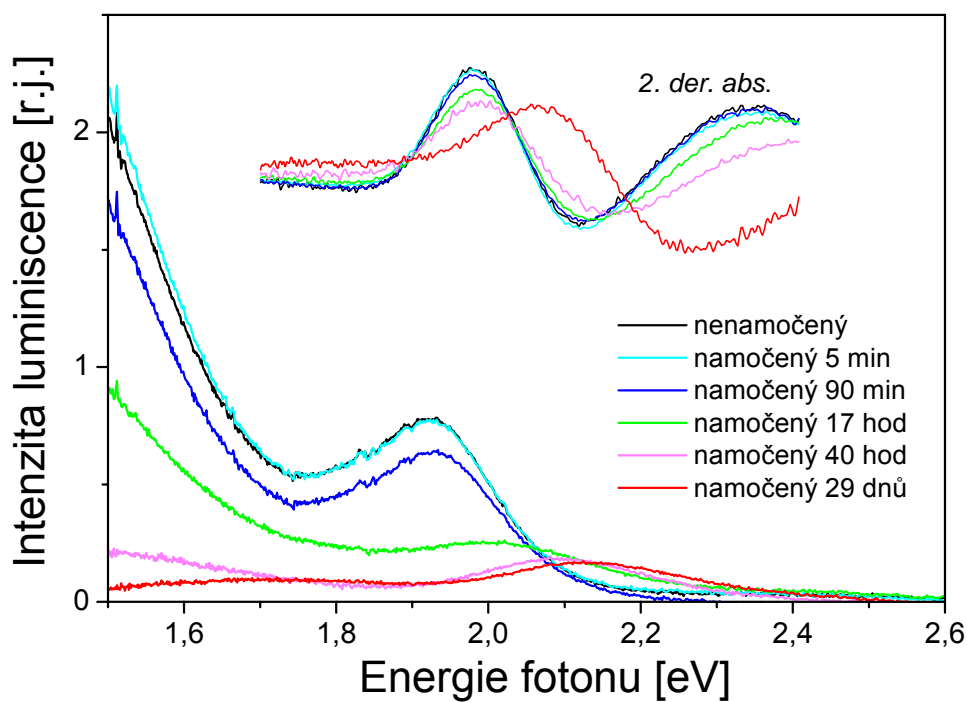
Zajímavá je skutečnost, že maximum luminiscence vzorku modifikovaného ve tmě (graf č.1.3b) se nachází na vyšší hodnotě energie (2,21 eV) než poloha prvního absorpčního přechodu (2,13 eV) určeného metodou druhé derivace. Nabízí se jedno vysvětlení tohoto jevu, zatímco na absorpci světla nanokrystalického filmu se podílejí všechny nanokrystaly, tak zářivá mezipásová rekombinace může probíhat pouze v určitém typu nanokrystalů, a to v tomto případě v nanokrystezech s menší velikostí než je průměrná velikost nanokrystalů ve vzorku. Tento jev byl pozorován i u vzorků pěstovaných v roztocích obohacených kadmíem [25].

Dalším důležitým závěrem tohoto experimentu je, že krátkodobé (5 min) ponoření nanokrystalických filmů CdSe do vody nijak neovlivňuje jejich optické vlastnosti. Výraznější změny jsou pozorovatelné až po několika hodinách.

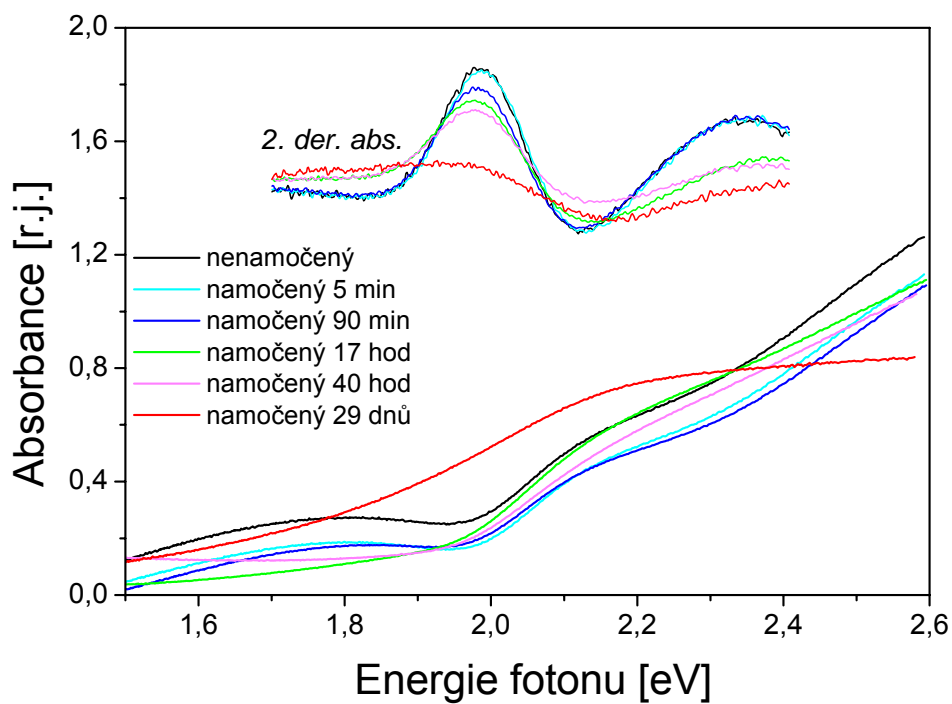
Vzorky dlouhodobě ponořené do vody změnily svoje makroskopické vlastnosti – staly se matnějšími, červenějšími a náchylnějšími k oděru. Tyto změny pravděpodobně souvisí s přeměnou rozhraní a povrchů nanokrystalů v důsledku dlouhodobého působení vody. Ježto nanokrystalické filmy byly chemicky deponovány z vodného roztoku, v průběhu dodatečného ponoření do vody může dojít k částečnému rozpuštění vzorků, případně vodný roztok může napomoci k přechodu atomů kadmia a selenu do energeticky výhodnějších poloh. Pozorovaná reakce je citlivá na osvětlení, stejně jako osvětlením lze ovlivňovat průběh chemické depozice [21].



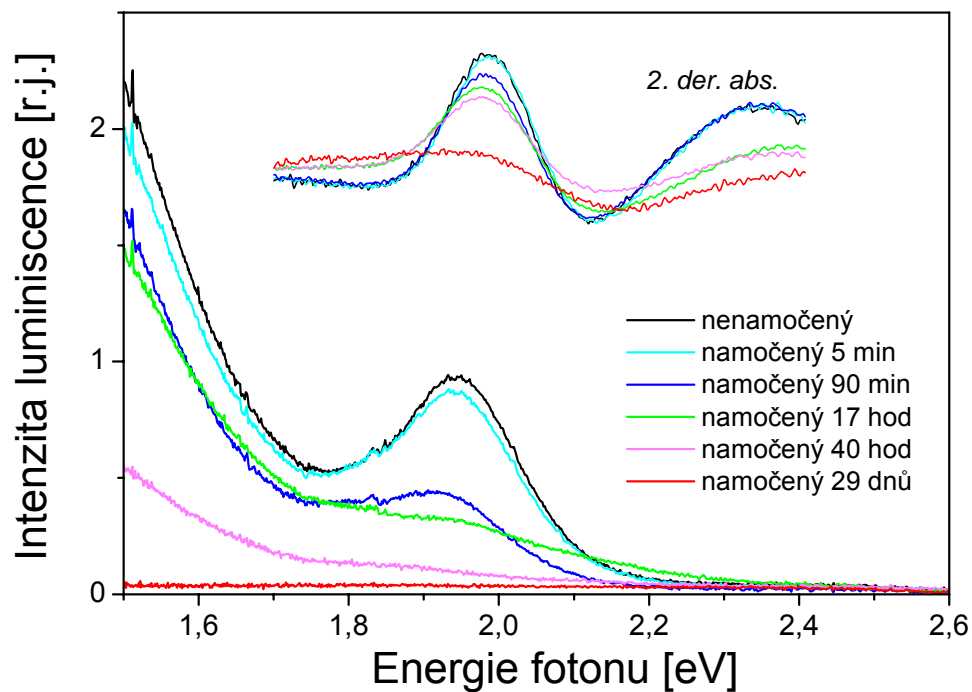
Graf č.1.1a – Změna absorbance nanokrystalického vzorku CdSe v závislosti na délce působení vody. Kádinka se vzorkem byla umístěna v tmavém boxu.



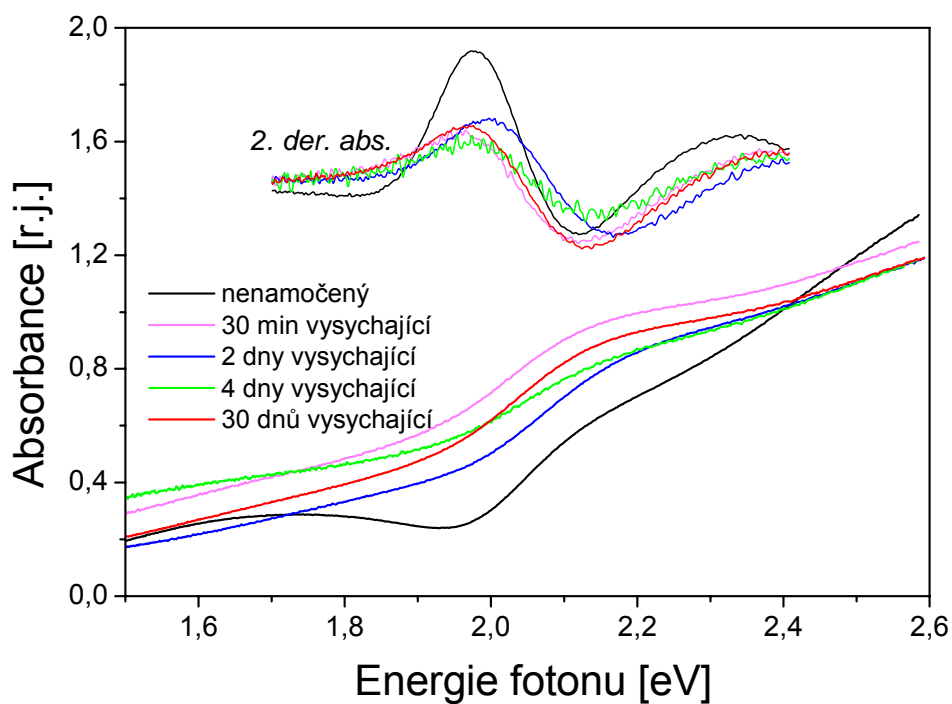
Graf č.1.1b – Pokles intenzity luminiscence nanokrystalického filmu CdSe v závislosti na délce působení vody. Vzorek byl namočen ve tmě.



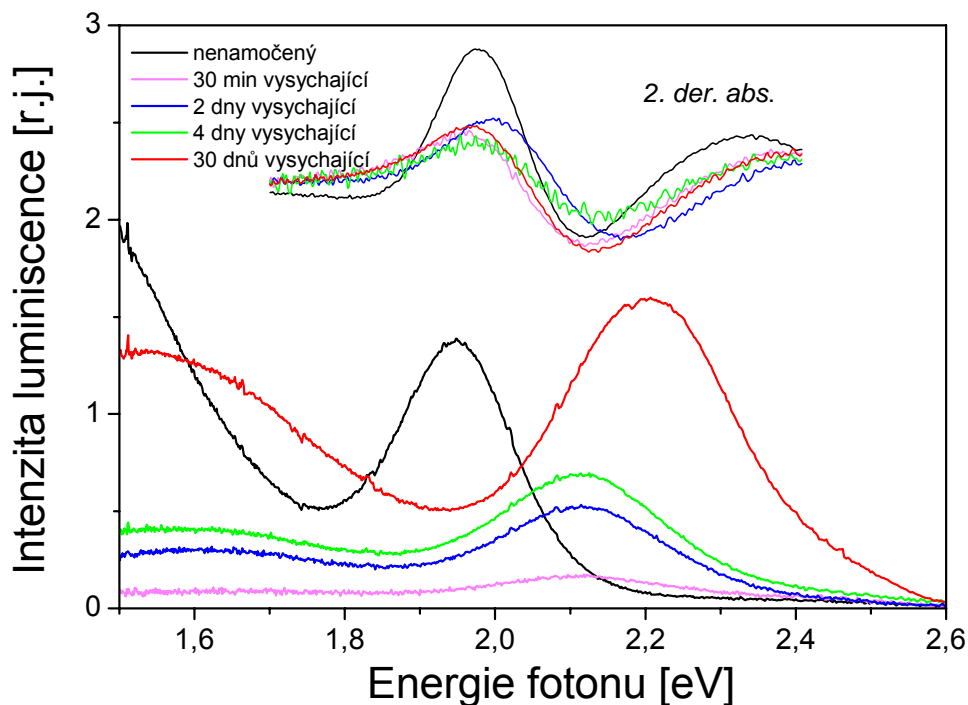
Graf č.1.2a – Změny absorbance v důsledku ponoření vzorku CdSe do vody na denním světle.



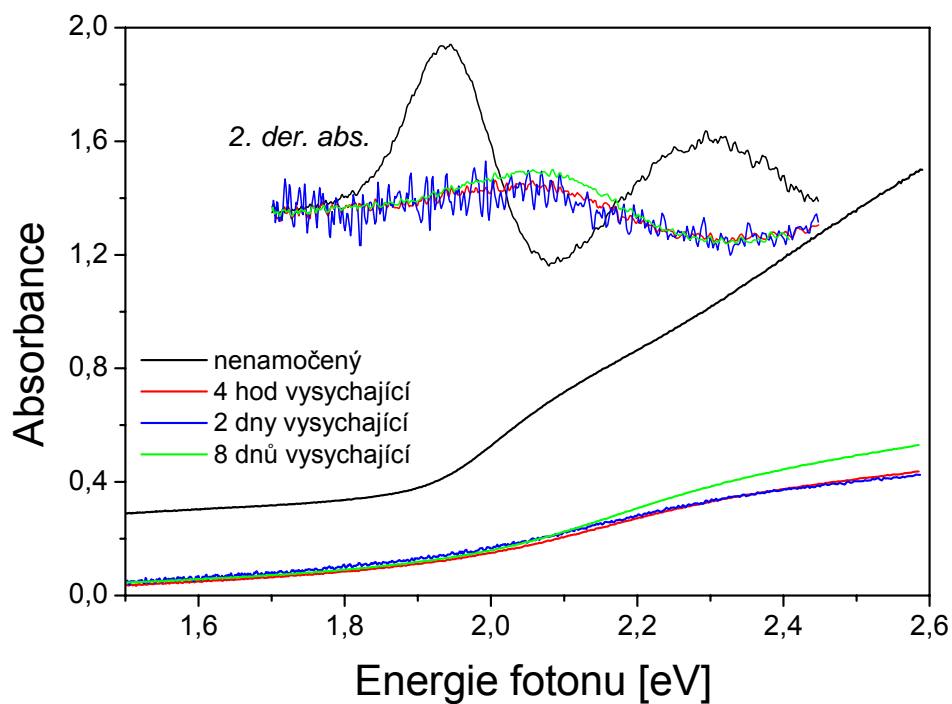
Graf č.1.2b – Pokles luminiscence vzorku CdSe namočeného do vody na denním světle.



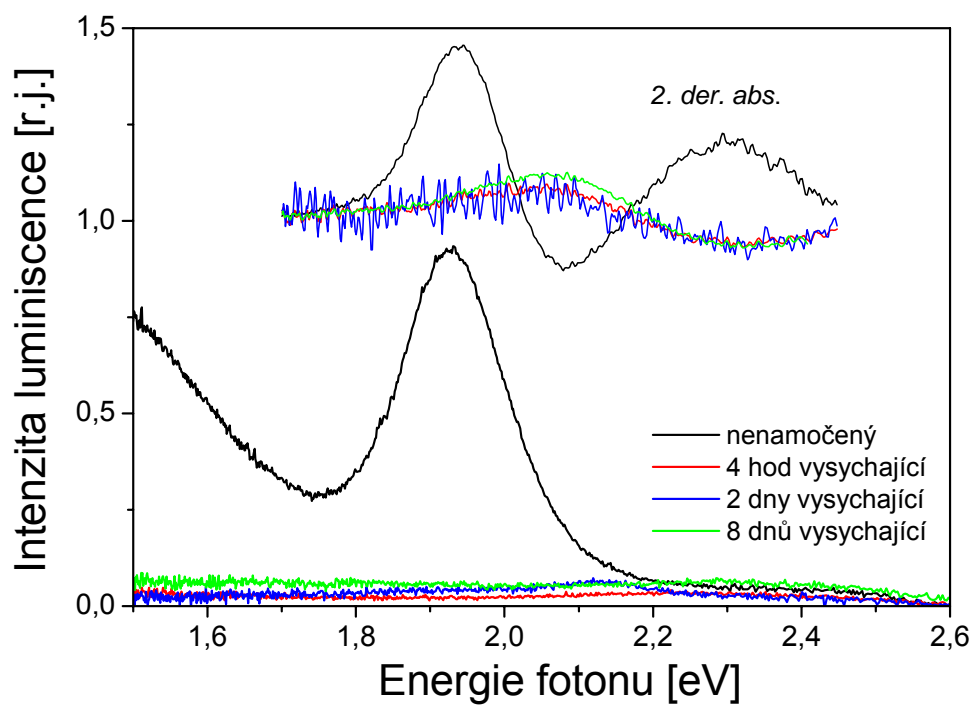
Graf č.1.3a – Absorbance vysychajícího vzorku CdSe namočeného na 4 dny do vody ve tmě.



Graf č.1.3b – Nárůst luminiscence vysychajícího vzorku CdSe namočeného na čtyři dny do vody ve tmě.



Graf č.1.4a – Absorbance v závislosti na délce vysychání vzorku CdSe (připraveného v rámci jiné depoziční série než byly vzorky z grafů č. 1.1a-1.3b) namočeného na 6 dnů na denním světle do vody.



Graf č.1.4b – Nevratný úplný pokles luminiscence vzorku CdSe (připraveného v rámci jiné depoziční série než byly vzorky z grafů č. 1.1a-1.3b) namočeného na 6 dnů do vody na denním světle.

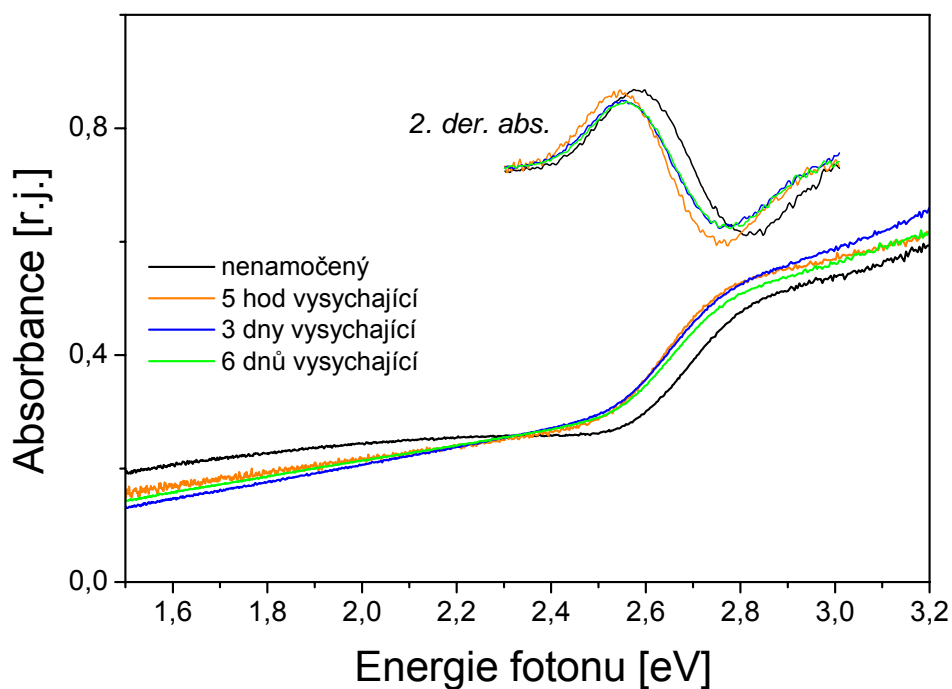
1.3.2 Voda – nanokrystaly CdS

Pokusili jsme se zvýšit intenzitu mezipásové luminiscence nanokrystalického filmu CdS (střední poloměr nanokrystalů 2,7 nm). Zkoumané vzorky jsme namočili do vody. Dva byly osvětleny UV lampou a dva byly umístěny ve tmě.

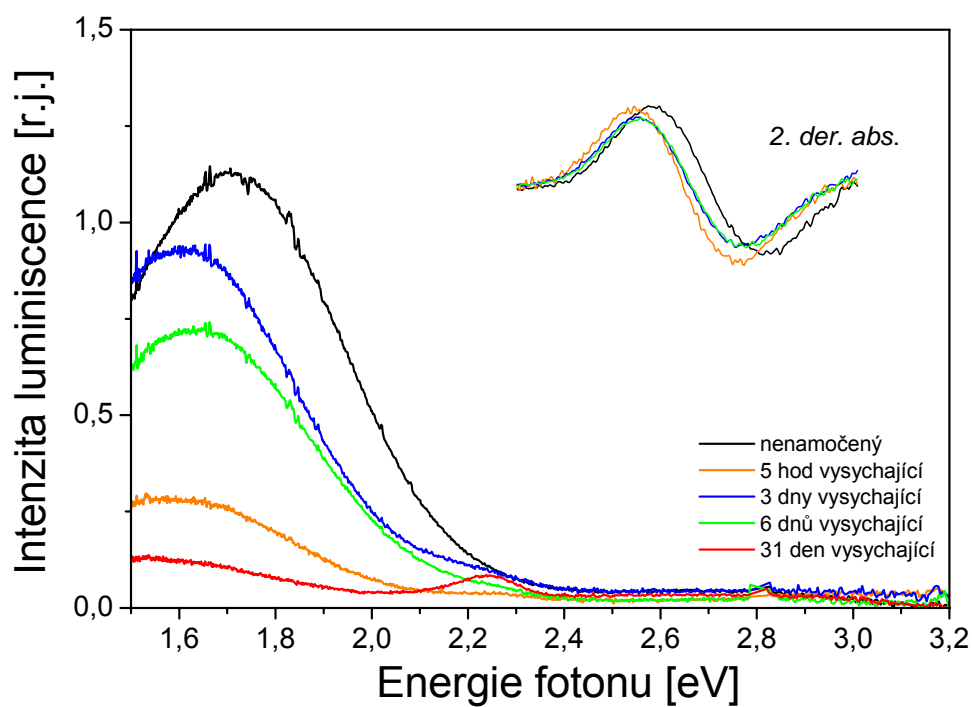
Oba vzorky ponořené ve vodě ve světle UV lampy se během dvou dnů úplně rozpustily. Jeden ze vzorků namočených ve tmě byl ve vodě ponechán dva dny a druhý čtyři dny.

U obou vzorků došlo k červenému posuvu náběhu absorpce (graf č.1.5a), minimum druhé derivace se posunulo o 0,05 eV. Tento posun je v opačném směru než tomu bylo u nanokrystalického filmu CdSe.

Působení vody vedlo též k poklesu intenzity fotoluminiscence. S následným vysycháním se intenzita luminiscence zvyšovala (graf č.1.5b), obdobně jako u nanokrystalického filmu CdSe modifikovaného vodou ve tmě. V luminiscenčním spektru vzorku vysychajícího 31 dnů se objevilo nové maximum na energii 2,25 eV a byl pozorován opětovný pokles intenzity pásu luminiscence spojovaného s rekombinacemi nosičů v past'ových stavech. Bohužel nebyla změřena luminiscence vysychajících vzorků v období mezi 6. a 31. dnem od vylovení. Intenzita luminiscence vzorku namočeného na dva dny byla vyšší než vzorku namočeného na čtyři dny.



Graf č.1.5a – Změna absorbance nanokrystalického filmu CdS namočeného na 2 dny do vody ve tmě.

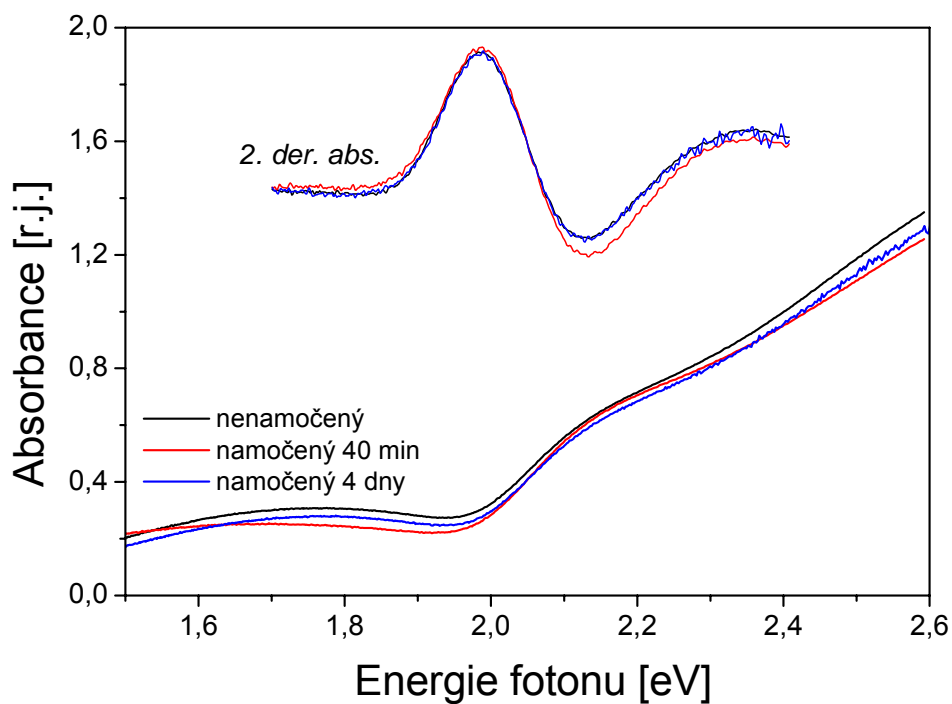


Graf č.1.5b – Změna luminiscence vysychajícího vzorku nanokrystalického filmu CdS namočeného na 2 dny do vody ve tmě.

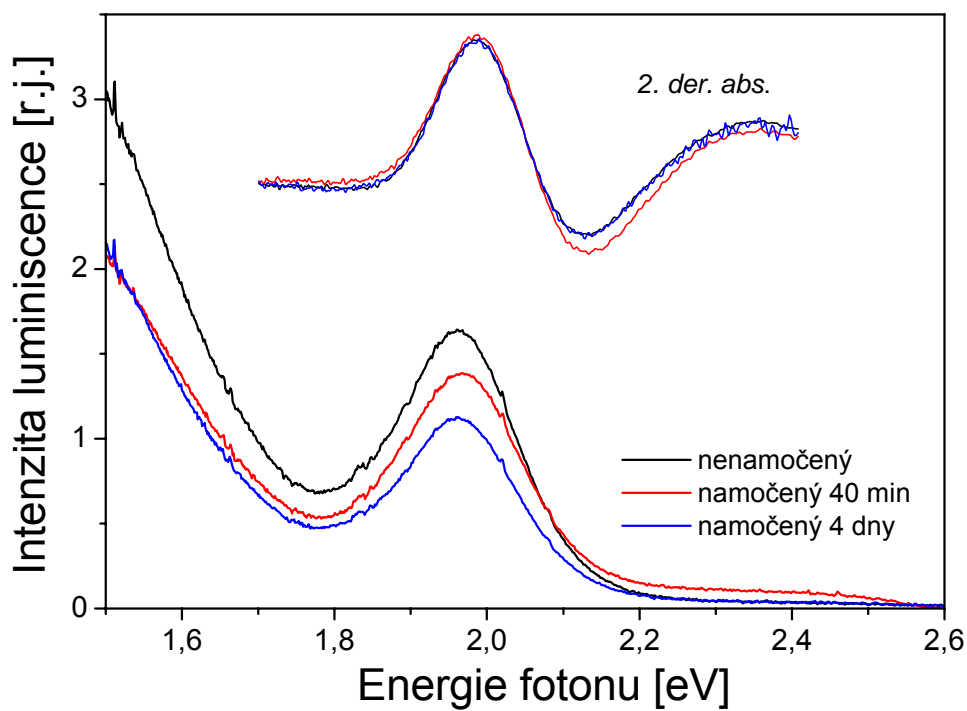
1.3.3 Toluén – nanokrystaly CdSe

Ověřili jsme nakolik jsou optické vlastnosti polovodičových nanokrystalů CdSe ovlivňovány organickým rozpouštědlem toluénem.

Čtyřdenní ponoření nanokrystalů do toluenu nijak výrazně nemění charakter absorpčních spekter (graf č.1.6a). V luminiscenčních spektrech nedošlo k žádné výrazné kvalitativní změně – poměr intenzit pásu mezipásového přechodu a pásu past'ových rekombinací zůstal přibližně zachován. V důsledku působení toluenu došlo k mírnému poklesu intenzity fotoluminiscence.



Graf č.1.6a – Absorbance vzorku obsahujícího nanokrystaly CdSe v závislosti na délce ponoření do toluenu.



Graf č.1.6b – Pokles luminescence nanokrystalů CdSe ponořených do toluenu.

1.3.4 Butylamin – nanokrystaly CdSe

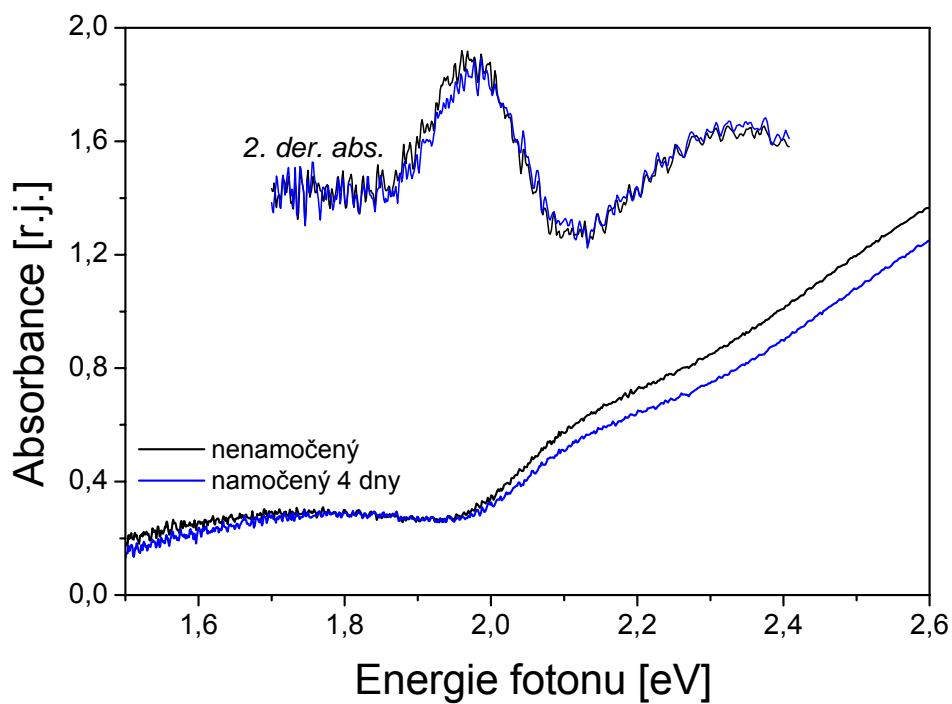
Prozkoumali jsme vliv slabého děrového akceptoru butylaminu na polovodičové nanokrystalické filmy CdSe. Použili jsme různé koncentrace roztoku butylaminu ve vodě (0,05M, 0,1M, 0,3M a 0,6M) a v toluenu (0,05M, 0,1M, 0,3M a 0,6M). Spektra byla změřena po přibližně hodinovém a čtyřdenním působení roztoku.

V absorpčních spektrech vzorků namočených do vodných roztoků nebyla pozorována žádná výrazná změna (graf č.1.7a). U vzorků namočených do roztoku butylaminu v toluenu došlo k nárůstu absorpce ve spektrální oblasti 1,8-2,1 eV (graf č.1.8a).

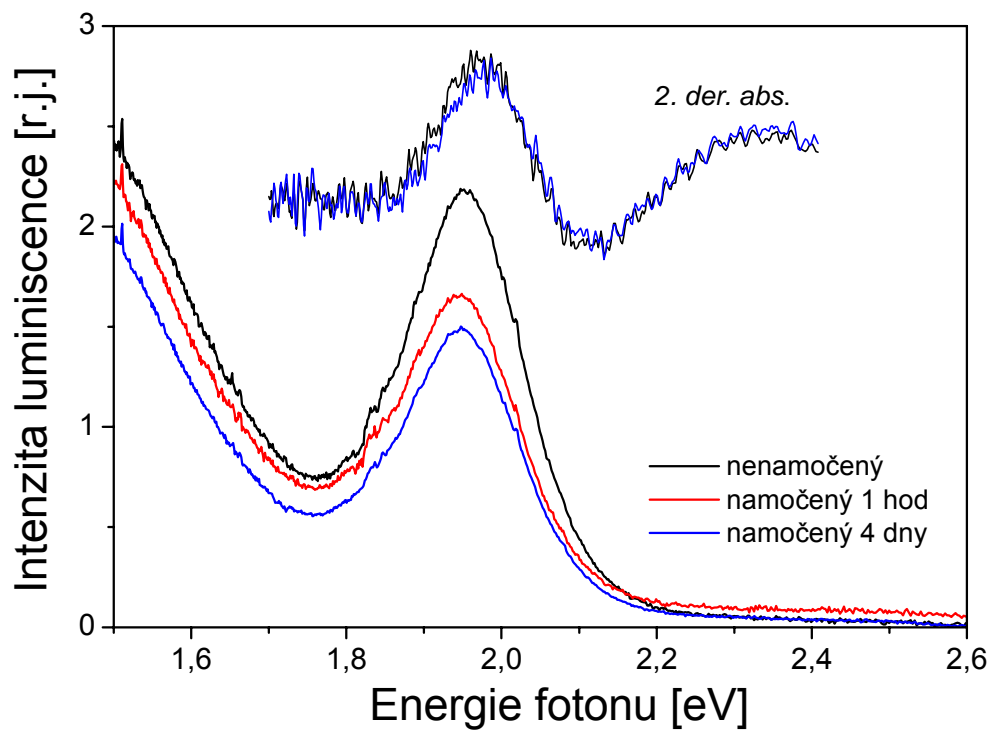
Charakter luminiscence se nijak výrazně kvalitativně nezměnil – nedošlo k pohasnutí, ani spektrálnímu posuvu některého z luminiscentních pásů. Pouze v případě roztoku butylaminu v toluenu intenzita luminiscence mezipásového přechodu poklesla více než intenzita luminiscenčního pásu odpovídajícího rekombinaci elektronů s děrami v hlubokých pastech. Celkově intenzita luminiscence polovodičových nanokrystalů modifikovaných roztoky butylaminu (jak ve vodě, tak i v toluenu) poklesla, viz graf č.1.7b a č.1.8b.

Závislost velikosti poklesu intenzity luminiscence na koncentraci butylaminu v roztocích nebyla nijak výrazná (v rámci námi použitých koncentrací), patrná byla slabá tendence silnějšího zeslabení intenzity fotoluminiscence pro vyšší množství butylaminu v roztocích.

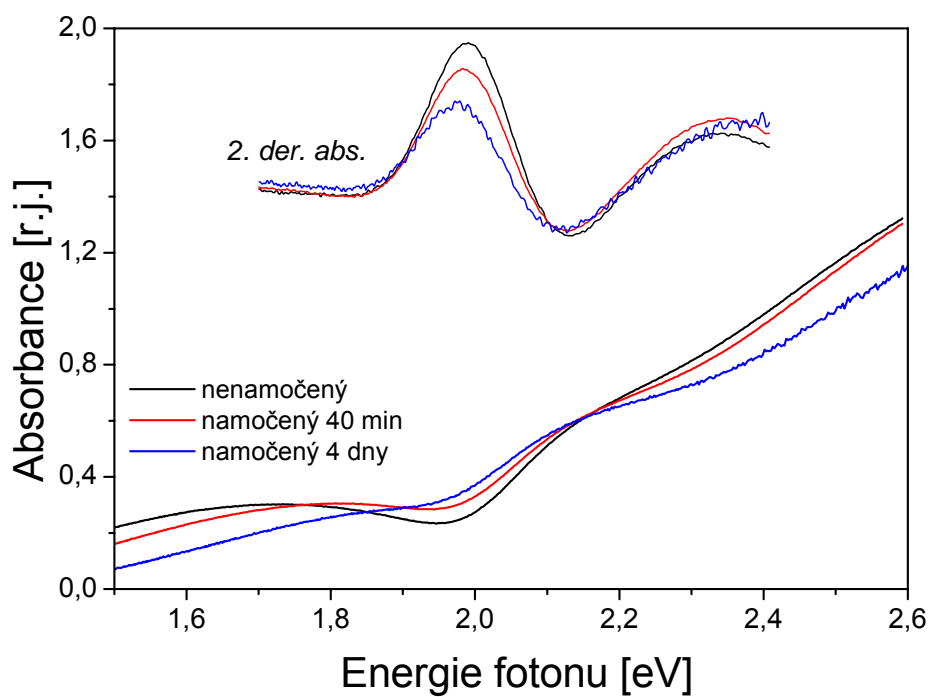
Zajímavá je skutečnost, že i velmi slabá koncentrace (0,05M) butylaminu ve vodě dokáže zabránit molekulám vody v silné přeměně polovodičových nanokrystalů, která je zachycena v grafech 1.1a-1.4b.



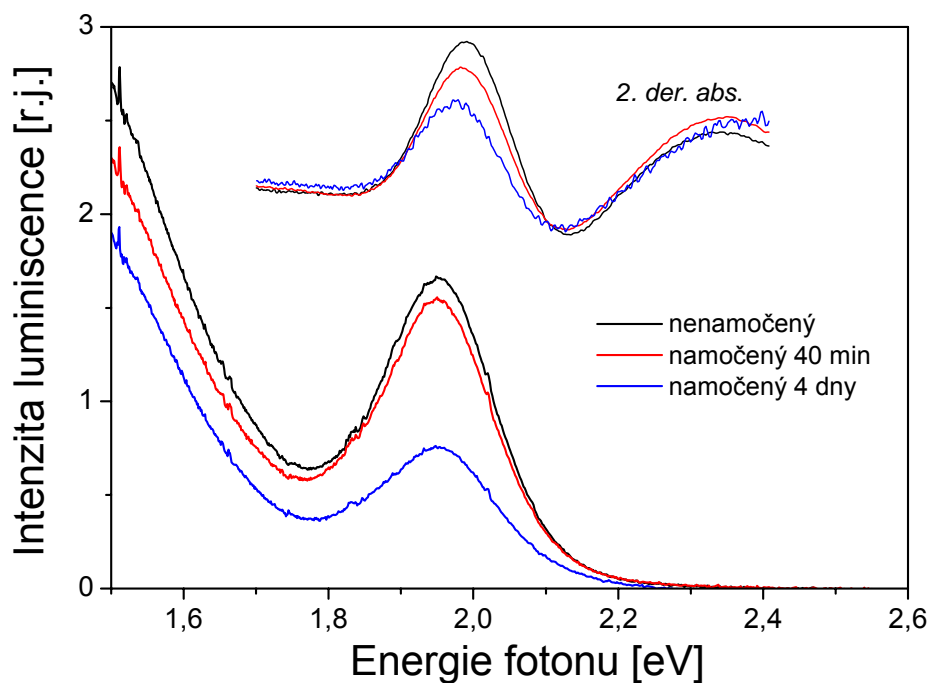
Graf č.1.7a – Změna absorbance vzorku CdSe namočeného do 0,3M vodného roztoku butylaminu.



Graf č.1.7b – Pokles luminiscence vzorku CdSe namočeného do 0,3M vodného roztoku butylaminu.



Graf č.1.8a – Změna absorbance vzorku nanokrystalů CdSe namočeného do 0,6M roztoku butylaminu v toluenu.



Graf č.1.8b – Pokles luminescence nanokrystalického filmu CdSe namočeného do 0,6M roztoku butylaminu v toluenu.

1.3.5 Pyridin – nanokrystal CdSe

Optické vlastnosti polovodičových nanokrystalů jsme modifikovali děrovým akceptorem pyridinem. Použili jsem čistý pyridin a roztok pyridinu ve vodě – poměr objemů 1:1, což odpovídá molární koncentraci 6,2 M.

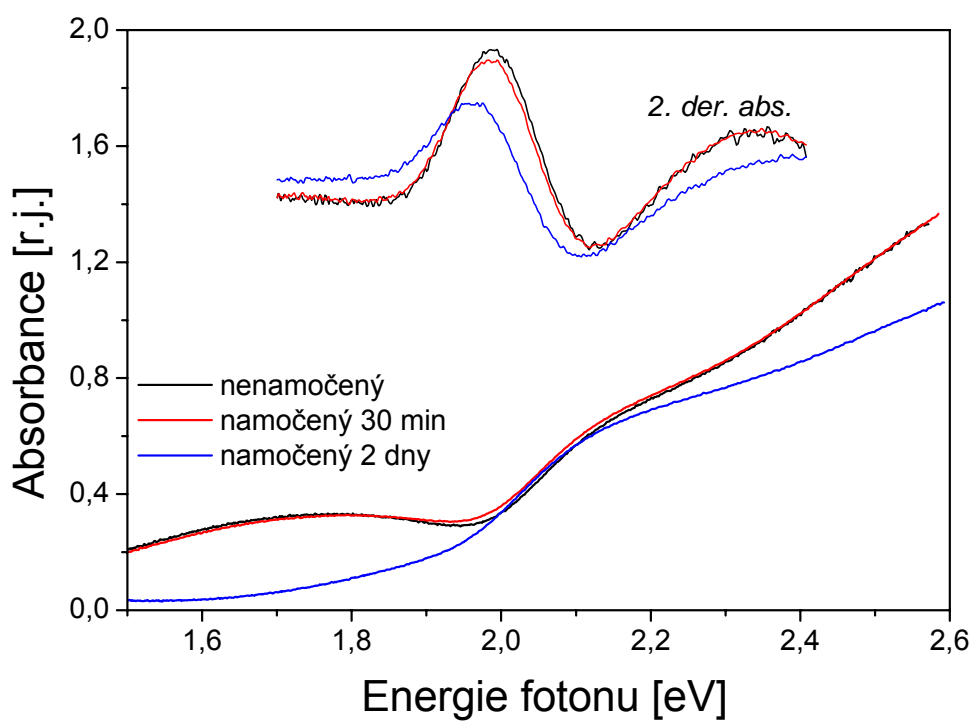
Vzorky byly celkově namočené dva dny, jednou byly z roztoků vyjmuty (po 30 minutách od ponoření) ke změření absorpčních a luminiscenčních spekter po krátké době působení roztoku (grafy 1.9a-1.10b). Zkoumány byly i změny spekter vysychajících vzorků (grafy č.1.11a-1.12b).

V důsledku modifikace vzorků pyridinem došlo k výraznému potlačení absorpce vzorků v červené oblasti (grafy č. 1.9a, 1.10a). U vzorku namočeného do čistého roztoku pyridinu došlo ke slabému červenému posuvu minima druhé derivace (přibližně o 0,03 eV), zatímco u vzorku namočeného do vodného roztoku byl pozorovaný nepatrný modrý posuv minima druhé derivace (přibližně o 0,04 eV). S následným vysycháním vzorků se absorpční spektra nijak výrazně neměnila (grafy č.1.11a, 1.12a).

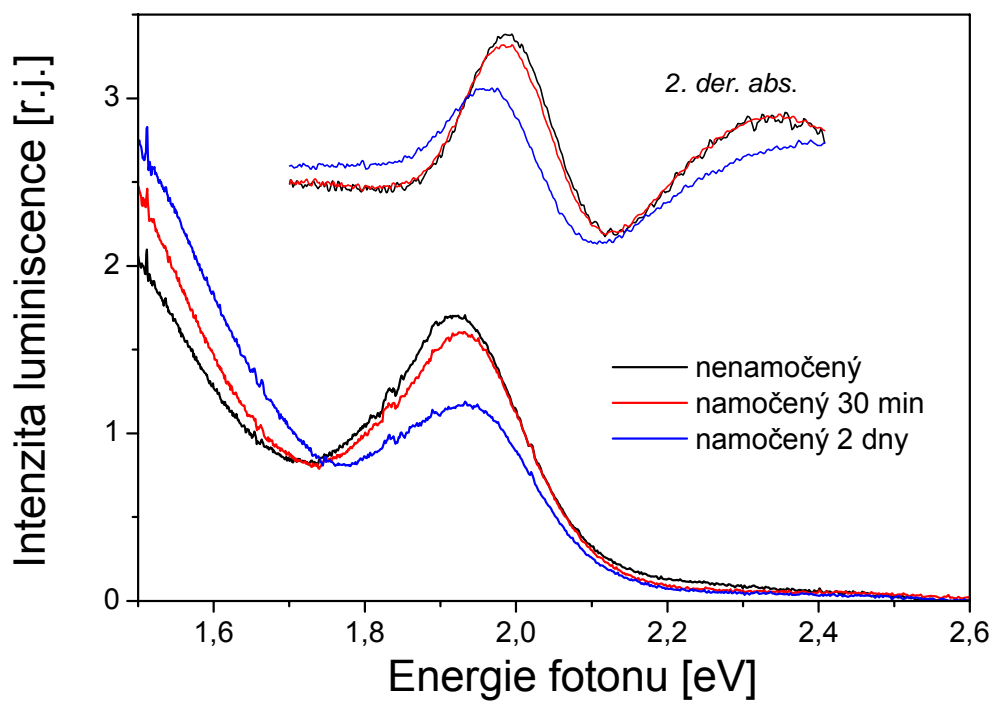
Charakter luminiscenčních spekter se velmi odlišoval u vzorku modifikovaného čistým pyridinem a u vzorku namočeného do vodného roztoku pyridinu. V důsledku namočení vzorku do čistého pyridinu docházelo k postupnému potlačení luminiscenčního pásu spojovaného s mezipásovými rekombinacemi, zatímco pás past'ové luminiscence neustále nabýval na intenzitě (graf č.1.9b). Obě tyto tendence přetrvávaly i po vyjmutí nanokrystalického filmu z kádinky s pyridinem (graf č.1.10b). Intenzita past'ové luminiscence se po měsíčním vysychání zvýšila dvakrát oproti intenzitě past'ové luminiscence nemodifikovaného vzorku. Jev může být vysvětlen tím, že molekuly pyridinu s volným elektronovým párem u atomu dusíku mohou přitahovat světlem vygenerované díry k povrchu nanokrystalů, resp. efektivně zvyšovat počet hlubokých děrových pastí, na kterých pak dochází k zářivé rekombinaci zachycených děr a elektronů z vlastních stavů nanokrystalu, příp. z mělkých elektronových pastí.

U vzorku namočeného do vodného roztoku pyridinu došlo v průběhu působení roztoku k výraznému poklesu jak past'ové, tak i mezipásové luminiscence (graf č.1.10b). S postupným vysycháním vzorku se objevují tři výrazné luminiscenční pásy (zelená křivka, graf č. 1.12b): past'ová luminiscence s maximem okolo 1,5 eV, mezipásová luminiscence s maximem na 1,9 eV a nový luminiscenční pás okolo 2,2 eV. Spektrální poloha tohoto nového luminiscenčního maxima je shodná s polohou maxima mezipásové luminiscence vzorků namočených na několik dnů ve tmě do vody. Nechá-li se vzorek vysychat měsíc, intenzita luminiscence více jak dvojnásobně převyšuje intenzitu luminiscence nemodifikovaného vzorku

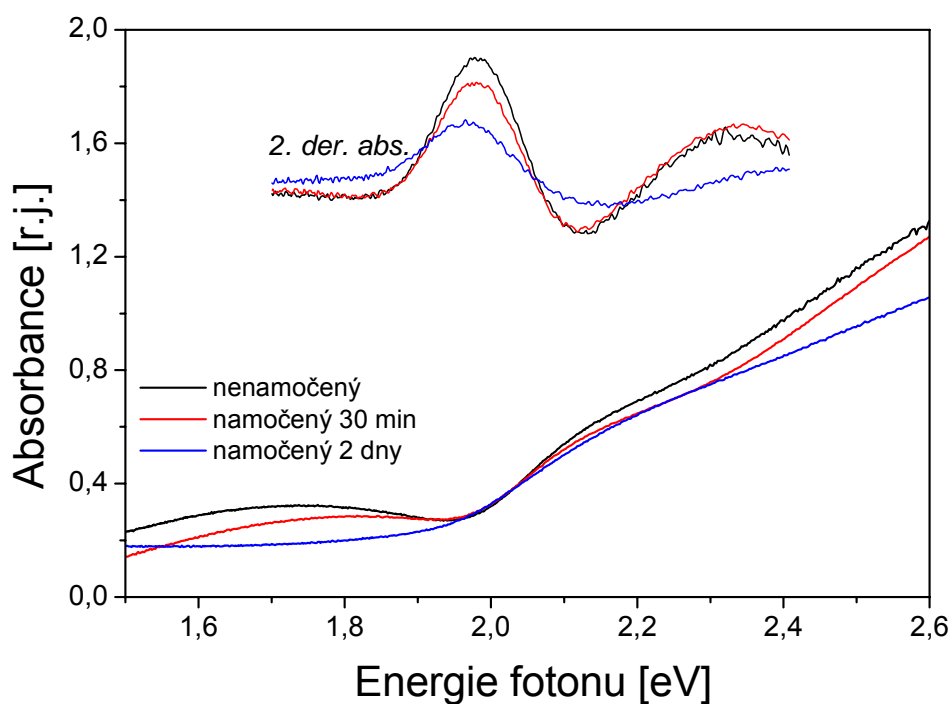
a pokrývá velmi širokou spektrální oblast 1,4-2,4 eV (červená křivka, graf č. 1.12b). U tohoto vzorku se pravděpodobně skloubil vliv pyridinu, který zvyšuje intenzitu past'ové luminiscence s vlivem vody, která zapříčiňuje vznik luminiscenčního maxima na energii 2,2 eV.



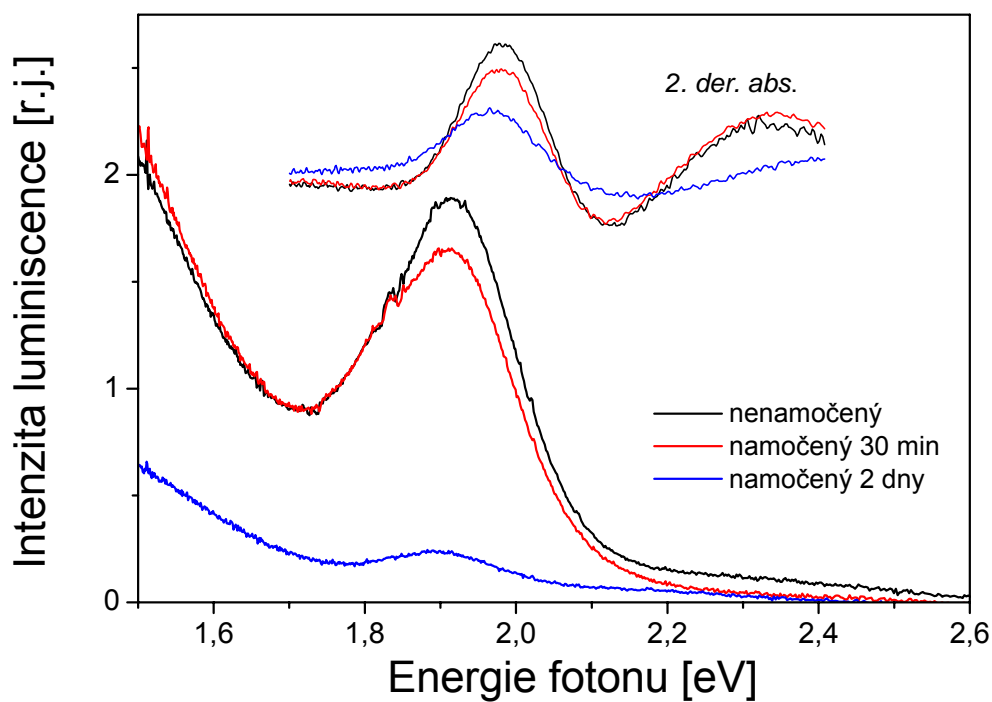
Graf č.1.9a – Absorbance nanokrytalů CdSe v závislosti na délce působení čistého pyridinu.



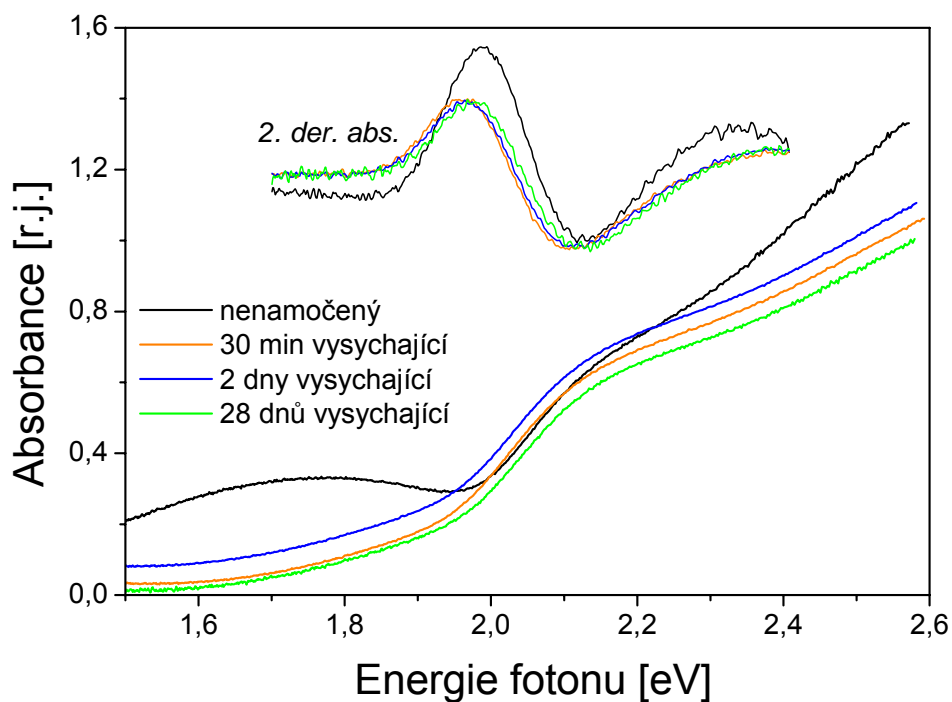
Graf č.1.9b – Změny luminiscence nanokrytalů CdSe v důsledku působení čistého pyridinu.



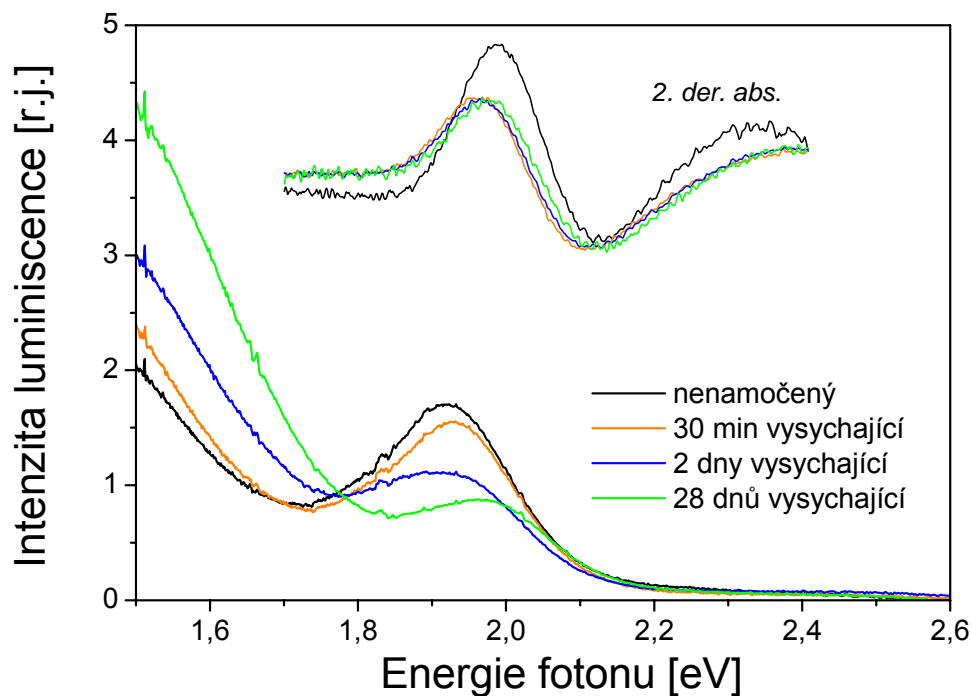
Graf č.1.10a – Změny absorbance nanokrystalů CdSe v závislosti na délce ponoření do vodného roztoku pyridinu (poměr objemů 1:1).



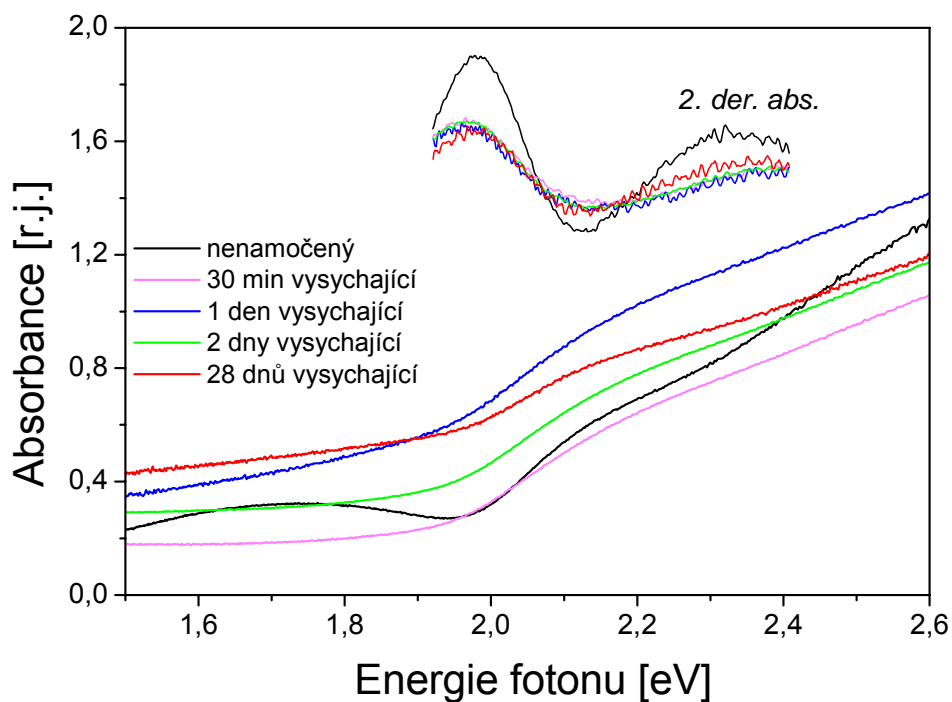
Graf č.1.10b – Změna luminiscence vzorku CdSe namočeného do vodného roztoku pyridinu (poměr objemů 1:1).



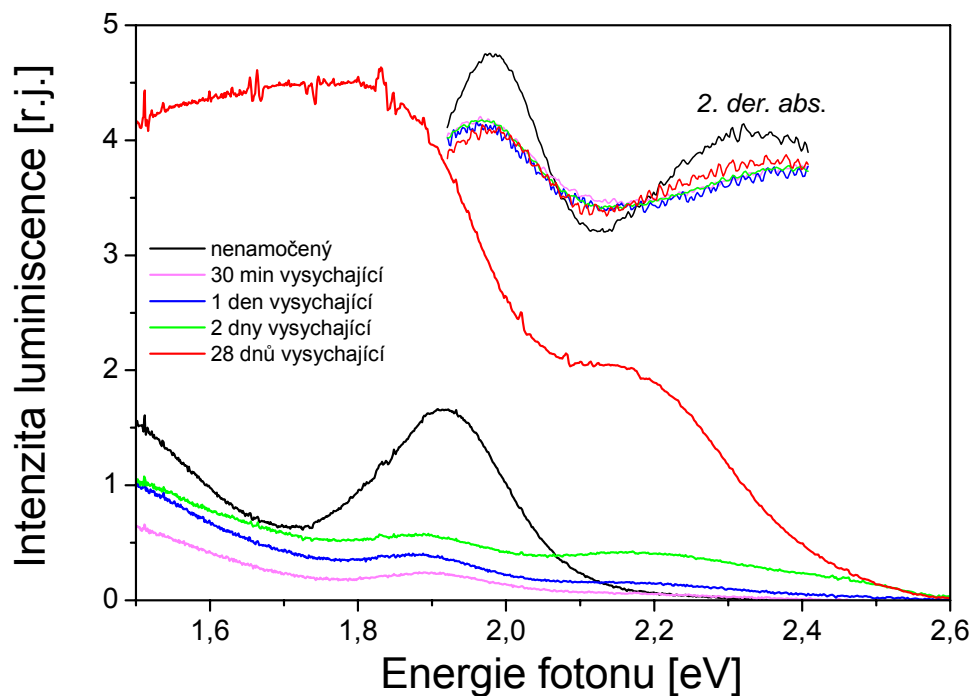
Graf č.1.11a – Absorpční spektra vysychajícího vzorku nanokrystalů CdSe namočených na dva dny do čistého pyridinu.



Graf č.1.11b – Luminiscence vysychajícího vzorku nanokrystalického filmu CdSe namočeného na dva dny do pyridinu.



Graf č.1.12a – Změna absorpčních spekter vysychajícího nanokrystalického filmu CdSe namočeného na dva dny do vodného roztoku pyridinu (poměr objemů 1:1).



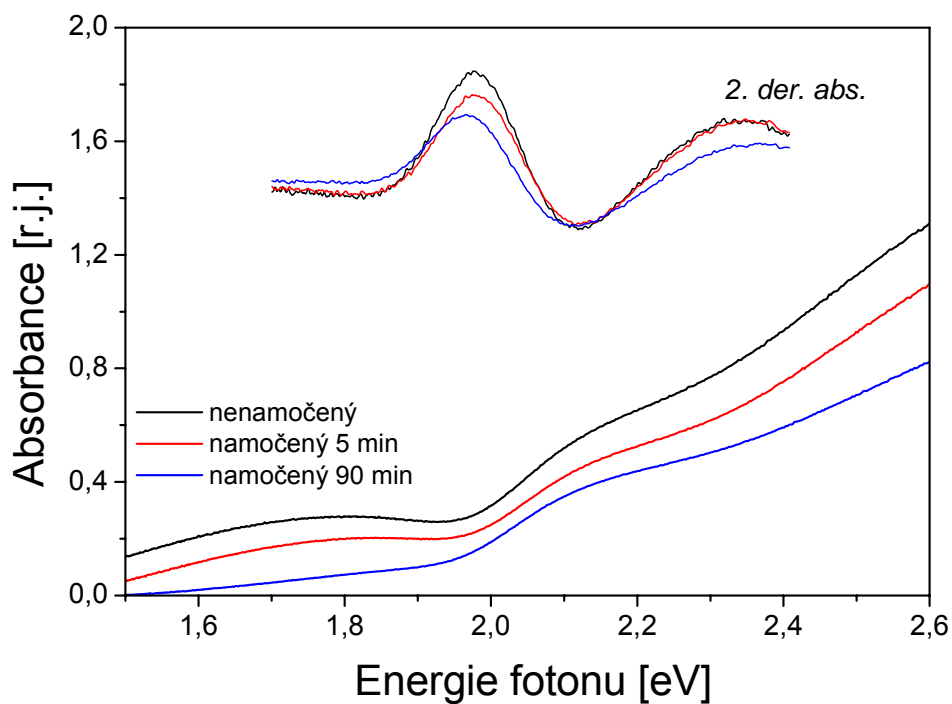
Graf č.1.12b – Nárůst luminiscence vysychajícího nanokrystalického filmu CdSe namočeného na dva dny do roztoku pyridinu s vodou (poměr objemů 1:1).

1.3.6 Peroxid vodíku – nanokrystaly CdSe

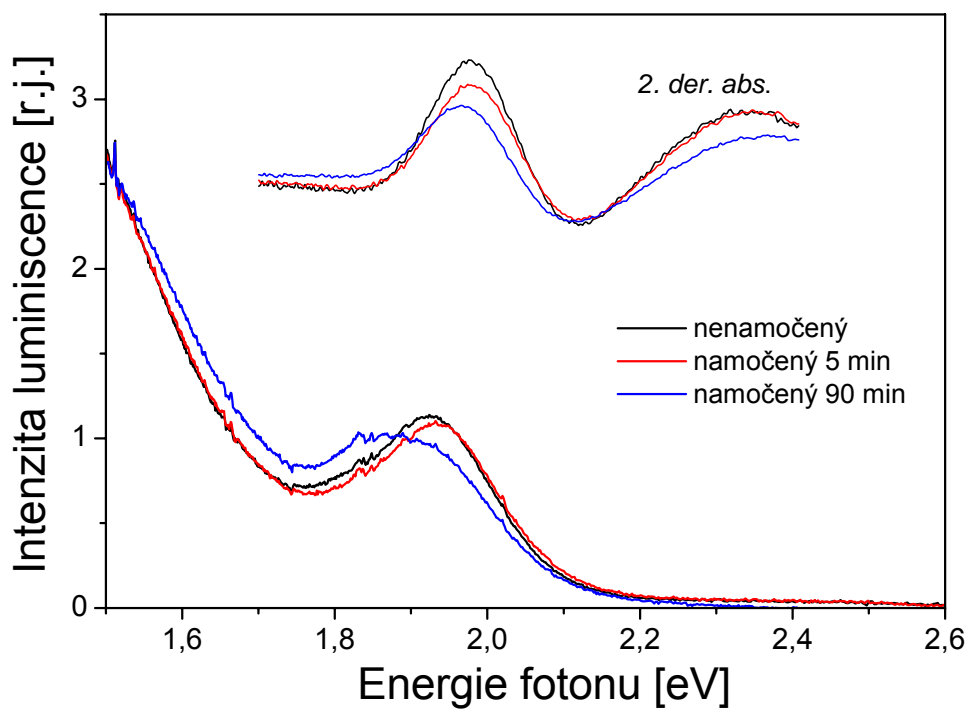
Pokoušeli jsme se modifikovat polovodičové nanokrystaly CdSe 3% a 30% vodným roztokem peroxidu vodíku. Peroxid vodíku nanokrystalické filmy dokonale rozpustil – 30% roztok do 90 minut a 3% do 17 hodin.

Ze změn absorpčních spekter (graf č.13a) je patrné, že v důsledku působení H_2O_2 dochází pravděpodobně k oddělování celých nanokrystalů z filmu, ježto poloha minima druhé derivace absorbance dle vlnové délky zůstává neměnná.

Luminiscenční spektra se nijak výrazně v rámci 90-ti minutového působení 3% peroxidu vodíku nevyvíjejí, došlo pouze k nepatrnému přiblížení pásů pasťové a mezipásové luminiscence.



Graf č.13a – Pokles absorbance vzorku nanokrystalického filmu CdSe v závislosti na délce ponoření do 3% roztoku peroxidu vodíku.



Graf č.13b – Luminiscence vzorku nanokrystalického filmu CdSe v závislosti na délce ponoření do 3% roztoku peroxidu vodíku.

1.4 Závěr

V rámci této diplomové práce byly modifikovány povrchy polovodičových nanokrystalů CdS a CdSe ve formě porézních filmů připravených metodou chemické depozice z roztoku. Byl prozkoumán vliv chemických látek – butylaminu, pyridinu, peroxidu vodíku a dvou běžných rozpouštědel – vody a toluenu na fotoluminiscenční a absorpční spektra.

Pro většinu použitých látek byly změny studovány v závislosti na délce působení daného roztoku a v závislosti na délce vysychání vzorku. Ježto jde o porézní materiál, vysychání vzorků probíhalo poměrně pomalu - několik týdnů v běžných laboratorních podmínkách. Ve většině případů, kdy se dala v pórech nanokrystalických filmů předpokládat přítomnost kapaliny, byla intenzita luminiscence pohlá. Pro tuto skutečnost se nabízí vysvětlení, že molekuly kapaliny umožňují častější nezářivé rekombinace nosičů náboje.

Přítomnost kapaliny v pórech filmu mění index lomu (potažmo dielektrickou konstantu) okolního prostředí nanokrystalů, což může vést ke změně podmínek interference na vzorku a následným změnám absorpčních spekter. Tento jev pravděpodobně pozorován nebyl, neboť absorpční spektra se s v závislosti na délce vysychání vzorku nijak výrazně nevyvíjela.

Překvapivě velké změny luminiscenčních a absorpčních spekter polovodičových nanokrystalů byly pozorovány u vzorků ponořených na několik dnů do vody. Pravděpodobně docházelo k částečnému rozpuštění polovodičových nanokrystalů a zeslabení vazeb mezi nimi. Tuto hypotézu potvrzuje i změna makroskopických vlastností vzorků. Destruktivní reakci vody lze potlačit přidáním butylaminu, stačí i velmi malé množství (0,05 M roztok).

Pozorované ovlivňování vlastností nanokrystalů vodou je důležité mít na paměti při případné aplikaci polovodičových filmů připravených metodou chemické depozice a důkladně je ochránit před vlhkostí.

Pro další studium modifikace polovodičových nanokrystalů chemickými látkami se zdá být vhodnější použít čisté neředěné chemikálie, nebo použít jako rozpouštědlo toluen, který nijak výrazně kvalitativně neovlivňuje absorpční a luminiscenční spektra nanokrystalických filmů.

Nejvyššího zvýšení intenzity luminiscence polovodičových nanokrystalů bylo dosaženo u vzorků modifikovaných pyridinem a vodným roztokem pyridinu.

V budoucnu by mohlo být zajímavé změřit dynamiky nosičů náboje v nanokrystalických filmech v přítomnosti děrového akceptoru pyridinu a ve vzorcích vystavených několikadennímu působení vody. Znalost změn dynamik fotoexcitovaných nosičů náboje a

změn optických spekter vyvolaných chemickým působením by měla přispět k identifikaci povrchových stavů nanokrystalů.

Pozorované změny ve spektrech vypovídají o energetických polohách elektronových stavů, které jsou chemickým působením ovlivňovány. Získané výsledky tak přinášejí informace o vlastnostech povrchových elektronových stavů, jejichž teoretický popis i experimentální studium jsou velmi obtížné.

Prokázali jsme, že vlastnosti nanokrystalických filmů CdSe, CdS připravených metodou chemické depozice z roztoku je možné ovlivňovat chemickým působením na již připravené vzorky. Studované optické vlastnosti (absorpce a fotoluminiscence) jsou dány vlastnostmi jednotlivých nanokrystalů (zejména stavem povrchu jednotlivých nanokrystalů) [13,15,21]. Výsledky této práce prokazují, že jakkoliv jsou nanokrystalické filmy mechanicky a opticky kvalitní, jsou porézní natolik, že chemické roztoky mohou jimi proniknout a ovlivnit povrch velké části nanokrystalů. Výsledky mají tedy přímý aplikační význam, protože ukazují na možnost použití filmů tam, kde se využívá chemie povrchu jednotlivých nanokrystalů, kde zatím dominují převážně koloidní nebo práškové formy nanokrystalů.

2. Photochromic Silver Nanoparticles in a TiO₂ Matrix

I would like to thank Prof. Dr. Gero von Plessen and Prof. RNDr. Petr Malý DrSc. for the facilitation of this work within the exchange programme Erasmus.

I am also very grateful to Florian Hallermann for nice times, which we spend together in laboratories and for a quick introduction into behaviour of photochromic films.

Discussions with Alexander Sprafke and Christian Dahmen helped me to see the properties of silver nanoparticles in TiO₂ in a deeper and more complex way.

Also, thanks to the rest of workgroup for the pleasant work atmosphere and many interesting talks about the Germans and Germany, namely Max, Katharina, Thomas and Volker.

I have to thank to my parents for the financial and moral support and to Karel, that he let me go for four months abroad, encouraged me and patiently helped me with software realization of our model of the photochromic behaviour of silver nanoparticles.

2.1 Introduction

Fascinating colouring features of the metal nanoparticles have been used to stain glass for centuries. Michael Faraday hypothesised that the red colour of ruby glass is due to small gold particles and Gustav Mie gave to this hypothesis theoretical background by solving the Maxwell equations for the absorption and scattering of electromagnetic radiation by spherical particles in 1908.

This introduction focuses on a brief summary of the general optical properties of the metal nanoparticles – connection between the spectral nature of the extinction peak (spectral position, width, extinction strength) and the morphological properties of the metal nanoparticles (shapes, sizes, materials) and their surrounding medium. The second part of the introduction considers the characteristic properties of the silver nanoparticles in a TiO₂ matrix.

2.1.1 Optical Properties of Metal Nanoparticles

Optical Extinction

Light radiating through a medium with metal nanoparticles is firstly decreased by the absorption caused by the metal nanoparticles and the surrounding medium and secondly by the scattering on the metal nanoparticles. Both effects are described by extinction $Ext(\omega)$, ω is the angular frequency of the light. If the transmission $T(\omega)$ of a sample is measured, the extinction is given by

$$Ext(\omega) = -\ln(T(\omega)) \quad (2.1)$$

Microscopically, the light extinction is caused by the coherent oscillations of the conduction band electrons in the nanoparticles induced by the incident electromagnetic wave. These oscillations are known as plasmons, particle plasmons and surface plasmons (the terminology depends on author).

In the quasi-static approximation, which is valid when the size of a nanoparticle is smaller than the wavelength of the interacting light, and using the dipole term from the Mie theory for N particles of volume V the extinction is given by the following equation

$$Ext(\omega) \propto NV\omega\varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)}, \quad (2.2)$$

ε_m is the dielectric constant of the surrounding medium (assumed to be frequency independent) and $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ are the real and imaginary parts of the dielectric function of the metal ($\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$). [26,27]

Supposing that ε_2 weakly depends on ω , the condition for the plasmon resonance is approximately fulfilled when

$$\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m. \quad (2.3)$$

Using the Drude model of free conduction electrons (neglecting interband transitions in metal) the dielectric function of the metal can be written as

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}, \quad (2.4)$$

γ is the phenomenological damping constant and ω_p is the plasma frequency, which is given by

$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_{eff}} \quad (2.5)$$

n_e is the density of conduction electrons, e the charge of the electron, ε_0 the vacuum permittivity and m_{eff} the electron effective mass.

Combining equations (2.3) and (2.4), supposing that $\omega^2 \gg \gamma^2$, the resonance frequency can be expressed as

$$\omega_{\max}^2 = \frac{\omega_p^2}{1 + 2\varepsilon_m} = \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_{eff}} \cdot \frac{1}{1 + 2\varepsilon_m}. \quad (2.6)$$

This simplified term predicts that the resonance frequency increases with increasing density of conduction electrons and decreases with increasing refractive index n of the surrounding medium (ignoring absorption of the medium: $n = \sqrt{\varepsilon_m}$). From expression (2.2) one can deduce that the extinction strength decreases with decreasing volume of particles, with decreasing frequency of the incident light and with decreasing refractive index of the surrounding medium.

The Drude model and the dipole term of the Mie theory do not elucidate the dependence of the spectral position of the plasmon resonance on size of nanoparticles. Experimentally, both a blue shift and a red shift have been measured with decreasing size [26]. For nanoparticles with diameter >10 nm the red shift of the plasmon resonance with increasing particle size is predicted by using the multipole extension of the fields in the Mie theory and it was experimentally confirmed. [27,28]

Plasmon Bandwidth

Plasmon bandwidth Γ depends on ε_2 . In the case of ideal electron gas ($\omega^2 \gg \gamma^2$) the line width of the plasmon resonance Γ is proportional to the damping constant γ . The rate of damping is given by scattering processes: electron – electron, electron – phonon, electron – defect, electron – surface. In most cases the electron - electron processes play a key role, but with decreasing particle size to the scale of the mean free path of the conduction electrons (the mean free path of the conduction electron is typically in the range of tens nanometres in noble metals) the rate of the electron – surface scattering increases. As a result the plasmon bandwidth increases with decreasing size of small nanoparticles (diameter < 20 nm) [26].

For larger nanoparticles (diameter > 25 nm for gold nanoparticles) the conditions of the quasi-static approximation are not fulfilled and the particle is inhomogeneously polarized by the light wave and retardation effects occur. It is necessary to consider the excitation of different multipole modes in order to figure out the extinction of a larger particle and broadening of plasmon resonance with increasing size of larger nanoparticles size (diameter > 25 nm) is expected. In the case of the spherical gold nanoparticles the particles with diameter ~ 20 nm have the narrowest plasmon resonance [26].

The plasmon bandwidth is connected to the lifetime of the plasmon. Supposing that the electric field $E(t)$ of an excited plasmon decays exponentially (2.7), then the frequency spectrum of this source is expressed by the Fourier transformation (2.8).

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega_0 t} e^{-\gamma t} \quad (2.7)$$

$$E'(\omega) = \frac{E_0}{\sqrt{2\pi}} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \quad (2.8)$$

E_0 is the amplitude of the electric field, ω_0 is an eigenfrequency of the plasmon and γ is the damping rate. [28]

The Lorentz line (2.8) has the maximum at $\omega = \omega_0$ and the full width at half maximum (FWHM) is $\Delta\omega = 2\gamma$. Considering the measured spectra in dependence on photon energy ($Ext = Ext(\hbar\omega)$) the FWHM is given by

$$\Gamma = 2\hbar\gamma. \quad (2.9)$$

Supposing that the lifetime T of a plasmon equals

$$T = \frac{1}{\gamma} \quad (2.10)$$

one can estimate the lifetime of the plasmon from the width of the plasmon resonance through the relation (2.9). Since the intensity of light is measured and $I \sim E^2$, it must be considered, that the decay rate deduced from experiments is twice higher than the decay rate of the electric field of the plasmon. Typical values of lifetimes of plasmons in metal nanoparticles vary around ones and tens of *fs* and plasmon bandwidths are in the range of hundreds of *meV* [28].

These conclusions are valid only for a single nanoparticle and for a sample with very homogeneous distribution of sizes and shapes of nanoparticles. In case of a sample with particles of different shapes, sizes, with various defects and the slightly variable surrounding medium, the broader plasmon resonance is observed because of the inhomogeneous broadening. The inhomogeneous broadening is a key feature of the silver nanoparticles in TiO₂ matrix.

2.1.2 Photochromic Silver Nanoparticles in a TiO₂ Matrix

Photochromism

Photochromism is defined as a reversible phototransformation of a chemical species between two forms having different absorption spectra. Most of photochromic materials consist of organic molecules (e.g. triarylmethanes, nitrones, anthracene) [29]. Also, some inorganic materials behave photochromically (e.g. KCl, WO₃ particulate film) [30]. These materials change their colour under illumination.

A new material – TiO₂ film containing silver nanoparticles - shows multicolour photochromism [30-34]. These films can variously change their colour. The change depends on properties of incident light (wavelength, intensity, duration of the irradiation) and on the preparation of a sample.

Photochromic Films with Silver Nanoparticles

There are several methods of preparation of photochromic films with silver nanoparticles – e.g. preparation by the wet chemical deposition [33, 34] and by direct current magnetron sputtering [30-32]. Samples with nanoparticles of diverse size and various shapes, with different defects and with varying surrounding conditions can be obtained due to these preparation methods. This diversity results in an inhomogeneously broadened extinction band, which can cover the whole visible spectral region. The fresh prepared samples are brownish grey (chemical deposition) [33,34]; greyish blue or greyish violet (sputtering) [30-32].

The principle of the photochromicity of these films is an optical deactivation of nanoparticles with a certain plasmon resonance. Plasmons in nanoparticles are excited as a result of light irradiation and these excitations can lead to the spectral shift of plasmon resonance of the irradiated nanoparticles or even to the total suppression of extinction of these nanoparticles. If monochromatic light is used, nanoparticles with resonance frequency and with resonance in the near neighbourhood of the incident light frequency are optically deactivated and the sample begins to transmit the light of this colour. This process is considered as a spectral hole burning within an analogy to the spectral hole burning in laser spectroscopy of molecules.

Analogy to Hole Burning Spectroscopy

Expanding this analogy, both systems consist of species, which as single entities have a Lorentz line shape absorption. When there is a system involving many of these species, the absorption line of this system can be inhomogeneously broadened because of e.g. various distortions of molecules, variable surrounding, or different velocities (resulting in different Doppler shift of frequencies of transitions), in case of silver nanoparticles due to the diversity of shapes and sizes and their variable surrounding in a TiO₂ film. Optical active species are bleached during a laser irradiation, they can be completely optically deactivated or their transition frequency can be moved to another value. The optical bleaching is more intense for the species, the absorption maximum of which (described by a Lorentz line) is much closer to the frequency of the laser irradiation.

Unfortunately, the system of silver nanoparticles and a system of species, which optical behaviour is described by the theory of the hole burning spectroscopy, strongly differ in a ratio of the homogeneous linewidth to the inhomogeneous linewidth corresponding to the whole system. For example, within the laser spectroscopy of a molecular crystal of quinizarin the ratio $\Gamma_{\text{hom}}/\Gamma_{\text{whole system}}$ is $\sim 0,1 \text{ \AA} / \sim 100 \text{ \AA}$ [35], whereas by the photochromic TiO₂ films the ratio is $\sim 0,1\text{eV} / \sim 0,8\text{eV}$.

Although it is supposed in the elementary theory of the hole burning that the linewidth of a single molecule is much narrower than the linewidth of the system, the three most important theoretical conclusions should be mentioned. Firstly, a linewidth of a burned hole Γ_{hole} is twice broader than a homogenous linewidth Γ_{hom} for very weak irradiation intensities

$$\Gamma_{\text{hole}}(I \rightarrow 0) = 2\Gamma_{\text{hom}} \quad (2.11)$$

Secondly, the linewidth of the hole increases with increasing square root of intensity of light at the incident wavelength I

$$\Gamma_{\text{hole}} \propto \sqrt{I} \quad (2.12)$$

Thirdly, the absorption at the incident wavelength should decrease as

$$\frac{1}{\sqrt{1+C \cdot I}} \quad (2.13)$$

rather than

$$\frac{1}{1+C \cdot I} \quad (2.14)$$

which is typical of homogenous broadened systems, C is a characteristic constant of a system, in laser spectroscopy is identified with $1/I_{sat}$, I_{sat} is a saturation intensity of the system [35].

Model

A phenomenological model, based on the analogy to the hole burning spectroscopy, was suggested to describe the photochromic behaviour of the silver nanoparticles. The aim of the model is to try to find regularities of behaviour of the silver nanoparticles in TiO₂ under laser illumination for differently prepared samples, different intensities, wavelengths and durations of the laser illumination. The found trends could help to understand the microscopic processes in samples and could lead to a better interpretation of the measured extinction spectra. For example, the width of the plasmon resonance at a certain wavelength can be estimated and consequently the lifetime of plasmon [36].

It is supposed in the model, that the extinction spectrum of one nanoparticle i is proportional to a Lorentz profile function (see eq. 2.8)

$$g_L^i(\omega, \omega_0^i) = \frac{2}{\Delta\omega_0} \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{\frac{(\omega - \omega_0^i)^2}{\left(\frac{\Delta\omega_0}{2}\right)^2} + 1} \quad (2.15)$$

ω_0^i is the spectral position of the extinction maximum of the nanoparticle i and $\Delta\omega_0$ is the FWHM of the Lorentz line. An inhomogeneous broadening is described by a Gaussian function with the spectral position of the maximum ω_G and FWHM $\Delta\omega_G$

$$g_G(\omega, \omega_G) = \frac{2}{\Delta\omega_G} \cdot \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \cdot \exp\left(-\ln(2) \cdot \frac{(\omega - \omega_G)^2}{\left(\frac{\Delta\omega_G}{2}\right)^2}\right). \quad (2.16)$$

Both functions are normalized

$$\int_{-\infty}^{\infty} g_L^i(\omega, \omega_0^i) d\omega = 1, \quad (2.17)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} g_G(\omega, \omega_G) d\omega = 1. \quad (2.18)$$

The inhomogeneous broadening gives the maximal rate of the extinction Ext_i of nanoparticles with the resonance frequency ω_0^i . This rate is proportional to the value $g_G(\omega_0^i, \omega_G)$.

$$Ext_i(\omega, \omega_0^i) = P \cdot g_G(\omega_0^i, \omega_G) \cdot g_L^i(\omega, \omega_0^i) \quad (2.19)$$

The constant P is influenced by the number of nanoparticles in an illuminated volume and by the constant of proportionality between extinction of one single nanoparticle and the normalized Lorentz line.

Rigorously the extinction is proportional to the Voigt integral, the convolution of the Lorentz line and the Gauss line. For the computer simulation the convolution integral can be substitute by a summation over the resonance frequencies ω_0^i of the nanoparticles from an investigated interval Ω (e.g. 0-4 eV)

$$\omega_0^i = \frac{\Omega}{M} \cdot i, \quad (2.20)$$

i is the summation index and M is the number of summands (the number of classes of nanoparticles with different resonance plasmon frequencies ω_0^i). The whole extinction is described by the function

$$Ext(\omega) = y_0 + \sum_{i=0}^M Ext_i(\omega, \omega_0^i) = y_0 + P \cdot \sum_{i=0}^M g_G(\omega_0^i, \omega_G) \cdot g_L^i(\omega, \omega_0^i) \quad (2.21)$$

y_0 is the vertical shift of the whole extinction spectrum (e.g. due to reflections), P is the constant relating the real extinction to the value given by the model. Its value is influenced by the density of nanoparticles in a sample, by the constant of proportionality relating the extinction of one nanoparticle to the normalized Lorentz function and by the total number of summands M and the length of the interval Ω .

In the process of the hole burning a total optical deactivation of some nanoparticles (or reducing their extinction) is expected at a certain frequency and its closed neighbouring frequencies. A nanoparticle with the resonance frequency ω_0^i is optically deactivated under the laser illumination ω_{laser} with a probability p_i . This probability is supposed to be the higher, the more the nanoparticle with the resonance frequency ω_0^i is able to interact with the laser light ω_{laser}

$$p_i = k \cdot g_L^i(\omega_{laser}, \omega_0^i). \quad (2.22)$$

The decrease of the extinction $Ext_i(\omega, \omega_0^i, t)$ of the nanoparticles with resonance frequency ω_0^i is supposed to be proportional to the probability of their deactivation p_i and the value of the extinction $Ext_i(\omega, \omega_0^i, t)$

$$\frac{\partial Ext_i(\omega, \omega_0^i, t)}{\partial t} = -p_i \cdot Ext_i(\omega, \omega_0^i, t) \quad (2.23)$$

The solution of this equation is an exponential decay

$$Ext_i(\omega, \omega_0^i, t) = Ext_i(\omega, \omega_0^i, 0) \cdot \exp(-p_i \cdot t) = P \cdot g_L(\omega, \omega_0^i) \cdot g_G(\omega_0^i, \omega_G) \cdot \exp(-p_i \cdot t) \quad (2.24)$$

$Ext_i(\omega, \omega_0^i, 0)$ is the initial value of extinction of the class of nanoparticles with resonance frequency ω_0^i and t is the time of exposure.

The time development of the extinction is modelled by the function

$$Ext(\omega, t) = y_0 + P \cdot \sum_{i=0}^M g_G(\omega_0^i, \omega_G) \cdot g_L^i(\omega, \omega_0^i) \cdot \exp(-p_i \cdot t) \quad (2.25)$$

and differential extinction

$$\Delta Ext(\omega, t) = Ext(\omega, t) - Ext(\omega, 0) = P \cdot \sum_{i=0}^M g_G(\omega_0^i, \omega_G) \cdot g_L^i(\omega, \omega_0^i) \cdot (e^{-p_i \cdot t} - 1). \quad (2.26)$$

The hole burning itself cannot explain the changes in the extinction observed during the light illumination (cf. Fig.2.7). A modulation of the envelope function of the inhomogeneous broadening is observable, as well as the decrease of the integral value of extinction.

The improved model includes a time evolution of the Gaussian function (both FWHM $\Delta\omega_G(t)$ and the maximum spectral position $\omega_G(t)$) and the time change of the coefficient P (the overall decrease of the extinction)

$$g_G(\omega, \omega_G) \rightarrow g_G(\omega, \omega_G(t), t) = \frac{2}{\Delta\omega_G(t)} \cdot \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_G(t))^2}{\left(\frac{\Delta\omega_G(t)}{2}\right)^2} \cdot \ln(2)\right), \quad (2.27)$$

$$P \rightarrow P(t). \quad (2.28)$$

The next chapter deals with the description of microscopic processes in thin TiO₂ films containing silver nanoparticles and tries to explain the observed changes.

Microscopic processes in silver nanoparticles in TiO₂

The incident light excites plasmons in metal nanoparticles. The plasmons are more excited in the nanoparticles, those resonance frequency is closer to the frequency of the incident laser light. A decaying plasmon is able to give energy to single electrons because of scattering processes. An excited electron is able to overcome the Schottky barrier between a silver nanoparticle and semiconductor TiO₂ and move into the surrounding matrix. The Schottky barrier between TiO₂ and metal Ag is estimated as 0,4 – 0,8 eV (Fig. 2.1) [30].

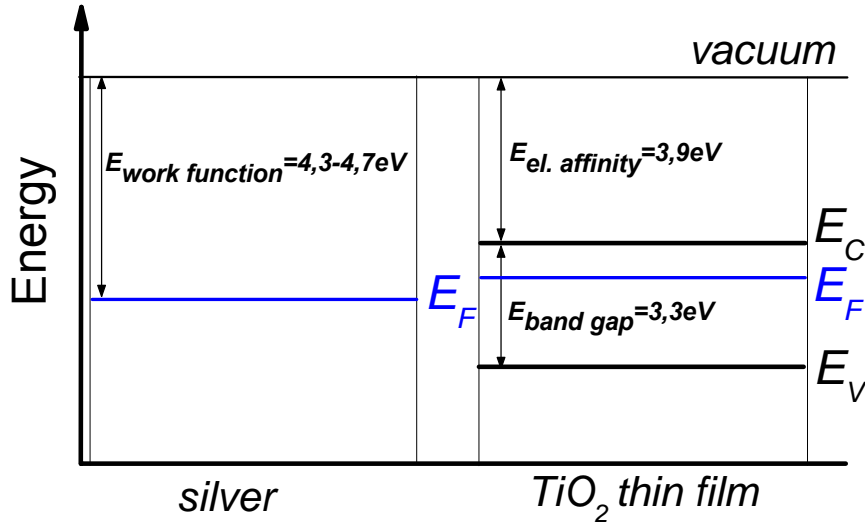


Fig. 2.1. Schematic diagram of the band structures of silver and TiO₂. The value of the Schottky barrier is given by the difference between work function of metal and electron affinity of semiconductor. The values were adopted from [30].

The electrons are extracted from the excited nanoparticles. The positive charge cumulates at the surface of depleted silver nanoparticles. Using x-ray diffraction and the Debye – Scherrer formula a mean crystallite size can be deduced. Experimentally, there was found, that the amount of crystalline silver in the samples decreases under illumination and the crystallite size shrinks as well. The surface of silver nanoparticles likely undergoes chemical and structural transformations; it is expected to consist of Ag ions, Ag₂O, AgO. But within the x-ray diffraction experiments a new peak (e.g. corresponding to crystalline Ag₂O or AgO) was not observed [32].

Since the volume of silver nanoparticles decreases, a reduction in extinction should be observed according to (2.2). This microscopic process corresponds to the burned hole in extinction spectrum at the position of the laser light frequency. It is described in the model by the equation (2.25). Simultaneously, a shift of the position of resonance maximum is expected for the following reasons: firstly, due to variation of refraction index of a new surrounding material (blue shift with decreasing refractive index (2.6)); secondly, because of the change of the size of nanoparticles (blue shift with decreasing particle size [27,28]). The question is whether the whole nanoparticle is transformed into an amorphous material or whether there the silver cores stay surrounded by an amorphous material different from the TiO₂ matrix and the new cladding forms a barrier for the next leak of electrons from silver.

Behaviour of the excess electrons in the titanium oxide is another interesting problem. Hypothetically, there are two main possibilities. Firstly, the electrons can be trapped and secondly the electrons can move into other nanoparticles.

Thin sputtered films of TiO_2 behave as a semiconductor material with refraction index $n \approx 2,4$ and the wide band gap $E_b \approx 3,3\text{eV}$. The fine TiO_2 films deposited under identical conditions as TiO_2 layers of our photochromic samples have a stoichiometric ratio of titan to oxygen 1:2,2 [30, 37]. There is a strong ion bond between Ti and O. Since our samples are amorphous and very thin TiO_2 films [30, 31], the most of electron trapping centres are ions Ti^{3+} and Ti^{4+} , adsorbed molecules of oxygen and surface states [30, 31].

The transition of the excess electrons from the conduction band of the titanium oxide into silver nanoparticles would cause a blue shift of the resonance frequency because of the higher electron density in nanoparticles, see equation (2.5). This process was observed e.g. in a colloid solution of Ag@TiO_2 clusters [38]. In the measured spectra a blue shift of the whole extinction spectrum should be observed. Also a broadening of the extinction line can be expected because of an enlargement of the distribution of resonance frequencies caused by different values of electron density in nanoparticles.

Likely, the list of suggested processes will change. Some hypotheses can be completely denied by experiments and new experiments can bring a lot of new questions leading to update ideas.

2.2 Experiments and Discussion

2.2.1 Preparation of Samples

Samples were prepared by direct current magnetron sputtering in a chamber constructed at the IA. Institute of Physics, RWTH Aachen. The preparation consisted of two steps – sputtering and annealing. The photochromic films were deposited on glass substrates.

First of all a TiO_2 layer (10-30 nm) was deposited by sputtering a Ti target in an oxygen – argon atmosphere. Then an Ag target was sputtered in a pure argon atmosphere (thickness of silver layer was 10-16 nm). Afterwards a second layer (10-100 nm) of TiO_2 was sputtered and the silver layer was dispersed by this last deposition, for details see references [30,31].

Then the samples were annealed in an argon atmosphere. The silver nanoparticles aggregated during the annealing. TiO₂ remained amorphous as far as the temperature of the annealing was under 500°C [31]. Most of our samples were annealed for 30 minutes at 300°C.

Some of prepared samples showed inhomogeneities in colour and structure, which were visible to the naked eye. These inhomogeneities could be caused by different distance of different parts of a sample to a sputtered target or by various heat flow in the middle and at the edge of the sample. Further, the reproducibility of samples is not ideal. Samples prepared within different sputtering series, which should have the same properties, vary slightly.

The earlier experiments showed that the plasmon bandwidth broadens with increasing amount of sputtered silver and higher temperature of annealing [31].

Properties of prepared samples depend on time between sputtering and annealing, in Fig.2.2.

A notice at the end: thicknesses of sputtered layers are sometimes written in short form e.g. 30-12-20, which means 30 nm thickness of lower layer of TiO₂, 12 nm of sputtered silver and 20 nm of upper layer of TiO₂. More lines of the same colour in one figure represent different spots at one sample to make it possible to estimate the inhomogeneity of the sample.

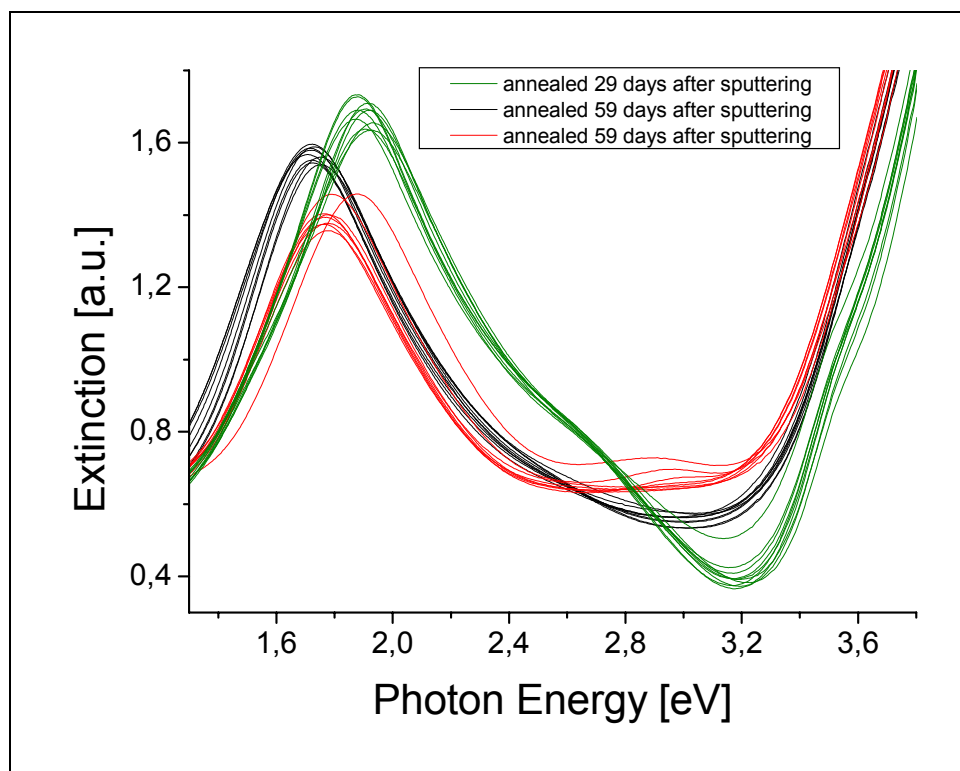


Fig. 2.2. The dependence of extinction on elapsed time between sputtering and annealing. All samples were sputtered within one sputter series, were annealed for 30 min at 300°C and had thicknesses of layers 30-16-30 nm. The position of maximums of green lines and black lines is shifted by 0,2 eV. One can see, that two samples, which were wanted to be identically prepared, have different extinction spectra (black and red lines).

2.2.2 General Optical Properties of Samples

The visible spectrum covers approximately the region of wavelengths 400 – 750 nm, in photon energy: 1,7 – 3,1 eV. Our samples had a position of plasmon resonance between 1,7 – 2,1 eV. The bandwidth of plasmon (measured according to Fig.2.3) was 0,6 – 0,85 eV. The absorption edge connected to interband transitions of TiO₂ was observed at 3,2 – 3,8 eV.

There should be pointed out that some samples studied within this work had not the ability to variously change colour under different laser irradiation, for details see the next chapter Photochromic Experiments.

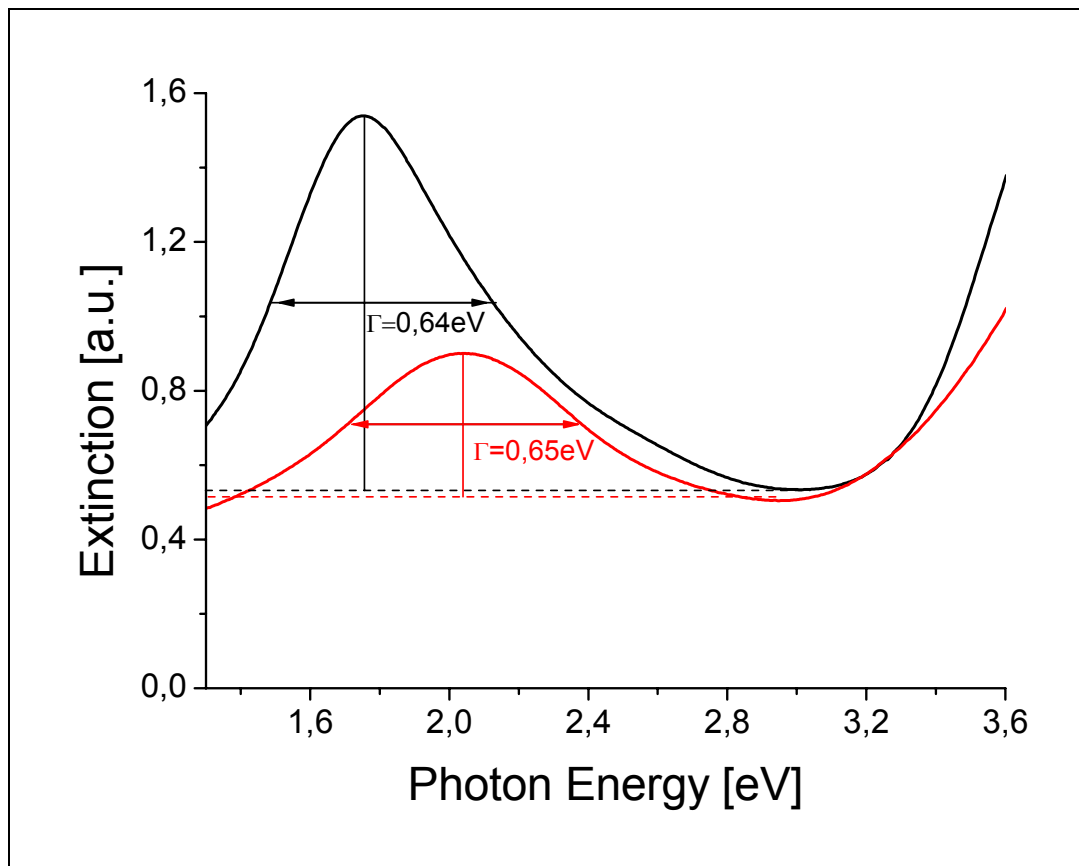


Fig. 2.3. There are difficulties connected with classical measuring of FWHM in some of our samples (e.g. red line, $FWHM \rightarrow \infty$). The bandwidth of the plasmon resonance was measured at half value of extinction between the resonance maximum and the minimum in blue region. The red line represents the extinction spectrum of the sample with thicknesses of layers 30-15-30 nm, annealed for 60 min at 400°C; the black line: 30-16-30 nm, annealed for 30 min at 300°C.

2.2.3 Photochromic Experiments

Photochromic properties of the samples were investigated by laser irradiation. Three lasers were used

- He-Ne laser; 633 nm (1,96 eV), max. output power 7 mW, spot diameter at the sample ~ 2 mm, $I \approx 2$ mW/mm²
- He-Ne laser; 594 nm (2,09 eV), max. output power 7 mW, spot diameter at the sample ~ 2 mm, $I \approx 2$ mW/mm²
- Nd:YVO₄ laser; 532 nm (2,33 eV), tuneable output power 0,01-6 W, spot diameter at the sample ~ 3 mm, for output power 34 mW (Fig.2.7-8) $I \approx 5$ mW/mm².

Neutral density filters were used in order to reduce the power of incident light, when it was necessary.

The differential extinction, which is displayed in some of following figures, is calculated as $\Delta Ext(\omega) = Ext(\omega)_{after\ irradiation} - Ext(\omega)_{before\ irradiation}$. Transmission spectra were measured by the monochromator Lambda 25, PerkinElmer and during irradiation by the diode spectrometer MCS 2000, Zeiss or by the diode spectrometer InstaSpec II - Oriel, the experimental setup is sketched in Fig. 2.4..

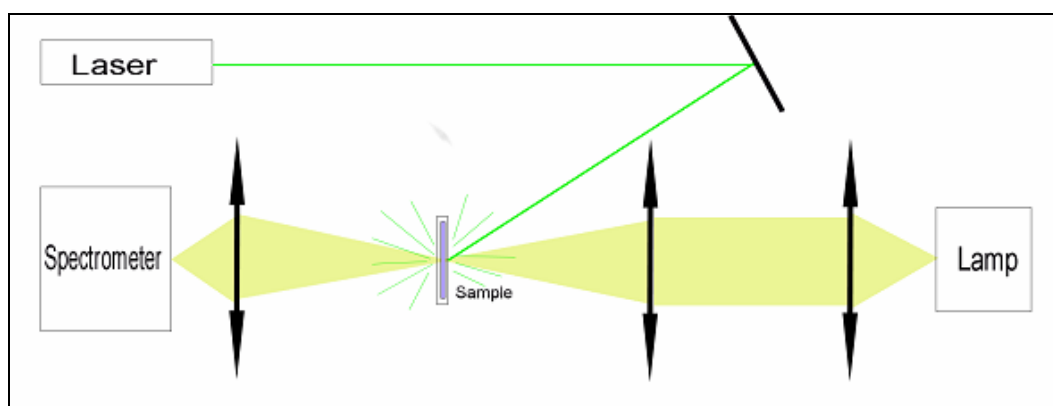


Fig. 2.4. Experimental setup for measuring transmission during laser irradiation. Samples could be placed into a gas chamber. Due to strong scattering of the incident laser light a negative peak at the laser wavelengths is observed in measured spectra.

Unfortunately, the set of the used spectrometer and the lamp showed instabilities. Both instruments were warmed up (0,5-12 hours) before usage and most of the measurements were carried out in darkness in order to reduce accidental variation of measured spectra. Despite of

these arrangements the fluctuations of transmission spectra reached the absolute value $\sim 0,5\%$. If this absolute error of transmission is diverted into the absolute error of extinction, the absolute error of extinction is $\sim 0,02$ a.u. (for the value of extinction 1 a.u., transmission 37%).

Ideal multi photochromic behaviour as described in Ref. [31] was not observed within this work. The spectral location of the minimum of the burned hole differed from the spectral position of the incident light wavelength in most cases. Samples can be divided into two groups. The first group behaves variously for various colours of irradiation and the second group shows very similar changes for irradiation with the green and red lasers.

At the end of this chapter the experimental results will be compared with the model based on an analogy to the hole burning spectroscopy.

Samples Reacting in Dependence on Colour of Incident Light

The examined sample that behaved multi photochromically, had thickness of layers $\text{TiO}_2\text{-Ag-TiO}_2$: 30-15-30 nm, was annealed for 60 minutes at 400°C . The results of irradiation of three spots of the sample with three different colours are presented. The extinction spectra before irradiation were not ideally identical, see Fig.2.11..

The durations and intensities of the laser irradiation were: 1. He-Ne laser (632 nm), 3 hours, $I \approx 2 \text{ mW/mm}^2$, (Fig.2.5-6), 2. Nd:YVO₄ (532 nm), 3 hours, $I \approx 5 \text{ mW/mm}^2$, (Fig. 2.7-8) and 3. He-Ne laser (594 nm), 15 hours, $I \approx 2 \text{ mW/mm}^2$, (Fig.2.9-10).

Two main effects were observed during the irradiation. Firstly, the extinction was decreasing at (and in neighbourhood of) the photon energy of the incident light. Secondly, a blue shift of the whole inhomogeneously broadened plasmon resonance was observed.

In case of the irradiation with the red and orange lasers the spectral positions of the centre of the burned holes are almost identical with the incident wavelengths during the whole time of irradiation (see Fig. 2.5-6, 2.9-10). But the position of the hole burned by the green laser varied from the spectral position of the incident light (Fig. 2.8). There is a red shift of the minimum of the burned hole, which increased with the time of irradiation. At the beginning (after 1 minute) this shift was 0,07 eV and at the end 0,3 eV. This shift is likely caused by a modulation of the whole plasmon resonance, mainly by a blue shift.

The changes are visible to the naked eye and are permanent. In Fig.2.11 there is a comparison of extinction spectra burned by the red, orange and green lasers at the value of differential extinction ~ -0.1 a.u..

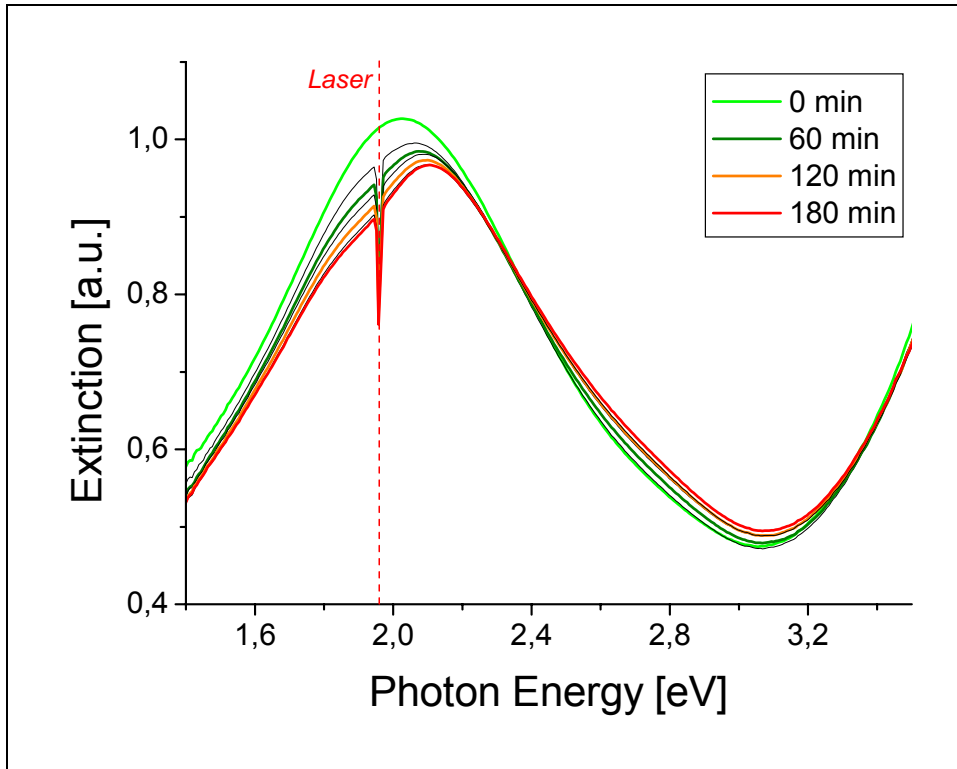


Fig. 2.5. Changes of the extinction spectra under red laser irradiation (30 min between each two lines). The decrease of the extinction at (and in the neighbourhood of the incident wavelength) is noticeable. One can see a slight blue shift of the whole plasmon resonance. A negative peak at the laser wavelength is due to strong scattering of the incident laser light.

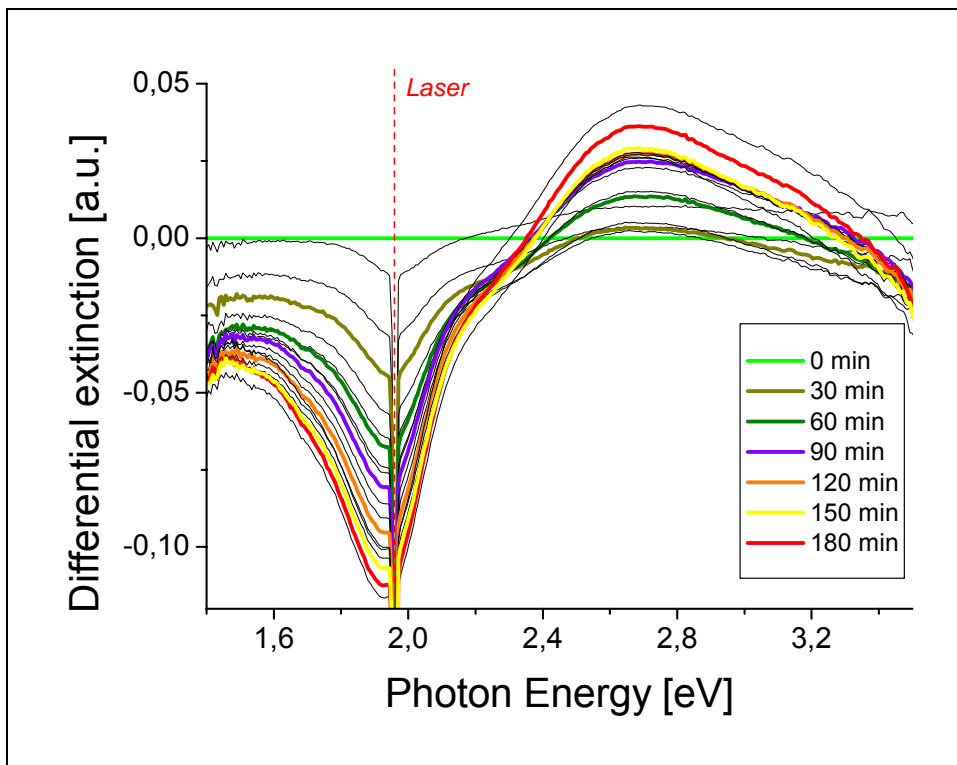


Fig. 2.6. Differential extinction spectra calculated from the experiment displayed in Fig.2.5. (10 min between each two lines). The unexpected vertical fluctuations of spectra are noticeable (e.g. the red line was last measured, so another lines should not be deeper as it in the spectral area of the burned hole).

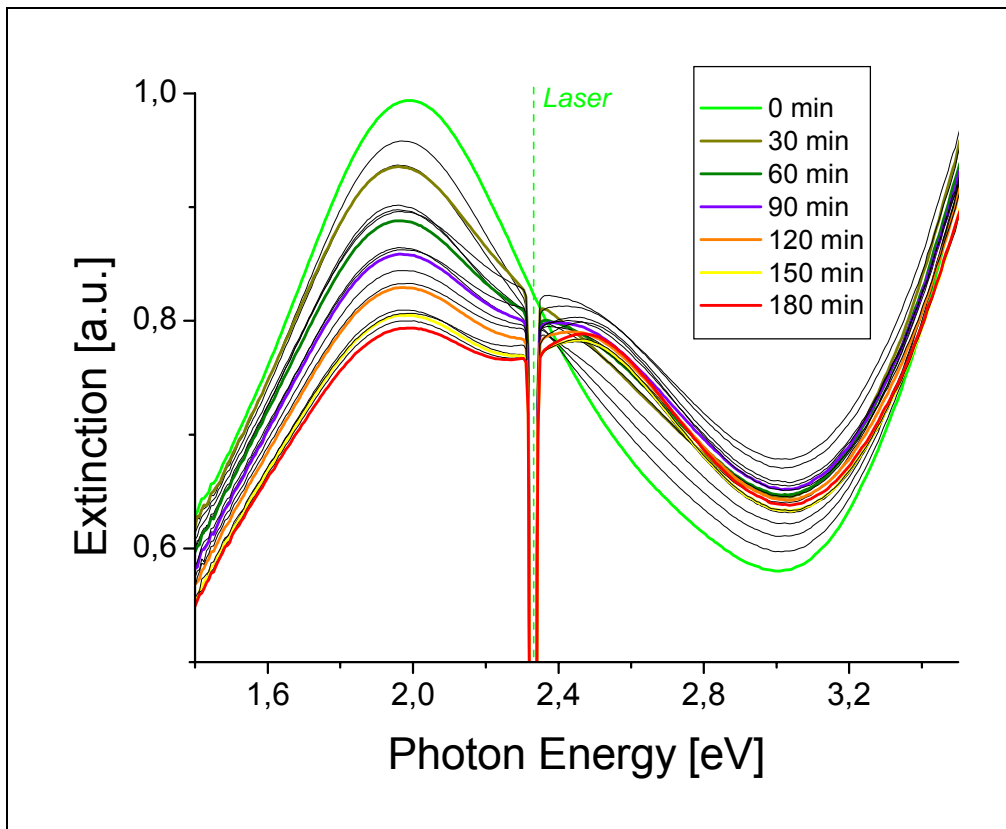


Fig. 2.7. Changes of the extinction spectrum during the green laser irradiation (10 min between each two lines). An apparent increase of extinction in blue region is noticeable.

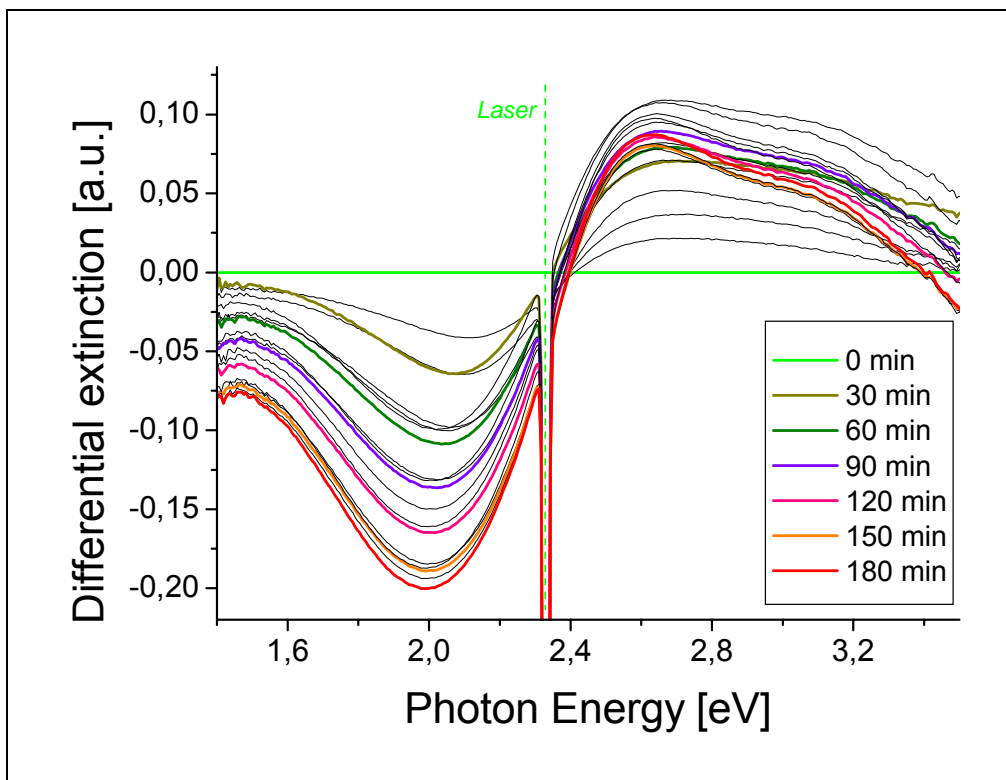


Fig. 2.8. Differential extinction spectra connected to the experiment displayed in Fig. 2.7. (10 min between each two lines).

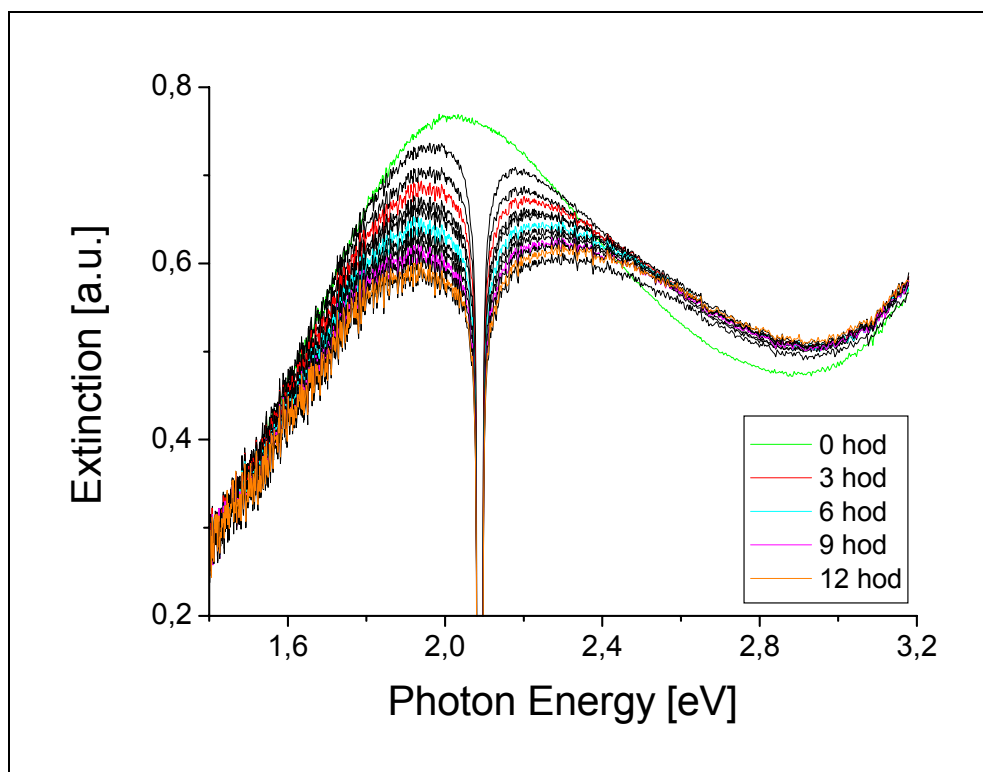


Fig. 2.9. Changes of the extinction spectrum during the orange laser irradiation (1 hour between each two lines). This experiment was done in another experimental setup than the previous two measurements. Another spectrometer was used (InstaSpec II, Oriel) and the laser beam shined on the sample almost perpendicularly. This can explain the stronger scattering of the laser light into the spectrometer.

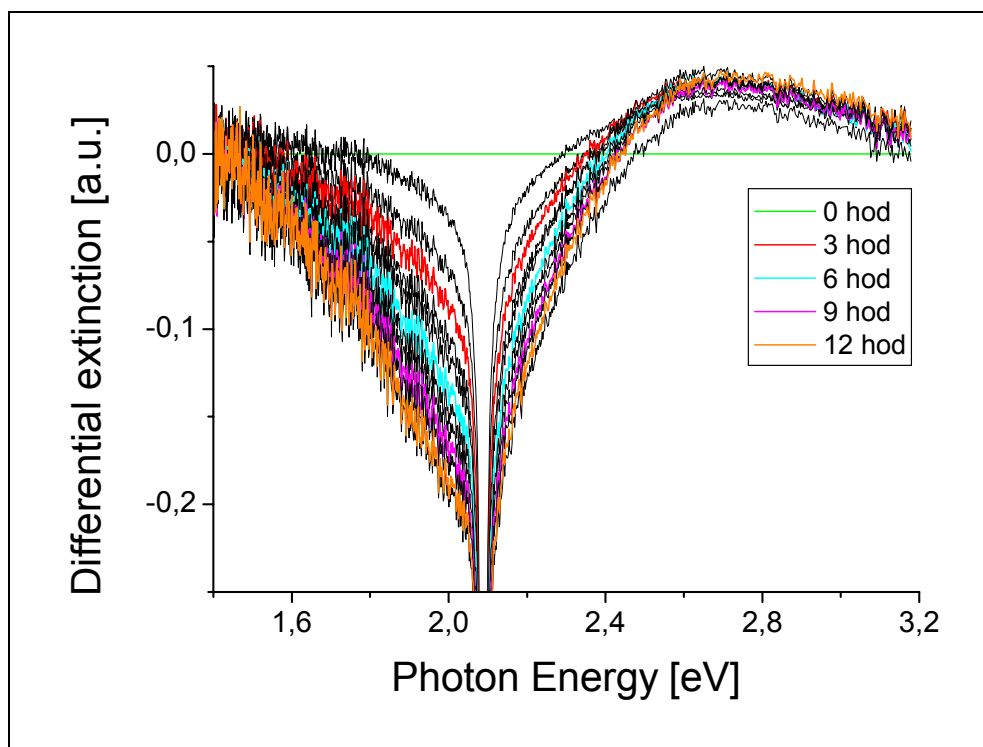


Fig. 2.10. Differential extinction spectra connected to the experiment displayed in Fig. 2.9. (1 hour between each two lines).

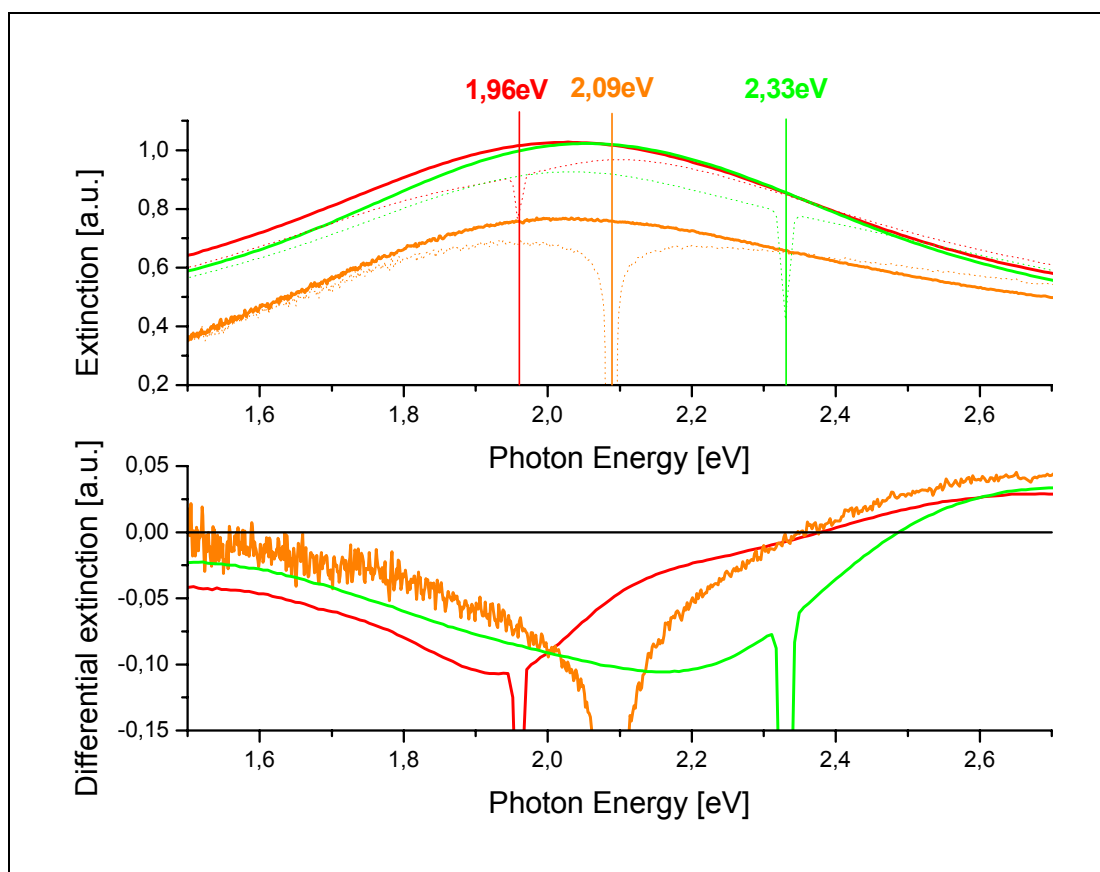


Fig. 2.11. Comparing of spectral holes burned by different lasers on one sample. Upper graph - spectra before irradiation (solid) and irradiated spectra (dots). Lower graph – differential extinction.

Samples with Very Similar Behaviour under Red and Green Irradiation

Most of the investigated samples behaved almost in the same way under the red and green laser irradiation. The observed minimum of the differential extinction was always at the spectral position of the extinction maximum before irradiation, independently of the colour of the incident light (Fig.2.12-16). The slight blue shift of the plasmon resonance was apparent.

The experiment was also carried out with the lowest intensity of irradiation, which was limited by the sensitivity of the experimental setup. The used intensity was $\approx 0,1 \text{ mW/mm}^2$. The first measurement was taken after 30 s, the extinction decreased by $\sim 0,2\%$ (0,003 a.u.) and the centre of the burned hole completely differed from the spectral position of the incident light, Fig. 2.16..

The only differences between the samples, those extinction always decreases at the maximum of the extinction independently of the used incident wavelength, and the sample, the changes of which are dependent on the wavelength of the incident light are in time and temperature of annealing. The samples without multi photochromic behaviour were annealed

for 30 min at 300°C, whereas the multi photochromic sample was annealed for 60 min at 400°C. The extinction spectra of both types of samples after annealing are illustrated in Fig. 2.3.. The red line is connected to the sample, which behaved differently under the red and the green irradiation (results of irradiation in Fig. 2.5-11). The black line corresponds to one of the samples, the extinction of which sank always at the spectral position of the extinction maximum, the results of irradiation of this sample are displayed in Fig. 2.16..

Previously, the imperfect photochromic behaviour was believed to be caused by a narrow inhomogeneous broadening of the plasmon resonance [30,32]. But as one can see in Fig.2.3. the sample, which behaved almost photochromatically has a narrower plasmon resonance than the sample, which extinction always sinks at the same spectral position independently of the wavelength of the incident light. The spectral positions of the resonance maximums are shifted by 0,2 eV and the extinction of the sample annealed at 400°C is weaker.

Furthermore, another substantial difference between the samples annealed at 300°C and at 400°C was observed and that is the totally different rate of the decrease of the extinction under laser irradiation. Whereas for the sample annealed for 60 min at 400°C one hour irradiation leads to the extinction decrease by ~10% (Fig.2.7) under green laser irradiation ($I \approx 5 \text{ mW/mm}^2$), in case of the sample annealed 30 min at 300°C only 2 minutes for the same change (Fig.2.12) are needed under green laser irradiation ($I \approx 2 \text{ mW/mm}^2$). The properties of interface silver – titan oxide is presumably very dependent on the annealing temperature and duration. Consequently, the probability of transitions of electrons from silver into titan oxide could be influenced.

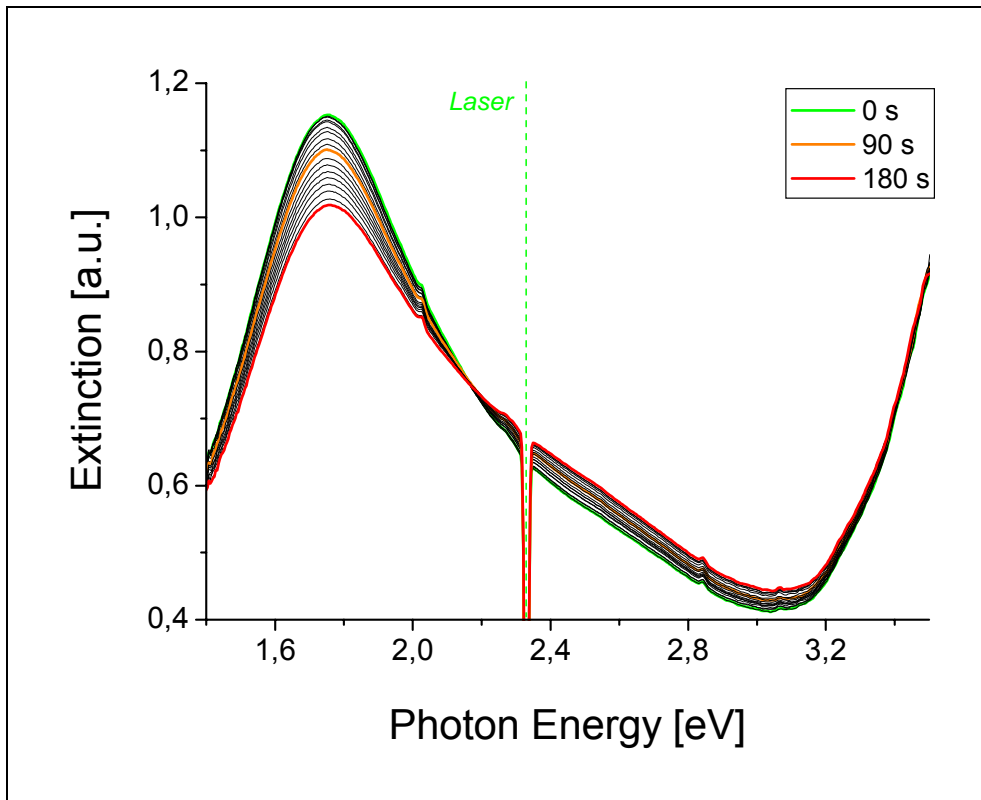


Fig.2.12. Decrease of extinction under the green laser irradiation - $I \approx 2 \text{ mW/mm}^2$ (10 s between each two lines). The sample was annealed for 30 min at 300°C and had thickness of layers 30-12-30 nm. The small peaks around the photon energy 2,1 eV and 2,8 eV are likely signals of the scattered light of the laboratory lighting.

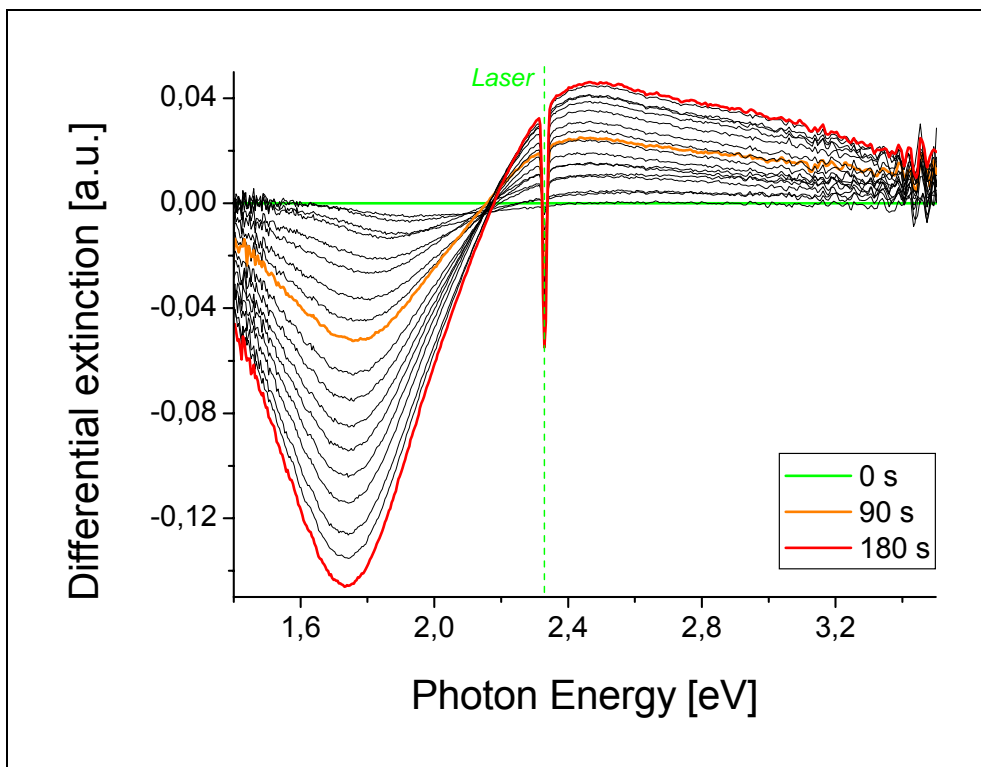


Fig.2.13. The differential extinction calculated from the experiment in Fig.2.12. (10 s between each two lines). The spectral position of the minimum is completely different from the incident light photon energy.

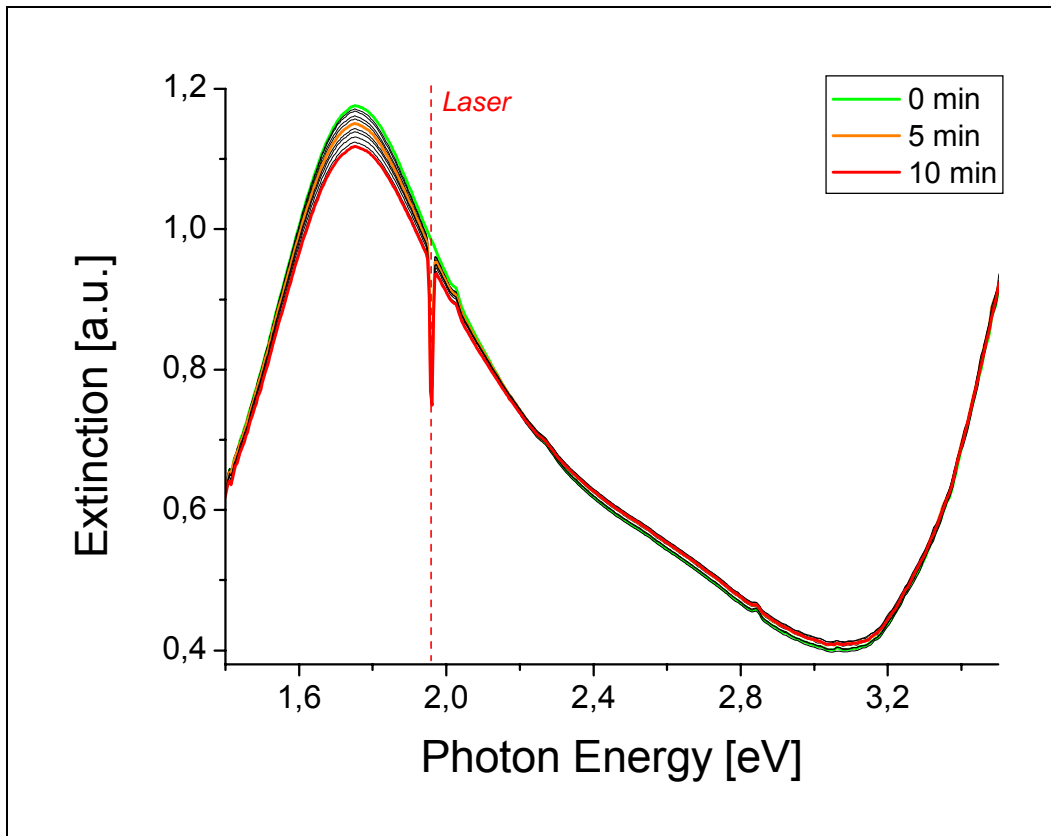


Fig.2.14. Another spot of the sample displayed in Fig.2.12.. Here it was irradiated by the red laser - $I \approx 2 \text{ mW/mm}^2$ (1 min between each two lines).

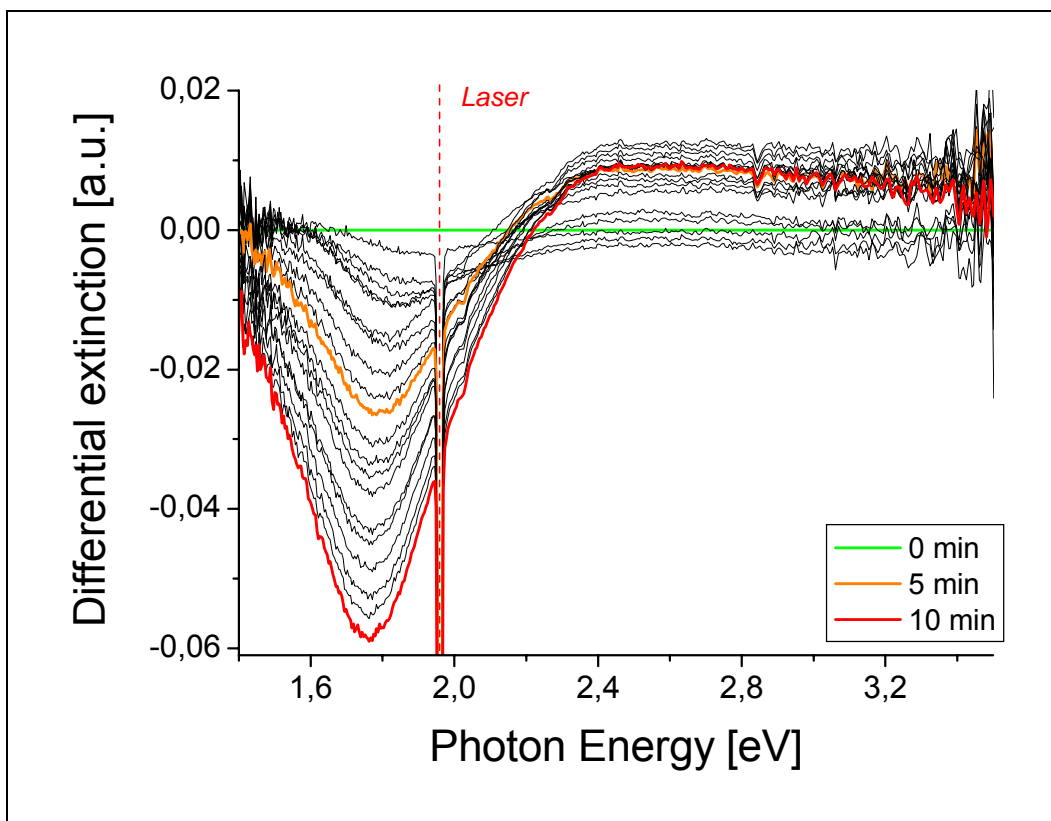


Fig.2.15. The differential extinction calculated from the experiment in Fig.2.14. The spectral position of the burned hole is the same as under the green laser irradiation.

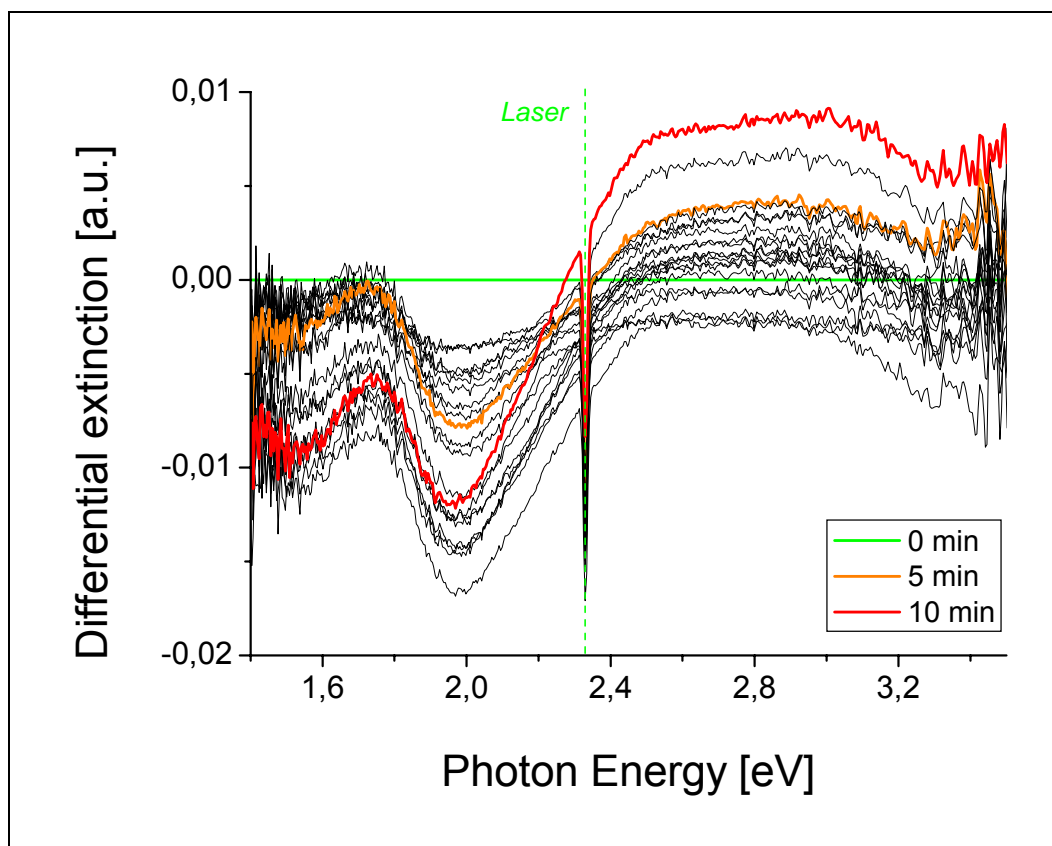


Fig.2.16. The differential extinction spectra connected to the experiment with very low intensity of irradiation $\approx 0,1 \text{ mW/mm}^2$ (30 s between each two lines were intended). Sudden vertical fluctuations of measured spectra are noticeable. Nevertheless, one can see that the spectral position of the minimum of the differential extinction differs from the incidental wavelength. The sample had thicknesses of layers 30-16-30 nm and was annealed for 30 min at 300°C.

Reality versus Model

In this chapter the experimental results are compared to the model introduced in 2.1.2.. First of all, the simulations of the behaviour of photochromic films obtained by the more complicated version of the model (eq. 2.25-28) are shown. Then an example of fitting experimental data is mentioned – the fits use the simpler version of the model (2.25-26), which does not consider a time evolution of the inhomogeneous broadening, but has a reasonable number of fitting parameters. At the end of the chapter correctness and applicability of the model are discussed.

At beginning there must be mentioned that within this chapter ω does not formally represent the angular frequency of light [s^{-1}], but the photon energy [eV]

$$\hbar\omega \rightarrow \omega \quad (2.29)$$

The computer simulations are based on equations (2.25-26), into which the time modulation of the envelope function of the inhomogeneous broadening is substituted (2.27-28).

The time evolution of parameters $\omega_G(t)$, $\Delta\omega_G(t)$ and $P(t)$ is linearly approximated with constants of proportionality $d\omega_G(t)$, $d\Delta\omega_G(t)$ and $dP(t)$

$$\omega_G(t) = \omega_G(0) + d\omega_G \cdot t, \quad (2.30)$$

$$\Delta\omega_G(t) = \Delta\omega_G(0) + d\Delta\omega_G \cdot t, \quad (2.31)$$

$$P(t) = P(0) - dP \cdot t. \quad (2.32)$$

These equations roughly describe the blue shift $\omega_G(t)$ and the broadening $\Delta\omega_G(t)$ of the inhomogeneous envelope and the decrease of whole extinction $P(t)$. This approximation is very strong, because the time evolution of these changes likely saturates (e.g. the blue shift) and is not linear. But it gives a first and quick opportunity to satisfactorily simulate the behaviour of photochromic silver nanoparticles in a TiO₂ matrix.

The examples of computer simulations are shown in Fig. 2.17 – 18. For the comparison the experimental data are displayed, too. In both cases, $M=200$, $\Omega=8 \text{ eV}$ and the rest of parameters is given in Tab.2.1..

	red	green
y_0 [a.u.]	0,5	0,59
$\omega_G(0)$ [eV]	2,04	2,01
$\Delta\omega_G(0)$ [eV]	0,73	0,62
$\Delta\omega_0$ [eV]	0,1	0,2
$P(0)$ [a.u.]	0,019	0,014
k [min ⁻¹]	0,00033	0,0067
$d\omega_G(0)$ [eV.min ⁻¹]	0,00026	0,0015
$d\Delta\omega_G(0)$ [eV.min ⁻¹]	0	0,0005
dP [a.u..min ⁻¹]	0,00001	0

Tab.2.1. The list of parameters used in computer simulations in Fig. 2.17-18.

The computer simulations are not perfect, but roughly correspond to the reality – an extinction increase in a blue region is observable, the burned hole is asymmetric and the spectral position of its maximum differs from the incident light for the green laser. Likely, a better correspondence between experiments and simulations can be obtained by leaving the linear approximations (2.30-32) and by very patient searching of optimal parameters.

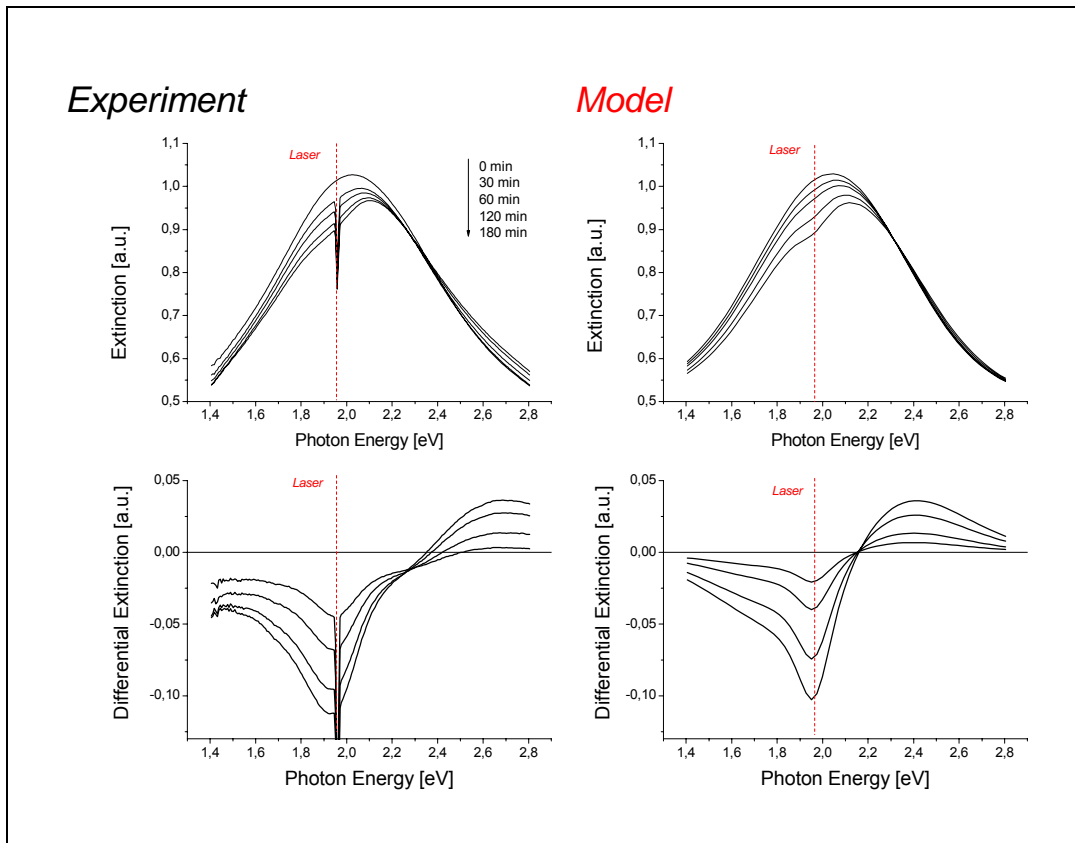


Fig.2.17. Comparison of experimental results (from Fig. 2.5-6) to computer simulations – red laser irradiation.

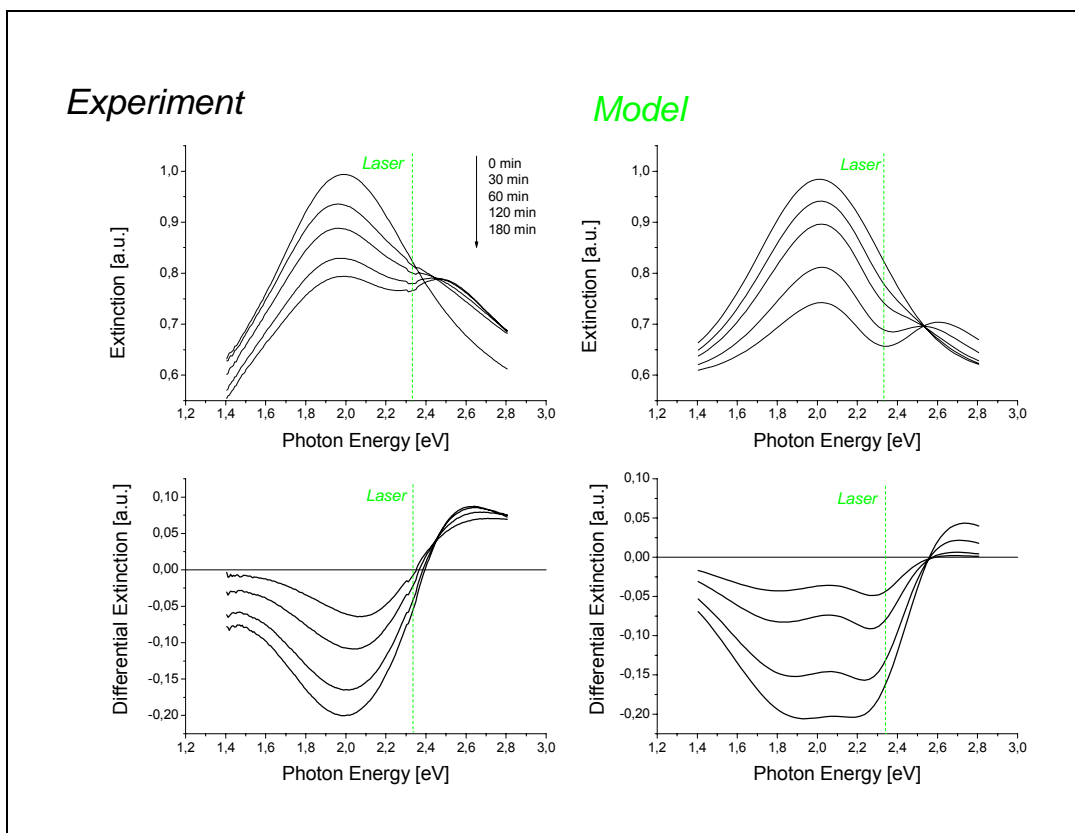


Fig.2.18. Comparison of experimental results (from Fig. 2.7-8) to computer simulations – green laser irradiation.

Further experimental data (Fig.2.6-7) were fitted by the simpler version of the model, which does not consider the time modulation of the inhomogeneous broadening.

In the beginning one important finding must be mentioned. The model predicts (Fig.2.19) that the width of the burned hole for very short irradiation times equals to the two widths of the homogeneous broadening of extinction of one nanoparticle

$$\Delta\omega_{\text{burned-hole}}(t \rightarrow 0) \rightarrow 2\Delta\omega_0 . \quad (2.33)$$

This conclusion is analogical to the conclusion of the hole burning spectroscopy for very low light intensities (2.11).

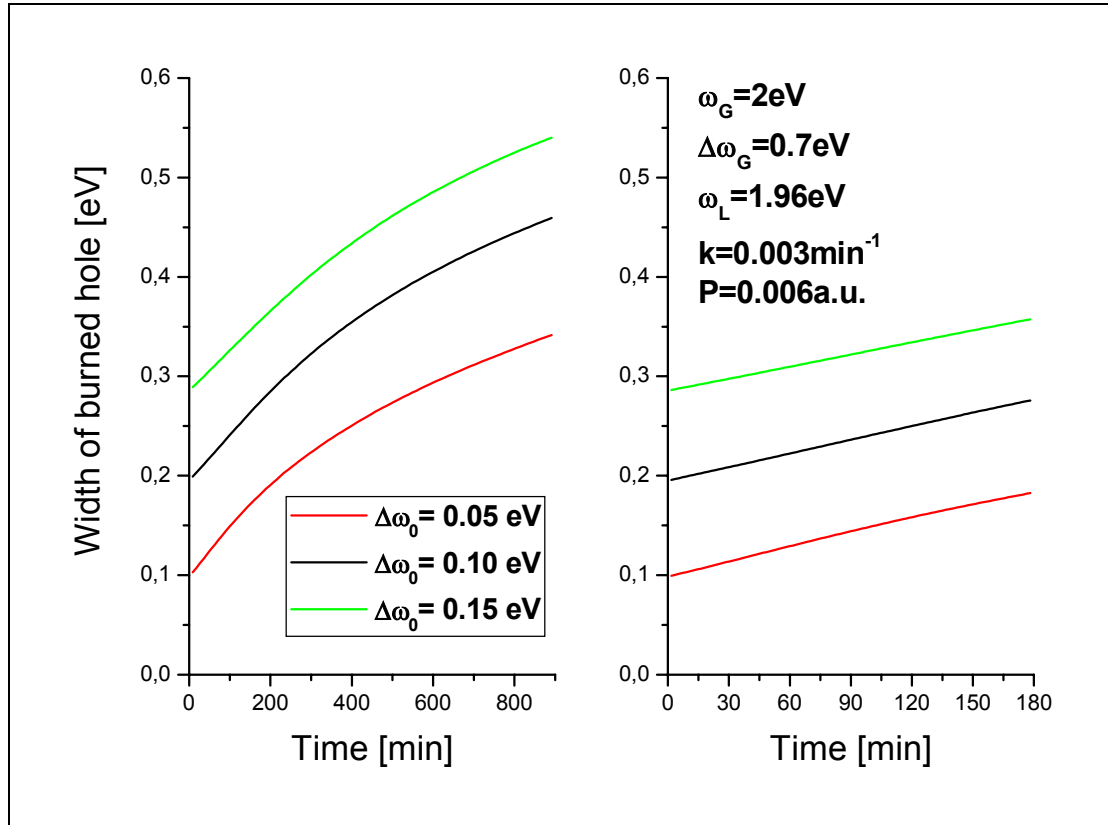


Fig.2.19. The prediction of an increase of the width of the burned hole for different values of homogeneous broadening $\Delta\omega_0$. The two figures display dependencies with the same set of parameters, but for different time scales. The number of summands in the simulation was $M=200$, the interval $\Omega=4eV$ and the rest of parameters is displayed in the figure. For short times a hole increases fast linearly and in the limit $t \rightarrow 0$ its width equals to the two widths of homogeneous broadening.

From experimental data given in Fig. 2.6 the dependencies $\Delta\omega_{\text{burned-hole}} = \Delta\omega_{\text{burned-hole}}(t)$ (Fig.2.20) and $\Delta Ext = \Delta Ext(1,94eV, t)$ (Fig.2.21) were extracted and fitted using the above

model. The absolute errors were estimated as 0,01-0,015 eV concerning the time instabilities of the experimental setup causing the vertical fluctuations of measured transmission spectra. The measurements of the width of the burned holes for short times are more affected.

The input data for fitting these dependencies were the vertical shift of extinction $y_0=0.5 \text{ a.u.}$, the width of the inhomogeneous broadening $\Delta\omega_G = 0,7 \text{ eV}$, the spectral position of the extinction maximum $\omega_G = 2 \text{ eV}$ (these values were obtained by fitting the initial extinction spectrum) and the width of the Lorentz line $\Delta\omega_0 = 0,1 \text{ eV}$, which was estimated from the Fig.2.20 supposing the relation (2.33). There were only two fitting parameters k and P , which were determined from dependencies displayed in Fig.2.20-21. k represents a speed of the hole burning and P relates extinction of one nanoparticle to the normalized Lorentz line and corresponds to the density of nanoparticles in an illuminated volume, its value is also influenced by the number of summands M and the length of considered spectral region Ω . In this case these values were $M=200$, $\Omega=4 \text{ eV}$.

The values of parameters P and k were found: $k=0,003 \text{ min}^{-1}$, $P=0,003 \text{ a.u.}$. The fits are displayed in figures by red lines.

The obtained values were used as input data for simulations based on the simpler version of the model (2.26-27), the result is shown in Fig.2.22.. There is a big difference between the measured value of extinction and the modelled value based on the direct analogy to the hole-burning spectroscopy (2.26). There are two main explanations of this discrepancy.

Firstly, there is the hypothesis, that the sample contains nanoparticles which cannot be optically deactivated by the laser irradiation, e.g. they have a higher potential barrier at the interface Ag-TiO₂. Despite a long and intense irradiation there should remain nanoparticles (or cores) which are able to scatter and absorb light according to this assumption.

The second hypothesis considers that the decrease of extinction at the spectral position of an incident laser light is not caused only by the hole burning mechanism, but there are also other effects (e.g. blue shift of the whole extinction spectrum). The extended model is based on this hypothesis. An asymmetric shape of the burned hole and an increase in a blue spectral region can be explained by the time evolution of the inhomogeneous broadening (Fig.2.17). But this explanation overcomes the framework of the simple version of our model.

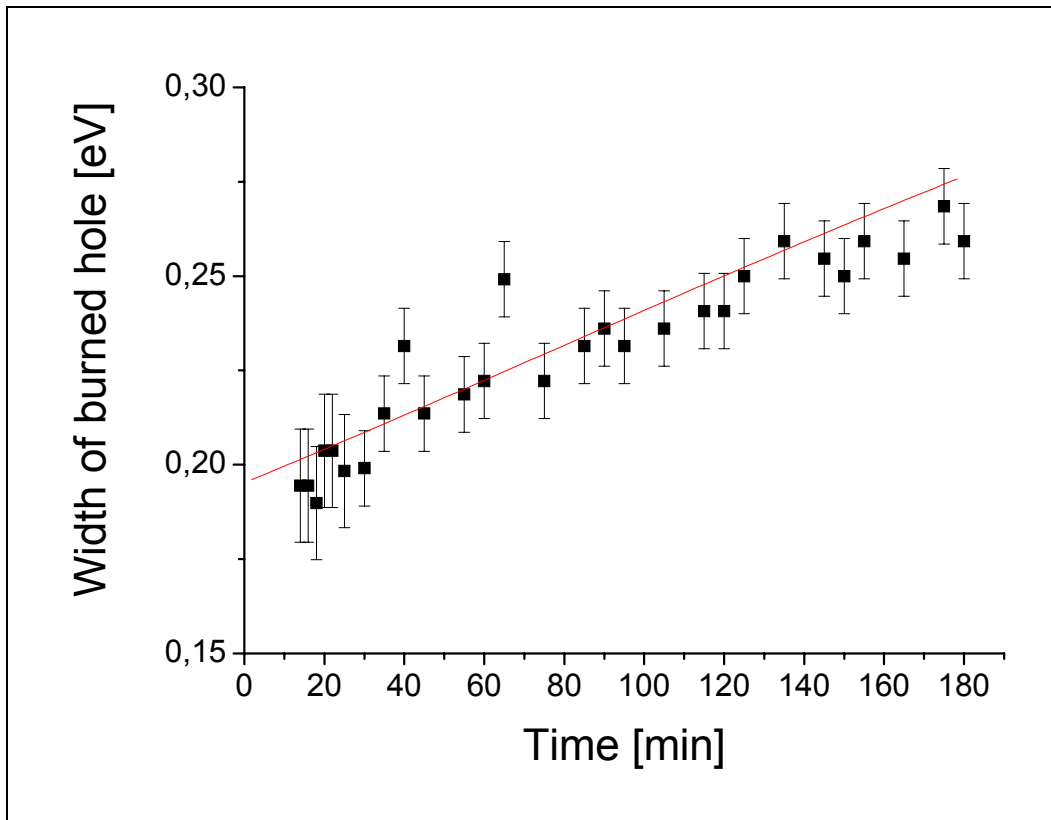


Fig.2.20. The increase of the width of the burned hole during red laser irradiation (squares), extracted from Fig. 2.6.. The red line is a fit obtained according to eq. (2.26), details in text.

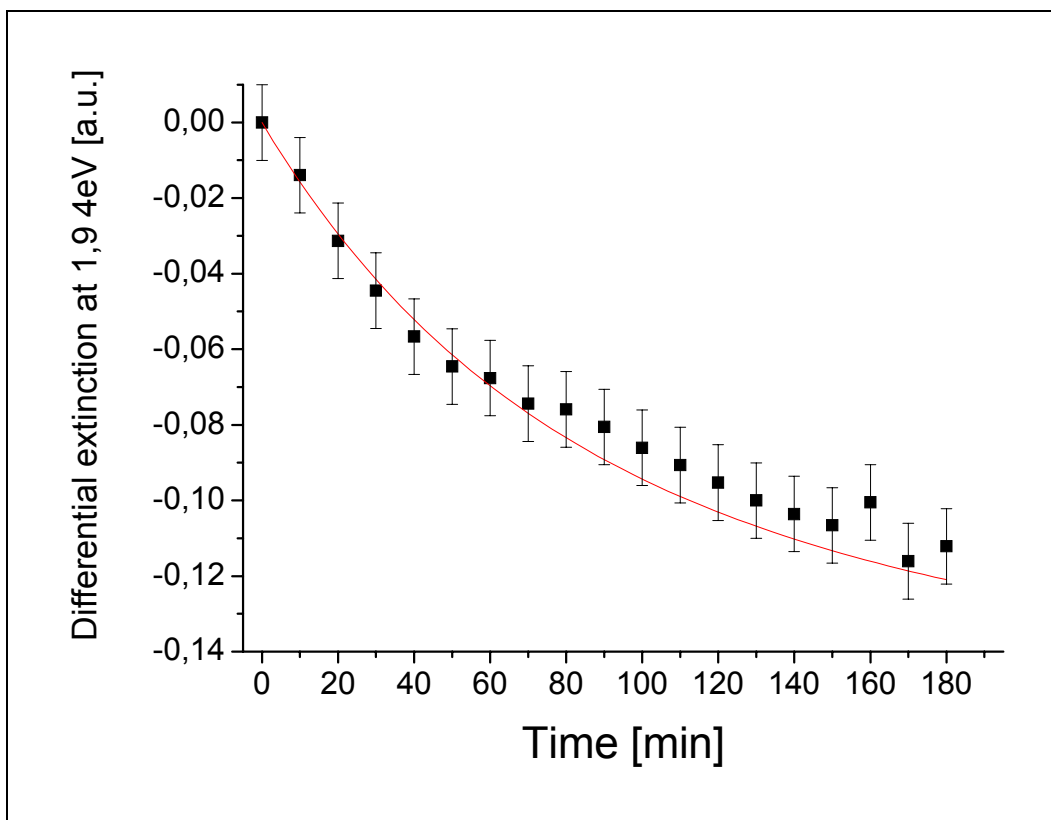


Fig.2.21. The decrease of extinction at the photon energy 1,94eV during red laser irradiation (squares), extracted from Fig. 2.6.. The red line is a fit obtained according to eq. (2.26), details in text.

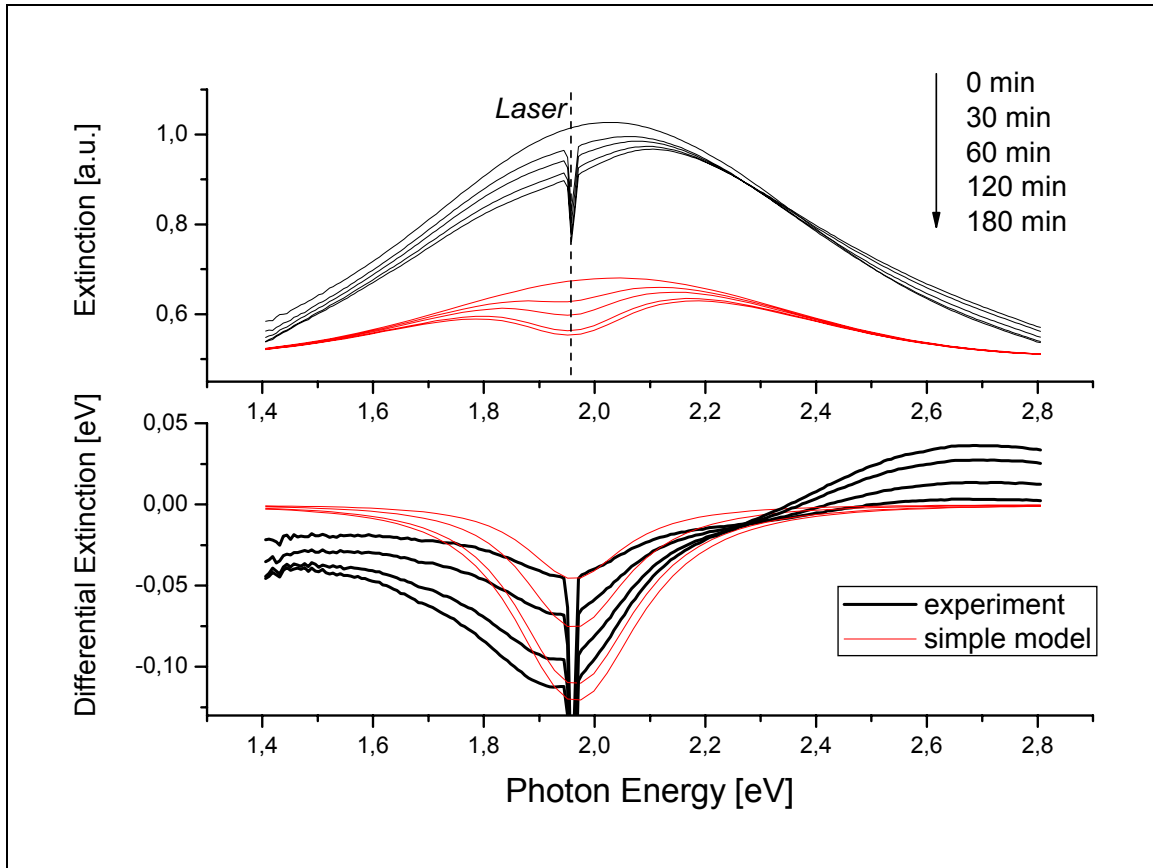


Fig. 2.22. Comparison of experimental data (Fig.2.5-6) to the simulation based on data obtained by fitting dependencies displayed in Fig.2.20 and in Fig.2.21.. The simpler version of model was used – it considers only the hole-burning process. The observable discrepancies are discussed in text.

At the end correctness and contributions of this model will be recapitulated. Likely, this is a first model, which tries to describe a complex behaviour of photochromic silver nanoparticles in a TiO_2 matrix and its possible development is in the beginning. The main contribution can be in a detailed analysis of experimental data and in determination of some interesting parameters and their time evolution, e.g. blue shift. Unfortunately, this analysis was not done within this work.

Guessed values of parameters (Tab.2.1) are able to give satisfying simulations (Fig. 2.17-18). The simulations predict that the maximum of the burned hole differs from the spectral position of the incident light for the green laser and extinction increases in a blue region. When the hole burning mechanisms is switched off ($k=0$), the observed spectra from figures 2.12-16 can be simulated by the model, where the main decrease of extinction is always at the spectral position of the initial extinction maximum.

The simple version of the model connects the width of the homogeneous broadening with the width of the burned hole $\Delta\omega_{\text{burned-hole}}(t \rightarrow 0) \rightarrow 2\Delta\omega_0$. The observed values (0,1 eV for the red laser irradiation) are in the range of theoretical values, e.g. for a spherical silver

nanoparticle with diameter 30 nm the width of plasmon resonance is determined as 0,18 eV [30]. Since this estimation is based on the time limit $t \rightarrow 0$, it would roughly reflect the real values of widths of homogeneous broadening despite the fact that another effects occur simultaneously with hole burning.

The observed behaviour of extinction spectra can be explained by the microscopic processes. There is a rich list of hypotheses, some of them are nicely confirmed and some of them wait for an experiment, which would prove or deny them.

Hole burning (in model described by the constant k), the decrease of extinction at the incident wavelength and its closed surrounding is explained by transfer of electrons from silver nanoparticles into matrix. *Blue shift of the whole plasmon resonance* ($\omega_G(t)$) is due to the reduced volume of irradiated silver nanoparticles, decrease of the refractive index of the surrounding matrix and likely due to increase of electron density in silver nanoparticles by the electrons which were released from the laser excited nanoparticles. *Increase of the inhomogeneous broadening* ($\Delta\omega_G(t)$) – the inhomogeneity can be increased by the photo-induced changes in the refractive index of TiO₂ matrix, change of the sizes of silver nanoparticles and possible variation in the electron density in silver nanoparticles. *Decrease of the whole extinction* – to date there is not a satisfactory explanation for this effect, which was clearly observed (e.g. Fig.2.12, Fig.2.26), it may be explained by a photo-induced decrease of volumes of all nanoparticles...

The next question is, whether there are nanoparticles in a sample, which are not able to release electrons under laser irradiation. And a new version of the model should it take into account.

The model is based on strong approximations. It is supposed that the homogeneous line width $\Delta\omega_0$ of the plasmon resonance of one nanoparticle is the same for all wavelengths and the constant of proportionality between the real extinction of one nanoparticle and the normalized Lorentz line is spectrally independent as well. The value of the observed blue shift of nanoparticles resonances is likely also spectrally dependent.

Despite of these approximations the satisfactory simulation of the complex behaviour of photochromic silver nanoparticle in a TiO₂ was shown.

2.2.4 Variations of Thickness of TiO₂ Layers

The dependence of the optical properties of photochromic films on thickness of lower and upper sputtered layers of TiO₂ was examined. One part of this experiment (varying of upper layers) was repeated within other sputter series. All samples were annealed 30 minutes at 300°C and had a 12 nm silver layer.

The examined sputtered layers were thick – lower layers 0, 10, 20, 30 nm, upper layers 10, 20, 30, 40, 60, 100 nm. Unfortunately, none of the samples without the lower TiO₂ layer was homogeneous enough to conclude some reasonable facts.

Experimental data corresponding to the variation of the lower layer are in Fig.2.23a. The red shift of the plasmon resonance by ~0,3 eV is observed by the samples with thinner TiO₂ lower layer. This result is hard to interpret. One reason for the red shift could be the fact that the dispersion of silver during sputtering the final TiO₂ layer has another dynamics more closely to the glass substrate and also aggregating of silver nanoparticles during annealing can occur otherwise. It can result in another amount and sizes of nanoparticles. If there were particles, which have glass as a surrounding medium, the blue shift of the resonance frequency would be observed.

The extinction spectra of samples with different thickness of upper TiO₂ layer are showed in Fig. 2.23b and 2.24a,b.

For thinner upper layers (10 nm, 20 nm) no spectral shift of the plasmon resonance is observed compared to the standard samples 30-12-30. Nevertheless, the extinction is stronger. Also, one can see a blue shift of the absorption edge of TiO₂ by ~0,2 eV and another local maximum appeared at ~3,5 eV. The origin of the shift of the absorption edge and of the second local maximum is unknown. Generally, it can originate from properties of silver nanoparticles, from properties of TiO₂ matrix or from interference on a thin layer. One daring hypothesis is, that there is nanocrystalline TiO₂ and a quantum confinement results in a blue shift of the absorption band edge and a local maximum. Nevertheless, a similar maximum was observed by a sample that was after weak irradiation soaked with Na₂S₂O₄ (this chemical should remove all Ag⁺ ions) and then again annealed [30, Fig 4.15b].

The experimental results of increasing the upper thickness of the TiO₂ layer are in Fig. 2.23b and 2.24a. The extinction decreased in red region and rose in blue region. This effect can be connected to a longer duration of sputtering of the TiO₂ final layer, which can lead to a larger dispersion of the silver resulting in smaller nanoparticles grown during the annealing.

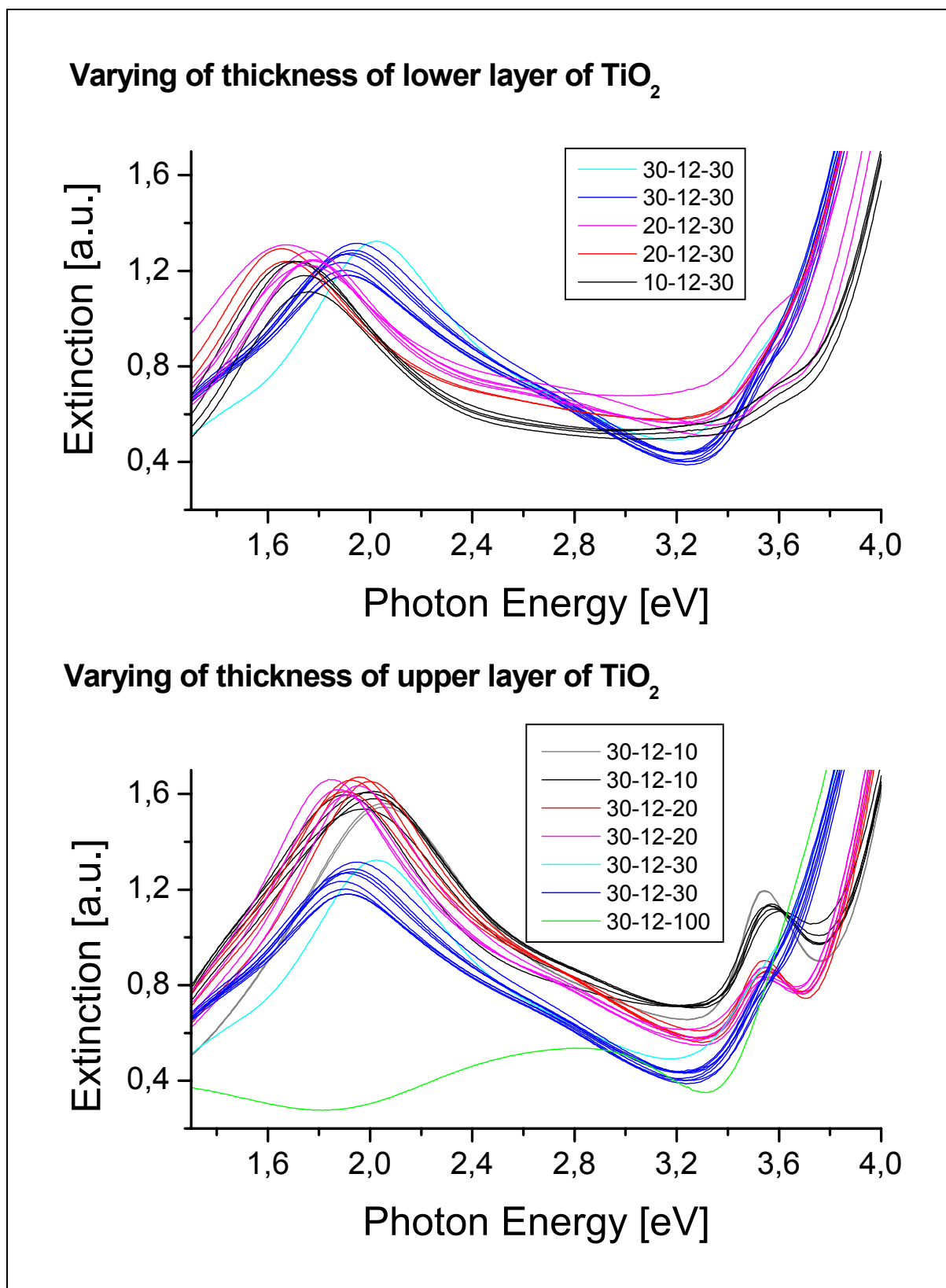


Fig.2.23a,b. Extinction spectra of samples with different thickness of TiO₂ layers. Details in text.

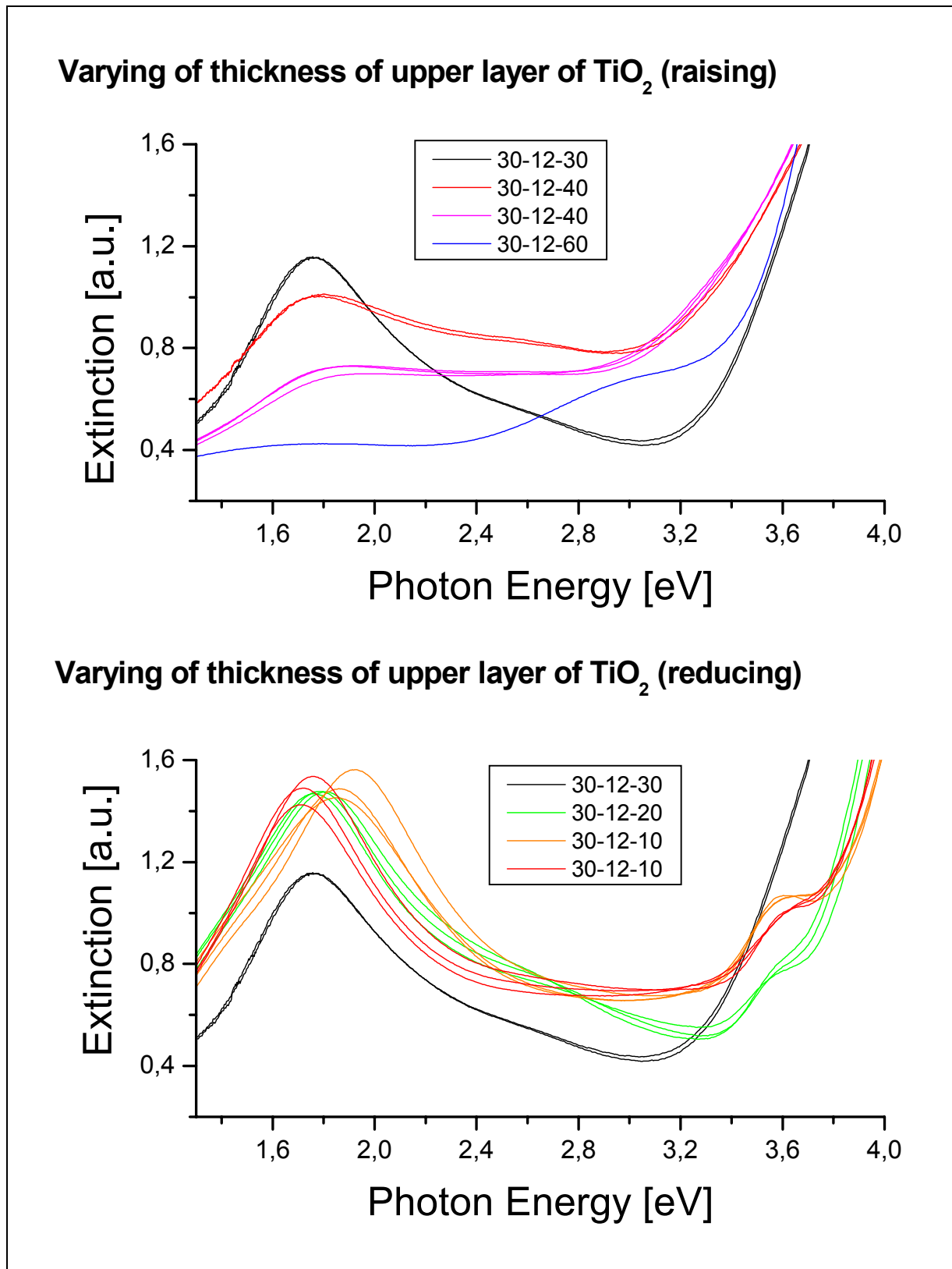


Fig. 2.24a,b. Extinction spectra of samples with different thickness of TiO₂ layers. a) Red lines and pink lines belong to two samples, which were identically prepared. Details in text.

2.2.5 Behaviour of Films after Annealing

The optical properties of samples change in dependence on time elapsed after the annealing. Slight changes of extinction spectra are observed. Extinction of all measured samples tended to increase. Mostly a fine red shift and a broadening of the plasmon resonance were observed, Fig. 2.25.. The details of processes on surfaces of silver nanoparticles are unknown. But these results are surprising, because one would expect the optical properties with possible oxidation of silver to get worse. Surprisingly, the extinction spectra are almost same within two months (Fig. 2.25., red lines).

To avoid discrepancies, which could be caused by ageing of samples, all extinction spectra were measured directly before and directly after an experiment was carried out.

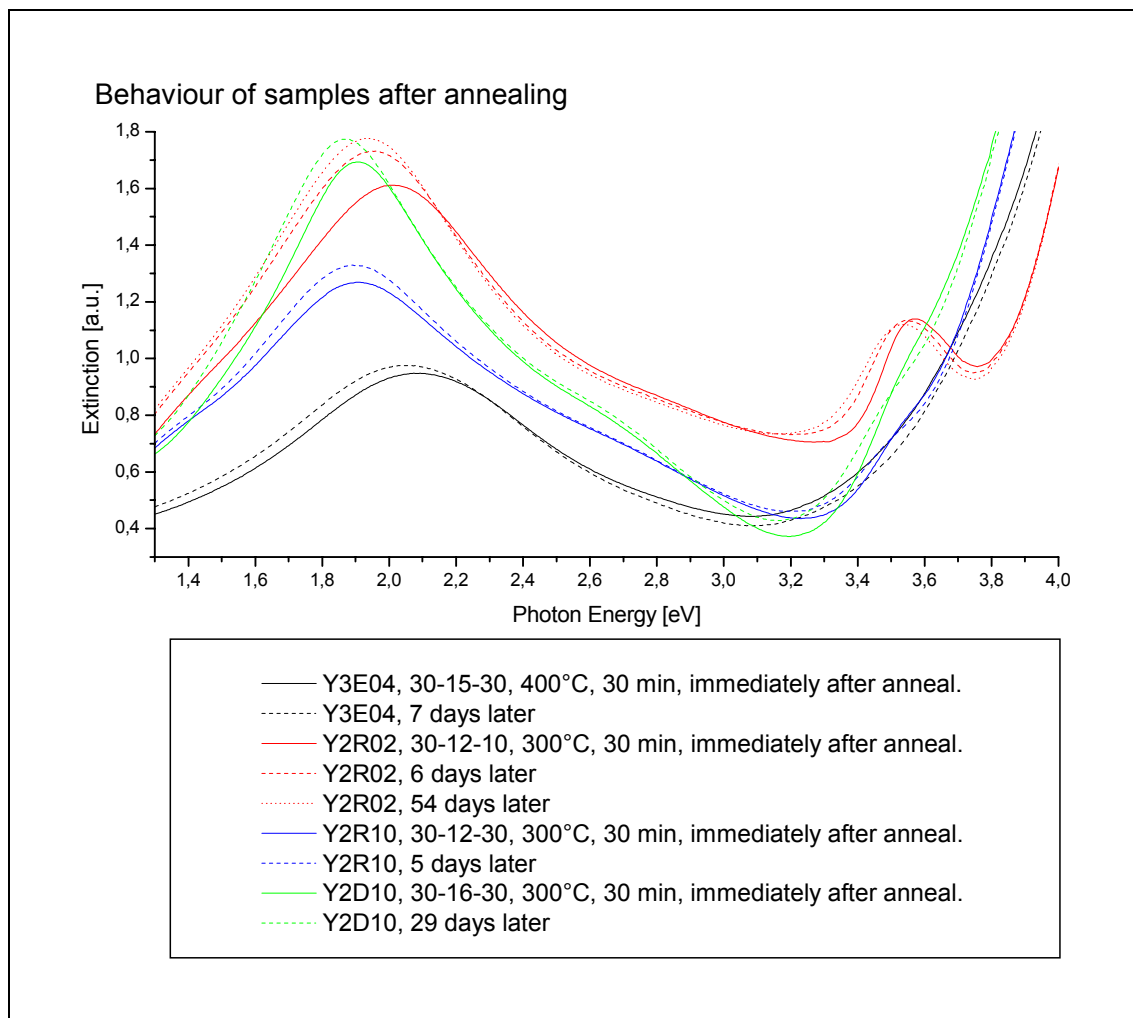


Fig.2.25. Comparison of behaviour of different samples after annealing.

2.2.6 Irradiation under Lowered Pressure

Changes of extinction spectra during the laser irradiation in ambient and lowered air pressure (30 torr~0,04 atm) were studied in order to investigate the influence of adsorbed O₂ molecules, which are considered to be a strong electron acceptor for TiO₂ [30, 37-38]. The Nd:YVO₄ continuous wave laser with output wavelength 532 nm (2,33 eV) was used, the output power can be tuned between 0,01-6 W, we used 10 mW ($I \approx 1,4 \text{ mW/mm}^2$) and 30 mW ($I \approx 4 \text{ mW/mm}^2$), the irradiated spot had ~3 mm in diameter. The thicknesses of the used sample's layers TiO₂-Ag-TiO₂ were 30-16-30 nm. It was annealed for 30 minutes at 300°C.

A rise of a new maximum with central position around 2,3-2,4 eV was observed in all experiments under lowered pressure, see Fig.2.27 and 2.29. Simultaneously, a quicker decrease of the central plasmon resonance occurred on the areas of the sample irradiated under lowered pressure than on the areas irradiated under the ambient pressure (Fig.2.28, 2.30).

An interesting behaviour of the value of extinction around the photon 2,3 eV under ambient pressure was observed – at the beginning of the laser irradiation it increased and then (after 2,5 minutes for 30 mW) it began to sink, Fig.2.29.

These processes could be explained by a transfer of electrons released from laser-irradiated nanoparticles into other nanoparticles. This transfer is affected by the amount of electron traps (e.g. oxygen molecules) in TiO₂ matrix, the less traps (lower ambient air pressure) are present, the more excited electrons can move into other nanoparticles. Due to higher electron density in nanoparticles extinction increases at higher photon energies.

The behaviour of the extinction at 2,3 eV of the sample, which was irradiated under ambient pressure (Fig. 2.29), could be explained by a competition of two mechanisms –an increase due to an increase of the number of nanoparticles which have the plasmon resonance at this energy (a rise of electron density in some nanoparticles as a result of electron transfer from depleted nanoparticles) and the second mechanism is the hole burning at the incident laser wavelength. The process of the hole burning is not observed in vacuum, since there are likely all electron traps saturated. This hypothesis could be confirmed by an additional irradiation of the sample under normal pressure (unfortunately, it was not done within this work).

Another hypothesis is that the chemical reactions at surfaces of nanoparticles act differently for different amount of oxygen in the surrounding atmosphere and the refractive index of the new surrounding medium depends on its stoichiometry.

But one question remains, why extinction in red region decreases very intense under green light irradiation.

A slight vertical shift of whole extinction curves appeared due to using a diode spectrometer and this shift varied from point to point at the sample (likely because of complications with background measuring connected with using a gas chamber). The beginning values of extinctions ($t=0s$) were moved to a similar value in order to better see the speed of changes in figures 2.28-30. The initial spectra of the different points of this sample were also recorded by a monochromator and they were almost identical (black curves in Fig.2.2).

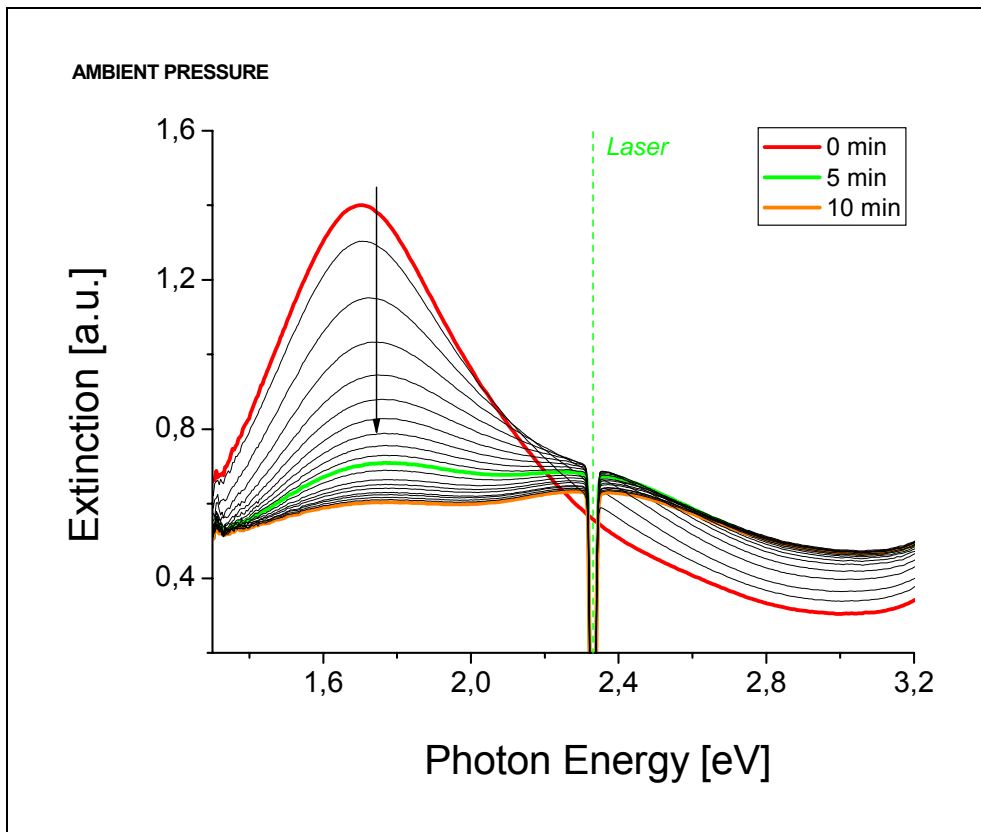


Fig.2.26. The decrease of extinction under ambient pressure due to the laser irradiation - $I \approx 4 \text{ mW/mm}^2$ (30 s between each two lines).

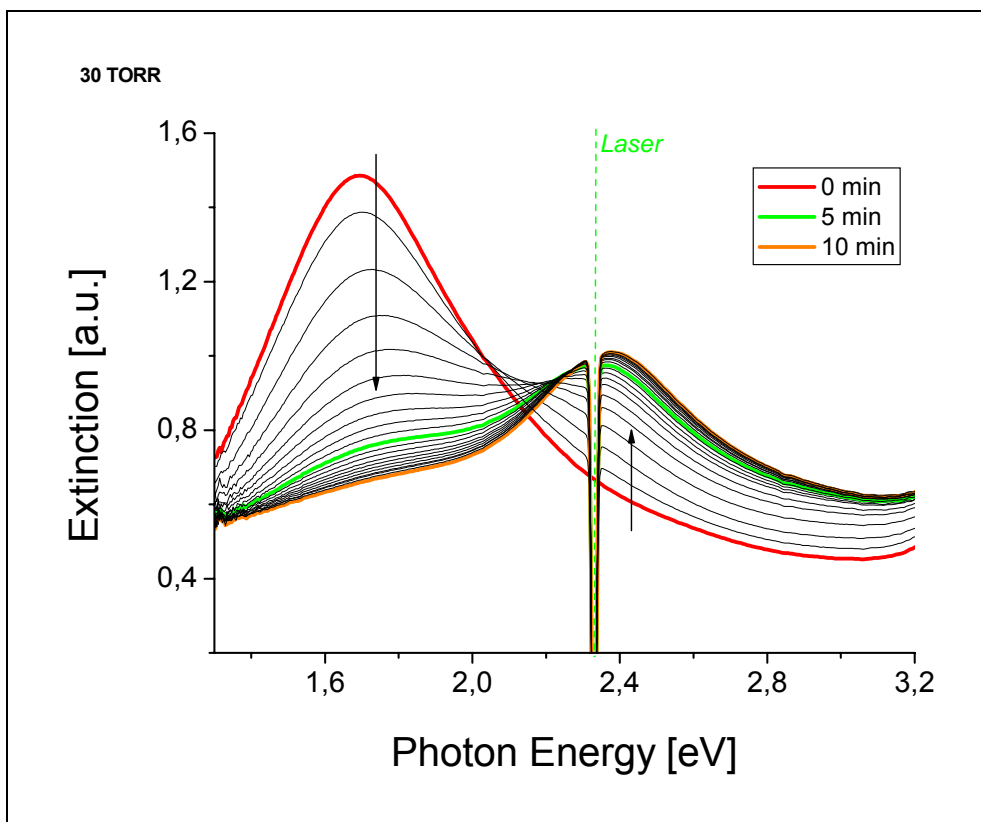


Fig.2.27. The time evolution of extinction during the laser irradiation - $I \approx 4 \text{ mW/mm}^2$ under lowered pressure (30 s between each two lines).

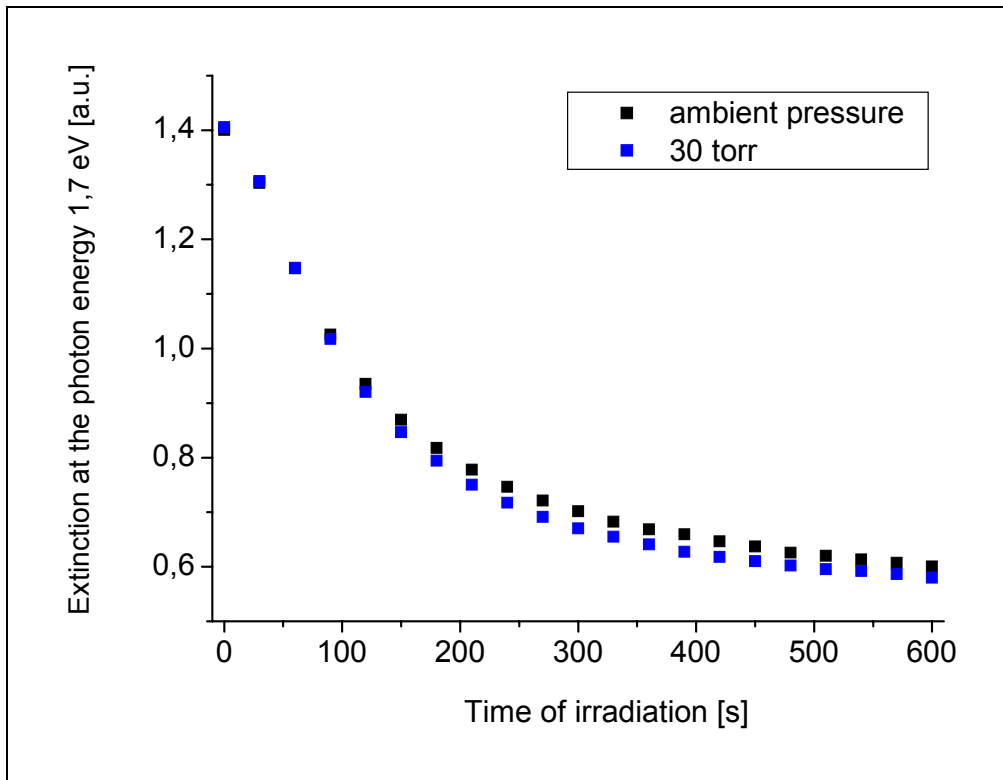


Fig.2.28. Comparison of decreases of extinction at the resonance maximum ($\sim 1,7$ eV) under normal/lowered pressure (extracted from Fig. 2.26-27). The decline under 30 torr is faster, but one can see greater differences in Fig.2.30..

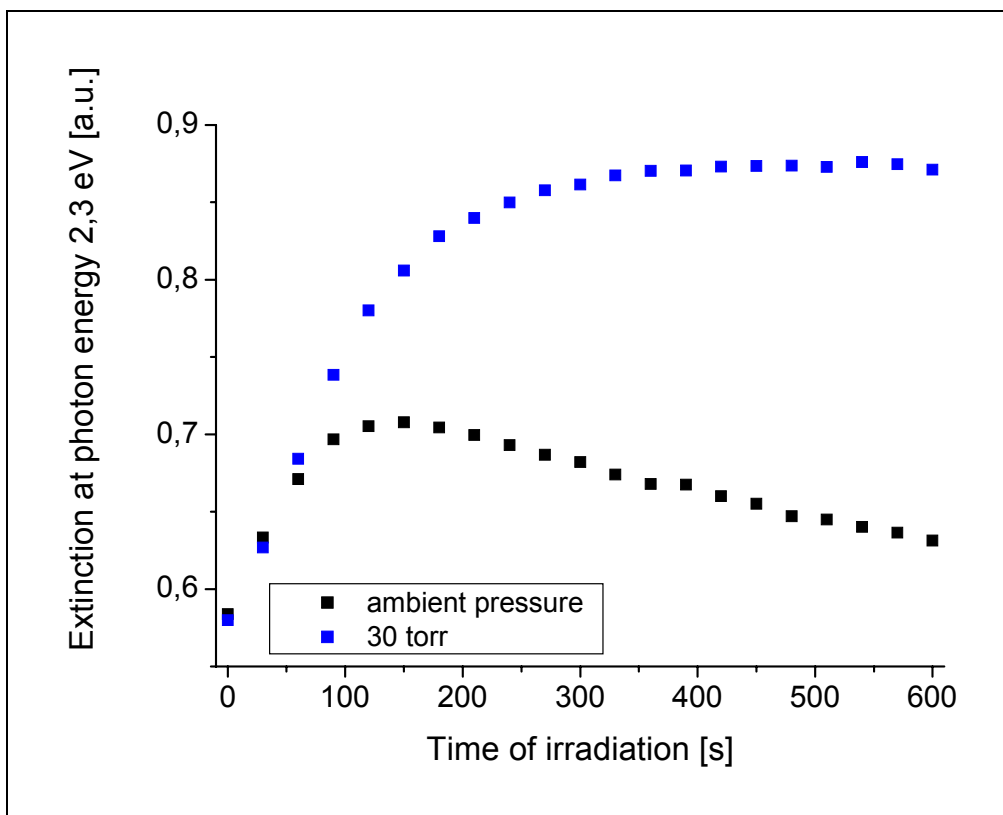


Fig.2.29. Comparison of behaviours of the extinction value at photon energy 2,3 eV under normal/lowered pressure (extracted from Fig. 2.26-27). This is in the neighbourhood of the laser energy (2,33eV). Details see in text.

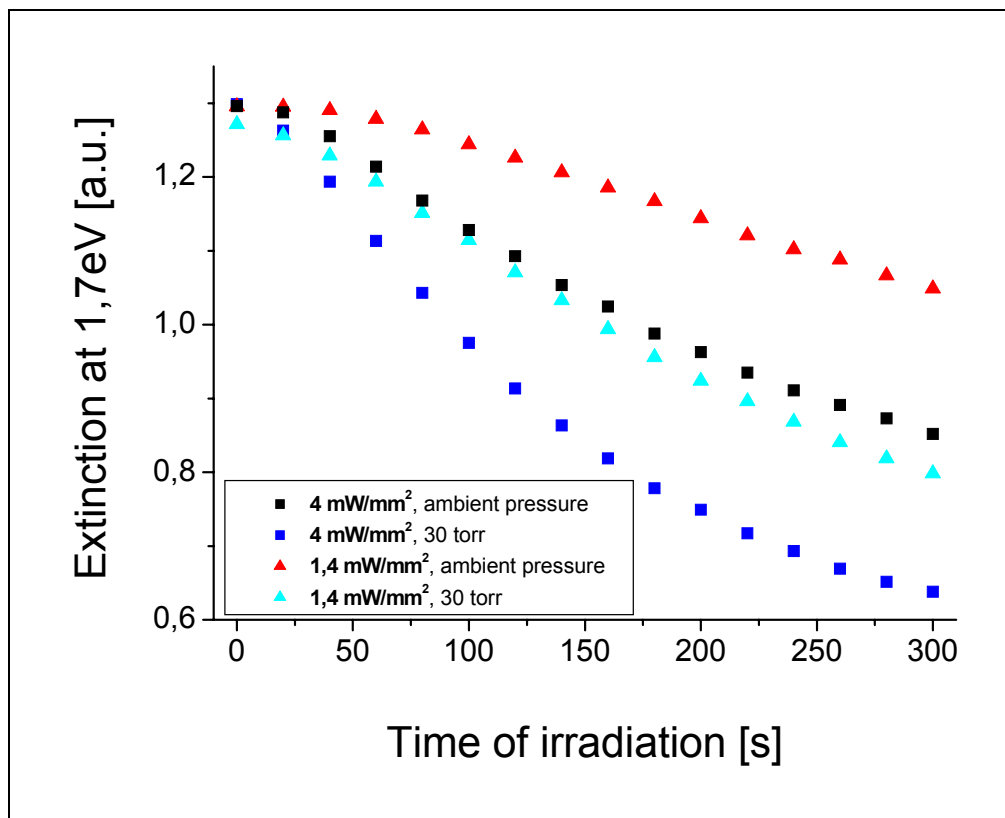


Fig.2.30. Comparison of speeds of decrease at the plasmon maximum ($\sim 1,7\text{eV}$). Triangles belong to the intensity of irradiation $I \approx 1,4\text{ mW/mm}^2$, squares $I \approx 4\text{ mW/mm}^2$. The blue colour is connected to experiments under the pressure of 30 torr.

2.2.7 UV Irradiation and Reversibility

The photochromic films were illuminated with UV light (254 nm ~ 4,88 eV and 366 nm ~ 3,39 eV) in order to confirm or refute reversibility of extinction after laser irradiation [31, 33-34]. The e-h pairs in TiO₂ are produced as a result of UV irradiation, the produced electrons are believed to be able to reduce Ag⁺ to Ag⁰ and so return the original form to silver nanoparticles after laser irradiation [33]. The photon energy 4,88 eV is higher than the absorption edge of interband transition (*4d-5sp*) in silver – 3,87 eV and than the work function of silver (4,3-4,7 eV) [30].

Experiments showed that our samples are not reversible. UV irradiation caused a decrease of extinction maximum, the same results were observed independently of the fact whether an area was or was not laser irradiated before UV light was applied, Fig.2.31-32.

An interesting effect was observed under irradiation by 254 nm (4,88 eV). A new peak with central maximum ~2,4 eV increased. It should be mentioned that this peak is similar to the new maximum observed in experiments under lowered pressure, Fig 2.7.. Also, it is shifted by ~0,6 eV to the initial resonance maximum.

Our samples did not show spontaneous reversibility in darkness as samples produced by wet chemical deposition [33,34]. The burned spectral holes were permanent.

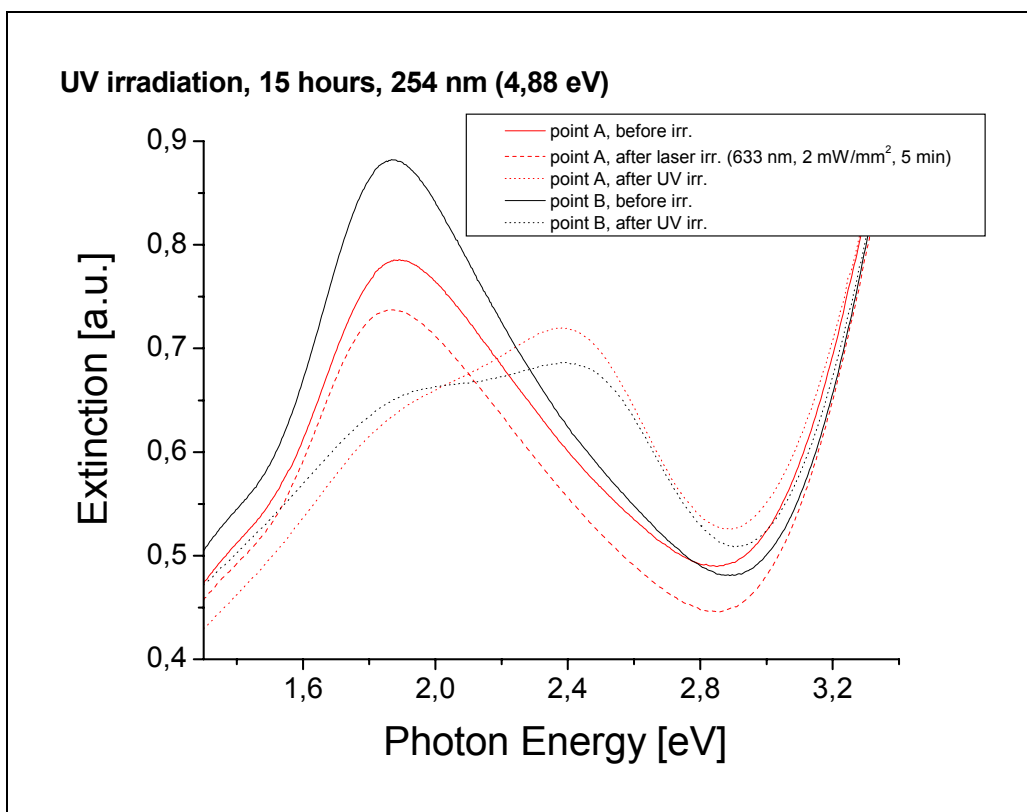


Fig.2.31. Extinction spectra before (solid) and after (dots) UV irradiation (254 nm (4,88 eV), 15 hours). Point A (red lines) was before UV irradiation illuminated by a He-Ne laser (dash line).

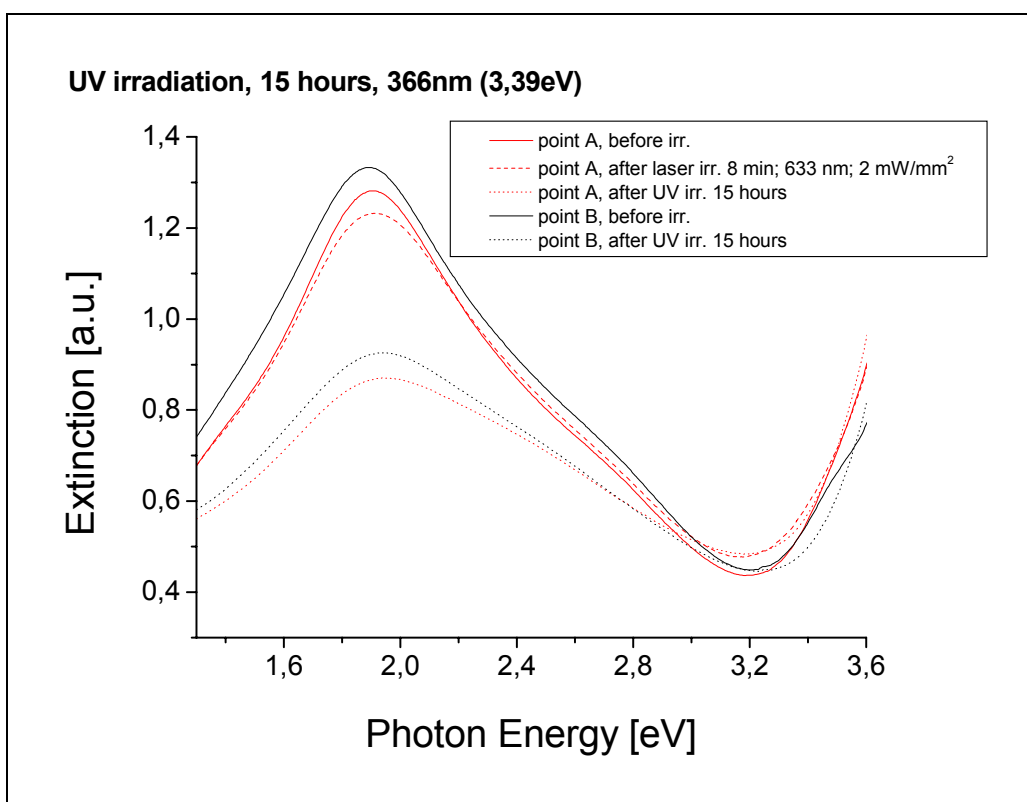


Fig.2.32. . Extinction spectra before (solid) and after (dots) UV irradiation (366 nm (3,39 eV), 15 hours). Point A (red lines) was before UV irradiation irradiated by a He-Ne (dash line).

2.3 Summary and Outlook

The optical properties of silver nanoparticles in a TiO₂ matrix were investigated within this work. The dependence of extinction spectra on the thickness of layers and on the age of samples was examined. A systematic series of laser irradiation experiments with three different lasers was carried out in order to investigate the photochromic behaviour (e.g. irradiation under reduced air pressure, irradiation with weak laser intensity).

The most interesting and surprising effects observed were the increase of the local maximum during the laser irradiation under reduced air pressure (30 torr) and the local maximum in UV region observed within films with thinner upper TiO₂ layer (10 and 20 nm).

None of the prepared samples showed an ideal burned hole in extinction under laser irradiation by all used lasers. The hole centred at the incident photon energy was observed only for the red and orange laser irradiation. The decrease of the extinction at the incident wavelength is always accompanied by a blue shift of the whole resonance.

Moreover there were samples with almost identical behaviour under the red and green irradiation. Probably, the multi photochromic property depends on the annealing temperature and duration. The samples annealed for 30 min at 300°C showed the same behaviour for the red and green laser irradiation, whereas the sample annealed for 60 min at 400°C had a different response for different incident wavelengths. The biggest difference in extinction spectra of both types of samples was in the position of the plasmon resonance and not in its width.

A phenomenological model based on an analogy to the hole burning spectroscopy was suggested. It can be used to describe qualitatively the main features of the photochromic behaviour of silver nanoparticles in TiO₂ under the laser irradiation. In the future a new upgraded version could help to analyse time evolution of extinction spectra of photochromic silver nanoparticles, similarly to ref. [36].

It could be interesting to try to produce a sample with plasmon resonance in the middle of the visible spectrum (i.e. at 2,4 eV). Also the connection between conditions of annealing, multi photochromic behaviour and the rate of the extinction decrease should be investigated more systematically.

More independent experimental investigations are needed to complete the understanding of the microscopic processes leading to photochromic behaviour of the Ag - TiO₂ system. For example time resolved transmission experiments might provide information on electron dynamics. Currently pump and probe measurements are in progress and luminescence measurements are planned in the near future.

Appendix – Pump and Probe Experiments

We suggested and realized time resolved experiments – measuring transient transmission of thin TiO₂ films containing silver nanoparticles on picosecond time scale. These experiments could help to better understand microscopic processes in the photochromic films. The preliminary results are summarized in this Appendix. The measurements were hampered by a variety of difficulties caused mainly by a low damage threshold and inhomogeneity of the sample. We hope that these results are not final and we would like to resume these time resolved experiments in the future.

Introduction

Two experimental setups were suggested: a) degenerate pump and probe experiment (pump 532 nm, probe 532 nm) and b) non-degenerate pump and probe experiment (pump 355 nm, probe 1064 nm). The first arrangement should reveal the behaviour of the silver nanoparticles in the film since the wavelength 532 nm (2,33 eV) is close to the maximum of their plasmon resonance. The second setup focuses on the behaviour of the semiconductor part of the film – TiO₂ (see Fig.A1). The excitation pulse 355 nm (3,49 eV) generates electron-hole pairs, the band-gap energy of thin TiO₂ films is estimated to be 3,3 eV. This pump energy is lower than the work function of the silver 4,3-4,7 eV and the energy of the interband transition (*4d-5sp*) in silver – 3,87 eV [30]. The probe pulse 1064 nm (1,16 eV) should monitor the intraband transitions of the photogenerated charge carriers.

In the future the second experimental setup could be upgraded by a usage of a continual wave laser with an output wavelength within the plasmon resonance of the silver nanoparticles. This laser would cause photochromic changes of the sample (see Chapter 2.1.2), whereas the pump and probe experiment (355 nm, 1064 nm) could reveal possible changes of the behaviour of electrons within the conduction band of TiO₂.

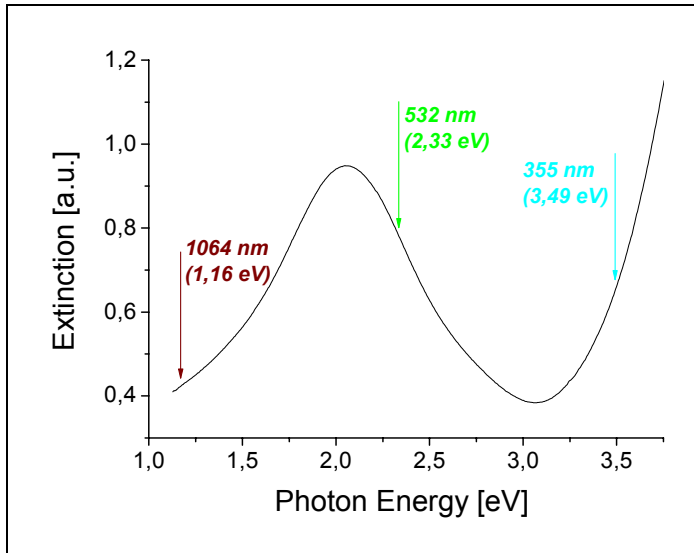


Fig.A1 - Extinction spectrum of the photochromic film with thicknesses of layers $\text{TiO}_2\text{-Ag-TiO}_2$: 30-15-30 nm, annealed for 60 min at 400°C. The arrows indicate the spectral positions of wavelengths of the used pump and probe pulses.

Experimental setups

Both the experimental setups used are shown in Fig. A2. The light source of picosecond pulses was a single shot passively mode-locked Nd:YAG laser operating at the 1 Hz repetition rate. The excitation and probe pulses were obtained by nonlinear optical frequency mixing in KDP crystals: wavelength of 532 nm was achieved by frequency doubling of the laser fundamental 1064 nm output and 355 nm by a sum frequency generation of 1064 nm and 532 nm. The time length of pulses was 35 ps (FWHM). The time delay Δt between the pump and probe pulses was varied using an optical delay line. The beams intersected under the angle 5 deg and the spots diameters were $\sim 0,5$ mm (pump) and $\sim 0,05$ mm (probe). The used excitation pulse energy was ~ 10 μJ (the pump fluence ~ 5 mJ/cm^2) and the probe pulse energy was approximately three orders of magnitude lower than the excitation energy. The fluctuations in the pulse energy were in the range of 50%. In the case of the degenerate pump and probe experiment the beams were polarized orthogonally to each other.

Silicon photodiodes SP 102 were used as detectors (D1, D2, D3), their synchronisation with the laser pulses was realized by a trigger photodiode. The detector D1 measured the pump pulse energy. The relative intensity of the probe pulse was measured before passing the sample by the detector D2 and after passing the sample – the detector D3. The ratio of the signals from detectors D3/D2 is proportional to the transmission of the sample. The shutter (Sh) of the excitation pulse made possible to alternate measuring of the transmission of the sample with

the pump pulse and without the pump pulse. The detector readings were stored for each laser shot. The whole experiment was controlled by a PC.

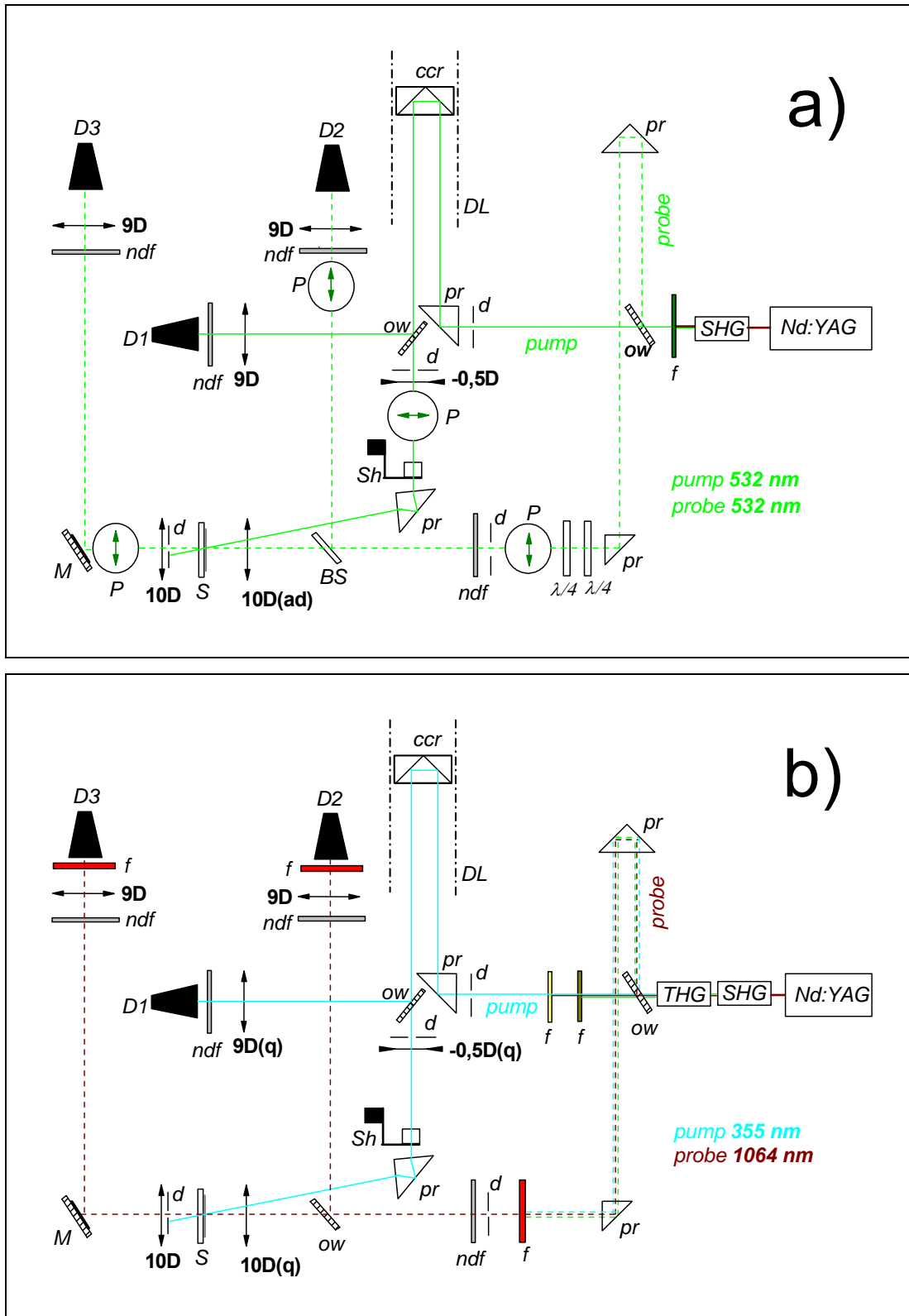


Fig. A2 a,b) Used experimental setups for pump and probe experiments: a) degenerate (pump -532 nm, probe - 532 nm), b) non-degenerate (pump -355 nm, probe - 1064 nm). **Nd:YAG** - Nd:YAG laser, **SHG** – second harmonic generation, **THG** – third harmonic generation, **ow** – optical wedge, **pr** – prism, **f** – filter, **d** – diaphragm, **ndf** – neutral density filter, **P** – polarizer, **BS** – beam splitter, **ccr** – corner cube reflector, **DL** – delay line, **S** – sample, **M** – mirror, **Sh** – shutter, $\lambda/4$ – quarter-wave plate, **D1**, **D2**, **D3** – detectors, **-0,5D**, **10D**, **9D** – lenses, **(ad)** – achromatic doublet, **(q)** – lenses from quartz glass

Results

For all time-resolved measurements the photochromic film prepared by the sputter deposition on glass was used, the thicknesses of the deposited TiO₂-Ag-TiO₂ layers were 30-15-30 nm, it was annealed for 60 min at 400°C. Its extinction spectrum is shown in Fig. A1. The sample showed slight local inhomogeneities in colour and structure.

A notice to arbitrary units: the arbitrary units of the transmission 1 a.u. corresponds to the value of transmission ~ 40% in the case of the green probe pulse and to ~ 100% for the IR probe pulse. Exposition units: 1 a.u. ~ 30 mJ/cm².

The value of the differential transmission is given by the subtraction the value of the transmission measured without the pump pulse from the value of the transmission measured with the pump pulse. In the figures, which show ps-dynamics, five values of the transmission with the pump pulse and five values of the transmission without pump pulse were measured for each value of the time delay, all measured values are displayed (Fig. A5,A7).

Degenerate pump and probe experiment (532 nm, 532 nm)

First of all the dependencies of the transmission and the differential transmission on exposition were measured for two different values of the time delay ($\Delta t = t_{probe} - t_{pump}$) – 0 ps, -100 ps. In all measurements an increase of the transmission with exposition was observed (Fig. A3, A4). The speed and character of these increases varied for different spots at the sample.

In most cases, when the pump and probe pulses overlapped ($\Delta t = 0$ ps), an increase of the differential transmission with exposition was noticeable (Fig. A3). But when the probe pulse passed through the sample before the excitation pulse ($\Delta t = -100$ ps), this increase was not observed within all our realized measurements (Fig. A4).

We tried to measure the differential transmission in dependence on the time delay between the probe and pump pulses (Fig. A5). One spot of the sample was exposed. First we increased the time delay from -70 ps to 50 ps (Fig. A5 a)), then we began to decrease the time delay from 50 ps to -70 ps (Fig. A5 b)). For the positive values of the time delay a slight increase of the differential transmission was observed.

Within this experimental setup we realized another experiment. We blocked the probe beam and measured the signal detected by the detector D3. This signal corresponded to the light of the pump pulses scattered and depolarized by the sample. Since the intensity of the single laser pulses differed, the ratio of the signal from detector D3 to the signal from detector D1 was counted (Fig. A6). The signal from the detector D1 corresponded to the energy of the

excitation pulse. The amount of the scattered and depolarized light varied for different spots of the sample. An increase of the scattered depolarized light with exposition was observed within approximately one third of the realized measurements. This scatter could cause an absolute error up to $\sim 0,03$ a.u. of the differential transmission in the former mentioned measurements.

It is hard to draw definite conclusions, since the observed changes in the differential transmission were only slightly higher than fluctuations of the measured signal. In particular, the error possibly caused by the scatter and depolarization of the excitation light is of the same order of magnitude as the observed changes in the differential transmission.

Non - degenerate pump and probe experiment (355 nm, 1064 nm)

The experimental setup was modified in order to make it possible to measure dynamics of charge carriers in titanium oxide (Fig. A2 b)). The preliminary results (Fig. A7) likely imply that there is an induced absorption in IR region caused by electrons in the conduction band (and holes in the valence band) of TiO_2 , excited by the UV pulses. Unfortunately, the observed signal was only slightly higher than the sensitivity of the experimental setup.

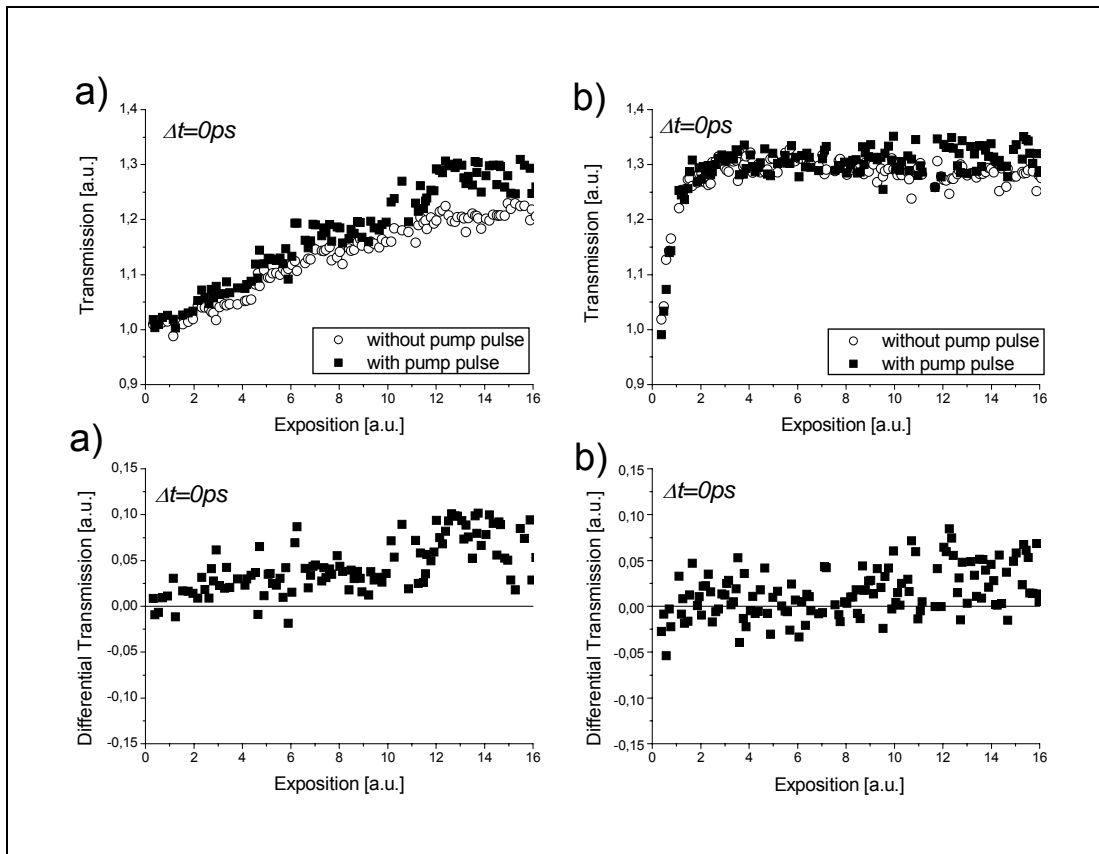


Fig. A3 - The dependence of the transmission and the differential transmission on exposition of two different spots a), b) at the sample. The pump and probe pulses (532nm, 532 nm) overlapped – $\Delta t = 0$ ps.

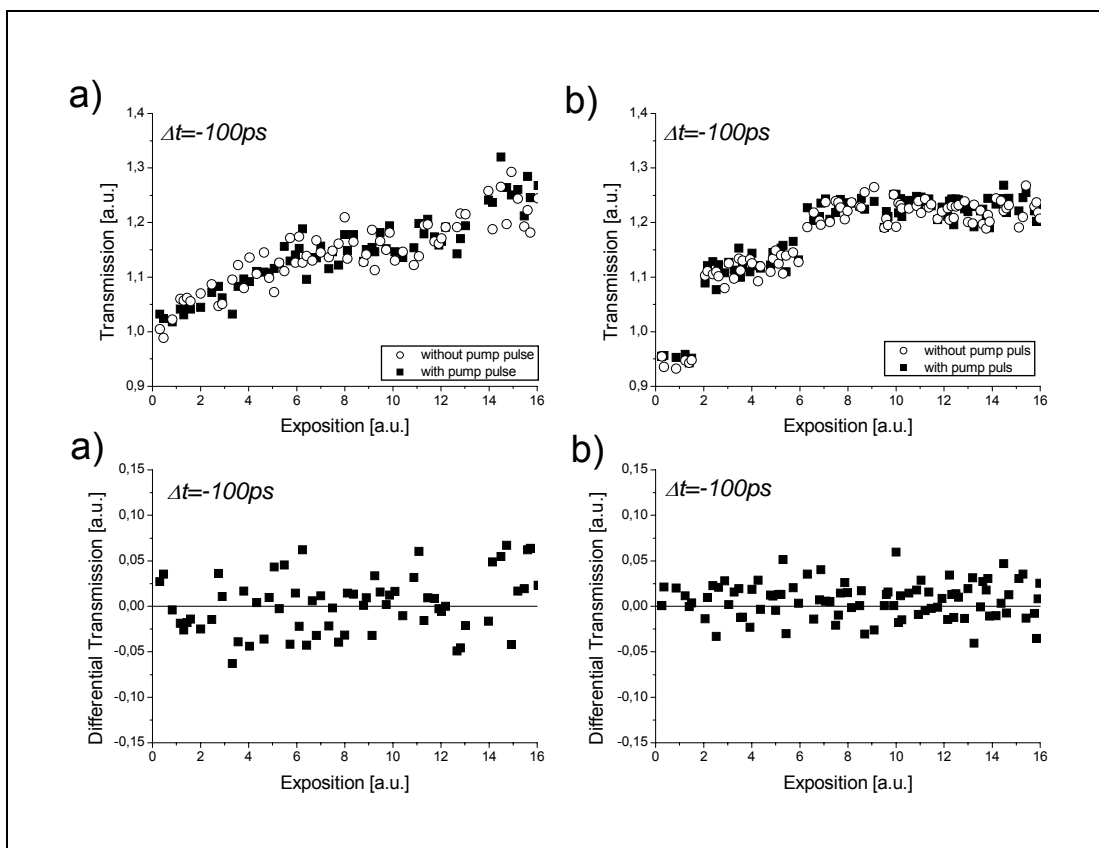


Fig. A4 - The dependence of the transmission and the differential transmission on exposition of two different spots a), b) at the sample. The probe pulse (532 nm) foreran the pump pulse (532 nm) – $\Delta t = -100$ ps.

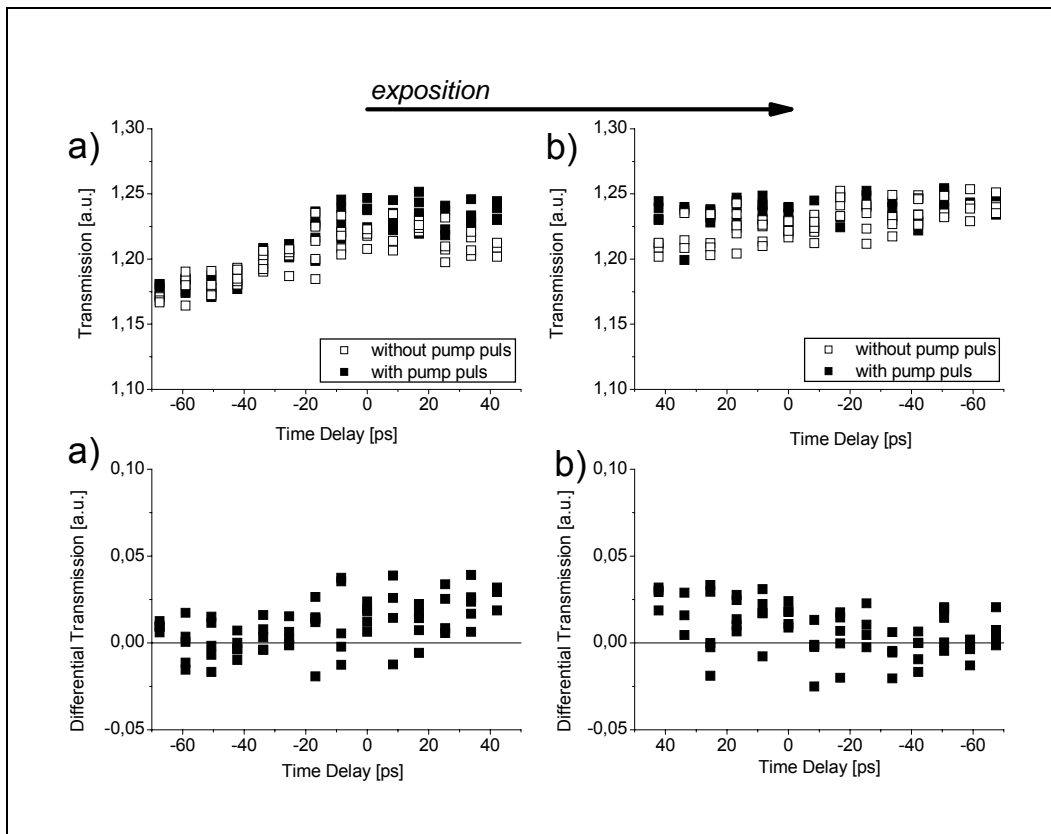


Fig. A5 The dependence of the transmission and the differential transmission on the time delay between the pump and probe pulses (532 nm, 532 nm). One spot of the sample was exposed within both measurements a) and b). The time delay increased in a) and decreased in b) (backward axis!).

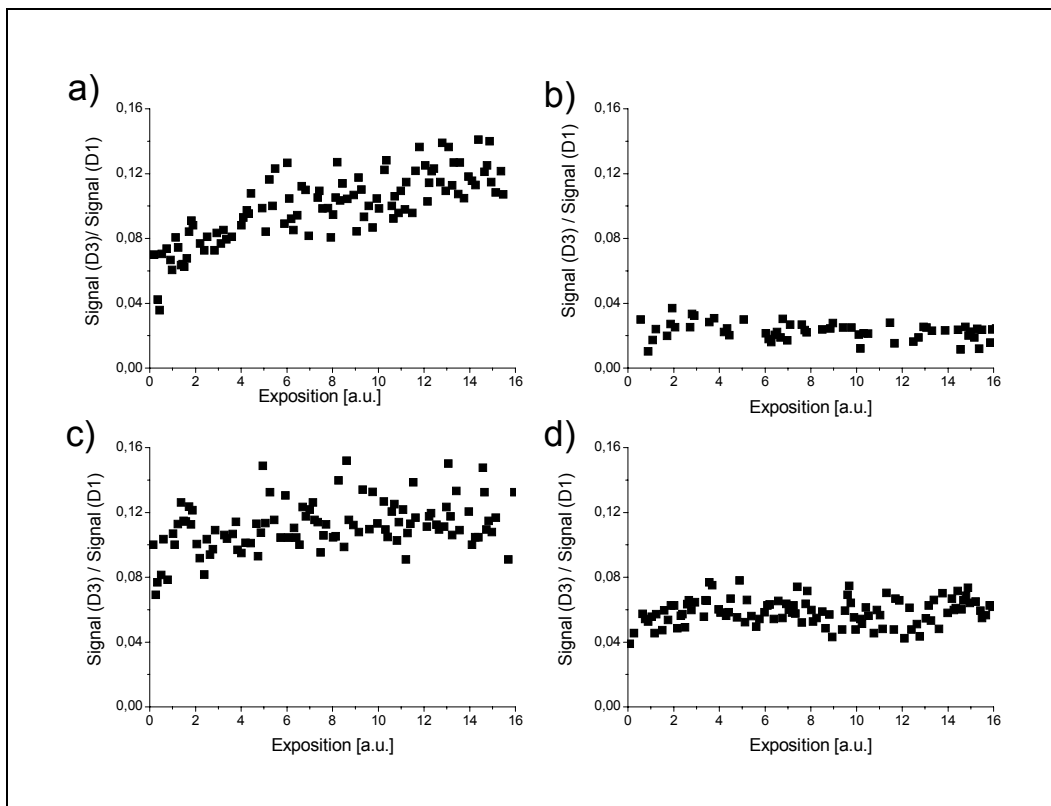


Fig. A6 – The results of measurements of the scattered depolarized excitation light (532 nm) by the sample for four different spots a-d) at the sample.

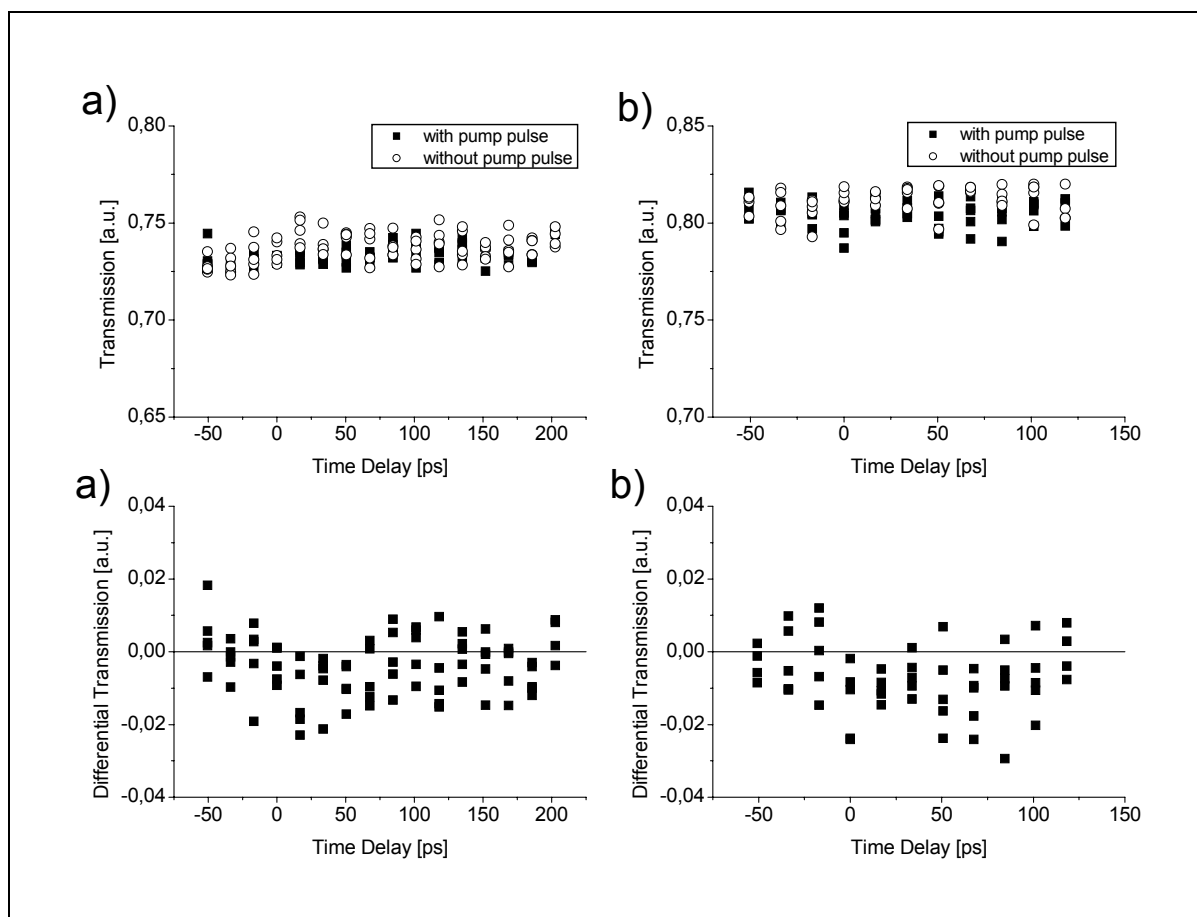


Fig. A7 – The dependence of transmission and differential transmission on the time delay between the pump and probe pulses (355 nm, 1064 nm) of two different spots a) and b) at the sample.

Conclusions

There were a lot of complications with the time-resolved measurements of the photochromic silver nanoparticles in a TiO₂ matrix. It was necessary to find the optimal energy of the pump laser pulses, which does not damage the sample (evaporation visible to the naked eye), which causes photochromic changes (under low intensities none transmission changes occur) and has a good signal-to-noise ratio (the higher intensity, the better signal). The different response of different spots of the sample makes also the interpretation of the obtained results harder (mainly the scatter of the excitation light). It was not trivial to find the space and time overlap of the pump and probe pulses in a thin film with thickness ~ 80 nm. The low value of the obtained signal also resulted from the thin thickness of the film; the value of the signal only slightly exceeded the sensitivity of the experimental setup.

A substantial observed fact is that under the picosecond pulse laser irradiation the changes in transmission occurred at approximately four orders of magnitude lower exposition (~ 100 mJ/cm²) than under the continual wave laser irradiation (~ 1000 J/cm²). It is not clear,

what changes the silver nanoparticles undergo under the irradiation with picosecond pulses of the peak power $\sim 100 \text{ MW/cm}^2$.

In spite of the former mentioned difficulties some trends could be revealed:

- the transmission (at 532 nm) increases with laser pulse irradiation (532 nm) – Fig. A3-A5
- the sample scatters and depolarizes the excitation light (532 nm) and in some cases this property increases with exposition – Fig. A6
- likely as a result of the excitation (532 nm) the differential transmission of the sample (at 532 nm) increases – Fig. A3, A5
- likely as a result of the excitation (355 nm) the differential transmission of the sample (at 1064 nm) decreases – Fig. A7

In order to confirm these trends more experiments (with a better signal-to-noise ratio) must be carried out. Unfortunately, now we had to stop experimental activities, but in the future we would like to resume these time-resolved experiments and realize the pump and probe experiment (355 nm, 1064 nm) with a simultaneous continual laser irradiation. The changes of extinction spectra of the photochromic films under a pulse irradiation and under a continual wave laser irradiation should be compared.

Literatura

- [1] S. V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge University Press 1998
- [2] U. Woggon, *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1997
- [3] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, Marcel Dekker, Inc, New York, Basel, 2003
- [4] F. Trojánek, *Optické vlastnosti polovodičových nanokrystalů*, studijní text k úloze Speciálního praktika pro optoelektroniku
- [5] F.S. Ligler, C.A. Rowe Taitt, *Optical Biosensors: Present and Future*, Elsevier, 2002; H. Mattoussi, H.K. Kuno, E.R. Goldman, G.P. Anderson, J. M. Mauro: Chapter 17. Colloidal Semiconductor Quantum Dot Conjugates in Biosensing
- [6] R.E. Bailey, A. M. Smith, S. Nie, 'Quantum Dots in biology and medicine', *Physica E*, 2004, 1-12
- [7] C. Burda, X. Chen, R. Nyrayanan, M.A. El-Sayed, 'Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes', *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1025-1102
- [8] V.I. Klimov, 'Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals', *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 6112-6123
- [9] P. Němec, P. Formánek, D. Mikeš, I. Němec, F. Trojánek, P. Malý, 'Ultrafast optical nonlinearities in CdS nanocrystalline thin films prepared by chemical solution deposition', *Physica stat. solidi (b)* **224**, 481 (2001)
- [10] http://www.veeco.com/learning/learning_lattice.asp
- [11] Logunov S., Green T., Marguet S., El-Sayed M., 'Interfacial Carriers Dynamics of CdS Nanoparticles', *J.Phys.Chem. A* 1998, 102, 5652-5658
- [12] Burda C., Link S., Mohamed M., El-Sayed M., 'The Relaxation Pathways of CdSe Nanocrystals Monitored with Femtosecond Time Resolution – from the Visible to the IR: Assignment of the Transient Features by Carrier Quenching', *J.Phys.Chem.* 2001, 105, 12286
- [13] M. Šimurda, P. Němec, F. Trojánek, P. Malý, 'Substantial enhancement of photoluminescence in CdSe nanocrystals by femtosecond pulse illumination', *Thin Solid Films* **453-454**, 300-303 (2004)
- [14] Cordero S.R., Carson P.J., Estabrook R.A., Strouse G.F., Buratto S.K., 'Photo-Activated Luminescence of CdSe Quantum Dot Monolayers', *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 12137-12142

- [15] M.Šimurda, P. Němec, J. Preclíková, F. Trojánek, T. Miyoshi, K. Kasanati, P. Malý, 'Ammonia effect on surface-mediated carrier dynamics in CdSe nanocrystals,' *Thin Solid Films* 503, 64-68 (2006)
- [16] Landes C., Braun M., Burda C., El-Sayed M. A., 'Observation of Large Changes in the Band Gap Absorption Energy of Small CdSe Nanoparticles Induced by the Adsorption of a Strong Hole Acceptor', *Nano Letters*, 2001, Vol.1., No.11, 667-670
- [17] Landes F.C., Link S., Mohamed M.B., Nikoobakht B., El-Sayed M.A., 'Some properties of spherical and rod-shaped semiconductor and metal nanocrystals', *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 9, pp. 1675-1692
- [18] El-Sayed M.A., 'Small Is Different: Shape-, Size-, and Composition-Dependent Properties of Some Colloidal Semiconductor Nanocrystals', *Acc. Chem. Res.*, 2004, 37, 326-333
- [19] Landes C., Braun M., Burda C., El-Sayed M. A., 'Photoluminescence of CdSe Nanoparticles in the Presence of a Hole Acceptor: n-Butylamine', *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 2981-2986
- [20] Sarkar S. K., Chandrasekharan N., Gorner S., Hodes G., 'Reversible adsorption-enhanced confinement in semiconductor quantum dots,' *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 26, 23 December 2002
- [21] F. Trojánek, R. Cingolani, D.Cannoletta, D. Mikeš, P. Němec, E. Uhlířová, J. Rohovec, P. Malý, 'Tailoring of nanocrystal sizes in CdSe films prepared by chemical deposition', *J. Cryst. Growth* **209**, 695 (2000)
- [22] P. Němec, I. Němec, P. Nahálková, K. Knížek, P. Malý, 'Ammonia-free chemical bath deposition of CdS films: tailoring the nanocrystal sizes', *J. of Cryst. Growth* **240**, 484-488 (2002)
- [23] P. Malý, J. Kudrna, F. Trojánek, D. Mikeš, P. Němec, A.C. Maciel, J. F. Ryan, 'Dominant role of surface states in photoexcited carrier dynamics in CdSe nanocrystalline films prepared by chemical deposition', *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2352 (2000)
- [24] <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/organic/pyridine.htm>
<http://www.chemicaland21.com/industrialchem/organic/n-BUTYLAMINE.htm>
http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_peroxide
<http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene>
http://en.wikipedia.org/wiki/Water_%28molecule%29
- [25] P. Němec, M. Šimurda, I. Němec, D. Sprinzl, P. Formánek, P. Malý, 'Highly luminescent CdSe nanocrystalline films prepared by chemical bath deposition', v tisku
- [26] Link S., El-Sayed M.A., 'Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods,' *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 8410-8426

- [27] Kreibig U., Vollmer M.: *Optical Properties of Metal Clusters*. 25. Springer, 1995 (Springer Series in Materials Science)
- [28] Sönnichsen C.: *Plasmons in metal nanostructures*, Ludwig-Maximilians-Universität München, Dissertation, June 2001
- [29] Masahiro Irie: *Thematic Issue: 'Photochromism: Memories and Switches,' Chemical Reviews*, Vol. 100, Iss. 5
- [30] Sprafke A.N.: *Photochrome Silbernanopartikel in Titanoxid*, RWTH Aachen, Diploma thesis, May 2005
- [31] Okumu J., Dahmen C., Sprafke A.N., Luysberg M, von Plessen G., Wuttig M.: 'Photochromic silver nanoparticles fabricated by sputter deposition,' *J. Appl. Phys.* 97 (2005), 094305-1
- [32] Dahmen C., Sprafke A.N., Dieker H., Wuttig M., von Plessen G., 'Optical and structural changes of silver nanoparticles during photochromic transformation,' *Applied Physics Letters* 88, 011923 (2006)
- [33] Ohko Y., Tatsuma T., Fujii T., Naoi K., Niwa C., Kubota Y., Fujishima A.: 'Multicolour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles,' *Nat. Mater.* 2 (2003), January, 29-31
- [34] Naoi K., Ohko Y., Tatsuma T.: 'TiO₂ Films Loaded with Silver Nanoparticles: Control of Multicolor Photochromic Behavior,' *J.Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 3664-3668
- [35] Siegman A.E., *Lasers*, Oxford University Press, 1986
- [36] Bosbach J., Hendrich C., Stietz F., Vartanyan T., Träger F.: 'Ultrafast Dephasing of Surface Plasmon Excitation in Silver Nanoparticles: Influence of Particle Size, Shape, and Chemical Surrounding,' *Phys. Rev.Lett.*, Vol. 89, No.25, 257404, 2002
- [37] Mohamed S.M., Kappertz O., Pedersen T.P.L., Drese R., Wuttig M.: 'Properties of TiO_x coatings prepared by dc magnetron sputtering,' *Phys.Stat.Sol.A* 198 (2003), S.668-677
- [38] Hirakawa T., Kamat P.V.: 'Photoinduced Electron Storage and Surface Plasmon Modulation in Ag@TiO₂ Clusters,' *Langmuir*, Vol.20, No.14, 2004